

Е.В.Суховая, В.Л.Плюта, Е.В.Устинова

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ Al–Cu–Fe–Si–B В СОСТАВЕ
МАКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Институт черной металлургии им. З.И.Некрасова НАН Украины

В работе исследованы закономерности формирования структуры и свойств квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe, комплексно легированных кремнием и бором. Показано, что в зависимости от концентрации легирующих элементов изменяется содержание и механические свойства квазикристаллической икосаэдрической ψ -фазы. Определен состав сплава, который рекомендован в качестве наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов, предназначенных для узлов трения технологического оборудования.

Ключевые слова: композиционный материал, наполнитель, квазикристаллическая икосаэдрическая фаза, комплексное легирование, микротвердость, пористость

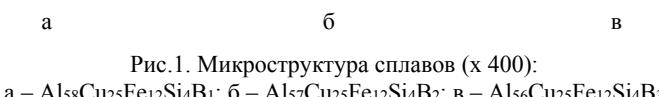
Введение. Перспективными наполнителями композиционных материалов являются квазикристаллические сплавы, для которых характерны твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения, высокая коррозионная стойкость [1]. Создание композиционных материалов с наполнителями, содержащими квазикристаллическую фазу, ограничивается требованиями образования этой фазы в структуре сплавов при обычных скоростях охлаждения, а также ее стабильности вплоть до высоких температур. Сплавы Al–Cu–Fe–Si–B являются перспективными наполнителями, удовлетворяющими перечисленным требованиям.

В связи с уникальными характеристиками икосаэдрической квазикристаллической фазы в сплавах Al–Cu–Fe, исследования этих сплавов получили дальнейшее развитие [2]. Термодинамически стабильную ψ -фазу наблюдали в сплаве Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, выплавленном по обычной технологии кристаллизации [3]. Было показано, что некоторые элементы, такие как Si и B, могут способствовать образованию икосаэдрической квазикристаллической фазы в сплаве Al–Cu–Fe [4–6]. В работах [7, 8] было сообщено о влиянии этих элементов на затвердевание сплавов системы Al–Cu–Fe. Данные элементы оказывают положительное влияние на физико-химические, механические и эксплуатационные свойства [9, 10, 11, 12]. Поэтому интерес представляют исследования структуры и свойств сплавов Al–Cu–Fe комплексно легированных Si и B в концентрационной области существования квазикристаллической ψ -фазы.

Целью исследования является определение состава наполнителя для макрогетерогенных композиционных материалов, предназначенных для изготовления узлов трения различного технологического оборудования.

Методика эксперимента. Сплавы Al–Cu–Fe–Si–В получали сплавлением химически чистых элементов в графитовых тиглях в печи Таммана. Скорость охлаждения составляла 10 К/с. Содержание компонентов находилось в следующих пределах (в ат. %): 11–12 % Fe; 24–25 % Cu; 0–7 % Si или 0–3 % В, Al – остальное. Контроль содержания химических элементов выполняли с помощью рентгенофлюоресцентного анализа на установке СЕФ-01-М «Спрут». Для исследования микроструктуры сплавов использовали микроскопы «Neophot» и «Epiquant». Идентификацию фаз проводили методом рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН-УМ с использованием характеристического излучения CuK α . Локальный рентгеноспектральный микроанализ осуществляли с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа «РЭММА 102-02», оборудованного специальной приставкой. Количественные металлографические исследования выполняли на структурном анализаторе «Epiquant». Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа. Микротвердость фаз измеряли на приборе ПМТ-3.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Структуру исследованного сплава $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$, охлажденного со скоростью 10 К/с, образуют дендриты β -фазы (рис.1,а). Кристаллы β -фазы окружены ободками квазикристаллической икосаэдрической ψ -фазы, образующейся по перитектической реакции $\text{Ж}+\beta \rightarrow \psi$ при 870 °C (табл.1). Средняя ширина ободков составляет 30,25 мкм. Остальной объем сплава занимает τ -фаза с включениями η - и θ -фаз, которые начинают кристаллизоваться при 710 °C, 550 °C и 515 °C соответственно. При концентрации бора 1 ат. % содержание ψ -фазы достигает 47,8 об. % (табл.2). Результаты рентгеноструктурного анализа сплава $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$ представлены на (рис.2,а).



плаве состава Al-Cu-Fe-Si-V, первыми из расплава такж

В сплаве состава $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$ первыми из расплава также выделяются дендриты β -фазы (рис.1,б). Содержание β -фазы значительно меньше, чем в сплаве $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$ (табл.2). ψ -фаза образуется по перитектической реакции при $865^{\circ}C$ (табл.1). Средняя ширина ободков составляет $39,25\text{ мкм}$. Остальной объем сплава занимают τ -, η - и θ -фазы (рис.2,б). Температуры кристаллизации этих фаз представлены в табл.1. При повышении концентрации бора до 2 ат. % растет содержание квазикристаллической ψ -фазы до 53,5 об. %. При этом структурные изменения приводят к уменьшению содержания β -, τ -, θ - и η -фаз (табл.2). С ростом концентрации бора с 1 до 3 ат. % при содержании кремния 4 ат. % температуры фазовых превращений снижаются в среднем на $58^{\circ}C$ по сравнению с исходным сплавом $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ (табл.1).

Таблица 1. Результаты дифференциального термического анализа

Сплавы	Нагрев, Т _{пп.} , °C				Охлаждение, Т _{кр.} , °C			
	θ, η-фазы	τ-фаза	ψ-фаза	β-фаза	ψ-фаза	τ-фаза	θ-фаза	η-фаза
Al ₅₈ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₁	—	785	850	930	870	710	550	515
Al ₅₇ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₂	—	775	835	925	865	680	550	510
Al ₅₆ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₃	660	—	810	905	850	690	550	510
Al ₅₅ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₁	655	745	825	905	860	680	540	500
Al ₅₄ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₂	—	—	825	895	850	685	540	510
Al ₅₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₃	655	740	820	885	845	640	540	500

В сплаве Al₅₆Cu₂₅Fe₁₂Si₄B₃ содержание ψ-фазы продолжает увеличиваться (рис.1,в, табл.2). В этом сплаве ψ-фаза образуется при температуре 850 °C (табл.1). Средняя ширина ободков составляет 36 мкм. Остальные фазы кристаллизуются в той же последовательности, что и в сплавах Al₅₈Cu₂₅Fe₁₂Si₄B₁ и Al₅₇Cu₂₅Fe₁₂Si₄B₂. При содержании бора 3 ат. % количество квазикристаллической ψ-фазы увеличивается и достигает 75,2 об. % (табл.2). Сделанные выводы о фазовом составе сплава подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рис.2,в).

Таблица 2. Результаты определения относительного содержания фаз (в об. %)*

Сплав	Фазы		
	ψ	β	τ+θ+η
Al ₅₈ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₁	47,8±0,6	27,6±0,1	3,8±0,4
Al ₅₇ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₂	53,5±0,6	15,9±0,1	1,2±0,4
Al ₅₆ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₄ B ₃	75,2±0,6	8,8±0,1	0,3±0,4
Al ₅₅ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₁	52,0±0,6	17,6±0,1	8,8±0,4
Al ₅₄ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₂	44,5±0,6	14,3±0,1	12,4±0,4
Al ₅₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ Si ₇ B ₃	38,0±0,6	15,5±0,1	3,4±0,4

* – остальной объем занимают поры

При увеличении содержания кремния до 7 ат. % при концентрации бора от 1 до 3 ат. % последовательность кристаллизации не изменяется (рис.3,а–в, 4,а–в). Однако дополнительно снижаются температуры фазовых превращений в среднем на 67 °C по сравнению с нелегированным сплавом (табл.1). Средняя ширина ободков ψ-фазы в этих сплавах составляет 18,25 мкм, 15 мкм и 16,25 мкм соответственно. Это свидетельствует об уменьшении степени завершенности перитектической реакции с ростом концентрации кремния с 4 до 7 ат. %. Как результат, относительное содержание ψ-фазы в структуре уменьшается с 52,0 до 38,0 об. % (табл.2).

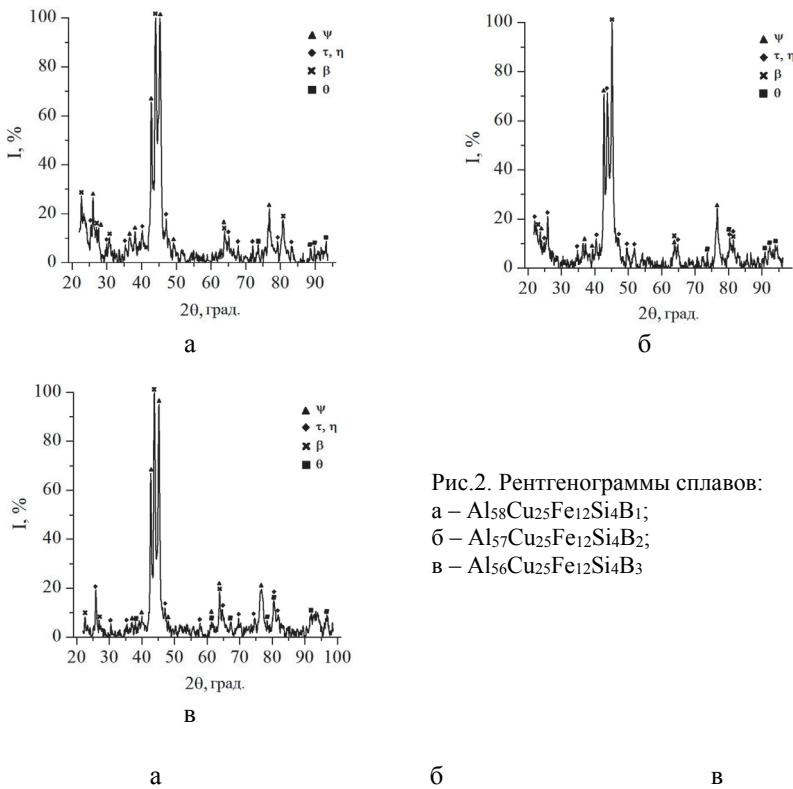


Рис.2. Рентгенограммы сплавов:
 а – $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$;
 б – $\text{Al}_{57}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_2$;
 в – $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$

Рис.3. Микроструктура сплавов ($\times 400$):
 а – $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$; б – $\text{Al}_{54}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_2$; в – $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$

Легирование 1–3 ат. % бора сплавов, легированных 4 ат. % кремния, уменьшает пористость образцов с 29,4 % до 15,7 %, а сплавов с 7 ат. % кремния увеличивает пористость с 21,6 до 43,1 % при всех содержаниях бора.

Таблица 3. Результаты определения микротвердости фаз (в ГПа)

Сплав	Фазы		
	Ψ	β	$\tau+\theta+\eta$
$\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$	$9,3 \pm 0,67$	$8,7 \pm 0,65$	$5,6 \pm 0,26$
$\text{Al}_{57}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_2$	$8,5 \pm 0,96$	$7,3 \pm 1,10$	$6,2 \pm 0,63$
$\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$	$9,0 \pm 0,36$	$8,2 \pm 0,81$	$7,4 \pm 0,77$
$\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$	$11,6 \pm 1,10$	$9,4 \pm 0,65$	$6,2 \pm 0,43$
$\text{Al}_{54}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_2$	$12,1 \pm 0,39$	$9,7 \pm 0,50$	$6,0 \pm 0,17$
$\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$	$13,1 \pm 0,77$	$8,8 \pm 0,22$	$6,4 \pm 0,54$

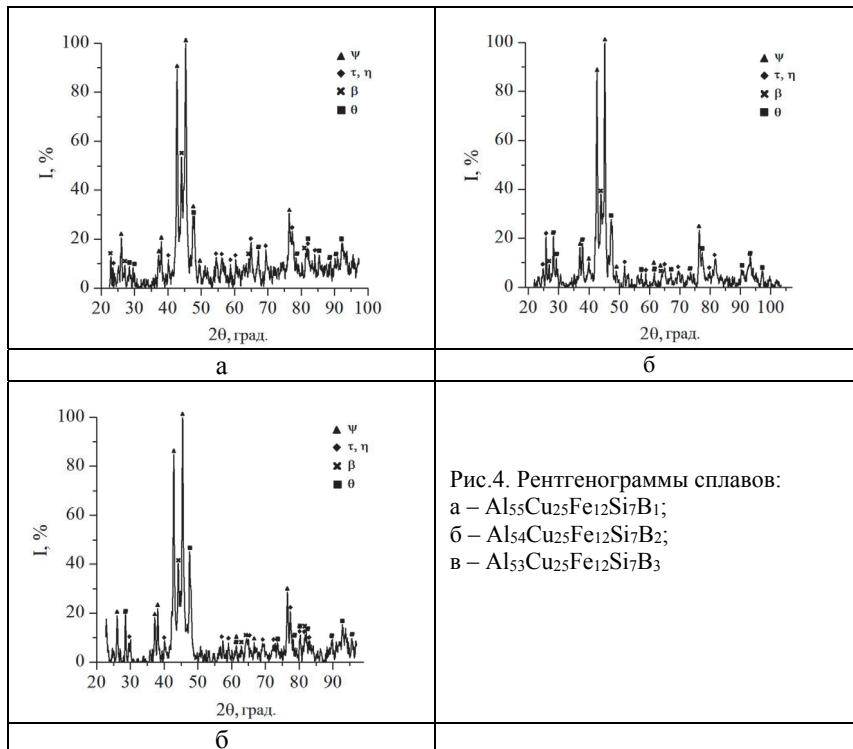


Рис.4. Рентгенограммы сплавов:
а – $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$;
б – $\text{Al}_{54}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_2$;
в – $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$

Микротвердость ψ -фазы в сплавах с 4 ат. % кремния уменьшается, а в сплавах с 7 ат. % кремния увеличивается, независимо от содержания бора. При сравнении микродюрометрических характеристик сплавов, содержащих 4–7 ат. % кремния и 1–3 ат. % бора установлено, что ψ -фаза в сплаве $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$ имеет наибольшую микротвердость (табл.3). Легирование бором сплавов с 4 ат. % кремния приводит к снижению микротвердости ψ -фазы с 9,3 до 8,5 ГПа. Оптимальное сочетание структурных и микродюрометрических характеристик фаз имеет сплав $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{11}$, легированный 4 ат. % Si и 3 ат. % В.

Заключение. На основании полученных результатов сплав состава $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$ можно рекомендовать в качестве сплава-наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов. Этот сплав отличается повышенным содержанием стабильной квазикристаллической икосаэдрической ψ -фазы и высокая микротвердость. Предложенный сплав-наполнитель перспективен для использования в узлах трения различного технологического оборудования в автомобильной, дорожно-строительной и других областях взамен антифрикционных алюминиевых сплавов.

1. Stadnik Z. M. Physical properties of quasicrystals / Z. M. Stadnik. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 438 p.
2. Huttunen-Saarivirta E. Quasicrystals. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review / E. Huttunen-Saarivirta // J. Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 363, No. 1–2. – P. 150–174.
3. Lee S. M. Effect of Si addition on the formability of the icosahedral quasicrystalline phase in an Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy / S. M. Lee, B. H. Kim, S. H. Kim etc. // J. Mater. Sci. Eng. – 2000. – Vol. 294 – 296. – P.93–98.
4. Murty B. S. Synthesis of (Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅)_{100-x}Si_x quasicrystalline alloys by mechanical alloying / B. S. Murty, P. Barua, V. Srinivas etc. // J. Non-crystal. Solids. – 2004. – Vol. 334 – 335. – P.44–47.
5. Chang H. J. Formation of quasicrystalline phases in Al-rich Al–Mn–Be alloys / H. J. Chang, E. Fleury, G. S. Song etc. // J. Non-Crystal. Solids. – 2004. – Vol. 334–335. – P.12–16.
6. Song G. S. Solidification paths for an icosahedral quasicrystalline phase in cast Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} and Al₅₅Cu_{25.5}Fe_{12.5}Be₇ alloys / G. S. Song, M. H. Lee, W. T. Kim, D. H. Kim // J. Non-Crystal. Solids. – 2002. – Vol. 297, No. 2–3. – P.254–262.
7. Huang S.Y. Effect of boron additions on Al–Cu–Fe icosahedral quasicrystals / S. Y. Huang, J. E. Shield // J. Philos. Mag. B. – 1997. – Vol. 75, No. 1. – P.157–166.
8. Gogebakan M. Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ alloy / M. Gogebakan, B. Avar, M. Tarakci // J. Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509S. – P. S.316–S319.
9. Karakose E. Microstructural evolutions and hardness during heat treatment of Al₆₄Cu₂₀Fe₁₂Si₄ quasicrystal alloy / E. Karacose, M. Keskin // J. Phil. Mag. Lett. – 2012. – Vol. 92, No. 7. – P.314–326.
10. Zhang J. Effect of Si on as-cast microstructure in quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy / J. Zhang, Y. Xue, Y. Guo etc. // Mater. Sci. Forum – 2007. – Vol. 546 – 549. – P.612–622.
11. Zhou X. Sliding friction of Al–Cu–Fe–B quasicrystals / X. Zhou, P. Li, J. Luo etc. // J. Mater. Sci. Tech. – 2004. – Vol. 20, No. 6. – P.709–713.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко*

O.B.Сухова, В.Л.Плюта, К.В.Устінова

Перспективи використання квазікристалічних сплавів-наповнювачів Al–Cu–Fe–Si–B у складі макротерогенних композиційних матеріалів

У роботі досліджено закономірності формування структури та властивостей квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, комплексно легованих кремнієм та бором. Показано, що залежно від вмісту кремнію та бору змінюється вміст та механічні властивості квазікристалічної ікосаедричної ψ -фази. Визначено склад сплаву, який рекомендовано як наповнювач макротерогенних композиційних матеріалів, призначених для застосування у вузлах тертя технологічного обладнання.

Ключові слова: композиційний матеріал, наповнювач, квазікристалічна ікосаедрічна фаза, комплексне легування

O.V.Sukhova, V.L.Pliuta, K.V.Ustynova

Application prospects for quasicrystalline Al–Cu–Fe–Si–B alloys as fillers of macroheterogeneous composites

The peculiarities in the structure and properties formation of Al–Cu–Fe quasicrystalline alloys simultaneously alloyed with silicon and boron were investigated. It was shown that the content and mechanical properties of icosahedral quasicrystalline ψ -phase change depending on the concentration of silicon and boron. The composition of the alloy recommended as filler of macroheterogeneous composites designated for application as antifriction coatings.

Keywords: composite material, filler, quasicrystalline icosahedral phase, complex alloying