

УДК: 669.715.25/292

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ Al-Co-Sc-Ti

Н. Г. Буханько, Е. Ф. Казакова, Е. М. Соколовская

(кафедра общей химии)

**Изучено взаимодействие в четверной системе Al-Co-Sc-Ti в богатой алюминием области концентраций. Используются рентгенофазовый и микроструктурный методы анализа, а также метод измерения твердости. Построены изотермическое сечение четверной системы при постоянном содержании алюминия 86 ат.% и схема фазовых равновесий в системе Al-Co-Sc-Ti в области концентраций Al  $\geq$  86 ат.%.**

В настоящей работе изучено физико-химическое взаимодействие компонентов в четверной системе Al-Co-Sc-Ti в области состава Al  $>$  86 ат.% при 600° с помощью рентгенофазового и микроструктурного методов анализа, а также измерения твердости сплавов. Построено изотермическое сечение этой системы в области, богатой алюминием: Al  $>$  86 ат.%, (Sc+Co+Ti) до 14 ат.%.

Известно, что в литературе отсутствуют сведения о строении изоконцентрационных сечений четверной системы Al-Co-Sc-Ti и фазовых равновесиях в этой системе. Сведения о строении тройных систем Al-Co-Sc, Al-Co-Ti и Al-Sc-Ti в области, богатой алюминием, при 600° приведены в работах [1–3] и [4, 5] соответственно.

На строение изотермических сечений тройных систем и четверной системы существенное влияние оказывает

строение составляющих их двойных систем Al-Co, Al-Ti, Al-Sc, взаимодействие в которых в условиях равновесия подробно изучено во всем интервале концентраций [6–13].

Сплавы для исследования готовили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. Геттером служил титан. В качестве исходных металлов использовали алюминий марки «Al-999» (99,999 мас.% Al); скандий марки «СкМ-2» (99,9 мас.% Sc); титан йодидный (99,9 мас.% Ti); кобальт электролитический (99,9 мас.% Co). Для достижения полного проплавления и однородности образцов сплавы 5 раз переплавляли, переворачивая после каждой плавки. Масса навесок составляла 2 г. Состав сплавов контролировали взвешиванием образцов

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа сплавов системы Al-Co-Sc-Ti

Состав сплавов по шихте, ат.%				Фазовый состав по данным РФА
Al	Co	Sc	Ti	
86,0	0,0	14,0	0,0	Al + Al <sub>3</sub> Sc
86,0	0,2	13,4	0,4	Al + Al <sub>3</sub> Sc
86,0	0,5	13,0	0,5	Al + Al <sub>3</sub> Sc
86,0	4,0	10,0	0,0	Al + Al <sub>3</sub> Sc + Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	2,0	10,0	2,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	0,0	9,0	5,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti
86,0	0,0	4,0	10,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti
86,0	4,0	5,0	5,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	9,0	5,0	0,0	Al + Al <sub>3</sub> Sc + Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	10,0	2,0	2,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	6,0	2,0	6,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	2,0	2,0	10,0	Al+Al <sub>3</sub> Sc+Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	0,0	0,0	14,0	Al + Al <sub>3</sub> Ti
86,0	5,0	0,0	9,0	Al + Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	10,0	0,0	4,0	Al + Al <sub>3</sub> Ti+Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
86,0	14,0	0,0	0,0	Al + Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>

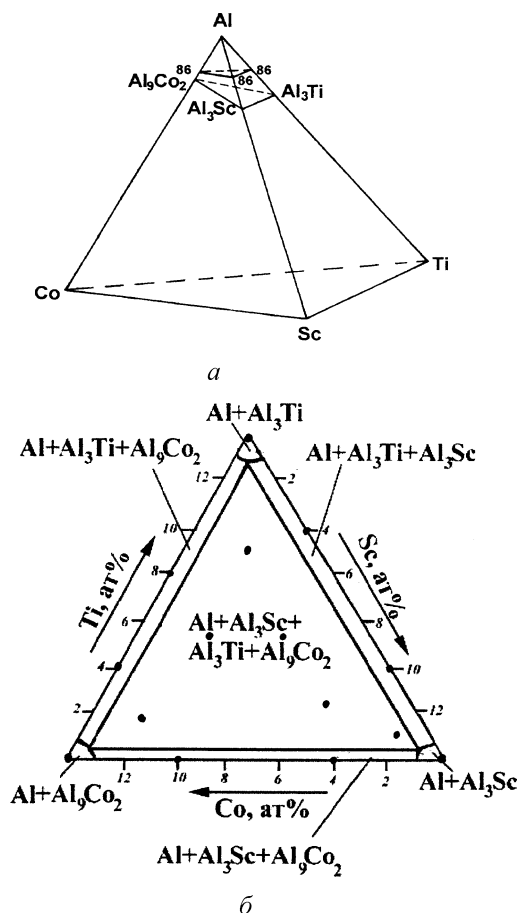


Рис. 1. Положение изучаемого разреза на концентрационном тетраэдре четверной системы Al-Co-Sc-Ti (а) и изотермическое сечение системы Al-Co-Sc-Ti с содержанием Al 86 ат.% при 600° (б)

до и после плавки. В дальнейшей работе были использованы сплавы, угар которых не превышал 0,6–0,8 ат.%. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при 600° в течение 1 мес с последующей закалкой в ледяную воду. Такой выбор режима отжига обусловлен строением двойных диаграмм состояния. Температуру в печи контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью ±5°.

Исследование взаимодействия алюминия с кобальтом, скандием и титаном проводили комплексом методов физико-химического анализа (рентгенофазовый и микроструктурный методы, измерение твердости и микротвердости).

Рентгенофазовый анализ сплавов проводили на дифрактометре «ДРОН-4» (CuK<sub>α</sub>-излучение). Порошки для рентгенофазового анализа получали растиранием сплавов в агатовой ступке с добавлением гептана для снятия статического напряжения. Для снятия внутренних напряжений порошки подвергали дополнительному отжигу в течение 2 ч. Значения межплоскостных расстояний определяли с помощью компьютерной программы «EXPRESS». Идентификацию фаз проводили с использованием данных о межплоскостных расстояниях в картотеке JCPDS-ICDD.

Расчет параметров решетки проводили с помощью программы «POWDER».

Для исследования микроструктуры образцы заливали сплавом Вуда в алюминиевые цилиндрические обоймы и шлифовали на наждачной бумаге различной зернистости. Затем проводили полировку образцов на сукне с применением суспензий из оксида хрома и оксида алюминия. Образцы подвергали травлению составом NH<sub>4</sub>F + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O(дист). Съёмку проводили на микроскопе «NEOPHOT-2» при различном увеличении и на приборе «CAMEBAX-MicroBeam».

Измерение твердости и микротвердости равновесных сплавов проводили на приборе ТП-7П-1 по ГОСТ 2999-75 методом вдавливания алмазной четырехгранной пира-

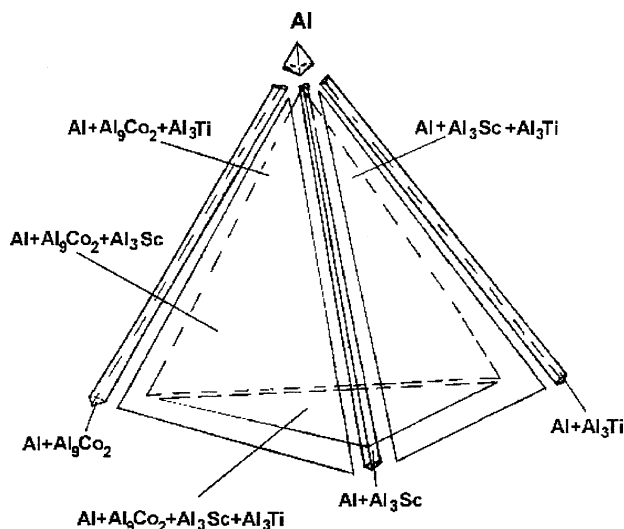


Рис. 2. Схема фазовых равновесий в системе Al-Co-Sc-Ti при 600°

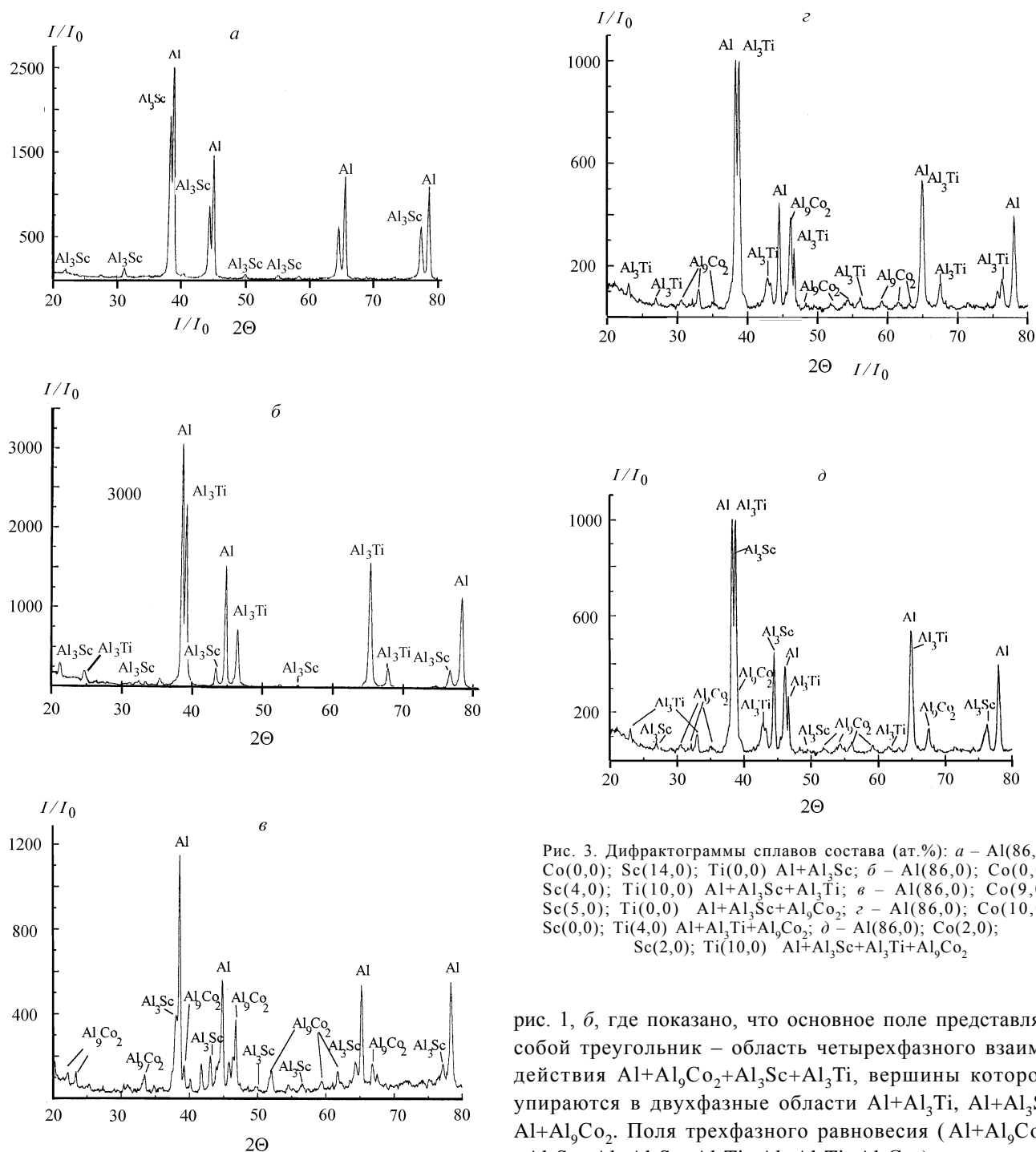


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов состава (ат.%): *a* – Al(86,0); Co(0,0); Sc(14,0); Ti(0,0) Al+Al<sub>3</sub>Sc; *б* – Al(86,0); Co(0,0); Sc(4,0); Ti(10,0) Al+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>3</sub>Ti; *в* – Al(86,0); Co(9,0); Sc(5,0); Ti(0,0) Al+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>; *г* – Al(86,0); Co(10,0); Sc(0,0); Ti(4,0) Al+Al<sub>3</sub>Ti+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>; *д* – Al(86,0); Co(2,0); Sc(2,0); Ti(10,0) Al+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>3</sub>Ti+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>

мидки с углом при вершине  $136^\circ$  при нагрузке 50 г (метод Виккерса). На поверхность сплава наносили 10–12 отпечатков.

В результате проведенных исследований построены изотермическое сечение системы Al–Co–Sc–Ti при  $600^\circ$  с содержанием Al – 86 ат.% (рис. 1) и схема фазовых равновесий в системе Al–Co–Sc–Ti при  $600^\circ$  в области от 86 до 100 ат.% Al (рис. 2). Составы исследованных сплавов и результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 1.

Изотермическое сечение системы представлено на

рис. 1, *б*, где показано, что основное поле представляет собой треугольник – область четырехфазного взаимодействия Al+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>3</sub>Ti, вершины которого упираются в двухфазные области Al+Al<sub>3</sub>Ti, Al+Al<sub>3</sub>Sc, Al+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. Поля трехфазного равновесия (Al+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>+Al<sub>3</sub>Sc; Al+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>3</sub>Ti; Al+Al<sub>3</sub>Ti+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>), ограничивающие область четырехфазного равновесия, очень узки.

Анализ дифрактограмм сплавов состава (ат.%): Al(86,0); Co(0,0); Sc(14,0); Ti(0,0) и Al(86,0); Co(0,2); Sc(3,4); Ti(0,4) показал, что на них присутствуют две системы отражения от кубических решеток Al и Al<sub>3</sub>Sc (структурный тип Cu<sub>3</sub>Au), что позволяет сделать вывод о принадлежности данных сплавов к двухфазной области Al+Al<sub>3</sub>Sc. На рис. 3, *а* приведена дифрактограмма сплава состава (ат.%): Al(86,0); Co(0,0); Sc(14,0); Ti(0,0).

Сплавы состава (ат.%): Al(86,0); Co(0,0); Sc(9,0); Ti(5,0) и Al(86,0); Co(0,0); Sc(4,0); Ti(10,0) принадлежат к трехфаз-

ной области  $Al+Al_3Sc+Al_3Ti$ , что демонстрируют их дифрактограммы, имеющие три системы отражения от кубической ( $Al_3Sc$ ), тетрагональной ( $Al_3Ti$ ) и кубической градиентрированной ( $Al$ ) кристаллических решеток. На рис. 3, б приведена дифрактограмма сплава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(0,0)$ ;  $Sc(4,0)$ ;  $Ti(10,0)$ .

На дифрактограммах сплавов состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(4,0)$ ;  $Sc(10,0)$ ;  $Ti(0,0)$  и  $Al(86,0)$ ;  $Co(9,0)$ ;  $Sc(5,0)$ ;  $Ti(10,0)$  присутствуют три системы отражения от кубической ( $Al$ ), кубической ( $Al_3Sc$ ) и моноклинной ( $Al_9Co_2$ ) кристаллических решеток, что подтверждает принадлежность сплавов к трехфазной области  $Al+Al_3Sc+Al_9Co_2$  (рис. 3, в)

Наличие равновесия  $Al+Al_3Ti+Al_9Co_2$  подтверждают дифрактограммы сплавов состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(5,0)$ ;  $Sc(0,0)$ ;  $Ti(9,0)$  и  $Al(86,0)$ ;  $Co(10,0)$ ;  $Sc(0,0)$ ;  $Ti(4,0)$ , где присутствуют системы отражений от кубической ( $Al$ ), тетрагональной ( $Al_3Ti$ ) и моноклинной ( $Al_9Co_2$ ) решеток. Дифрактограмма сплава состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(10,0)$ ;  $Sc(0,0)$ ;  $Ti(4,0)$  приведена на рис. 3, г.

Существование четырехфазной области  $Al+Al_3Sc+Al_3Ti+Al_9Co_2$  подтверждает анализ дифрактограмм сплавов состава (ат. %): 1)  $Al(86,0)$ ;  $Co(2,0)$ ;  $Sc(10,0)$ ;  $Ti(2,0)$  2)  $Al(86,0)$ ;  $Co(4,0)$ ;  $Sc(5,0)$ ;  $Ti(5,0)$ ; 3)  $Al(86,0)$ ;  $Co(10,0)$ ;  $Sc(2,0)$ ;  $Ti(2,0)$ ; 4)  $Al(86,0)$ ;  $Co(6,0)$ ;  $Sc(2,0)$ ;  $Ti(6,0)$ , на которых присутствуют четыре системы отражений от решеток: две от кубической ( $Al$  и  $Al_3Sc$ ), одна от моноклинной ( $Al_9Co_2$ ) и одна от тетрагональной ( $Al_3Ti$ ), что свидетельствует о наличии четырехфазного равновесия  $Al+Al_3Sc+Al_3Ti+Al_9Co_2$  (рис. 3, д).

Из приведенных дифрактограмм видно, что при изменении фазового состава сплава изменяется интенсивность линий соответствующих фаз. Так, по мере увеличения числа фаз в сплаве интенсивность линий каждой интерметаллической фазы на дифрактограмме ослабевает (рис. 3, а-д).

Данные микроструктурного анализа сплавов подтверждают предположения о расположении фазовых областей в системе  $Al-Co-Sc-Ti$ . Так, данные микроструктурного анализа сплава состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(0,2)$ ;  $Sc(13,4)$ ;



Рис. 4. Микроструктура сплава состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(6,0)$ ;  $Sc(2,0)$ ;  $Ti(6,0)$  ( $Al+Al_3Sc+Al_3Ti+Al_9Co_2$ ) ( $\times 800$ )

Таблица 2

Результаты измерения твердости сплавов системы  $Al-Co-Sc-Ti$

Состав сплавов по шихте, ат. %				Значение числа твердости, кг/мм <sup>2</sup>
Al	Co	Sc	Ti	
86,0	0,0	14,0	0,0	230
86,0	0,2	13,4	0,4	290
86,0	0,5	13,0	0,5	100
86,0	4,0	10,0	0,0	210
86,0	2,0	10,0	2,0	290
86,0	0,0	9,0	5,0	290
86,0	4,0	5,0	5,0	190
86,0	9,0	5,0	0,0	190
86,0	10,0	2,0	2,0	340
86,0	6,0	2,0	6,0	190
86,0	2,0	2,0	10,0	470
86,0	0,0	0,0	14,0	150
86,0	5,0	0,0	9,0	110
86,0	10,0	0,0	4,0	150
86,0	14,0	0,0	0,0	120

$Ti(0,4)$  подтверждают его принадлежность к двухфазной области взаимодействия  $Al+Al_3Sc$ . По-видимому, мелкие светлые кристаллы принадлежат фазе  $Al_3Sc$ , выделяющейся по границам зерен. Микроструктура сплава состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(0,0)$ ;  $Sc(4,0)$ ;  $Ti(10,0)$  подтверждает существование трехфазной области  $Al+Al_3Sc+Al_3Ti$ . По всей видимости, твердый раствор на основе алюминия – темно-серая матрица, по границам зерен которой происходит выделение интерметаллидных фаз, имеющих светло-серый и практически белый цвет. Четырехфазное равновесие ( $Al+Al_3Sc+Al_3Ti+Al_9Co_2$ ) на примере сплава состава (ат. %):  $Al(86,0)$ ;  $Co(6,0)$ ;  $Sc(2,0)$ ;  $Ti(6,0)$  представлено на рис. 4. Светлые кристаллы вытянутой формы, более мелкая и округлая фаза и фаза, выделяющаяся по границам зерен принадлежат алюминидам, а темная мелкодисперсная фаза, занимающая межзеренное пространство, – твердый раствор на основе алюминия. Очень малый размер зерна интерметаллидных фаз подтверждает свойства скандия и титана как эффективных модификаторов при кристаллизации из расплава.

Полученное изотермическое сечение позволило предположить строение изотермического тетраэдра системы  $Al-Co-Sc-Ti$  в области, богатой алюминием ( $Al \geq 86$  ат. %). На рис. 2 приведена схема фазовых равновесий в системе  $Al-Co-Sc-Ti$ , построенная на основании анализа собственных и литературных данных [1–5]. Из рисунка видно, что, взаимодействуя между собой и с твердым раствором на основе алюминия, интерметаллические соединения образуют узкие области двухфазного взаимодействия  $Al+Al_3Ti$ ,  $Al+Al_3Sc$ ,  $Al+Al_9Co_2$ , обширные поля трехфазного взаимодействия:  $Al+Al_9Co_2+Al_3Sc$ ;  $Al+Al_3Sc+Al_3Ti$ ;  $Al+Al_3Ti+Al_9Co_2$  и область четырехфазного взаимодействия  $Al+Al_9Co_2+Al_3Sc+Al_3Ti$ .

Для характеристики механических свойств сплавов изучаемой системы Al–Co–Sc–Ti при 600° было проведено измерение твердости всех сплавов. Результаты измерений представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что с изменением концентрации легирующих добавок твердость сплавов меняется несущественно. Исключения составляют сплавы состава (ат.%): Al(86,0); Co(10,0); Sc(2,0); Ti(10,0), твердость которых значительно выше, чем у сплавов с меньшим содержанием титана и большим содержанием скандия.

Таким образом, впервые комплексом методов физико-химического анализа установлен характер фазовых равновесий в системе Al–Co–Sc–Ti при 600° с построением изотермического сечения системы при 86 ат.% Al и схемы фазовых равновесий в области концентраций 86–100 ат.% Al. Установлено, что проникновение бинарных интерметаллических соединений Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub> и Al<sub>3</sub>Ti в четверную систему невелико, а почти весь объем концентрационного тетраэдра занимает область четырехфазного равновесия Al+Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>+Al<sub>3</sub>Sc+Al<sub>3</sub>Ti.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Е.Ф., Буханько Н.Г., Соколовская Е.М. // Цветная металлургия. 1999. № 5–6. С. 24.
2. Казакова Е.Ф., Буханько Н.Г., Соколовская Е.М. // Цветная металлургия. 1999. № 7. С. 21.
3. Bukhan'ko N.G., Kazakova E.F., Sokolovskaya E.M. // 7th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. 22–25 September. 1999. L'viv. Ukraine. Abstracts. P. 12.
4. Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф., Журавлева Э.В., Дзугоева Л.Ю., Кендиван О.Д.-С. // Российская научно-техническая Конференция «Новые материалы и технологии». Москва, 21–22 ноября. 1995.
5. Sokolovskaya E.M., Kazakova E.F., Zhuravleva E.V., Kendivan O.D.-S. // 6th International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Ukraina. L'viv. September 26–29. 1995.
6. Gudecke T. // Z. Metallkunde. 1971. **Bd.62**. № 11. S. 842.
7. Bradley A.J., Seager G.C. // J. Inst. Metals. 1939. **64**. P. 61.
8. Пантелеймонов Л.А., Бадтиев Э.Б., Алешина Л.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1974. **15**. С. 117.
9. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Добаткина Т.В., Туркина Н.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 4. С. 213.
10. Okamoto H.J. // Phase Equilibria. 1991. **12**. P. 612.
11. Корнилов И.И., Пылаева Е.Н., Волкова М.А. // Титан и его сплавы. М., 1963. № 10. С. 74.
12. Schuster J., Ipsen H. // Z. Metallkunde. 1990. **81**. P. 389.
13. Murray J.L. // Metal. Trans. A. 1988. **19**. P. 243.

Поступила в редакцию 30.01.01