

УДК 544.344.015.32:544.344.015.35:[546](62+76+831)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ХРОМОМ И ЦИРКОНИЕМ В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Е.Ф. Казакова, Н.Л. Зверева, Н.Е. Дмитриева, Л.Л. Мешков

(кафедра общей химии, zvereva.nl@yandex.ru)

Комплексом методов физико-химического анализа изучены процессы кристаллизации в тройной системе Al–Cr–Zr, в области богатой алюминием, и установлено, что при равновесной кристаллизации в сплавах системы по разрезу Cr:Zr = 14:5 кристаллизуется алюминий и интерметаллид CrAl₃, а в неравновесных условиях при скоростях закалки 10⁶ град./с образуется пересыщенный твердый раствор на основе алюминия и фаза ZrAl₃.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Cr–Zr, быстрозакаленные сплавы, диаграммы состояния, политермические сечения.

В процессе производства компактных изделий, сплавы подвергаются ряду технологических нагревов в целях получения высоких эксплуатационных характеристик. Конечная структура и свойства сплавов зависят от устойчивости образующихся фаз, их дисперсности, а также характера взаимодействия. Знание закономерностей кристаллизации фаз в равновесных и неравновесных условиях необходимо для подбора оптимальных режимов термообработки.

Цель настоящей работы – установление фазовых равновесий в системе Al–Cr–Zr с последующим построением политермических разрезов диаграммы состояния этой системы, а также изучение процессов кристаллизации при сверхбыстрых скоростях закалки (10⁶ град/с).

Методика проведения исследований

Сплавы системы Al–Cr–Zr, содержание Zr в которых достигает 25 ат.% были синтезированы методом плавки в электродуговой печи. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Исходными материалами служили: алюминий (А-999), электролитический хром (99,98 мас.%) и цирконий (99,5мас.%). Контроль состава сплавов осуществляли путем сопоставления массы исходной шихты и полученного образца, а также химическим и локальным рентгеноспектральным анализами выборочных сплавов. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили гомогенизирующий отжиг слитков в двойных вакуумированных кварцевых ампулах при 770 К в течение 1000 ч с последующей закалкой в ледяной воде.

Быстрозакаленные сплавы (БЗС) получали методом сплинирования в виде лент шириной от 2 до 5 мм и толщиной 0,01–0,02 мм посредством

быстрого охлаждения струи расплава на внешней поверхности медного цилиндра, вращающегося с большой скоростью. Скорость закалки составляла около 10⁶ град/с и определялась по калибровочному графику, построенному в координатах: толщина образца (мм) – скорость закалки (град/с).

Сплавы в равновесном состоянии исследовали с помощью комплекса методов физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на аппарате «ДРОН-4» в монохроматизированных K_α-излучениях хрома и железа. Значения межплоскостных расстояний определяли с помощью программы EXPRESS. Идентификацию фаз проводили по картотеке JCPDS-ICDD. При расчете параметров решетки использовали программу POWDER. Количественный состав выборочных сплавов исследовали методом локального рентгеноспектрального анализа на приборе «JXA-840» путем набора импульсов в течение 10 с в 7–8 точках фазы. Использовали характеристическое K_α-излучение при ускоряющем напряжении 20 кВ. Введение поправок для пересчета относительной интенсивности в относительную концентрацию осуществляли путем ZAF-коррекции по стандартной программе.

Микроструктуру сплавов изучали с помощью микроскопа «Neophot 32», твердость измеряли на приборе «ТП-7П-1» при нагрузке 50Н (метод Виккерса). Для определения температуры фазовых переходов проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) на модифицированной установке «ВДТА-8М2», оснащенной дифференциальной вольфрам-рениевой термопарой, при непрерывном равномерном нагреве образцов до 1800 К со скоростью 25 К/мин в атмосфере очищенного гелия при давлении 10⁵ Па.

Для проведения химического анализа использовали метод атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (в данном случае аргоновой) на приборе «ICAP-61» фирмы «Thermo Jarrel Ash.» Результаты микрорентгеноспектрального и химического анализов быстрозакаленных сплавов представлены в табл. 2. Как следует из этих данных, состав образцов по данным микрорентгеноспектрального и химического анализов в шихте отличается не более,

чем на 0,3 ат.%. На фотографиях БЗС, полученных в характеристическом рентгеновском излучении (при увеличении до 8000), концентрационных неоднородностей не выявлено.

Результаты исследований и их обсуждение

На основании анализа литературных данных [1–4] и по результатам ДТА построены политермические разрезы между интерметаллидами $ZrAl_3$ – $CrAl_7$ и по

Т а б л и ц а 1

Химический и фазовый состав сплавов системы Al-Zr-Cr

Состав, ат.%			Фазовый состав, ат.%
Al	Zr	Cr	
98,1	1,4	0,5	Al+ $CrAl_7$
96,3	2,7	1,0	Al+ $ZrAl_3$
93,3	4,9	1,8	Al+ $ZrAl_3$ + $CrAl_7$
89,3	7,8	2,9	Al+ $ZrAl_3$ + $CrAl_7$
86,0	10,3	3,7	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
75,0	25,0	–	$ZrAl_3$
77,0	21,0	2,0	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
79,0	16,0	5,0	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
83,0	8,0	9,0	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
86,5	5,5	8,0	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
86,0	2,0	12,0	$ZrAl_3$ + $CrAl_7$
87,5	–	12,5	$CrAl_7$

Т а б л и ц а 2

Результаты локального рентгеноспектрального анализа БЗС.

Состав образцов по шихте, ат.%			Состав образцов по результатам анализа, ат.%					
Al	Zr	Cr	Al		Zr		Cr	
			Б*	М**	Б*	М**	Б*	М**
99,9	–	0,4	99,6	99,6	–	–	0,4	0,4
99,3	–	0,7	99,3	99,3	–	–	0,7	0,7
98,8	–	1,2	98,8	98,9	–	–	1,2	1,1
95,0	–	5,0	95,0	95,2	–	–	5,0	4,8
92,0	–	8,0	92,0	92,1	–	–	8,0	7,9
99,6	0,4	–	99,6	99,6	0,4	0,4	–	–
99,5	0,5	–	99,5	99,6	0,5	0,6	–	м
99,3	0,7	–	99,3	99,4	0,7	0,7	–	–
98,8	1,2	–	98,7	98,8	1,3	1,2	–	–
98,2	0,6	1,2	98,2	98,3	0,6	0,7	1,2	1,3
96,4	1,6	2,0	96,4	96,3	1,6	1,5	2,1	2,0
98,8	0,5	0,7	98,8	98,8	0,4	0,5	0,7	0,8

*Блестящая сторона ленты БЗС; **матовая сторона ленты БЗС.

лучевому разрезу из алюминиевого угла (атомные соотношения компонентов: Cr:Zr = 14:5). Ранее было обнаружено [3, 4], что между интерметаллическими соединениями (ИМС) $ZrAl_3$ и $CrAl_7$ реализуется двухфазное равновесие, однако характер взаимодействия установлен не был.

На рис.1 представлено политермическое сечение диаграммы состояния тройной системы, построенное по результатам настоящего исследования, на котором показаны процессы кристаллизации сплавов, находящихся на разрезе $ZrAl_3$ - $CrAl_7$.

Вертикальная плоскость разреза пересекает двухфазные объемы $L + ZrAl_3$, $L + Cr_2Al_{11}$, $L + CrAl_7$, а также проходит через трехфазный объем, отвечающий перитектической реакции $L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$, распространяющийся из двойной системы алюминий-хром в тройную. Сolidus системы состоит из одной горизонтальной линии и отвечает кристаллизации двойной эвтектики $L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$.

Сплавы с содержанием алюминия менее 86 ат.% находятся в области первичной кристаллизации фазы $ZrAl_3$, а сплавы данного разреза с содержанием алюминия более 86 ат.% – в области первичной кристаллизации фаз Cr_2Al_{11} и $CrAl_7$, поэтому кривая ликвидуса состоит из трех ветвей (ab , cd и небольшой по протяженности кривой bc), каждая из которых – это след от сечения

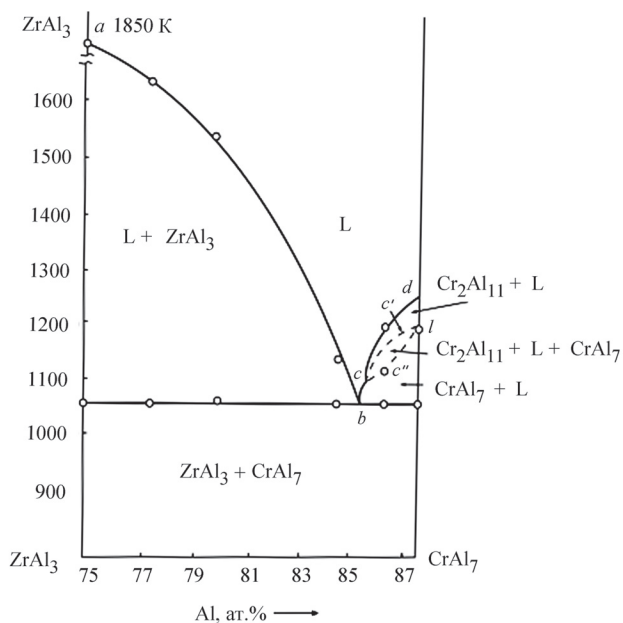


Рис. 1. Политермическое сечение диаграммы состояния Al-Cr-Zr

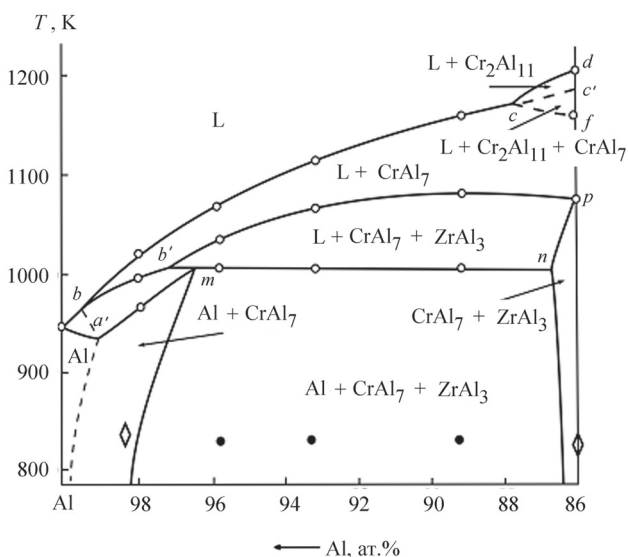


Рис. 2 Политермическое сечение системы Al-Cr-Zr по разрезу Cr:Zr = 14:5 (ат.)

вертикальной плоскостью разреза соответствующей поверхности ликвидуса, ограничивающей двухфазные объемы $L + ZrAl_3$, $L + CrAl_7$ и $L + Cr_2Al_{11}$. Промежуточные кривые cc' и cc'' – следы от сечения линейчатых поверхностей начала и конца перитектической реакции $L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$, эти кривые намечены на рис. 1 пунктиром, так как на термограмме сплава состава Al (86,5 ат.%); Cr (8,0 ат.%); Zr (5,5 ат.%) не было обнаружено соответствующего этой линии эффекта, что связано, по-видимому, с небольшой его величиной. При температуре 1073 К происходит кристаллизация двойной эвтектики $L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$.

Политермическое сечение системы Al-Cr-Zr по разрезу Cr:Zr = 14:5 (ат.) представлено на рис. 2.

Вертикальная плоскость разреза проходит через область первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора, а также через обширную область двухфазного объема $L + CrAl_7$ и небольшой участок двухфазного объема $L + Cr_2Al_{11}$, распространяющийся из двойной системы Al-Cr в тройную. Поэтому кривая ликвидуса состоит из трех ветвей: ab , bc и cd , каждая из которых – это след от сечения вертикальной плоскостью разреза поверхностей ликвидуса фаз Al, $CrAl_7$, Cr_2Al_{11} соответственно. Сложнее выглядит линия solidus. Кривая aa' – это след от сечения поверхности конца кристаллизации граничного алюминиевого твердого раствора. При пересечении вертикального разреза с перитектической плоскостью образуется горизонтальная прямая при температуре 1010 К, точки b' , m , n которой при-

надлежат конодам треугольника, являющегося основанием трехфазного объема $L + CrAl_7 + ZrAl_3$. Поверхности трехфазных объемов $L + CrAl_7 + ZrAl_3$, $L + Al + CrAl_7$ и $L + Cr_2Al_{11} + CrAl_7$, распространяющихся из двойной системы Al–Cr в тройную, образуют с плоскостью вертикального разреза линии bb' , $b'p$, cc' . Кривая cc' , отвечающая температурам начала перитектической реакции $Cr_2Al_{11} + L \leftrightarrow CrAl_7$ на рис. 2 намечена пунктиром, так как на термограмме сплава состава Al (86,5 ат.%); Cr (8,0 ат.%); Zr (5,5 ат.%) не было обнаружено соответствующего ей эффекта, что, вероятно, связано с небольшой величиной этого эффекта. Промежуточные кривые cf и $a'm$ – следы от сечения линейчатых поверхностей конца перитектических реакций $L + Cr_2Al_{11} \leftrightarrow CrAl_7$ и $L + CrAl_7 \leftrightarrow Al$ соответственно.

Сплавы систем Al–Zr, Al–Cr и сплавы системы Al–Cr–Zr, находящиеся на лучевом разрезе, подвергались спинингованию, что позволило достичь скорости охлаждения расплава 10^6 град/с. Составы сплавов приведены в табл. 2.

Из диаграмм состояния двойных систем Al–Cr [1] и Al–Zr [2] видно, что исследуемые образцы в расплавленном состоянии находятся над ликвидусами первичной кристаллизации фаз $CrAl_7$ и $ZrAl_3$ соответственно. Понятно, что в расплаве системы Al–Cr должны присутствовать субмикроскопические группировки, ближний порядок которых сходен с отдельными фрагментами решеток соединения $CrAl_7$ или ГЦК решетки алюминия, а в системе Al–Zr: субмикроскопические группировки Al и $ZrAl_3$. Отсюда следует, что фазовый состав БЗС указанных систем должен быть следующим:

- Al–Cr: пересыщенный твердый раствор на основе алюминия $Al_n(Cr)$ или $Al_n(Cr) + CrAl_7$;
- Al–Zr: пересыщенный твердый раствор на основе алюминия $Al_n(Zr)$ или $Al_n(Zr) + ZrAl_3$;
- Al–Cr–Zr: пересыщенный твердый раствор на основе алюминия $Al_n(Cr, Zr)$ или $Al_n(Cr, Zr) + CrAl_7$.

Установлено, что дифрактограммы БЗС системы Al–Cr с содержанием хрома от 0,4 до 5 ат.% имеют только одну систему отражений, отвечающую ГЦК решетке алюминия, т.е. сплавы представляют собой пересыщенный твердый раствор хрома в Al. Сплав с содержанием хрома 8 ат.% является двухфазным. На дифрактограмме этого сплава идентифицированы фазы Al и $CrAl_7$.

Сплавы БЗС системы Al–Zr с содержанием Zr от 0,4 до 0,5 ат.% представляют собой пересыщенный твердый раствор циркония в алюминии. На дифрак-

тограммах БЗС с содержанием Zr от 0,7 до 1,2 ат.% идентифицированы три фазы: пересыщенный твердый раствор на основе Al, равновесная тетрагональная фаза $ZrAl_3$ и метастабильная кубическая фаза $ZrAl_3$ с решеткой типа Cu_3Au .

Быстрозакаленные сплавы тройной системы Al–Cr–Zr, лежащие на лучевом разрезе Al–Cr–Zr, судя по строению политермического разреза (рис. 2), должны содержать либо пересыщенный твердый раствор $Al_n(Cr, Zr)$, либо $Al_n(Zr) + CrAl_7$. Действительно, по данным РФА, сплавы с содержанием Cr от 0,1 до 1 ат.% и Zr от 0,2 до 0,6 ат.% однофазны. Они представляют собой пересыщенный твердый раствор на основе Al. Увеличение содержания хрома (от 1,2 до 2 ат.%) и циркония (от 0,6 до 1,6 ат.%) приводит к кристаллизации при сверхбыстрой закалке второй фазы – тетрагональной фазы $ZrAl_3$, а не $CrAl_7$. На рис. 3 показана электронномикроскопическая структура сплава состава Al (96,4 ат.%), Zr (1,6 ат.%), Cr (2,0 ат.%).

Видно, что сплав имеет неоднородную микроструктуру с размером зерна в среднем от 0,2 до 0,5 мкм. По-видимому, это связано с тем, что в области температур, до которых были нагреты сплавы и выдерживались в течение 30 мин, более устойчивыми являются субмикроскопические группировки, структура которых идентична фрагментам кристаллической решетки $ZrAl_3$. Об относительно большей устойчивости соединения $ZrAl_3$ по сравнению с $CrAl_7$ свидетельствует его более высокая температура плавления (1950 и 1063 К соответственно), и более высокая твердость (427–740 и 316–510 МПа соответственно).

Таким образом, установлено, что при равновесной кристаллизации в сплавах системы Al–Cr–Zr в области богатой алюминием по разрезу Cr:Zr = 14:5 кристаллизуется алюминий и интерметаллид $CrAl_7$. В неравновесных условиях (при скоростях закалки

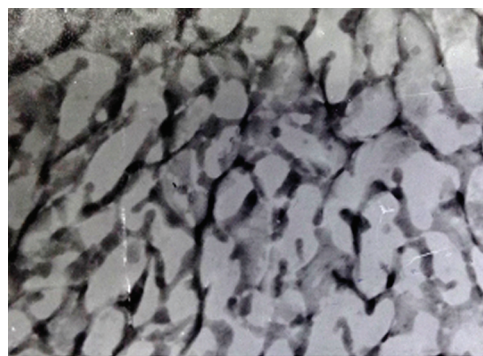


Рис. 3 Микроструктура сплава состава 96,4 ат.% Al, 1,6 ат.% Zr, 2,0 ат.% Cr.

10^6 град/с) образуется пересыщенный твердый раствор на основе алюминия и более устойчивая интерметаллидная фаза $ZrAl_3$ с тетрагональной струк-

турой. В равновесных условиях интерметаллидные фазы $ZrAl_3$ и $CrAl_7$ находятся в эвтектическом равновесии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. Т.В. Massalski. Ohio, 1990. 1. P. 241.
2. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. Т.В. Massalski. Ohio, 1990. 1. P. 138.
3. Guzei L.S. // Ternary Alloys, VCH 4. 1991. P. 455.
4. Казакова Е.Ф., Бадалова Л.М., Поддьякова Е.И., Соколовская Е.М. // МИТОМ. 1988. № 8. С. 38.

Поступила в редакцию 20.05.14

INTERACTION OF ALUMINUM WITH CHROME AND ZIRCONIUM IN EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM CONDITIONS

E.F. Kazakova, N.L. Zvereva, N.E. Dmitrieva, L.L. Meshkov

The processes of crystallization in the ternary Al–Cr–Zr, in aluminum-rich field were studied by complex methods of physicochemical analysis, and found that at equilibrium crystallization in the alloys of the section Cr: Zr = 14:5 crystallized aluminum and intermetallic $CrAl_7$, and at nonequilibrium conditions at quenching rates 10^6 deg. / sec formed a supersaturated solid solution based on aluminum and phase $ZrAl_3$.

Key words: alloys of the Al–Cr–Zr, rapidly quenched alloys, phase diagrams, polythermal section.

Сведения об авторах: Казакова Елена Федоровна – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (elenakaz49@gmail.com); Зверева Наталья Леонидовна – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (zvereva.nl@yandex.ru); Дмитриева Наталья Евгеньевна – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (nnp19@yandex.ru); Мешков Леонид Леонидович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (lmesh@mail.ru).