
Р а з д е л II

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 532.64:669.046

Е. В. Сухова, Ю. В. Сыроватко*

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, АРМИРОВАННЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВОМ- НАПОЛНИТЕЛЕМ Al—Co—Cu

Исследованы закономерности образования зон контактного взаимодействия при пропитке между квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al—Co—Cu и связками на основе меди и алюминия в структуре макронеоднородных композиционных материалов. Проведено сравнение скорости растворения квазикристаллической и кристаллических фаз наполнителя в расплавленных связках. Рекомендован состав сплава-связки для макронеоднородных композиционных материалов, полученных печной пропиткой.

Ключевые слова: квазикристаллический наполнитель, пропитка, макронеоднородный композиционный материал, растворение фаз наполнителя, зоны контактного взаимодействия.

Введение

Применение квазикристаллических сплавов в составе макронеоднородных композиционных материалов с пластичной металлической матрицей позволяет сохранить уникальные свойства этих сплавов и преодолеть основной их недостаток — повышенную хрупкость [1]. Перспективным методом изготовления композиционных материалов является печная пропитка [2]. Однако в литературе отсутствуют сведения об использовании данного метода для получения материалов, армированных частицами квазикристаллического сплава-наполнителя размерами 0,2—2,0 мм.

* Е. В. Сухова — доктор технических наук, профессор кафедры экспериментальной физики и физики металлов Днепропетровского национального университета им. Олеся Гончара; Ю. В. Сыроватко — инженер, там же.

© Е. В. Сухова, Ю. В. Сыроватко, 2014

Большинство авторов описывают технологии изготовления с использованием механического перемешивания [3], динамического компактирования [4], холодного и горячего прессования [5, 6], направленной кристаллизацией [7] и др. При этом размеры армирующей квазикристаллической фазы находятся в пределах 0,002—0,05 мкм, что снижает эксплуатационную стойкость материалов из-за наличия нестабильных межфазных границ раздела большой протяженности. В условиях сухого трения или действия кислых сред эти границы разрушаются, что приводит к выкрашиванию квазикристаллических фаз и, в конечном результате, к разрушению композиционных материалов.

Еще один недостаток существующих материалов обусловлен использованием в качестве наполнителя квазикристаллического сплава Al—Cu—Fe, чувствительного к воздействию температуры технологического процесса. При температурах, превышающих 1000 К, содержание квазикристаллической фазы резко уменьшается из-за превращения этой фазы в кристаллическую [3—7]. Поэтому в качестве наполнителей композиционных материалов целесообразно применять более стабильные квазикристаллические сплавы. Интерес представляют сплавы системы Al—Co—Cu, в структуре которых квазикристаллическая декагональная фаза стабильна вплоть до 1300 К [8].

В связи с изложенным с целью разработки состава макронеоднородного композиционного материала исследовали процессы контактного взаимодействия, протекающие при печной пропитке на границах раздела между твердым квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al—Co—Cu и расплавленными металлическими связками на основе меди и алюминия.

Методика эксперимента

Для изготовления композиционных материалов методом печной пропитки вначале выплавляли сплав-наполнитель состава $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ с учетом сведений о концентрационном диапазоне существования декагональной квазикристаллической D-фазы, приведенных в работе [9]. Затем сплав-наполнитель измельчали в молотковой дробилке до получения частиц размерами 0,2—2,0 мм. Пропитку композиционных материалов осуществляли в течение 30 мин при температуре, которая на 50 К превышала температуру плавления сплава-связки. В качестве связок использовали промышленные сплавы марок Л62, БрОЦ 10-2 и АМг30.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью металлографических микроскопов GX-51 и Neophot. Количественные металлографические исследования выполняли на структурном анализаторе Eriquant. Средний химический состав сплавов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке СЕФ-01-М Спут, локальный химический состав фаз — на растровом электронном микроскопе РЭММА102-02 с использованием энергодисперсионного анализатора. Рентгеноструктурные исследования проводили на аппарате ДРОН-УМ в характеристическом излучении CuK_{α} .

Результаты эксперимента и их обсуждение

В структуре сплава-наполнителя $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, охлажденного со скоростью 50 К/с, образуется двумерная квазикристаллическая декагональная D-фаза (рис. 1). Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, ее химический состав соответствует $Al_{63}Co_{24}Cu_{13}$. Квазикристаллы растут в виде десятигранных призм в направлении, параллельном оси симметрии 10-го порядка [2]. Квазипериодическое расположение атомов наблюдается в плоскости, перпендикулярной этой оси. Вследствие различия локальных условий роста в поперечном сечении длина сторон декагональных квазикристаллов изменяется в пределах от 40 до 60 мкм. Их относительное содержание составляет около 65% объема сплава. В центре кристаллов D-фазы видны остатки нерастворившейся кристаллической фазы $Al_4(Co, Cu)_3$ (β -фаза). Эта фаза выделяется из жидкости первой и претерпевает в дальнейшем перитектическое растворение с выделением D-фазы. Остаток жидкости затвердевает с образованием кристаллической фазы $Al_3(Cu, Co)_2$ (H-фаза).

После пропитки частиц сплава-наполнителя Al—Co—Cu связками на медной основе в структуре композиционных материалов наблюдаются округлые включения квазикристаллической D-фазы размерами 20—40 мкм (рис. 2). Причем в случае пропитки латунью марки Л62 макрогетерогенное строение материала сохраняется (рис. 2, а). Включения квазикристаллической D-фазы располагаются рядом с исходными частицами наполнителя. Тогда как после пропитки оловянистой бронзой марки БрОЦ 10-2 они распределены в матрице почти равномерно (рис. 2, б).

Описанные особенности структуры композиционных материалов обусловлены тем, что в процессе пропитки кристаллическая H-фаза растворяется в расплавленных медных связках с большей скоростью, чем квазикристаллическая D-фаза. В результате расплавленный металл проникает вглубь наполнителя по границам этой фазы, вызывая ее

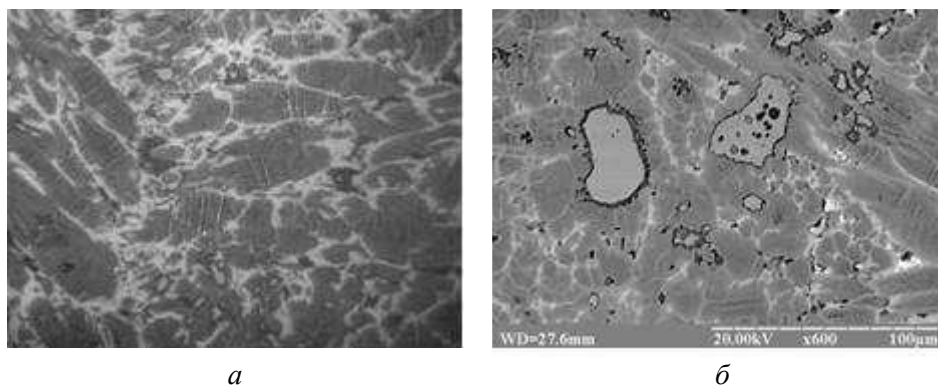


Рис. 1. Микроструктура сплава $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ в отраженном свете (а, $\times 400$), в отраженных электронах (б, $\times 600$)

Fig. 1. Microstructure of $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloy optical micrograph, (а, $\times 400$), backscattered electron image, (б, $\times 600$)

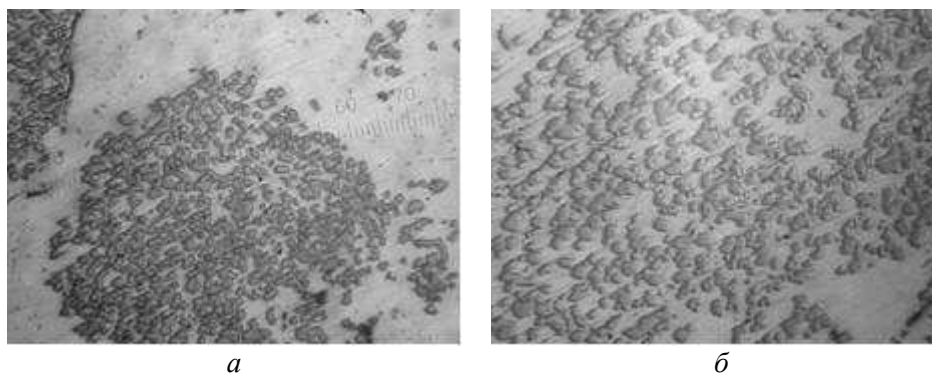


Рис. 2. Микроструктура композиционных материалов со сплавом-наполнителем Al—Co—Cu и связкой из латуни Л62 (*a*, $\times 400$) и бронзы БрОЦ 10-2 (*б*, $\times 600$)

Fig. 2. Microstructure of the Al—Co—Cu filler composites infiltrated by binder: *a* — Л62, $\times 400$; *б* — БрОЦ 10-2, $\times 600$

частичное растворение. Этим объясняется изменение морфологии квазикристаллов с плоскогранной на округлую. Происходит так называемая “сквозная” пропитка, при которой процессы контактного взаимодействия протекают не только на периферии, но и вдоль межфазных границ наполнителя по всему его сечению. Процессы растворения в бронзовой связке протекают более интенсивно, чем в латунной. Как следствие, размеры включений D-фазы уменьшаются в среднем на 15%. Кроме того, нарушается макрогетерогенное строение композиционных материалов. В структуре остатки нерастворившейся квазикристаллической фазы распределяются почти равномерно. Этот результат является нежелательным ввиду снижения эксплуатационных характеристик, обеспечиваемых за счет макрогетерогенного строения материала [2].

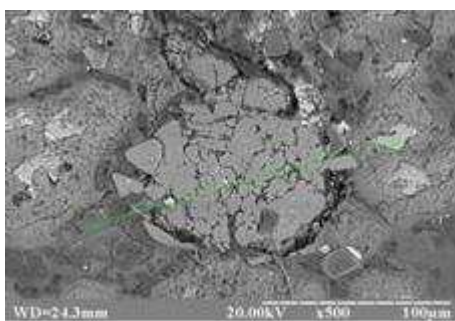
В случае пропитки алюминиевой связкой марки АМг30 относительное содержание частиц сплава-наполнителя Al—Co—Cu в структуре композиционных материалов составляет около 55% (об.) (рис. 3, *a*). Зоны контактного взаимодействия образуются только на границах раздела между наполнителем и матрицей (рис. 3, *б*). Это свидетельствует о том, что, в отличие от медных связок, при пропитке алюминиевая связка не проникает вглубь наполнителя вдоль границ квазикристаллической фазы.

В зоне контактного взаимодействия со стороны наполнителя наблюдается слой фазы $Al_{13}(Co, Cu)_4$ (M-фаза), имеющей неоднородный состав. Вблизи матрицы содержание меди в этой фазе составляет в среднем 0,53%. По мере удаления от границы раздела в сторону наполнителя концентрация элемента растет до 6,97%. Соответственно увеличивается содержание кобальта с 33,13 до 38,1% и уменьшается содержание алюминия с 65,87 до 53,99%. Кроме того, вблизи границы раздела в M-фазе растворяется до 1% Mg, входящего в состав исходной связки марки АМг30. На фоне M-фазы также наблюдаются отдельные округлые включения D-фазы размерами 10—25 мкм. Их относительное содержание в зоне контактного взаимодействия составляет около 15% (об.).

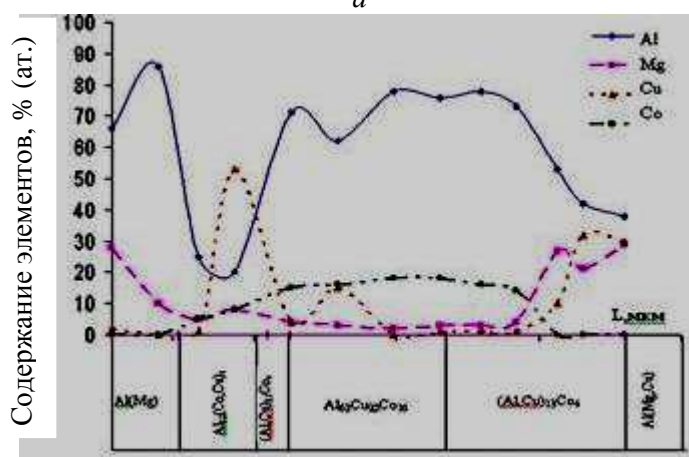
Вдали от границы раздела структура сплава-наполнителя остается без изменений и соответствует описанной структуре до пропитки.

Вблизи границы раздела со стороны алюминиевой матрицы вместо исходной эвтектической структуры ($\alpha + \beta$) образуется конгломерат двух твердых растворов. Первый из них содержит 85,27—87,86% (ат.) Al, 7,82—10,35% (ат.) Mg, 1,79—6,91% (ат.) Cu. Второй имеет следующий состав: 13,58—23,54% (ат.) Mg, 39,73—50,90% (ат.) Al, 25,56—46,78% (ат.) Cu. Кобальт в структурных составляющих затвердевшей связки практически не растворяется.

С учетом полученных результатов особенности структурообразования границ раздела между сплавом-наполнителем Al—Co—Cu и связкой АМг30 при пропитке можно объяснить следующим образом. Расплавленная связка смачивает частицы наполнителя, вызывая преимущественное



a



б

Рис. 3. Микроструктура в отраженных электронах (x500) композиционного материала со сплавом-наполнителем Al—Co—Cu и связкой АМг30 (*a*) и распределение Al, Mg, Cu, Co на границе раздела между наполнителем и связкой (*б*)

Fig. 3. The Al—Co—Cu—filler composite infiltrated by AMg30 binder: *a* — backscattered electron image, x500; *б* — distribution of Al, Mg, Cu, Co across the interface between the filler and the binder

растворение кристаллической Н-фазы. В результате содержание компонентов вблизи границы раздела изменяется. При последующем охлаждении затвердевание расплавленного металла начинается с выделения кристаллов М-фазы. Их зарождение облегчено на поверхности нерастворившейся квазикристаллической D-фазы наполнителя. Поэтому в структуре зон контактного взаимодействия со стороны наполнителя наблюдается слой М-фазы с включениями D-фазы. Со стороны затвердевшей связки вследствие отклонения ее состава от исходного эвтектического кристаллизуется конгломерат двух твердых растворов, различающихся содержанием компонентов.

Общей особенностью процессов контактного взаимодействия, протекающих на границах раздела исследованных композиционных материалов, является их реализация по растворно-диффузионному механизму. Как известно, с одной стороны, протекание этих процессов обеспечивает надежную адгезию армирующих частиц с матрицей. С другой — квазикристаллическая D-фаза должна в минимальной степени растворяться в расплавленной связке. Исходя из этого, в качестве связки макронеоднородных композиционных материалов можно рекомендовать алюминиевый сплав АМг30. При использовании в качестве связок медных сплавов марок Л62 и БрОц 10-2 процессы контактного взаимодействия интенсифицируются вследствие "сквозной" пропитки частиц наполнителя. В результате содержание в структуре квазикристаллической D-фазы, обладающей уникальными физико-механическими и физико-химическими свойствами, уменьшается, что является нежелательным результатом.

Выводы

При пропитке макронеоднородных композиционных материалов структурообразование границ раздела между квазикристаллическим наполнителем Al—Co—Cu и связками на основе меди и алюминия протекает по растворно-диффузионному механизму. В расплавленной связке преимущественно растворяются кристаллические фазы наполнителя. Частичное растворение квазикристаллической декагональной D-фазы наполнителя приводит к изменению ее морфологии в структуре зон контактного взаимодействия с плоскогранной на округлую.

Скорость растворения фаз наполнителя в расплавленных связках при пропитке увеличивается в следующей последовательности: алюминиевый сплав АМг30 → латунь Л62 → оловянистая бронза БрОц 10-2. В результате процессы контактного взаимодействия при структурообразовании композиционных материалов со связкой марки АМг30 протекают только на границах раздела с частицами наполнителя. Латунная связка марки Л62 вызывает растворение твердых фаз, расположенных не только в поверхностных слоях наполнителя, но и на значительном расстоянии от его поверхности, проникая в глубь наполнителя вплоть до его центра. При пропитке бронзовой связкой марки БрОц 10-2, в которой фазы наполнителя растворяются с наибольшей скоростью, проникновение связки в глубь наполнителя приводит к нарушению макронеоднородного строения композиционных материалов.

Проведенные исследования подтверждают перспективность использования метода печной пропитки для получения макрогетерогенных композиционных материалов, армированных квазикристаллическим сплавом-наполнителем Al—Co—Cu. Оптимальная структура зон контактного взаимодействия на границах раздела между наполнителем и связкой формируется при пропитке алюминиевым сплавом марки АМг30. Использование этой связки обеспечивает требуемую прочность границ раздела при минимальном растворении в ней квазикристаллической и кристаллических фаз наполнителя Al—Co—Cu.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності утворення зон контактної взаємодії під час просочення між квазікристалічним сплавом-наповнювачем Al—Co—Cu і зв'язками на основі міді та алюмінію у структурі макрогетерогенних композиційних матеріалів. Порівняно швидкості розчинення квазікристалічної і кристалічних фаз наповнювача в розплавлених зв'язках. Рекомендовано склад сплаву-зв'язки для макрогетерогенних композиційних матеріалів, отриманих пічним просоченням.

Ключові слова: квазікристалічний наповнювач, просочення, макрогетерогенний композиційний матеріал, розчинення фаз наповнювача, зони контактної взаємодії.

1. *Dubois J. - M.* Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // Chem. Soc. Rev. — 2012. — No. 41. — P. 6760—6777.
2. *Спиридонова И. М.* Стабильность композиционных материалов / [И. М. Спиридонова, А. Д. Панасюк, Е. В. Суховая, А. П. Уманский]. — Днепропетровск : Свидлер, 2011. — 244 с.
3. *Zhenyuan L.* Microstructure and mechanical properties of Al—7% Si matrix composites reinforced with Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ icosahedral quasicrystal particles / L. Zhenyuan, G. Naoran, Q. Haiou // Appl. Mechan. and Mater. — 2011. — **55—57**. — P. 1022—1027.
4. *Гульбин В. Н.* Исследование композита алюминий + наноквазикристал / [В. Н. Гульбин, В. В. Чердынцев, Б. В. Жалнин, С. Д. Калошкин] // Наноиндустрия. — 2010. — № 1. — С. 28—33.
5. *Tang F.* Microstructures and mechanical properties of pure Al matrix composites reinforced by Al—Cu—Fe particles / F. Tang, I. E. Anderson, S. B. Biner // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — **363**. — P. 20—29.
6. *Eckert J.* Synthesis and mechanical properties of high strength aluminium-based quasicrystalline composites / J. Eckert, F. Schurack, L. Schultz // J. Metast. Mater. — 2003. — **15—16**. — P. 245—252.
7. *Bogdanowicz W.* X-Ray topography study of deformed crystal-quasicrystal composites of Al—Cu—Fe alloy / W. Bogdanowicz, J. Krawczyk // Solid State Phenom. — 2010. — No. 163. — P. 278—281.
8. *Tsai A.-P.* A stable decagonal quasicrystal in the Al—Cu—Co system / A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // Mater. Transactions, JIM. — 1989. — **30**, No. 4. — P. 300—304.

9. Kortan A. Stable tenfold faceted single-grain decagonal quasicrystals of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ / [A. R. Kortan, F. A. Thiel, H. S. Chen et al.] // Phys. Rev. B. — 1989. — **40**, No. 13. — P. 9397—9399.

Поступила 16.09.14

Sukhova O. V., Syrovatko Yu. V.

**Interfaces structure formation of the composites reinforced with
Al—Co—Cu quasicrystalline filler**

The structure formation peculiarities of the interfaces between the Al—Co—Cu quasicrystalline filler and the copper- and aluminum-based binders of the macroheterogeneous composites were investigated. The rates of dissolution of quasicrystalline and crystalline filler phases in the molten binders during infiltration were compared. The binder composition of macroheterogeneous composites obtained by furnace infiltration was recommended.

***Keywords:** quasicrystalline filler, infiltration, macroheterogeneous composites, filler phases dissolution, contact interaction zones.*