

УДК 544.344.015.32:544.344.015.35:[546](62+882+63)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С НИОБИЕМ И СКАНДИЕМ В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Е.Ф. Казакова, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев

(кафедра общей химии; e-mail: nnn19@yandex.ru)

Комплексом методов физико-химического анализа установлено, что в системе Al–Nb–Sc в равновесии с алюминием находятся только фазы на основе бинарных интерметаллидов ScAl₃ и NbAl₃, содержащие незначительное количество легирующих добавок. Алюминий и бинарные фазы ScAl₃ и NbAl₃ вступают в эвтектическое равновесие при 873 К. Совместное легирование алюминия ниобием и скандием приводит к уменьшению протяженности области пересыщенного твердого раствора на основе алюминия.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Nb–Sc, быстрозакаленные сплавы, изотермические сечения, политермические сечения.

Легирование алюминия ниобием и скандием оказывает существенное положительное влияние на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Это открывает широкие перспективы для использования подобных материалов в разных областях промышленности (автомобилестроение, кораблестроение, космическое оборудование ракетостроение и др.) [1, 2]. Теоретической базой при создании новых материалов являются диаграммы состояния равновесных систем, а также знание закономерностей образования и распада метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации сплава в неравновесных условиях, например, при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния со скоростью ~10⁶ град/с, которую обеспечивают многие современные методы обработки сплавов, в частности, метод спиннингования.

В настоящей работе в качестве легирующих добавок к алюминию выбраны ниобий и скандий, позволяющие получить при сверхбыстрой кристаллизации пересыщенные твердые растворы в алюминии. Кроме того, скандий является хорошим модификатором. Это очень важное свойство, поскольку позволяет избежать нежелательных процессов, связанных с образованием грубых включений интерметаллических фаз, склонных к коагуляции при распаде пересыщенных твердых растворов в Al, что вызывает ухудшение прочностных характеристик алюминиевых сплавов. Добавление Nb к Al приводит к образованию химически прочного и тугоплавкого интерметаллического соединения (ИМС) NbAl₃, что способствует повышению прочности сплавов. Кроме того, при выборе легирующих компонентов учитывалось условие жаропрочности сплавов, обусловленное образованием гетерогенной

структуры сплава, при которой включения упрочняющей интерметаллидной фазы не взаимодействуют или очень мало взаимодействуют с матрицей при повышенной температуре [3]. Можно также предположить, что алюминиевые сплавы, легированные переходными металлами, должны быть гораздо более жаропрочными, чем другие сплавы, содержащие традиционные компоненты (Cu, Mg), так как коэффициенты диффузии в твердом алюминии, служащие критерием диффузионного взаимодействия упрочняющей фазы с матрицей, для переходных металлов на несколько порядков меньше [3, 4].

Методы исследования

В качестве исходных материалов использовали Al марки А-999, скандий марки СкМ-2, ниобий электронно-лучевой плавки с содержанием Nb 99,6 мас. %.

Для исследования диаграммы состояния тройной системы Al–Nb–Sc методом равновесных сплавов навески металлов плавил в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с титановым геттером.

Контроль угара сплавов производили путем взвешивания сплавов до и после плавки. В дальнейшей работе использовали образцы, угар которых не превышал 0,6–0,8 ат. %. Контроль за составом сплавов осуществляли с помощью метода локального рентгеноспектрального анализа выборочных образцов. Полученные сплавы отжигали в двойных вакуумированных кварцевых ампулах в автоматических трубчатых печах «СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2» в течение 1000 ч при температуре от 720 до 770 К с последующей закалкой в воду. Точность измерения температуры составляла ±5 К.

Быстрозакаленные сплавы (БЗС) получали методом спиннингования на установке «ВУИ-100» в виде лент шириной 2–5 мм и толщиной 0,01–0,02 мм. Скорость закалки составляла 10^{5-6} К/с.

Исследования проводили комплексом методов физико-химического анализа, опробованных на сплавах систем с участием алюминия [5, 6]. Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием монохроматизированного медного K_{α} -излучения. Для снятия внутренних напряжений порошки подвергали отжигу в течение 2 ч. Для проведения рентгенографического исследования ленты БЗС наклеивали в несколько слоев на стеклянную подложку. Значения межплоскостных расстояний определяли с помощью компьютерной программы «EXPRESS». Идентификацию фаз проводили по картотеке JCPDS-ICDD. При расчете параметров решетки использовали программу «POWDER». Количественный состав сплавов определяли методом локального рентгеноспектрального анализа на приборе «JXA-840» набором импульсов в течение 10 с в 7–8 точках фазы. Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ в характеристическом K_{α} -излучении. Введение поправок для пересчета относительной интенсивности в относительные концентрации осуществляли с помощью ZAF-коррекции. Для уточнения границ фазовых областей использовали локальный рентгеноспектральный анализ. Микроструктуру сплавов изучали на металлографическом микроскопе «Neophot-2» и электронном микроскопе «JEM-200» с ускоряющим напряжением 200 кВ. 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 10^5 Па.

Результаты исследования и их обсуждение

В настоящем исследовании изучено физико-химическое взаимодействие компонентов в тройной системе Al–Nb–Sc в области от 30 до 100 ат.% Al при 770 К. Химические составы и фазовый состав исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Результаты исследования представлены в виде изотермического сечения диаграммы состояния системы Al–Nb–Sc (рис. 1) и политермических разрезов между ИМС NbAl₃–ScAl₃, а также лучевого разреза из алюминиевого угла по лучу Nb:Sc = 3:1 (ат.)

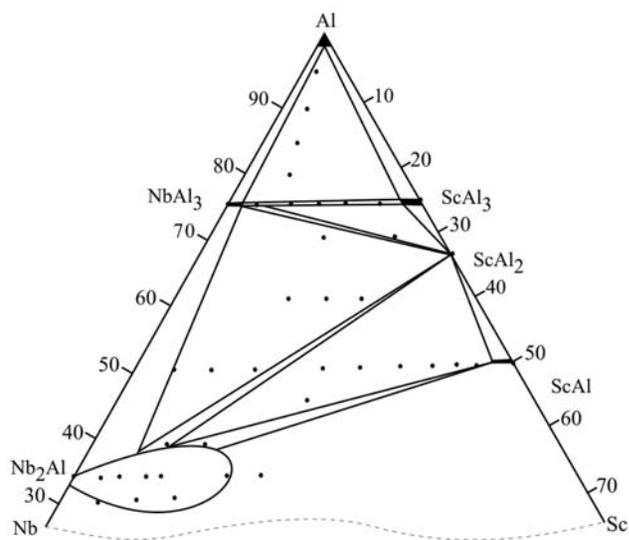


Рис. 1. Изотермическое сечение системы Al–Nb–Sc в области концентраций Al от 30 до 100 ат.% при 770 К

(рис. 2). В результате исследования подтверждено существование в исследуемой системе при 770 К бинарных интерметаллических соединений: NbAl₃, Nb₂Al, ScAl₃, ScAl₂ и ScAl (рис. 1). Фаз, отличных от существующих в ограничивающих двойных системах, в исследуемой части системы Al–Nb–Sc при 770 К не обнаружено. В данной области не наблюдалось также образования тройных ИМС. Области гомогенности бинарных фаз, за исключением фазы Nb₂Al (σ), в тройной системе невелики и не превышают 2,5 ат.%. Фаза Nb₂Al проникает в тройную систему в виде обширной области. Максимальное содержание скандия в сплавах из области σ -фазы составляет 22 ат.%.

В равновесии с Al находятся интерметаллиды NbAl₃ и ScAl₃, которые образуют двухфазные области Al + NbAl₃, Al + ScAl₃. Помимо этого в исследуемой системе образуются следующие области двухфазного равновесия: ScAl₃ + ScAl₂, ScAl₂ + ScAl, NbAl₃ + Nb₂Al, NbAl₃ + ScAl₃, NbAl₃ + ScAl₂, ScAl₂ + Nb₂Al, ScAl + Nb₂Al, ScAl + NbAl. В системе имеются также обширные области трехфазного равновесия: Al + NbAl₃ + ScAl₃, NbAl₃ + ScAl₃ + ScAl₂, NbAl₃ + ScAl₂ + Nb₂Al, ScAl₂ + ScAl + Nb₂Al.

Кривые ликвидуса (1–2, 2–3, 3–4) политермического разреза между ИМС NbAl₃–ScAl₃ (рис. 2, а) соответствуют первичной кристаллизации фаз NbAl₃, ScAl₃, ScAl₂ соответственно. Линии 1–6 и 5'–7 отвечают следам сечения поверхностей конца кристаллизации фаз NbAl₃ и ScAl₃. Линия 3–5 отвечает температурам начала перитектической реакции: L +

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав сплавов системы Al–Nb–Sc

Номер сплава	Содержание элементов, ат.%			Фазовый состав
	Al	Nb	Sc	
1	95,0	0,8	0,2	Al + NbAl ₃ + ScAl ₃
2	90,0	7,5	2,5	Al + NbAl ₃ + ScAl ₃
3	85,0	11,2	3,8	Al + NbAl ₃ + ScAl ₃
4	80,0	15,0	5,0	Al + NbAl ₃ + ScAl ₃
5	75,0	25,0	0,0	NbAl ₃
6	75,0	21,0	4,0	NbAl ₃ + ScAl ₃
7	75,0	17,0	8,0	NbAl ₃ + ScAl ₃
8	75,0	13,0	12,0	NbAl ₃ + ScAl ₃
9	75,0	90,0	16,0	NbAl ₃ + ScAl ₃
10	75,0	5,0	20,0	NbAl ₃ + ScAl ₃
11	75,0	0,0	25,0	ScAl ₃
12	70,0	15,0	15,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
13	70,0	5,0	25,0	NbAl ₃ + ScAl ₃ + ScAl ₂
14	66,0	0,0	34,0	ScAl ₂
15	60,0	30,0	10,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
16	60,0	20,0	20,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
17	60,0	15,0	25,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
18	50,0	45,0	5,0	NbAl ₃ + Nb ₂ Al
19	50,0	40,0	10,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
20	50,0	34,0	16,0	NbAl ₃ + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
21	50,0	25,0	25,0	ScAl + ScAl ₂ + Nb ₂ Al
22	50,0	20,0	30,0	ScAl ₂ + ScAl + Nb ₂ Al
23	50,0	14,0	36,0	ScAl ₂ + ScAl + Nb ₂ Al
24	50,0	10,0	40,0	ScAl ₂ + ScAl + Nb ₂ Al
25	50,0	7,0	43,0	ScAl ₂ + ScAl + Nb ₂ Al
26	50,0	3,0	47,0	ScAl ₂ + ScAl + Nb ₂ Al
27	50,0	0,0	50,0	ScAl
28	45,0	35,0	20,0	ScAl ₂ + Nb ₂ Al
29	38,0	52,0	10,0	Nb ₂ Al
30	38,0	47,0	15,0	Nb ₂ Al
31	33,0	67,0	0,0	Nb ₂ Al
32	33,0	64,0	3,0	Nb ₂ Al
33	33,0	61,0	6,0	Nb ₂ Al
34	33,0	58,0	9,0	Nb ₂ Al
35	33,0	55,0	12,0	Nb ₂ Al
36	33,0	47,0	20,0	Nb ₂ Al
37	33,0	45,0	22,0	Nb ₂ Al
38	30,0	65,0	5,0	Nb ₂ Al
39	30,0	60,0	10,0	Nb ₂ Al
40	30,0	55,0	15,0	Nb ₂ Al

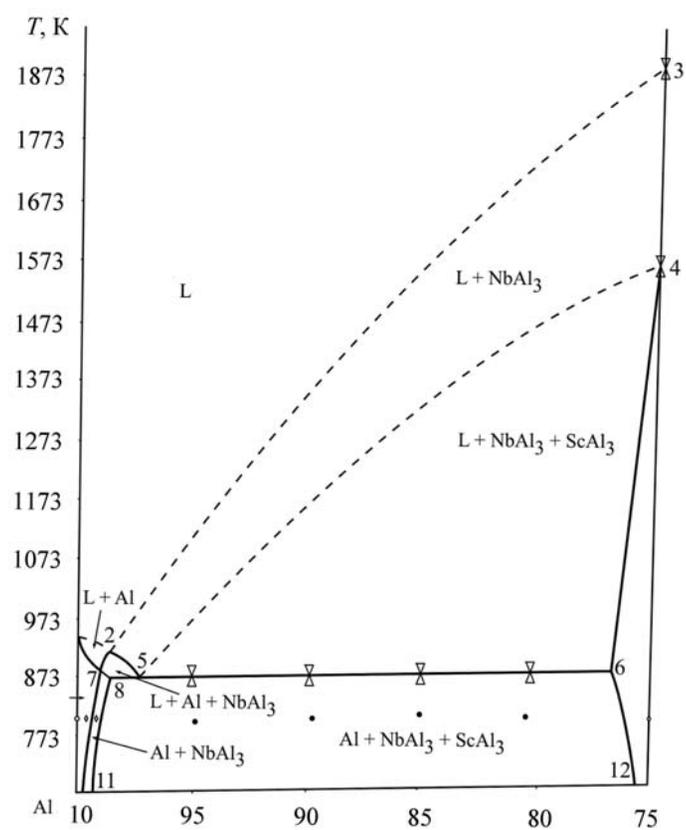
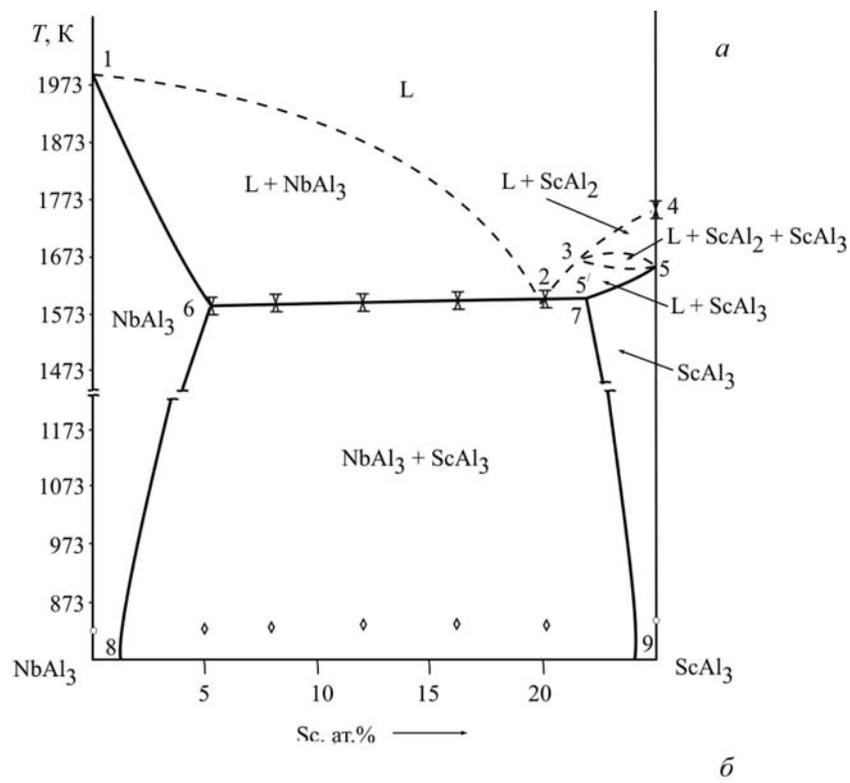


Рис. 2. Политермические сечения диаграммы состояния системы Al-Nb-Sc: *a* – между ИМС NbAl₃ и ScAl₃; *б* – из алюминиевого угла по лучу Nb:Sc = 3:1 (ат.)

$\text{ScAl}_2 \rightarrow \text{ScAl}_3$, а линия 3–5'–5 – температурам ее конца. Линия 6–2–7 является эвтектической и соответствует кристаллизации двойной эвтектики ($\text{NbAl}_3 + \text{ScAl}_3$) при температуре 1573 ± 5 К. В субсолидусной части политермического сечения присутствуют однофазные области, соответствующие интерметаллическим соединениям NbAl_3 и ScAl_3 и эвтектической смеси кристаллов ($\text{NbAl}_3 + \text{ScAl}_3$). Линия 6–8 отвечает температуре начала выделения фазы ScAl_3 из фазы NbAl_3 , а линия 7–9 – температуре начала выделения кристаллов NbAl_3 из фазы ScAl_3 .

На рис. 2, б показано политермическое сечение системы Al–Nb–Sc из алюминиевого угла по лучу Nb:Sc = 3:1 (ат.). Данные ДТА исследованных сплавов приведены в табл. 2. Ликвидус данного разреза состоит из ветвей 1–2, 2–3, которые отвечают температуре начала кристаллизации твердого раствора на основе алюминия и интерметаллического соединения NbAl_3 . Солидус включает в себя линию, соответствующую концу кристаллизации твердого раствора на основе Al (1–7), линию, являющуюся следом сечения линейчатой поверхности конца кристаллизации Al + NbAl_3 (7–8), линию пересечения вертикальной плоскости разреза с плоскостью четырехфазного эвтектического равновесия $L \leftrightarrow \text{Al} +$

+ $\text{NbAl}_3 + \text{ScAl}_3$ (8–6), линию, являющуюся следом сечения линейчатой поверхности конца кристаллизации двойной эвтектики $\text{NbAl}_3 + \text{ScAl}_3$ (4–6). Линия 4–5 отвечает температуре начала кристаллизации эвтектики $\text{NbAl}_3 + \text{ScAl}_3 \rightarrow L$. Сольвус политермического разреза представлен следующими линиями: 7–10 и 6–12, являющимися следами сечений поверхностей переменной растворимости фазы NbAl_3 в Al, фазы ScAl_3 в NbAl_3 и Al, а также Al в фазах NbAl_3 и ScAl_3 соответственно.

Широкое применение в промышленности алюминиевых сплавов ограничено их недостаточной прочностью при повышенной температуре. Использование высоких скоростей охлаждения (10^{5-9} К/с) приводит к образованию метастабильных фаз или формированию неравновесной структуры, в том числе пересыщенных твердых растворов, большая протяженность которых дает возможность впоследствии получать состаренные сплавы со значительной объемной долей упрочняющего интерметаллического соединения. Необходимо отметить, что в литературе имеются данные об аномальном пересыщении в двойных системах Al–Nb, Al–Zr, Al–Sc. Так, установлено, что максимальная растворимость Nb в Al при скорости закалки 5×10^3 К/с составляет 0,11 ат.%,

Таблица 2

Результаты ДТА сплавов системы Al–Nb–Sc

Номер сплава	Состав сплава, ат.%			Температура критических точек, К		
	Al	Nb	Sc			
1	75,0	25,0	0,0	1983	–	–
2	75,0	21,0	4,0	1973	1693	1553
3	75,0	17,0	8,0	1963	–	1573
4	75,0	13,0	12,0	1863	–	1553
5	75,0	9,0	16,0	1833	–	1573
6	75,0	5,0	20,0	–	–	1573
7	75,0	0,0	25,0	1603	–	1713
8	99,5	0,4	0,1	893	–	923
9	99,0	0,7	0,3	883	–	913
10	95,0	3,75	1,25	873	–	–
11	90,0	7,5	2,5	873	1123	1363
12	85,0	11,25	3,75	873	1343	–
13	80,0	15,0	5,0	873	–	–
14	75,0	17,0	8,0	1563	–	1893

Sc в Al – от 0,75 до 1,8 ат.% при скорости закалки 10^6 K/c [9]. Сведений о величине растворимости Nb в Sc и Al при совместном легировании, а также о влиянии концентрации Nb и Sc на фазовый состав БЗС на основе алюминия в литературе нет. Для изучения БЗС системы Al–Nb–Sc взяты сплавы, которые по составу находятся на лучах из алюминиевого угла с атомным соотношением Nb:Sc = 3:1, что позволило сделать прогноз о фазовом составе исследуемых быстрозакаленных сплавов. Исходя из описанного выше строения лучевого политермического разреза (рис. 2, б) изучаемой системы, можно предположить, что фазовый состав тройных БЗС будет представлять собой пересыщенный твердый раствор на основе алюминия $Al_{II}(Nb, Sc)$ и $Al_{II}(Sc) + NbAl_3$. Исследование фазового состава БЗС доказало соответствие сделанного предположения фактическому фазовому составу, а именно: во всех тройных сплавах присутствует пере-

сыщенный твердый раствор на основе либо $Al_{II}(Nb, Sc)$, либо $Al_{II}(Sc)$ и равновесной интерметаллидной фазы $NbAl_3$.

РФА сплава состава (ат.%): Al (99,5), Nb (0,4), Sc (0,1) показал, что данный БЗС представляет собой пересыщенный твердый раствор на основе алюминия (рис. 3, а), так как на его дифрактограмме присутствует одна система отражений от плоскостей кристаллической решетки алюминия. В сплаве состава (ат.%): Al (99,0), Nb (0,7), Sc (0,3) присутствует вторая фаза, а именно $NbAl_3$ (рис. 3, б). Следовательно, растворимость ниобия в алюминии при совместном легировании со скандием составляет $0,55 \pm 0,15$ ат.%, а скандия в алюминии при совместном легировании с ниобием – $0,2 \pm 0,1$ ат.%.

Таким образом, сравнение полученных данных по растворимости Sc в Al в присутствии Nb со значениями их аномальной растворимости в Al, извест-

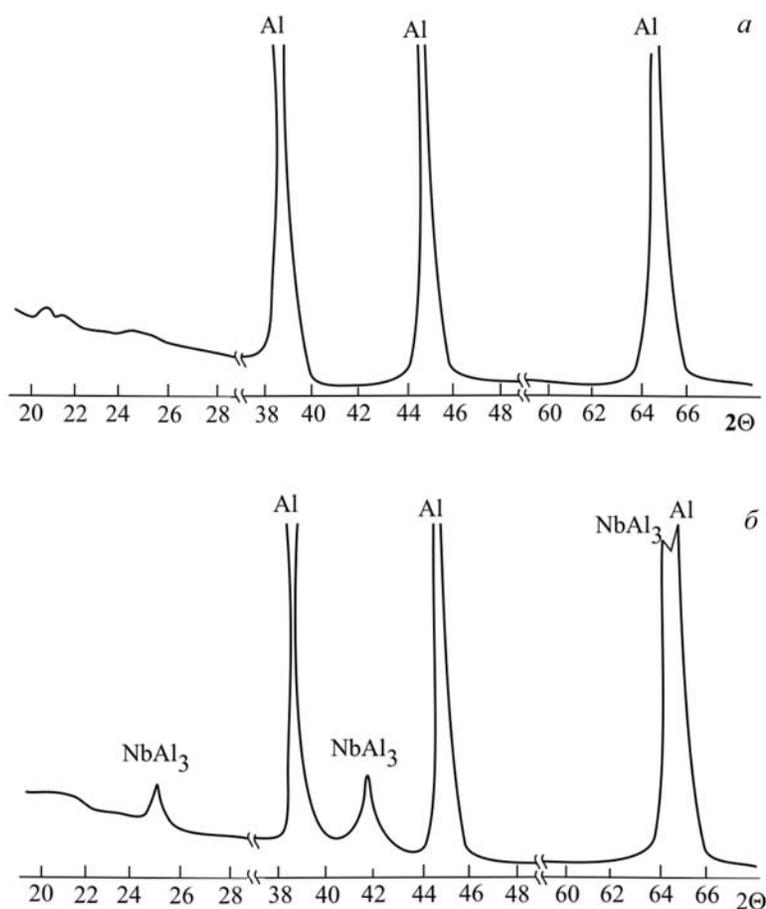


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм БЗС состава (ат.%): а – Al (99,5), Nb (0,4), Sc (0,1); б – Al (99,0), Nb (0,7), Sc (0,3)

ными из литературы для двойной системы Al–Sc при той же скорости охлаждения, показывает, что добавление ниобия приводит к уменьшению растворимости Sc в Al, в результате чего сокращается область пересыщенного твердого раствора Sc в Al. Кроме того, следует отметить, что в БЗС системы Al–Nb–Sc при спрининговании наряду с пересыщенным твердым раствором Nb и Sc в Al происходит образование только тех фаз, которые имеют место в условиях фазового равновесия, определяемого соответствующей диаграммой состояния, в той области концентраций, где лежат составы быстрозакаленных сплавов: NbAl₃ и ScAl₃.

Выводы

1. С помощью комплекса методов физико-химического анализа установлено, что в системе Al–Nb–Sc в равновесии с алюминием находятся только фазы на основе бинарных интерметаллидов ScAl₃ и NbAl₃, содержащие незначительное количество легирующих добавок.

2. Алюминий и бинарные фазы ScAl₃ и NbAl₃ вступают в эвтектическое равновесие при 873 К.

3. Совместное легирование алюминия ниобием и скандием приводит к уменьшению протяженности области пересыщенного твердого раствора на основе алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.В., Елагин В.И., Филатов Ю.А. и др. // Технология легких сплавов. 2006. № 4. С. 20.
2. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. // Скандий. М., 1987.
3. Добаткин В.И., Елагин В.И. // Гранулируемые алюминиевые сплавы. М., 1981.
4. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.Н. // Литейное производство цветных и редких металлов. М., 1972.
5. Sokolovskaya E.M., Kazakova E.F., Portnoi V.K., Podd'yakova E.I., Tolmacheva N.Y. // Moscow Univ. Chem. Bull. 1994. 49. N 3. С. 43.
6. Русняк Ю.И., Казакова Е.Ф., Лобода Т.П. // МиТОМ. 2009. № 9. С. 25.
7. Каспер Д.С. // Теория фаз в сплавах. М., 1961. С. 223.
8. Варич Н.И., Буров Л.М., Колисниченко К.Е. // Изв. вузов. Цвет. мет. 1967. № 3. С. 111.
9. Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. // Изв. вузов. Цвет. мет. 1982. № 12. С. 96.

Поступила в редакцию 20.04.14

THE INTERACTION OF ALUMINUM WITH NIOBIUM AND SCANDIUM IN EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM STATES

E.F. Kazakova, N.E. Dmitrieva, S.F. Dunaev

(Division of General Chemistry)

By using of the complex methods of the physico – chemical analysis it was found that only phases based on binary intermetallic compounds ScAl₃ and NbAl₃, containing a small amounts of the dopants are in equilibrium with aluminum in the Al–Nb–Sc system. Aluminum and binary phases ScAl₃ and NbAl₃ come into eutectic equilibrium at 873±5 K. The joint dopping of aluminum by niobium and scandium reduces the extent of the area of the supersaturated solid solution based on aluminum.

Key words: Al–Nb–Sc alloys, rapidly quenched alloys, isothermal section of the ternary system, polythermal section.

Сведения об авторах: Казакова Елена Федоровна – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (elenakaz49@gmail.com); Дмитриева Наталья Евгеньевна – ст. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (nnp19@yandex.ru); Дуняев Сергей Федорович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ (rusina@iaincom.chem.msu.ru).