

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.25

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Ca КАК ОСНОВЫ ЖАРОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. Н. А. Белов^а, А. И. Ковалев^{б, *}, Д. А. Винник^{б, с, d},
К. А. Цыденов^а, С. О. Черкасов^а

^аНИТУ “МИСИС”, кафедра обработки металлов давлением,
Ленинский пр-т, 4, стр. 3, Москва, 119049 Россия

^бЮУрГУ, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^сМФТИ, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Проведен анализ фазового состава сплавов системы Al–Cu–Ca–Mn, содержащих 6%Cu, 2%Mn и до 4% Ca (мас.%). Предложено строение фазовой диаграммы в области алюминиевого угла, согласно которой в твердом состоянии возможно наличие пяти четырехфазных областей с участием твердого раствора на основе алюминия (Al) и различных интерметаллидов. Для разработки жаропрочных сплавов нового поколения предлагается в качестве основы композиция Al–6%Cu–1%Ca–2%Mn. При таких концентрациях легирующих элементов возможно сочетание алюминиевой матрицы, содержащей дисперсоиды $Al_{20}Cu_2Mn_3$, и эвтектики (Al)+ $Al_{27}Ca_3Cu_7$, характеризующейся тонким строением.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, система Al–Cu–Mn–Ca, фазовый состав, эвтектика

DOI: 10.31857/S0015323024090014, **EDN:** KFMFFN

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы – это обширный класс материалов, спрос на которые не угасает благодаря их специфическим технологическим свойствам [1–5]. Использование алюминиевых сплавов растет с каждым годом, в частности, одна из сфер применения – двигатель внутреннего сгорания (ДВС). Для поршней ДВС одним из основных требований, определяющих условия их работы, является высокая жаропрочность, чего, однако, недостает марочным сплавам. В качестве примера марочных жаропрочных сплавов, используемых для изготовления поршней ДВС в настоящее время, можно привести силумины, легированные никелем [6–14]. Анализ их фазового состава и структуры позволяет сделать вывод, что значительное повышение их жаропрочности маловероятно. В значительной мере это обусловлено тем, что алюминиевая матрица силуминов не содержит переходные металлы (в частности, Mn, Cr, Zr), а температура солидуса

не превышает 505–530°C [6]. Из этого вытекает необходимость поиска альтернативных систем легирования, позволяющих создавать сплавы, обладающие структурой с термостойкой матрицей и высоким солидусом.

В работах [15–17] приведено обоснование принципиальной возможности создания высокотехнологичных деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения на основе системы Al–Cu–Mn с повышенной прочностью и термостойкостью (до 400°C). Такое сочетание достигается наличием в структуре дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ в количестве 7–8 об.%. Технология получения таких сплавов не требует операций гомогенизации (для слитков) и закалки (для деформированных полуфабрикатов). По совокупности расчетных и экспериментальных данных были обоснованы концентрации меди (1.5–2 мас.%) и марганца (1.5–2 мас.%), которые позволяют реализовать наилучшее сочетание технологичности и физико-механических свойств.

Для повышения высокотемпературных свойств сплавов системы Al–Cu–Mn целесообразно рассмотреть возможность их дополнительного легирования добавкой эвтектикообразующего элемента. В последнее время для создания жаропрочных алюминиевых сплавов в качестве альтернативы силуминам многие исследователи рассматривают сплавы с добавкой церия (в количестве до 12 мас.%), а также других РЗМ [18–21]. Церий образует не только двойной алюминид $Al_{11}Ce_3$, но и более сложные фазы, в частности, с медью и марганцем. Однако церий относительно дорогой металл, что является его существенным недостатком. Согласно работам [22–25], в качестве альтернативы церию целесообразно рассмотреть кальций, который образует в алюминиевых сплавах схожие фазы, но при этом дешевле церия. Таким образом, систему Al–Cu–Mn–Ca можно считать перспективной для создания на ее основе жаропрочных алюминиевых сплавов нового поколения. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о строении данной четверной системы, требуется ее экспериментальное изучение. Согласно предыдущим публикациям по диаграммам Al–Cu–Ca и Al–Mn–Ca, кальций (как и церий) образует тройные соединения как с медью [26], так и с марганцем [27]. Это предполагает сложное строение рассматриваемой четверной системы с большим количеством фазовых областей и реакций кристаллизации.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы заключалась в экспериментальном изучении фазовой диаграммы системы Al–Cu–Mn–Ca и обосновании перспективного концентрационного диапазона для разработки жаропрочных алюминиевых сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были 6 экспериментальных сплавов, содержащих 6%Cu, 2%Mn и переменную концентрацию кальция от 0 до

4% (табл. 1, здесь и далее концентрация элементов приведена в мас.%). Данные сплавы готовили на основе первичного алюминия марки А99 (ГОСТ 11069–2001). Медь марки М1 (ГОСТ 859–2001) вводили в чистом виде, а марганец и кальций в виде лигатур Al–20% Mn и Al–10% Ca соответственно (ГОСТ 53777–2010). Плавку проводили в электрической печи сопротивления GRAFICARBO в графитошамотном тигле. Плоские слитки экспериментальных сплавов с размерами 15×30×180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 20 К/с). Фактический химический состав экспериментальных сплавов, который определяли методом спектрального анализа, был достаточно близок к номинальному. Слитки экспериментальных сплавов изучали как в литом состоянии, так и после отжига при 540°C и 580°C (кроме сплавов 0Ca и 0.5Ca) в течение 6 часов. Отжиг проводили в муфельной электропечи SNOL 8.2/1100. Термический анализ (методом дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК) проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter при скорости нагрева и охлаждения 2 К/мин, помещая навеску образца (отожженно при 540°C) в корундовый тигель.

Микроструктуру литых образцов изучали на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором OXFORD и программным обеспечением Aztec для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура литых сплавов

В структуре базового сплава 0Ca, как и следовало ожидать, значительная часть меди связана в эвтектические включения фазы Al_2Cu , которые в виде прожилок располагаются по границам

Таблица 1. Номинальный химический состав экспериментальных сплавов и результаты ДСК

Обозначение сплава	Концентрации, мас.%				Результаты ДСК (T , °C)		
	Cu	Mn	Ca	Al	T_L^1	T_{NS}^1	T_S^2
0Ca	6	2	0	Основа	639.1	539.5	545.5
0.5Ca	6	2	0.5		638.0	539.7	587.0
1Ca	6	2	1		634.8	537.5	614.3
2Ca	6	2	2		648.9	—	616.8
3Ca	6	2	3		658.6	—	616.8
4Ca	6	2	4		676.6	—	616.8

¹ T_L – ликвидус, T_{NS} – неравновесный солидус (по кривой охлаждения); ² T_S – равновесный солидус (по кривой нагрева).

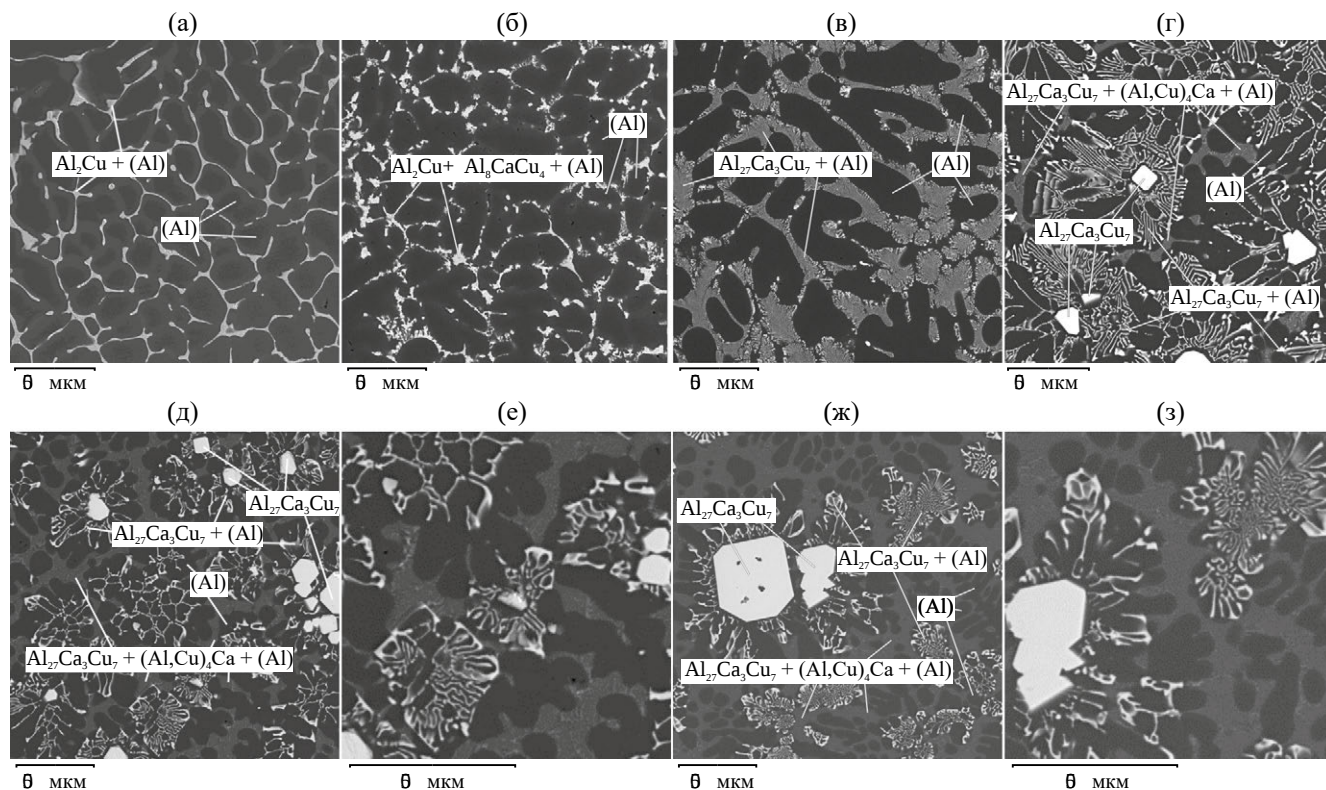


Рис. 1. Микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии, СЭМ: (а) 0Ca; (б) 0.5Ca; (в) 1Ca; (г) 2Ca; (д–е) 3Ca; (ж–з) 4Ca.

дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора – (Al) (рис. 1а). При этом марганец полностью растворен в (Al), а концентрация меди в твердом растворе не превышает 2%. Добавление 0.5%Ca мало сказывается на растворимости Cu и Mn в (Al), а количество эвтектических включений увеличивается, поскольку кальций практически не растворим в (Al).

Принимая во внимание данные ДСК (табл. 1) и строение диаграммы Al–Ca–Cu [26, 28] и согласно качественному анализу состава эвтектики, она может быть идентифицирована как (Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu . В сплавах с большим содержанием кальция концентрация Mn в (Al) практически не меняется, оставаясь в пределах 1.4–1.7% (рис. 2). Однако концентрация Cu в (Al) существенно снижается и в сплаве 4Ca составляет всего 0.53%.

Еще более заметное влияние оказывает кальций на микроструктуру. Если в сплаве 1Ca она доэвтектическая (рис. 1в), то в сплавах 2Ca, 3Ca и 4Ca – заэвтектическая (рис. 1г–е). В последних присутствуют первичные кристаллы компактной формы, которые, согласно картам распределения элементов, содержат не только медь и кальций, но и марганец (рис. 3). По данным количественного анализа состав этих кристал-

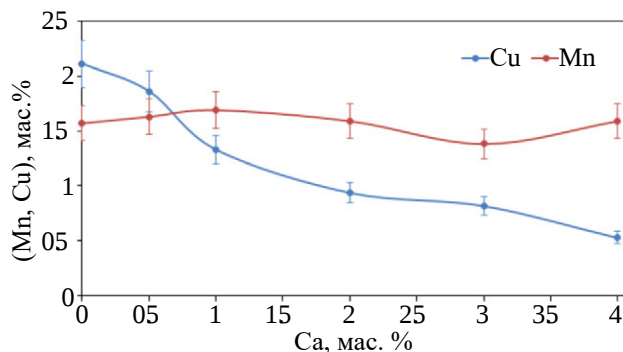


Рис. 2. Влияние содержания кальция в сплавах системы Al–Cu–Ca–Mn (при 6%Cu и 2%Mn) на концентрации меди и марганца в алюминиевом твердом растворе в литом состоянии.

лов во всех трех сплавах практически одинаков (табл. 2). Поскольку концентрация кальция соответствует соединению $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ (34.4%Cu, 9.3%Ca), то наличие марганца в кристаллах можно связать с тем, что этот элемент частично замещает атомы меди и алюминия в кристаллической решетке этого соединения. Последняя, по данным [26], является кубической и относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$ с периодом решетки $\sim 8.514 \text{ \AA}$. Следуя вышесказанно-

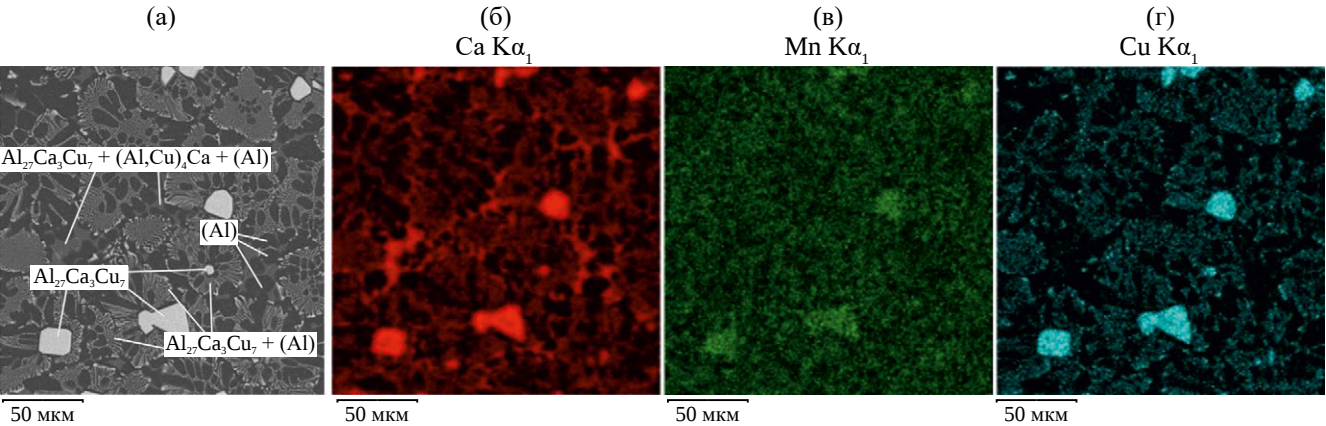


Рис. 3. Карты распределения элементов в микроструктуре литого сплава 2Ca, СЭМ (а), МРСА (б–г): б) Ca; в) Mn; г) Cu.

Таблица 2. Состав Ca-содержащих структурных составляющих

Сплав	Концентрация, мас. %				Идентификация структурных составляющих
	Ca	Cu	Mn	Al	
1Ca	2.0	10.3	1.1	Остальное	Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
2Ca	9.6	33.4	4.1		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	1.8	6.5	1.9		Эвтектика – (Al)+ Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.4	2.8	1.1		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca
3Ca	9.5	32.7	4.0		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.5	2.3	1.1		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca
4Ca	9.5	32.9	4.2		Первичные – Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	7.3	2.3	1.4		Эвтектика – (Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +(Al,Cu) ₄ Ca

му, формулу данной фазы можно записать как (Al, Mn)₂₇Ca₃(Cu, Mn)₇.

В сплаве 1Ca эвтектика, которая по данным МРСА идентифицируется как (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇, составляет примерно половину площади микрофотографии (рис. 1в). Следует отметить ее тонкое строение, что благоприятно для механических свойств. В микроструктуре сплавов с большим содержанием кальция появляется еще одна эвтектика, более дисперсная чем первая (рис. 1г–е, рис. 3). По данным МРСА (см. табл. 2) ее состав одинаков во всех трех сплавах (немного более 7%Ca, 2%Cu и 1%Mn). С учетом работы [26] эта эвтектика может быть идентифицирована как (Al)+ Al₂₇Ca₃Cu₇ +(Al,Cu)₄Ca. При этом ее количество увеличивается с ростом содержания кальция в сплаве.

Микроструктура отожженных сплавов

В базовом сплаве 0Ca отжиг при 540°С привел к формированию структуры, отвечающей равновесному состоянию, согласно диаграмме Al–Cu–Mn [16]. Большая часть меди растворилась в (Al) (осталось небольшое количество

эвтектических включений фазы Al₂Cu), а дисперсоиды Al₂₀Cu₂Mn₃, наоборот, выделились из (Al). Такие же изменения произошли и в сплаве 0.5Ca. Поскольку температура отжига была высокой, то и размер образовавшихся дисперсоидов достаточно велик (около 1 мкм), чтобы их выявлять методом СЭМ (рис. 4а).

В сплаве 1Ca, содержащем значительное количество эвтектики (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇, эти дисперсоиды также четко выявляются (рис. 4б). При этом частицы фазы Al₂₇Ca₃Cu₇ не проявляют заметных следов фрагментации. Другая картина наблюдается в сплавах с большим содержанием кальция. В них полностью отсутствуют следы образования дисперсоидов Al₂₀Cu₂Mn₃, а, с другой стороны, видны глобулярные частицы фазы (Al,Cu)₄Ca (рис. 4в, г). Это можно связать с тем, что при таких концентрациях кальция сплавы попадают в другую фазовую область, в которой фаза Al₂₀Cu₂Mn₃ отсутствует.

После отжига при 580°С во всех сплавах четко выявляются следы фрагментации и сфероидизации эвтектических частиц Al₂₇Ca₃Cu₇ (рис. 5). При этом дисперсоиды Al₂₀Cu₂Mn₃ присутству-

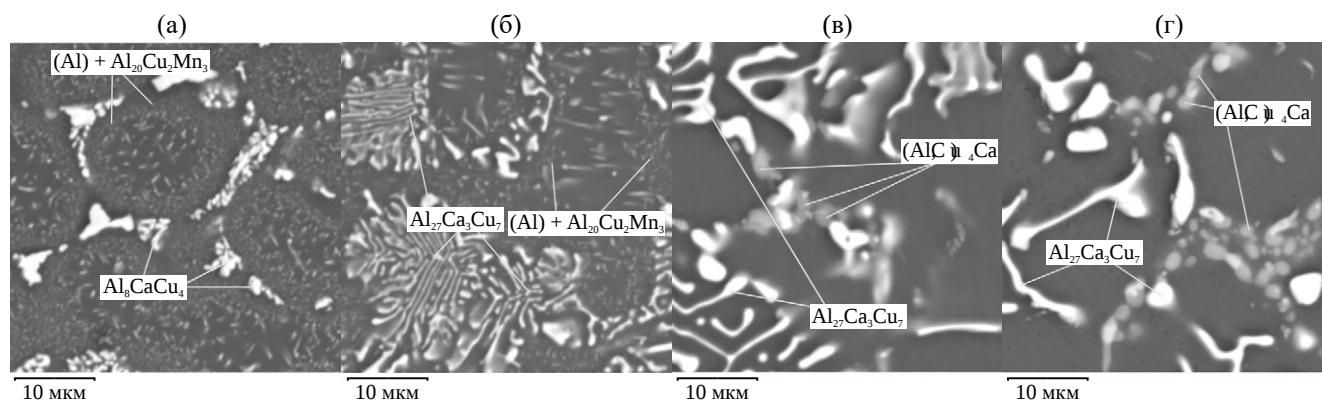


Рис. 4. Микроструктура экспериментальных сплавов после отжига при 540°C (6 ч), СЭМ: (а) 0.5Ca; (б) 1Ca; (в) 2Ca; (г) 3Ca.

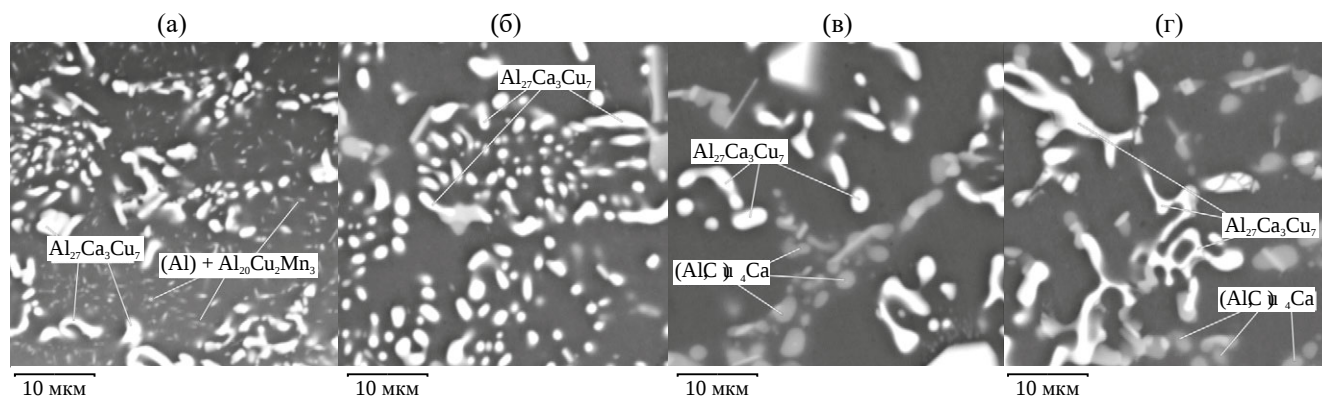


Рис. 5. Микроструктура экспериментальных сплавов после отжига при 580°C (6 ч), СЭМ: (а) 1Ca; (б) 2Ca; (в) 3Ca; (г) 4Ca.

Таблица 3. Состав алюминиевого твердого раствора в экспериментальных сплавах, мас. %

Сплав	Состояние					
	Литое		Отжиг 540°C, 6 ч		Отжиг 580°C, 6 ч	
	Cu	Mn	Cu	Mn	Cu	Mn
2Ca	0.9	1.6	0.6	1.2	0.5	0.8
3Ca	0.8	1.4	0.5	1.1	0.5	0.8
4Ca	0.5	1.6	0.5	1.1	0.5	0.7

ют как в сплаве с 1%Ca (рис. 5а), так и в сплавах с более низкими концентрациями кальция. Из этого следует, что фазовый состав данных сплавов при повышении температуры от 540 до 580°C не меняется.

Анализ состава (Al) в сплавах с 2–4%Ca показывает снижение в нем, с повышением температуры отжига, концентрации Mn, которая во всех трех сплавах находится примерно на одном уровне (табл. 3). Если в литом состоянии она составляет 1.4–1.6%, то после отжига при 540°C происходит снижение до 1.1–1.2%, а после отжига при 580°C – до 0.7–0.8%. Следует отметить, что последние значения очень близки к равновесной концентрации при 580°C в двойной системе Al–

Mn (0.78%) [29]. Более высокие значения при 540°C (табл. 3), вероятно, связаны с тем, что для данной температуры 6-часовой отжиг недостаточен для достижения равновесной растворимости (она составляет 0.54%Mn). Что касается меди, то ее концентрации при обеих температурах отжига практически одинаковы. Это можно объяснить тем, что из-за большей диффузии Cu в (Al) по сравнению с Mn равновесная концентрация достигается уже при 540°C.

Прогнозирование строения фазовой диаграммы Al–Cu–Mn–Ca

Как следует из результатов структурных исследований, добавка кальция к сплавам, содер-

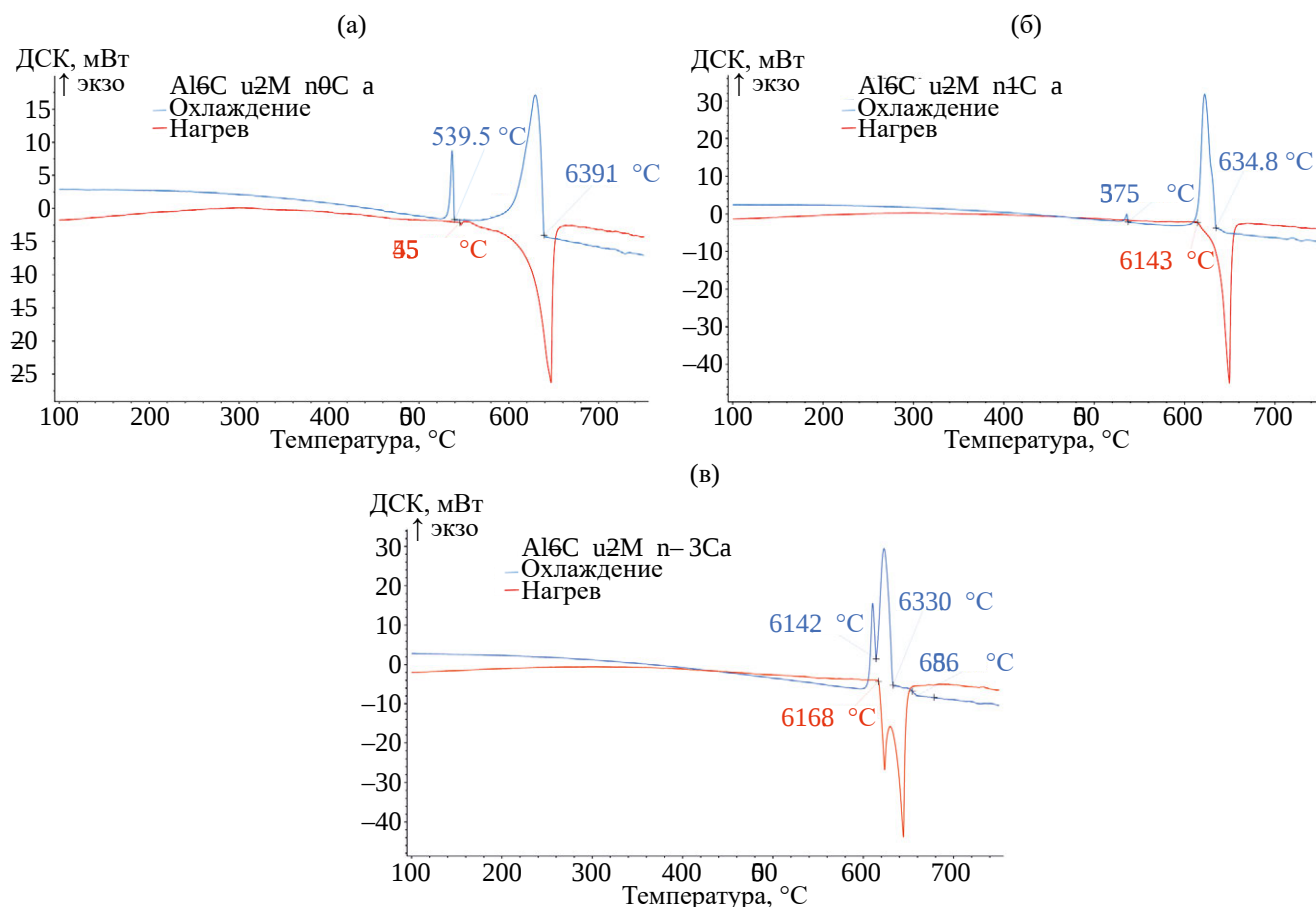


Рис. 6. ДСК-кривые нагрева и охлаждения сплавов 0Ca (а), 1Ca (б) и 3Ca (в).

жащим 6%Cu и 2%Mn, может приводить к образованию одной из 3-х фаз: Al_8CaCu_4 , $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, присутствующих в системе Al–Cu–Ca [26]. Связывая медь в эти фазы, увеличение концентрации кальция приводит к уменьшению ее содержания в (Al) и исчезновению фазы Al_2Cu , определяющей фазовый состав марочных сплавов системы Al–Cu [16]. Как вытекает из результатов ДСК (табл. 1, рис. 6), формирование неравновесной эвтектики с участием фазы Al_2Cu , четко выраженное в базовом сплаве (рис. 6а), еле выявляется при 1%Ca (рис. 6б). В сплавах с 2–4%Ca соответствующий низкотемпературный пик на кривых охлаждения полностью отсутствует (рис. 6в). С другой стороны, в этих сплавах фиксируются термические эффекты при 649–677°C, которые можно связать с образованием первичных кристаллов фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. Особо следует отметить высокие температуры равновесного солидуса в сплавах 1Ca (~614°C) и 2Ca–4Ca (~617°C). Очевидно, что последнее значение T_s представляет собой температуру плавления эвтектики с участием фаз $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$. В сплаве 1Ca вероятно образование эвтектики с фазами Al_8CaCu_4 и $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. Для сплава 3Ca процесс, начинающийся во время

охлаждения при 633°C, может быть связан с формированием эвтектики на основе фаз $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Следуя экспериментальным результатам данной работы и строению тройных систем Al–Cu–Mn [16] Al–Cu–Ca [26] и Al–Ca–Mn [27], было предложено распределение фазовых областей в твердом состоянии для четверной системы в области алюминиевого угла. Как видно из рис. 7, согласно предложенному варианту, в данной системе имеются 5 четырехфазных областей: I – $(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CaCu}_4 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, II – $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CaCu}_4 + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, III – $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, IV – $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + (\text{Al,Cu})_4\text{Ca} + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, V – $(\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2 + \text{Al}_6\text{Mn}$.

Поскольку описание Ca-содержащих фаз отсутствует в известных термодинамических базах данных, то был проведен оценочный расчет массовых долей фаз в экспериментальных сплавах по методике, приведенной в [28]. Ее суть состоит в том, что поскольку в четырехфазных областях состав всех фаз постоянен, то соотношение фаз для заданного сплава можно рассчитать, зная какой именно четырехфазной области соответствует его состав.

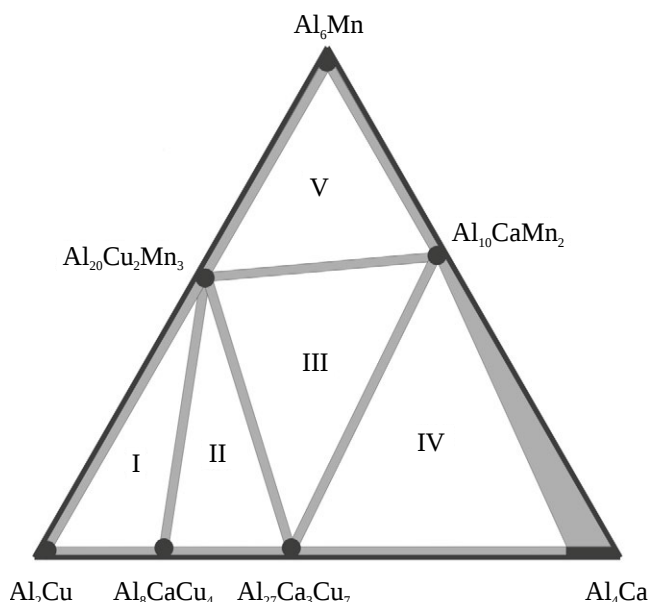


Рис. 7. Прогнозируемое распределение фазовых областей в твердом состоянии в системе Al–Cu–Mn–Ca в области алюминиевого угла.

Поскольку экспериментальные данные говорят о достижении равновесного состава (Al) после отжига при 580°C (табл. 3), то расчет соотношения фаз проводили именно для этой температуры. Для сплавов 1Ca–4Ca результаты такого расчета приведены в табл. 4. Из полученных значений следует, что сплав 1Ca попадает в фазовую область II, при этом доля фазы Al_8CaCu_4 составляет менее 3%. Такой фазовый состав согласуется с микроструктурой, приведенной на рис. 5а. Сплав 2Ca попадает в область III, а сплавы 3Ca и 4Ca в область IV, что также согласуется с микроструктурами этих сплавов (рис. 5б–г) (с некоторой погрешностью для сплава 2Ca, в структуре которого присутствует небольшое количество фазы $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$).

Прогнозирование политеермической диаграммы этой четверной системы предполагает более сложный анализ, поскольку в тройных системах Al–Cu–Mn [29] и Al–Ca–Mn [27] имеются неинвариантные перитектические реакции: $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) +$

$+\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ соответственно. Можно предположить наличие неинвариантной перитектической реакции и в четверной системе, с участием всех этих фаз: $\text{L} + \text{Al}_6\text{Mn} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$. Подтверждение этого предположения требует дополнительных экспериментов и специального анализа, в частности, по методике, предложенной в работе [27]. Поскольку в рассматриваемых сплавах первичные кристаллы фазы Al_6Mn не были выявлены, то можно считать, что в рассматриваемой концентрационной области неинвариантами могут быть только эвтектические реакции. Среди последних наиболее вероятно наличие тех, которые примыкают к неинвариантным реакциям системы Al–Cu–Ca, а именно $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CaCu}_4$ и $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca} + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. В системе Al–Cu–Mn–Ca к ним должны добавиться Mn-содержащие фазы: $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ соответственно. При этом количество последних в четверных эвтектиках, следуя строению других систем типа Al–X–Y–Mn [29], вероятно, должно быть незначительным.

Из предложенного строения диаграммы Al–Cu–Mn–Ca следует, что для разработки жаропрочных сплавов перспективной является область на стыке областей II и III. Для данной области возможна реализация структуры, сочетающей алюминиевую матрицу, содержащую достаточно большое количество дисперсидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, и эвтектику $(\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, характеризующуюся тонким строением и высокой температурой плавления. В наибольшей степени такому фазовому составу отвечает сплав 1Ca.

ВЫВОДЫ

1. С использованием экспериментальных методов (СЭМ, МРСА, ДСК) проведен анализ фазового состава сплавов системы Al–Cu–Ca–Mn, содержащих 6%Cu, 2%Mn и до 4% Ca. Определены состав алюминиевого твердого раствора–(Al), первичных интерметаллидов, эвтектических колоний, а также температура фазовых превращений.

2. Установлено, что добавка кальция приводит к формированию высокотемпературных эвтектик (614–617°C) с участием фаз $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$

Таблица 4. Расчетный фазовый состав экспериментальных сплавов при 580°C

Сплав	Доля фазы, мас. %					
	Al_8CaCu_4	$\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$	$(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	$\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$	(Al)
1Ca	2.9	13.6	—	7.1	—	Остальное
2Ca	—	16.3	—	—	5.4	
3Ca	—	13.6	4.9	—	5.5	
4Ca	—	10.9	9.8	—	5.6	

и $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, способных к сфероидизации при нагреве (кристаллы первой фазы при 580°C , а второй — уже при 540°C). Показано, что первичные кристаллы фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, для которых характерна компактная морфология, образуются в сплавах с содержанием Ca не менее 2%.

3. Предложено строение фазовой диаграммы Al-Cu-Mn-Ca в области алюминиевого угла, согласно которому в твердом состоянии возможно наличие 5 четырехфазных областей с участием (Al) и интерметаллидов: Al_2Cu , $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, Al_6Mn , Al_8CaCu_4 , $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$.

4. По совокупности полученных данных для разработки потенциально жаропрочных сплавов нового поколения предлагается в качестве основы композиция $\text{Al-6\%Cu-1\%Ca-2\%Mn}$. При таких концентрациях легирующих элементов возможно сочетание алюминиевой матрицы, содержащей дисперсоиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, и эвтектики (Al)+ $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, характеризующейся тонким строением.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-19-00249-П.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum Alloy Castings // ASM International. 2004. 340 p.
2. Ashkenazi D. How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives // Technol. Forecast. Soc. Change. 2019. V. 143. P. 101–113.
3. Pedneault J., Majeau-Bettez G., Margni M. Sector-specific scenarios for future stocks and flows of aluminum: An analysis based on shared socioeconomic pathways // J. Ind. Ecol. 2022. V. 26. № 5. P. 1728–1746.
4. Sivanur K., Umananda K.V., Pai D. Advanced materials used in automotive industry—a review // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2317. № 1. P. 020032.
5. Zheng K., Politis D.J., Wang L., Lin J. A review on forming techniques for manufacturing lightweight complex – shaped aluminium panel components // Int. J. Light. Mater. Manuf. 2018. V. 1. № 2. P. 55–80.
6. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В., Самошина М.Е., Чернов В.А., Алабин А.Н. Поршневые силумины // Руда и металлы. 2011. 246 с.
7. Cai Q., Fang C., Lordan E., Wang Y., Chang I.T.H., Cantor B. A novel Al–Si–Ni–Fe near-eutectic alloy for elevated temperature applications // Scr. Mater. 2023. V. 237. P. 115707.
8. Mirzaee-Moghadam M., Lashgari H.R., Zangeneh S., Rasaee S., Seyfor M., Asnavandi M., Motjahedi M. Dry sliding wear characteristics, corrosion behavior, and hot deformation properties of eutectic Al–Si piston alloy containing Ni-rich intermetallic compounds // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 279. P. 125758.
9. Govind V., Praveen K.K., Vignesh R., Vishnu A., Vishnu J., Manivasagam G., Shankar K. Fretting Wear Behavior of Al–Si–Mg–Ni Hypoeutectic Alloy with Varying Solutionizing Time // Silicon. 2023. V. 15. № 10. P. 4193–4206.
10. Sha M., Wu S., Wan L., Lü S. Effect of Heat Treatment on Morphology of Fe-Rich Intermetallics in Hypereutectic Al–Si–Cu–Ni Alloy with 1.26 pct Fe // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. № 13. P. 5642–5652.
11. Cai Q., Lordan E., Wang S., Liu G., Mendis C.L., Chang I.T.H., Ji S. Die-cast multicomponent near-eutectic and hypoeutectic Al–Si–Ni–Fe–Mn alloys: Microstructures and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 872. P. 144977.
12. Kaiser M.S. Solution Treatment Effect on Tensile, Impact and Fracture Behaviour of Trace Zr Added Al–12Si–1Mg–1Cu Piston Alloy // J. Inst. Eng. Ser. D. 2018. V. 99. № 1. P. 109–114.
13. Lin G., Li K., Feng Y., Song W., Xiao M. Effects of La–Ce addition on microstructure and mechanical properties of Al–18Si–4Cu–0.5Mg alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. V. 29. № 8. P. 1592–1600.
14. Ahmad R., Asmael M.B.A., Shahizan N.R., Gandouz S. Reduction in secondary dendrite arm spacing in cast eutectic Al–Si piston alloys by cerium addition // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2017. V. 24. № 1. P. 91–101.
15. Belov N.A., Alabin A.N. Heat resistant aluminum base alloy and wrought semifinished product fabrication method: pat. WO 2014/088449. Russia. 2017.
16. Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O. Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of commercial AA2219 and model Al–2wt.%Mn–2wt.%Cu cold rolled alloys // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158823.
17. Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Tsydenov K.A. Simultaneous Increase of Electrical Conductivity and Hardness of Al–1.5 wt.% Mn Alloy by Addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.% Zr // Metals (Basel). 2019. V. 9. № 12. P. 1246.
18. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al–Ce–Ni system: microstructural approach to alloy design // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 271. № 1–2. P. 134–142.
19. Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 1. P. 24–72.
20. Cengiz S., Aboulfadl H., Thuvander M. Effect of Ce addition on microstructure, thermal and mechanical properties of Al–Si alloys // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105518.
21. Gumaste A., Dhal A., Agrawal P., Haridas R.S., Vasudevan V.K., Weiss D., Mishra R.S. A Novel Approach for Enhanced Mechanical Properties in Solid-State Additive Manufacturing by Additive Friction Stir Deposition Using Thermally Stable Al–Ce–Mg Alloy // JOM. 2023. V. 75. № 10. P. 4185–4198.
22. Naumova E.A. Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2018. V. 59. № 3. P. 284–298.

23. Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasi-na M.A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al–Ca–Ni system containing REM // *Non-ferrous Metals*. 2018. № 2. P. 24–29.
24. Mondal D.P., Jha N., Badkul A., Das S., Yadav M.S., Jain P. Effect of calcium addition on the microstructure and compressive deformation behaviour of 7178 aluminium alloy // *Mater. Des.* 2011. V. 32. № 5. P. 2803–2812.
25. Letyagin N.V., Musin A.F., Sichev L.S. New aluminium-calcium casting alloys based on secondary raw materials // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 38. P. 1551–1555.
26. Akopyan T.K., Belov N.A., Letyagin N.V., Cherkasov S.O., Nguen X.D. Description of the New Eutectic Al–Ca–Cu System in the Aluminum Corner // *Metals (Basel)*. 2023. V. 13. № 4. P. 802.
27. Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Korotkova N.O., Avxentieva N.N. Determination of the peritectic reaction parameters in the Al–Ca–Mn system in the region rich in aluminum // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 8. P. 759–767.
28. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем. МИСиС, 2007. 360 с.
29. Mondolfo L.F. *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. London: Butterworths, 1976. 640 p.

ANALYSIS OF PHASE COMPOSITION OF THE Al–Cu–Mn–Ca SYSTEM AS A BASE FOR HEAT-RESISTANT ALUMINUM ALLOYS

N. A. Belov¹, A. I. Kovalev^{2,*}, D. A. Vinnik^{2,3,4}, K. A. Tsydenov¹, S. O. Cherkasov¹

¹*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

²*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Moscow region, 141701 Russia*

⁴*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

The phase composition of the Al–Cu–Ca–Mn alloys containing (wt %) 6% Cu, 2% Mn, and to 4% Ca is analyzed. The Al–Cu–Ca–Mn phase diagram in the Al corner is proposed, according to which five four-phase regions with the participation of Al-based solid solution (Al) and various intermetallic compounds are possible to exist in the solid state. The Al–6% Cu–1% Ca–2% Mn composition is suggested as the base for developing new-generation heat-resistant (hot-strength) alloys. In the case of such contents of alloying elements, the combination of aluminum matrix containing Al₂₀Cu₂Mn₃ dispersoids and (Al) + Al₂₇Ca₃Cu₇ eutectic characterized by fine structure is possible.

Keywords: aluminum alloys, Al–Cu–Mn–Ca system, phase composition, eutectic