

PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 05.70-a, 61.66.Dk, 64.70.K-, 64.70.kd, 81.30.Bx, 81.70.Pg

Термодинамічне моделювання та термічна аналіза стопу AK5M2 із 0,8–3,3% Феруму

А. Г. Пригунова, О. А. Щерецький, М. В. Кошелєв, В. Д. Бабюк,
Є. А. Жидков

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

Наведено результати теоретичних і експериментальних досліджень особливостей фазових перетворень у складнолегованому стопі AK5M2, що виготовляється з брухту та відходів при зміні вмісту Феруму від 0,83 до 3,3%. З використанням програмного забезпечення фірми «Thermo-Calc» (Швеція) і бази термодинамічних даних «COST2» здійснено моделювання фазових перетворень, розраховано температури виділення фаз та їх масові частки при рівноважному та нерівноважному (модуль Scheil–Gulliver) твердненні. Для визначення переохолодження на початку тверднення та температур фазових перетворень використано різні термоаналітичні методи: комп'ютерна аналіза кривої охолодження (КТА), диференціальна термічна аналіза (ДТА) та диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК). Показано, що термодинамічне моделювання фазових діаграм є ефективним інструментом прогнозування фазового складу складнолегованих стопів, сприяє ідентифікації результатів термічної аналізи, забезпечує одержання більш достовірної інформації. Спільне використання цих метод дало змогу встановити, що збільшення вмісту Феруму приводить до зменшення переохолодження зародження і збільшення інтервалу температур солідус–ліквідус для досліджуваних стопів і збільшення кількості залізовмісних фаз, а також до зміни порядку і механізму їх утворення. Формування стопу AK5M2 з 0,83% Fe починається з виділення з розтопу

Corresponding author: Adel Georgievna Prigunova
E-mail: adel_nayka@ukr.net

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. G. Prigunova, O. A. Shcheretskiy, M. V. Koshelev, V. D. Babuk, and E. A. Zhidkov, Thermodynamic Modelling and Thermal Analysis of AK5M2 Alloy with 0.8–3.3% Iron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 671–689 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0671](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0671)

первинних кристалів твердого розчину алюмінію (Al). При підвищенні вмісту Феруму до 1,46% — з фази $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α). У стопі з 2,0% Fe до цієї фази додається ще одна — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, яка виділяється з розтопу першою. Проте, при обох концентраціях Феруму (1,46% і 2,0%) об'ємна частка цих первинних фаз досить незначна. З підвищенням концентрації Феруму до 3,3%, подібно до стопу з 2% Fe, з розтопу також виділяється дві залізовмісні фази — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ і $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), перша з них утворюється з досить помітним тепловим ефектом. Незалежно від вмісту Феруму в стопі, максимальна кількість залізовмісних фаз Al_5FeSi (β), $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ або AlMnSi (α), $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) виділяється при евтектичних реакціях, які реалізуються після утворення первинних кристалів (Al). Процеси формування інтерметалідів Mg_2Si і $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$, що відбуваються на останніх етапах тверднення, практично не залежать від концентрації Феруму в стопі.

Ключові слова: фазові діаграми, термічна аналіза, термодинамічне моделювання, стоп АК5М2, залізовмісні фази, фазові перетворення.

The results of theoretical and experimental studies of the phase transformations features in the multicomponent aluminium casting alloy AK5M2 with iron content from 0.83 to 3.3% are presented. The Thermo-Calc software and database COST2 are used to simulate the phase transformations, and to calculate the phase precipitations and their mass fraction during the equilibrium and non-equilibrium (Scheil–Gulliver module) solidification interval of the alloys at the defined compositions. Different thermo-analytical techniques are used to determine the undercooling at the beginning of the solidification and phase transformations temperatures: Computer Aided Cooling Curve Analysis (CA-CCA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). As shown, that computer thermodynamic simulation of phase transformations is an effective tool to predict the phase composition of the casting alloys and to interpretate the results of thermal analysis and ensures the accuracy of the obtained information. The combined usage of these methods makes it possible to establish that the increase of iron content leads to the decrease of nucleation undercooling and to increase of the solidus–liquidus temperature range for studied alloys and an increase in the amount of an iron-bearing inter-metallic compound, as well as to a change in the order and mechanism of their formation. The phase precipitations of the AK5M2 alloy with 0.83% Fe begin with formation of the primary (Al) phase in the melt. Iron content increase in the alloy up to 1.46% Fe leads to the precipitation $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) phase. In the 2.0% Fe alloy, there is primary phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. However, at both concentrations of iron (1.46% and 2.0%), the volume fraction of these primary phases is insignificant. Increase of iron content up to 3.3% Fe, the same as for the alloy with 2% Fe, two iron-bearing intermetallic $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) precipitate primarily from the melt, the first is formed with significant thermal effect. Regardless of iron content in the alloy, the maximum amount of Fe-bearing intermetallics Al_5FeSi (β), $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) are precipitate during eutectic reactions after the primary crystals of aluminium (Al). The processes of intermetallic compounds Mg_2Si and Al_2Cu (θ) formation occurs at the last stages of solidification, and practically not depend from the concentration of iron in the alloy.

Key words: phase diagrams, thermal analysis, thermodynamic modelling, AK5M2 alloy iron-bearing phases, phase transformations.

(Отримано 11 вересня 2021 р.; остаточн. варіант — 12 березня 2022 р.)

1. ВСТУП

Промислові алюмінійово-кремнієві стопи — це багатокомпонентні композиції, кожен з хемічних елементів яких впливає на структуру, фазовий склад і морфологію структурних складових, у тому числі залізовмісних фаз, і обумовлюють особливості їх тверднення та властивості. Виробництво алюмінієвих стопів із вторинної сировини з підвищеним вмістом Феруму, що негативно впливає на механічні властивості, потребує постійного контролю не тільки хемічного, але й фазового складу.

Оцінити фазовий склад стопів за заданої температури та концентрації компонентів можливо, аналізуючи діаграми рівноважного стану відповідних систем. Для повного розуміння процесів, які відбуваються при формуванні структури промислових силумінів, використання цих діаграм є досить проблематично. Перш за все, це пов'язано з великою кількістю контрольованих і неконтрольованих домішок, з нерівноважністю процесу тверднення в умовах реального виробництва. Тому встановити фазовий склад багатокомпонентних стопів, користуючись традиційними діаграмами стану, практично неможливо.

Термодинамічне моделювання, яке широко використовується в якості інструменту вивчення процесів фазоутворення [1–3], істотно доповнює інформацію, одержану експериментальними методами, які підтверджують або спростовують результати розрахунків. Тому роботи, присвячені теоретичному та експериментальному вивченню високотемпературних фазових рівноваг в складних металевих системах, не втрачають своєї актуальності [1–4], що доводить необхідність проведення досліджень в цьому напрямі.

Для розрахунку фазового складу багатокомпонентних металевих систем О. А. Щерецьким введено поняття технологічної фазової діаграми [3], яка показує зміну фазового складу від температури і фактично є рівноважною діаграмою стану складнолегованого промислового стопу. Їх основною перевагою є простота та наочність, можливість бути побудованою для будь-якої багатокомпонентної композиції, знаючи лише її хемічний склад. У поєднанні з експериментальними методами термічної аналізи це дає можливість визначити фазовий склад і особливості формування виливків з промислового стопу при зміні його хемічного складу, зокрема вмісту Феруму, що є метою даної роботи.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Закономірності впливу Феруму на фазовий склад досліджено на прикладі стопу АК5М2 (аналог стопу А319 США), який виготовляється з брухту та відходів і широко використовується у загальному машинобудуванні. Його частка в загальному обсязі виробництва ливарних стопів складає 15%. Він має досить невисокі механічні характеристики, задовільні ливарні властивості та корозійну стійкість [5].

Ферум негативно впливає на механічні властивості алюмінієвих стопів. Згідно з ДСТУ 2839-94 гранично допустима концентрація Феруму в стопі АК5М2 складає 1,3% (тут і далі масові відсотки), вміст Мангану, який є основним елементом-компенсатором Феруму, знаходиться в межах 0,2–0,8%. За даними [1] при низькому вмісті марганцю в цьому стопі Ферум в основному входить до складу крихкої пластинчастої фази Al_5FeSi (β), по якій зазвичай відбувається руйнування, насамперед, в напруженому стані. При концентрації Мангану ближче до верхньої межі (0,8%), фаза β практично не утворюється. Весь Ферум зв'язується в інтерметалід $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. Крім того, при невеликих швидкостях охолодження, зокрема, при литті у піщані форми, можливе утворення первинних кристалів цієї фази [1].

Хімічний склад дослідних стопів наведено в табл. 1. Для посилення ефектів, обумовлених впливом Феруму на процеси структуроутворення, вміст Мангану підтримували на нижній межі згідно з ДСТУ 2839-94.

Технологічні фазові діаграми розраховано з використанням програмного забезпечення фірми «Thermo-Calc» (Швеція) і бази термодинамічних даних «COST2» [6]. Температури та особливості фазових перетворень при нагріванні і охолодженні визначали методами комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження (КТА) [7, 8], диференційної термічної аналізи (ДТА) [9] і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) [10].

Комп'ютерна термічна аналіза кривих охолодження розтопу (Computer-Aided Cooling Curve Analysis) [7, 8], що заснований на реєстрації змін температури зразка в часі при його охолодженні, застосовано для дослідження формування виливків в умовах близьких до реальних. Криві КТА одержано з використанням пробовідбірника з хромель-алюмелевою термопарою (ГОСТ 492-73) діаметром $0,3 \pm 0,022$ мм, аналого-цифрового перетворювача і персонального комп'ютера для оброблення і візуалізації одержаних даних за допомогою спеціалізованих програм (MS Excel, Origin). При малому питомому тепловому ефекті на одиницю маси або при невеликій кількості фази, яка перетворюється, перегини на реєстрованих кривих охолодження стають ледь помітними і не завжди виявляються. Тому при аналізі використовували температурні криві КТА спільно з диференційною кривою $dT/d\tau$ — похідною першого порядку кривої

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад дослідних стопів.**TABLE 1.** Chemical composition of the studied alloys.

Масова частка хемічних елементів, %						
Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Zn	Al
5,34	1,592	0,17	0,302	0,83	0,25	основа
5,10	1,616	0,20	0,304	1,46	0,47	теж саме
5,22	1,593	0,21	0,301	2,0	0,51	–
5,12	1,618	0,24	0,346	3,3	0,55	–

охолодження. Разом з тим, більш чутливими до фіксації фазових перетворень при нагріванні і охолодженні є методи ДТА і ДСК.

Диференційно-термічна аналіза зразків алюмінієвих стопів здійснено на приладі Derivatograph Q-1500-D (Угорщина). Криві ДТА знімали за лінійної швидкості нагріву і охолодження 5°C/хв з перегрівом розтопу до 730°C. Маса зразків складала 200 мг. Як еталон використано прожарений оксид алюмінію ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Зразок і еталон розміщували в закритих тиглях з жароміцної сталі. Прилад ґрадували за еталонними зразками температур [11], в якості яких використано метали: цинк, алюміній, кобальт, що характеризуються фазовими перетвореннями в усьому діапазоні температур, який цікавить. Усі вимірювання на еталонних і експериментальних зразках здійснено в ідентичних умовах (швидкість нагріву/охолодження, температура, конструкція і матеріал тиглів).

Дослідження за методом ДСК проводили на приладі STA 449F1 фірми NETZSCH в автоматичному режимі, з точністю вимірювання температури $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Всі поточні параметри експерименту фіксували і зберігали в цифровому вигляді. Для усунення наслідків нерівноважних умов тверднення ДСК-криві одержано при циклічному нагріванні та охолодженні зразків, за однакової швидкості нагріву/охолодження 10°C/хв та в умовах високого перегріву зразків до температури 90°C. Маса зразків не перевищувала 40 мг. Чутливість реєстрації сигналу ДСК — <1 мкВт. Параметри фазових перетворень уточнювали диференціюванням сигналу ДСК.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Технологічні фазові діаграми стопу АК5М2 з різним вмістом Феруму, одержані методом термодинамічного моделювання, наведено на рис. 1–4. Одержані дані щодо фазового складу, послідовності та температур утворення фаз у стопах типу АК5М2 з різним вмістом Фе-

риму свідчать про їх суттєву залежність від концентрації Феруму (табл. 2 та 3). Крім того, для випадку нерівноважного тверднення розраховано криві «сумарна масова частка твердої фази–температура», що представлено на рис. 5. Для цього використано методу Петрова–Шейла, в якій прийнято, що коефіцієнт дифузії в розтопі близький до нескінченності ($D_p \rightarrow \infty$), тоді як в твердій фазі він дорівнює нулю ($D_{тв} \rightarrow 0$). Методу реалізовано в програмі Thermo-Calc як модель «Scheil–Gulliver». Розраховані залежності близькі до експериментальних кривих охолодження і дають можливість визначити інтервал кристалізації і температури початку і кінця виділення всіх фаз.

Так, при 0,83% Fe залізовмісні фази формуються після виділення з розтопу кристалів твердого розчину алюмінію (табл. 2, рис. 5, а). Це фази Al_5FeSi (β) і $AlMnSi$ (α). Відповідно до рис. 5, а та за літературними даними щодо стопу АК5М2 з 0,8% Fe [12] їх утворення відбувається за евтектичними реакціями розпаду рідини, при досить великій об'ємній частці фази Al_5FeSi (β).

За технологічною фазовою діаграмою стопу АК5М2 з 1,46% Fe (рис. 2) процес тверднення починається з фази Al_8Fe_2Si (α) (табл. 2, рис. 5, б). З підвищенням вмісту Феруму до 2 і 3,3% — з послідовного утворення первинних залізовмісних фаз $Al_{13}Fe_4$ і Al_8Fe_2Si (α) (табл. 2). Але в стопі з 2% Fe об'ємна частка фази $Al_{13}Fe_4$ є меншою

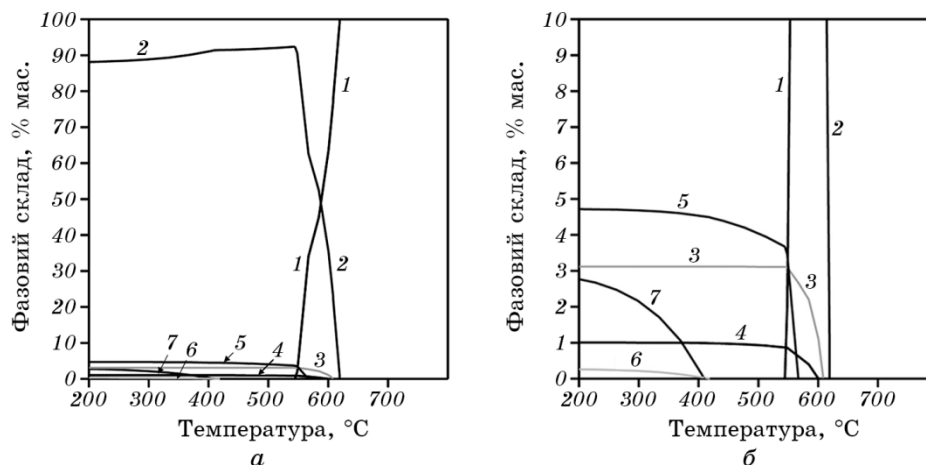


Рис. 1. Технологічна фазова діаграма стопу АК5М2 з 0,83% Fe: а — загальний вигляд діаграми; б — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — твердий розчин на основі алюмінію (Al), 3 — Al_5FeSi (β), 4 — $AlMnSi$ (α), 5 — кремній, 6 — Mg_2Si , 7 — $AlCu_2$ (θ).

Fig. 1. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 0.83% Fe: а — general view of the diagram; б — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — α (Al) solid solution solid, 3 — Al_5FeSi (β), 4 — $AlMnSi$ (α), 5 — silicon, 6 — Mg_2Si , 7 — $AlCu_2$ (θ).

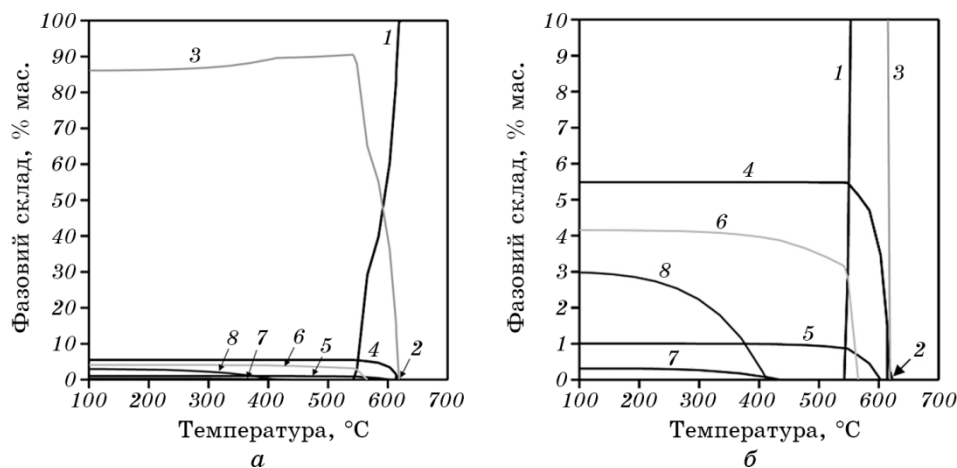


Рис. 2. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 1,46% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 3 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 4 — Al_5FeSi (β), 5 — AlMnSi (α), 6 — кремній, 7 — Mg_2Si , 8 — Al_2Cu (θ).

Fig. 2. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 1.46% Fe: *a* — general view of the diagram; *б* — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 3 — $\alpha(\text{Al})$ solid solution, 4 — Al_5FeSi (β), 5 — AlMnSi (α), 6 — silicon, 7 — Mg_2Si , 8 — Al_2Cu (θ).

за соті відсотка (рис. 3). З підвищенням вмісту Феруму збільшується загальна кількість залізовмісних фаз (рис. 1–4, табл. 3, рис. 5). І у залежності від концентрації Феруму змінюється порядок і механізм їх виділення з розтопу в процесі тверднення (рис. 5).

Треба думати, що саме з різним впливом Феруму пов'язана відмінність одержаних результатів від літературних джерел як щодо сплаву АК5М2, вміст Феруму у якому може змінюватися в досить широких межах ДСТУ 2839-94, так і його аналогів — АЗ19 (США), АК5М, АК6М2 [2, 4, 13] (табл. 4). Зокрема, з табл. 4 видно, що фазовий склад і послідовність утворення фаз у сполі АК5М2 з 0,83% Fe відрізняється від сплаву АК6М2, який виготовляється з первинних матеріалів, а концентрація Феруму в ньому згідно з вище вказаним державним стандартом не перевищує 0,6%.

Реальні процеси тверднення зазвичай значною мірою відрізняються від розрахованих. Експрес-методом комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження одержано інформацію щодо впливу Феруму на температурні параметри тверднення та переохолодження розтопу в умовах нерівноважного стану (рис. 6). Встановлено, що при швидкості охолодження розтопу $4,3^\circ\text{C}/\text{с}$ підвищення концентрації Феруму приводить до зменшення переохолодження, яке складає: 0,83% Fe — $3,3^\circ\text{C}$; 1,46% Fe — $2,6^\circ\text{C}$; 2,0% Fe — $2,4^\circ\text{C}$; 3,3% Fe

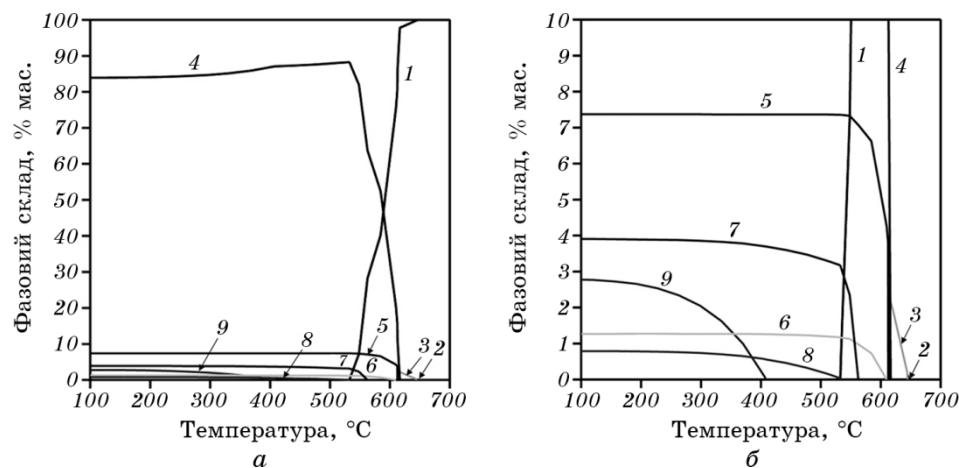


Рис. 3. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 2,01% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — кремній, 8 — Mg_2Si , 9 — Al_2Cu (θ).

Fig. 3. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 2.01% Fe: *a* — general view of the diagram; *б* — fragment of the diagram. 1 — melt, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — $\alpha(\text{Al})$ solid solution, 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — silicon, 8 — Mg_2Si , 9 — AlCu_2 (θ).

— 1,7°C.

Про складний характер впливу Феруму на фазові перетворення при твердненні свідчать результати ДТА і ДСК, що наведені на рис. 7, 8.

Порівняно з теоретичними фазовими діаграмами вони відображають процеси деякого нерівноважного стану системи, що обумовлено доволі високими швидкостями нагріву/охолодження (ДСК — 10°C/хв, ДТА — 5°C/хв). Крім того, для усереднення хімічного складу зразки сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму одержували в умовах швидкісного охолодження — 70°C/с. Через низьку дифузії Феруму в рідкому алюмінії: $D_{\text{Fe}}^{\text{L-Al}} = 2,34 \cdot 10^{-7} \exp(-4210/T)$ [14], нерівноважність фазового складу може зберігатися навіть після високотемпературного перегріву розтопу (рис. 9), який при ДСК складав 900°C, при ДТА — 730°C.

Найбільш ймовірно, разом з впливом неконтрольованих домішок, які зазвичай присутні в промислових сплавах, вище описані фактори обумовлюють деякі розходження в температурних параметрах тверднення сплаву АК5М2 з 0,83–3,3%, що визначені за програмою Thermo-Calc та експериментальними методами ДСК і ДТА (табл. 5).

Якісно результати моделювання та експериментальних дослі-

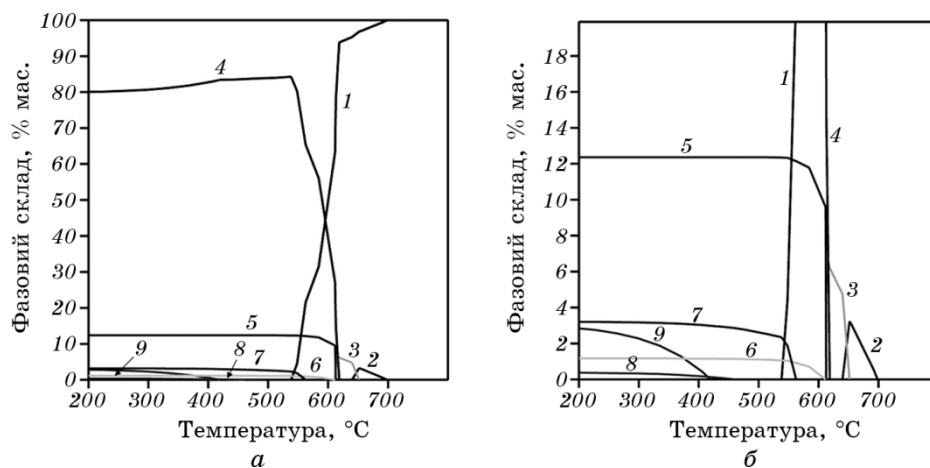


Рис. 4. Технологічна фазова діаграма сплаву АК5М2 з 3,3% Fe: *а* — загальний вигляд діаграми; *б* — фрагмент діаграми. 1 — розтоп, 2 — $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3 — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4 — твердий розчин на базі алюмінію (Al), 5 — Al_5FeSi (β), 6 — AlMnSi (α), 7 — кремній, 8 — Mg_2Si , 9 — Al_2Cu (θ).

Fig. 4. Technological phase diagram of AK5M2 alloy with 3.3% Fe: *a*—general view of the diagram; *б*—fragment of the diagram. 1—melt, 2— $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 3— $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α), 4— α (Al) solid solution, 5— Al_5FeSi (β), 6— AlMnSi (α), 7—silicon, 8— Mg_2Si , 9— Al_2Cu (θ).

джень корелюють. Простежується тенденція підвищення температури ліквідус, зниження температури солідус, при загальному збільшенні інтервалу тверднення з підвищенням концентрації Феруму в стопі АК5М2. Разом з тим, розрахункові температури початку тверднення більш високі порівняно з експериментальними: при 0,83% Fe на 1,5–2%, при вмісті Феруму 2,0–3,3% — на 2,5–8%. Останнє може свідчити про збільшення ступеня нерівноважності з підвищенням вмісту Феруму у стопі при інших рівнозначних умовах проведення експерименту.

Дані ДСК і ДТА узгоджуються. Деякі розбіжності можна пояснити похибками виміру температури, відмінностями в швидкостях нагріву/охолодження ($5^\circ\text{C}/\text{хв}$ і $10^\circ\text{C}/\text{хв}$) та різними масами зразків: 200 мг — ДТА, 40 мг — ДСК. У залежності від вмісту Феруму в стопі АК5М2 характер кривих ДТА (рис. 7) і ДСК (рис. 8) суттєво змінюється. Особливо наочно це простежується на серії ДТА-кривих (рис. 7), на яких проявляється яскраво виражений перегин на низькотемпературній гілці першого максимуму при збільшенні вмісту Феруму.

ТАБЛИЦЯ 2. Послідовність виділення фаз у стопі АК5М2 з різним вмістом Феруму за термодинамічними розрахунками.**TABLE 2.** The sequence of phase formation in АК5М2 alloy with various iron content according to thermodynamic calculations.

Послідовність утворення фаз	Вміст Феруму в стопі типу АК5М2, % мас.			
	0,83	1,46	2,01	3,3
1	(Al)	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
2	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	(Al)	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$	$\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} (\alpha)$
3	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	(Al)	(Al)
4	Si	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$	$\text{Al}_5\text{FeSi} (\beta)$
5	Mg_2Si	Si	$\text{AlMnSi} (\alpha)$	$\text{AlMnSi} (\alpha)$
6	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	Mg_2Si	Si	Si
7	–	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	Mg_2Si	Mg_2Si
8	–	–	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$	$\text{Al}_2\text{Cu} (\theta)$

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахункові температури виділення фаз у стопі АК5М2 в залежності від концентрації Феруму.**TABLE 3.** Calculated temperatures of phases precipitation in АК5М2 alloy with various iron content.

Вміст Феруму	$T_{\text{в}}\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, °C	$T_{\text{в}}(\text{Al})$, °C	$T_{\text{в}}\alpha$, °C	$T_{\text{в}}\beta$, °C	$T_{\text{в}}\text{AlMnSi} (\alpha)$, °C	$T_{\text{в}}\text{Si}$, °C	$T_{\text{в}}\text{Mg}_2\text{Si}$, °C	$T_{\text{в}}\text{Al}_2\text{Cu}$, °C
0,83	–	620	–	609	601	567	419	410
1,46	–	619	623	614	603	566	435	414
2,0	649	617	645	613	610	564	534	410
3,3	699	619	652	613	612	563	460	421

Примітка: $T_{\text{в}}$ — температура початку виділення фази; (Al) — твердий розчин алюмінію; α -фаза — $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$; β -фаза — Al_5FeSi ; фаза $\text{AlMnSi} (\alpha)$ — $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$.

Загальною ознакою кривих ДСК і ДТА, незалежно від концентрації Феруму в стопі, є наявність двох великих за площею максимумів. За даними термодинамічного моделюванням (з урахуванням

більш високих теоретичних температур фазових перетворень) в інтервалі температур першого максимуму ДСК і ДТА формуються первинні кристали (Al) і залізовмісні фази — Al_5FeSi (β), AlMnSi (α), $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) (табл. 3, рис. 5).

Останні на початку тверднення зазвичай виділяються з розтопу разом з Алюмінієм у складі евтектик (рис. 5) [2, 5, 12]. Під другий максимум підпадають перетворення, в процесі яких з'являється кремній. Разом з алюмінієм і залізовмісними фазами він організовує евтектики або перитектики [2]. Для виявлення прихованих нечітко виражених теплових ефектів на ДСК-кривих було здійснено

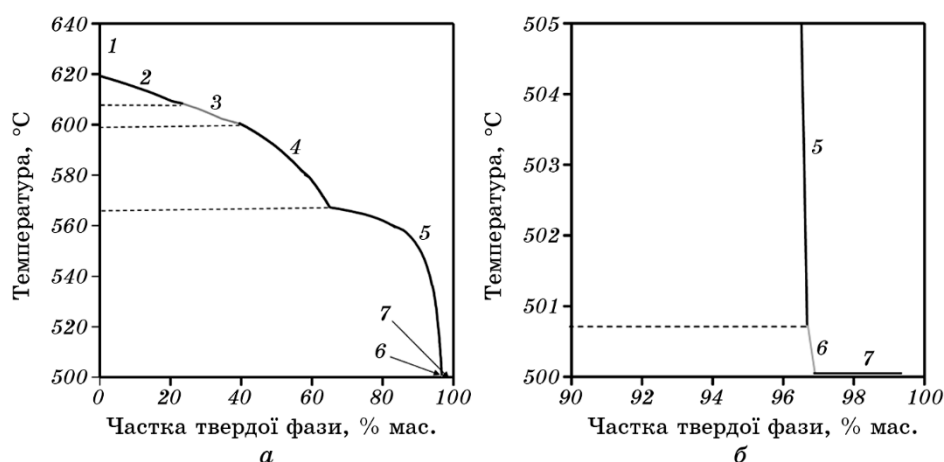
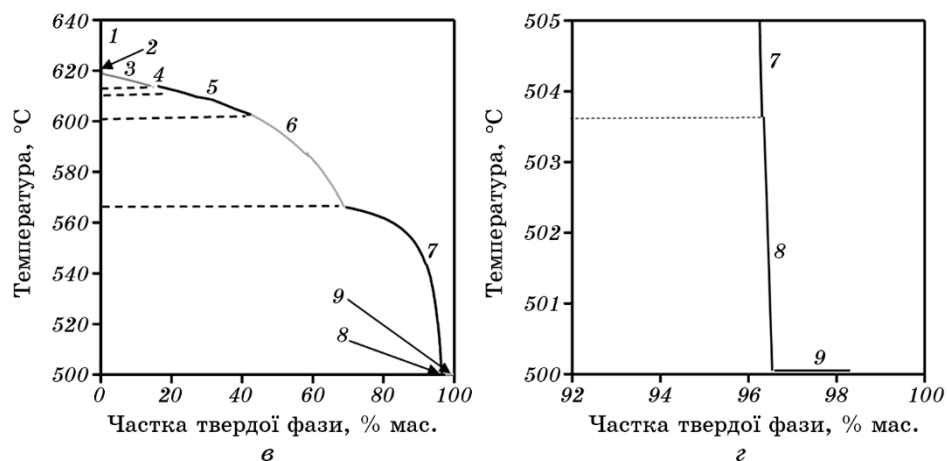


Рис. 5. Розрахункова залежність масової частки твердих фаз від температури. *а, б* — АК5М2 з 0,83% Fe: 1 — L (розтоп); 2 — L + (Al); 3 — L + Al_5FeSi (β) + (Al); 4 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 6 — L + AlCu_2 (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 7 — L + Mg_2Si + Al_2Cu (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); *в, г* — АК5М2 з 1,46% Fe: 1 — L; 2 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α); 3 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + (Al); 4 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + Al_5FeSi (β) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + (Al), 6 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 7 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 8 — L + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 9 — L + Al_2Cu (θ) + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al).

Fig. 5. Calculated dependence of solid phases' mass fraction versus temperature. *a, б* — AK5M2 with 0.83% Fe: 1 — L (melt); 2 — L + (Al); 3 — L + Al_5FeSi (β) + (Al); 4 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 6 — L + AlCu_2 (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 7 — L + Mg_2Si + Al_2Cu (θ) + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); *в, г* — AK5M2 with 1.46% Fe: 1 — L; 2 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α); 3 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + (Al); 4 — L + $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) + Al_5FeSi (β) + (Al); 5 — L + Al_5FeSi (β) + (Al), 6 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + (Al); 7 — L + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 8 — L + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al); 9 — L + Al_2Cu (θ) + Mg_2Si + Al_5FeSi (β) + AlMnSi (α) + Si + (Al).



Продовження рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

їх диференціювання за часом з одержанням кривих ДДСК (рис. 8).

На ДДСК-кривій стопу АК5М2 з 0,83% Fe (рис. 8, а) в температурному інтервалі 611–562°C за зміною швидкості виділення тепла

ТАБЛИЦЯ 4. Послідовність утворення фаз у стопі АК5М2 за термодинамічним моделюванням та його аналогів за даними літературних джерел.

TABLE 4. Sequence of phase formation calculated by thermodynamic modeling for АК5М2 alloy and data for their analogues from literature sources.

Послідовність утворення фаз	Вміст Феруму в стопі типу АК5М2, % мас.			
	0,83	1,46	2,01	3,3
1	(Al)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₁₃ Fe ₄
2	Al ₅ FeSi (β)	(Al)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)	Al ₈ Fe ₂ Si (α)
3	AlMnSi (α)	Al ₅ FeSi (β)	(Al)	(Al)
4	Si	AlMnSi (α)	Al ₅ FeSi(β)	Al ₅ FeSi (β)
5	Mg ₂ Si	Si	AlMnSi (α)	AlMnSi (α)
6	Al ₂ Cu (θ)	Mg ₂ Si	Si	Si
7	–	Al ₂ Cu (θ)	Mg ₂ Si	Mg ₂ Si
8	–	–	Al ₂ Cu (θ)	Al ₂ Cu (θ)

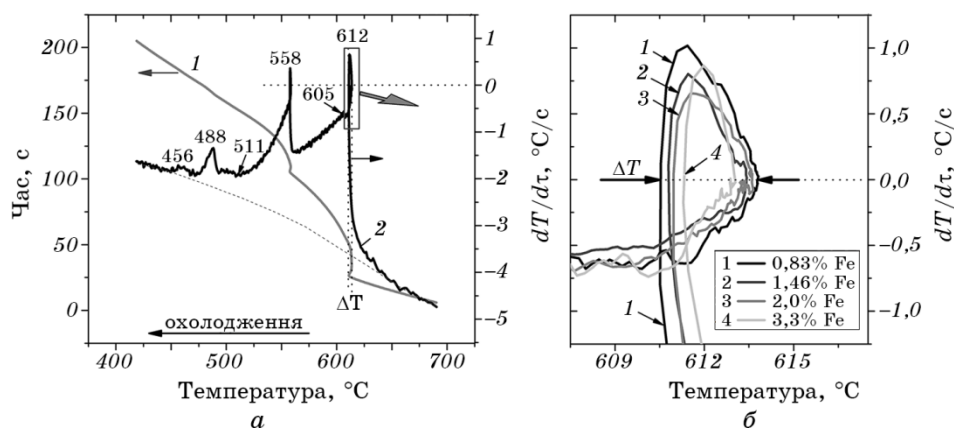


Рис. 6. Результати комп'ютерної термічної аналізи кривих охолодження. *a* — загальний вид кривих КТА сплаву АК5М2 з 2,0% Fe: 1 — крива охолодження; 2 — перша похідна (швидкість охолодження) як функція температури; *б* — метода визначення та криві переохолодження сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму.

Fig. 6. Results of computer aided cooling curve thermal analysis. *a*—general view of CTA curves for AK5M2 alloy with 2.0% Fe: 1—cooling curve; 2—first derivative (cooling rate) as a function of temperature; *б*—determination method and undercooling curves of AK5M2 alloy with different iron content.

можна виявити явний перегин в області температури 598°C, який вказує на наявність певного перетворення. Керуючись розрахунковими даними (табл. 3, рис. 5, *a*), найбільш ймовірно, воно пов'язане з формуванням фази Al_5FeSi (β), а слабо виражене перетворення в області температури 574°C, що відбувається зі швидкістю, яка повільно змінюється (крива повільно повертається до нульової лінії), — з появленням фази AlMnSi (α).

При вмісті Феруму 1,46% на ДДСК-кривій (рис. 8, *б*) виявлено тепловий ефект за температури 628°C, який слабо проявляється на кривій ДСК, але чітко зафіксований при ДТА (рис. 7). За термодинамічним моделюванням він пов'язаний з утворенням первинних кристалів інтерметаліду $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) (табл. 2, рис. 5). Судячи з величини теплового ефекту (рис. 7, 8, *б*), об'ємна частка цієї фази вельми незначна. Очевидних ознак перетворень на спадаючій гілці першого максимуму ДДСК-кривої в інтервалі температур 609–586°C не виявлено. Але можна припустити про наявність повільного перетворення в області температур 573–559°C, яке добре проявляється на ДТА-кривій за температури 558°C (рис 7). Треба думати, що воно пов'язане з формуванням фаз $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α) або AlMnSi (α). Згідно з [12], ці фази мають однакову кристалографічну структуру, але різний ступінь легування Манганом.

ДДСК-криві стопу АК5М2 з 2,0 і 3,3% Fe (рис. 8, в, г) істотно відрізняються від аналогічних кривих стопів із вмістом Феруму 0,83 і 1,46%. Так, при 2% Fe (рис. 8, в) у температурному інтервалі 609–573°C кривої ДДСК за зміною швидкості виділення тепла проглядається слабкий перегин (замість належного плавного виходу на нульову лінію), який вказує на наявність певного перетворення. Ураховуючи результати термодинамічного моделювання, можна припустити, що воно пов'язане з практично одночасним виділенням з розтопу фаз Al_3FeSi (β) і $AlMnSi$ (α) (табл. 3). Також на ДДСК-кривій є явний пік в температурному інтервалі 573–559°C (рис. 8, в). З підвищенням вмісту Феруму до 3,3% величина його площі збільшується (рис. 8, г), що свідчить про збільшення теплового ефекту від реакцій розпаду рідини в цій області температур і відповідно про збільшення об'ємної частки фаз, що утворилися. Особливо наглядно тенденція до збільшення об'ємної частки цих фаз з підвищенням концентрації Феруму простежується на кривих ДТА (рис. 7). Оскільки усі досліджені стопи мають практично однаковий вміст марганцю (табл. 1), то з підвищенням концентрації Феруму в стопі АК5М2 від 0,83% до 3,3% зменшується як відношення Mn/Fe з 0,36 до 0,1, так і відповідно ймовірність утворення фази $AlMnSi$ (α). Тому можна припустити, що виявлена закономірність збільшення

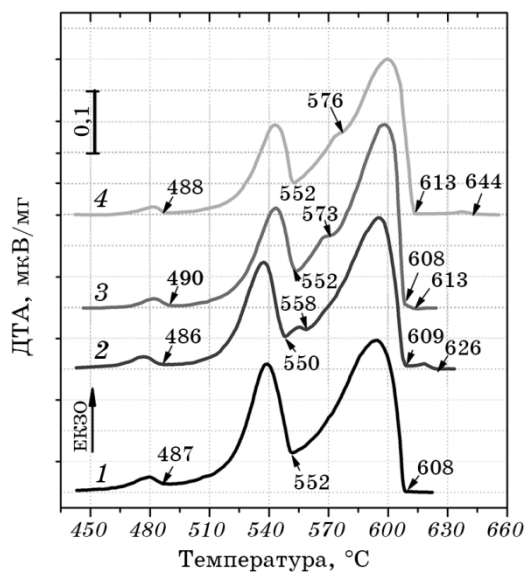


Рис. 7. ДТА-криві тверднення стопу АК5М2 з різним вмістом Феруму, %: 1 — 0,83; 2 — 1,46; 3 — 2,0; 4 — 3,3.

Fig. 7. DTA solidification curves of AK5M2 alloy with various iron content, %: 1—0.83; 2—1.46; 3—2.0; 4—3.3.

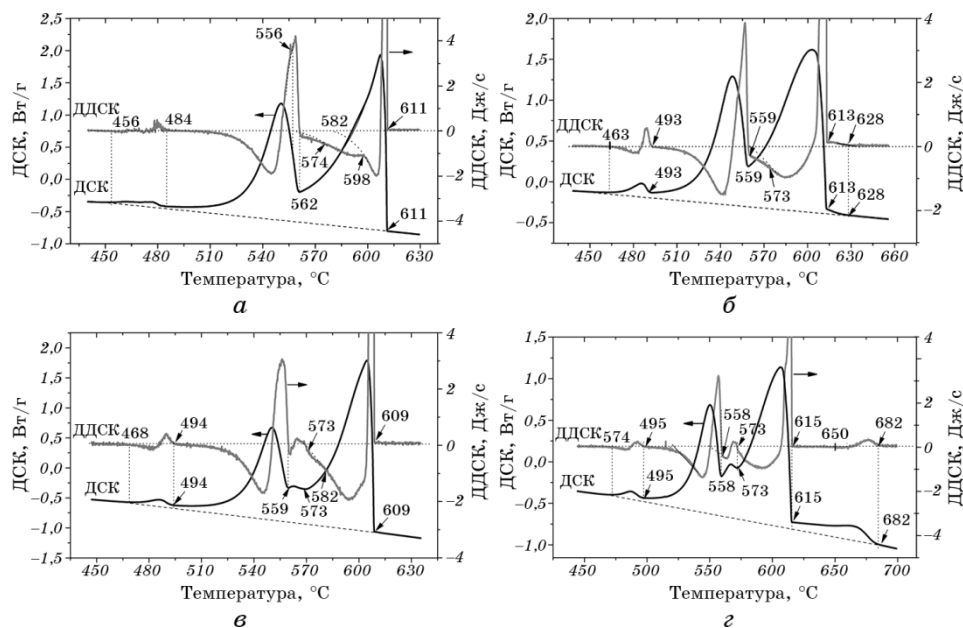


Рис. 8. Криві ДСК і ДДСК сплаву АК5М2 з різним вмістом Феруму, %: *а* — 0,83; *б* — 1,46; *в* — 2,0; *г* — 3,3.

Fig. 8. DSC and DDSC curves of AK5M2 alloy with various iron content, %: *a*—0.83; *б*—1.46; *в*—2.0; *г*—3.3.

теплового ефекту на ДДСК і спадній гілці першого максимуму ДТА з підвищенням концентрації Феруму в стопі АК5М2 (рис. 7) обумовлена зростанням об'ємної частки фази $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α).

Найбільш ймовірно, вона є продуктом евтектичної реакції, температура реалізації якої залежить від концентрації Феруму — підвищується при збільшенні вмісту Феруму в стопі. Крім того, за даними термодинамічного моделювання в stopах з 2,0% і 3,3% Феруму також утворюються первинні кристали цієї фази і $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (табл. 3). Але через незначну їх кількість в стопі з 2,0% Fe, теплові ефекти, пов'язані з їх утворенням, на кривих ДДСК і ДТА не зафіксовано, втім підтверджено утворення первинної фази $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ в стопі з 3,3% Fe (рис. 7, 8, *г*).

На останніх етапах тверднення всіх досліджених stopів відбуваються перетворення, в процесі яких формуються інтерметаліди Mg_2Si і Al_2Cu (θ). Їх об'ємна частка майже не залежать від концентрації Феруму.

4. ВИСНОВКИ

На підставі теоретичних і експериментальних досліджень stopу

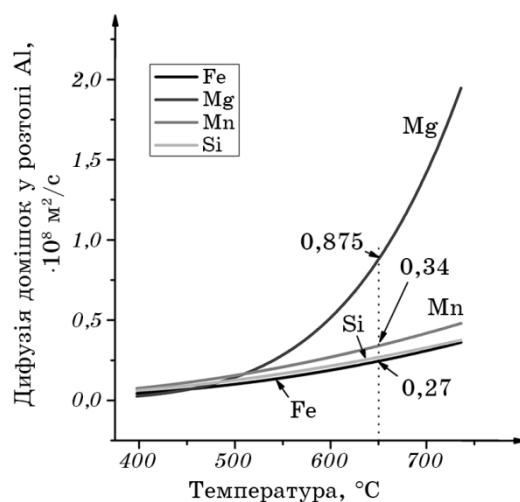


Рис. 9. Розраховані за даними [14] температурні залежності дифузії Fe, Si, Mn, Mg у розтопі Алюмінію.

Fig. 9. The temperature dependence of the diffusion of Fe, Si, Mn, Mg in the aluminium melt calculated from [14].

ТАБЛИЦЯ 5. Температурні параметри тверднення ступу АК5М2 з різним вмістом Феруму за результатами термодинамічного моделювання, ДСК і ДТА.

TABLE 5. Temperature parameters of solidification of the AK5M2 alloy with different iron content according to the results of thermodynamic modelling, DSC and DTA.

Вміст Феруму, %	$T_L, ^\circ\text{C}$			$T_s, ^\circ\text{C}$			$\Delta T, ^\circ\text{C}$		
	Розрахунок	ДСК	ДТА	Розрахунок	ДСК	ДТА	Розрахунок	ДСК	ДТА
0,83	620	611	608	545	543	540	75	68	68
1,46	623	628	626	542	540	541	81	88	85
2,0	649	609	613	533	535	534	116	74	79
3,3	699	682	644	538	538	537	161	144	107

АК5М2 з вмістом Феруму 0,83–3,3% встановлено:

1. Термодинамічне моделювання фазових діаграм складнолегованого ступу АК5М2 з різним вмістом Феруму є ефективним інструментом прогнозування його фазового складу, сприяє ідентифікації результатів термічної аналізи, а спільне використання цих методів, які доповнюють одна одну, забезпечує одержання більш достовірної інформації.

2. З підвищенням концентрації Феруму зменшується переохолодження розтопу, збільшується інтервал тверднення, кількість залізовмісних фаз, змінюється їх склад, порядок і механізм формування:

– при 0,83% Fe ($Mn/Fe = 0,36$) тверднення стопу починається з утворення первинних кристалів твердого розчину алюмінію, після чого послідовно за евтектичним розпадом рідини виділяються залізовмісні фази Al_5FeSi (β) і $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$;

– зі збільшенням вмісту Феруму до 1,46% Fe ($Mn/Fe = 0,21$) тверднення розпочинається з інтерметаліду Al_8Fe_2Si (α), проте, виходячи з величини теплового ефекту на кривих ДДСК і ДТА, його частка досить незначна, а подальше виділення залізовмісних фаз Al_5FeSi (β), Al_8Fe_2Si (α), $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ здійснюється за евтектичними реакціями після утворення первинних кристалів (Al);

– при 2% Fe ($Mn/Fe = 0,15$) за даними термодинамічного моделювання процес структуроутворення починається з фаз $Al_{13}Fe_4$ і Al_8Fe_2Si (α), але через їх незначну об'ємну частку термічною аналізою вони практично не виявляються, а наступні перетворення подібні до стопу з 1,46% Fe;

– підвищення концентрації Феруму до 3,3% Fe ($Mn/Fe = 0,1$) супроводжується значним збільшенням загальної кількості залізовмісних фаз у стопі, тверднення яких починається з утворення первинних кристалів фази $Al_{13}Fe_4$, потім — Al_8Fe_2Si (α), а подальші етапи формування залізовмісних фаз подібні до стопів з 1,46% Fe і 2% Fe;

– змінення вмісту Феруму від 0,83% Fe до 3,3% Fe та відповідне зменшення співвідношення Mn/Fe з 0,36 до 0,1 приводить до зменшення об'ємної частки фази $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, при суттєвому збільшенні кількості та температури утворення фази Al_8Fe_2Si (α).

3. Завершальні етапи тверднення стопу АК5М2 пов'язані з фазами Mg_2Si і Al_2Cu (θ), на процеси утворення яких вміст Феруму практично не впливає.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. С. Золоторевский, А. Н. Белов, *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* (Москва: МИСИС: 2005).
2. Н. А. Белов, С. В. Савченко, А. В. Хван, *Фазовый состав и структура силуминов. Справочник* (Москва: МИСИС: 2008).
3. О. А. Щерецький, *Металознавство та обробка металів*, № 2: 40 (2009).
4. А. А. Кур, *Разработка методик количественной оценки микроструктуры для прогнозирования механических свойств промышленных доэвтектических силуминов* (Автореф. дис. канд. техн. наук) (Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО «СПбПУ»: 2017).
5. А. Г. Пригунова, Н. А. Белов, Ю. Н. Таран, В. С. Золоторевский,

- В. И. Напалков, С. С. Петров, *Силумины. Атлас микроструктур и фактограмм промышленных сплавов. Справочник* (Москва: МИСИС: 1996).
6. COST 507. *Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys* (Eds. I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand) (European Commission. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research: 1998), vol. 2.
7. А. А. Смульский, А. И. Семенченко, С. М. Елов, *Процессы литья*, № 1: 10 (2002).
8. D. M. Stefanescu, *International Journal of Metalcasting*, **9**: 7 (2015).
9. W. J. Boettinger and U. R. Kattner, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**: 1779 (2002).
10. C. Garcia-Cordovilla and E. Louis, *Thermochim. Acta*, **93**: 653 (1985).
11. ASTM E967-97: *Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Thermal Analyzers*.
12. А. Г. Пригунова, Г. М. Зелинская, М. В. Кошелев, *Процессы литья*, **136**, № 4: 20 (2019).
13. Mousa Javidani, *Effect of Cu, Mg and Fe on Solidification Processing and Microstructure Evolution of Al-7Si Based Foundry Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (Canada, Quebec: Laval University: 2015).
14. Yong Du, Y. A. Chang, Shuhong Liu, Baiyun Huang, F.-Y. Xie, Ying Yang, and S.-L. Chen, *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, No. 12: 1351 (2005).

REFERENCES

1. V. S. Zolotorevsky and A. N. Belov, *Metallovedeniye Liteynykh Alyuminiyevykh Splavov* [Metallurgy of Foundry Aluminium Alloys] (Moscow: MISIS: 2005) (in Russian).
2. A. N. Byelov, S. V. Savchenko, and A. V. Khvan, *Fazovyy Sostav i Struktura Siluminov. Spravochnik* [Phase Composition and Structure of Silumins. Handbook] (Moscow: MISIS: 2008) (in Russian).
3. A. A. Shcheretskiy, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 40 (2009) (in Ukrainian).
4. A. A. Kur, *Razrabotka Metodik Kolichestvennoy Otsenki Mikrostruktury dlya Prognozirovaniya Mekhanicheskikh Svoystv Promyshlennykh Doevtekticheskikh Siluminov* (Thesis of Disser. for Cand. Tech. Sci.) (Sankt-Peterburg: FGAOU PO «SPbPU»: 2017) (in Russian).
5. A. G. Prigunova, N. A. Belov, Yu. N. Taran, V. S. Zolotorevsky, V. I. Napalkov, and S. S. Petrov, *Siluminy. Atlas Mikrostruktur i Fraktogramm Promyshlennykh Splavov. Spravochnik* [Silumins. Atlas of Microstructures and Fractograms of Industrial Alloys. Handbook] (Moscow: MISIS: 1996) (in Russian).
6. COST 507. *Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys* (Eds. I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand) (European Commission. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research: 1998), vol. 2.
7. А. А. Smulsky, А. И. Semenchenko, and S. M. Elov, *Protsessy Lit'ya*, No. 1: 10 (2002) (in Russian).
8. D. M. Stefanescu, *International Journal of Metalcasting*, **9**: 7 (2015).

9. W. J. Boettinger and U. R. Kattner, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**: 1779 (2002).
10. C. Garcia-Cordovilla and E. Louis, *Thermochim. Acta*, **93**: 653 (1985).
11. *ASTM E967-97: Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Thermal Analyzers*.
12. A. G. Prigunova, G. M. Zelinskaya, and M. V. Koshelev, *Protsessy Lit'ya*, **136**, No. 4: 20 (2019) (in Russian).
13. Mousa Javidani, *Effect of Cu, Mg and Fe on Solidification Processing and Microstructure Evolution of Al-7Si Based Foundry Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (Canada, Quebec: Laval University: 2015).
14. Yong Du, Y. A. Chang, Shuhong Liu, Baiyun Huang, F.-Y. Xie, Ying Yang, and S.-L. Chen, *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, No. 12: 1351 (2005).