

УДК 539.219.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Cu–Al–Zr ПРИ 1073 К И КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ МЕНЕЕ 55 ат.%

К.Б. Калмыков, Н.Е. Дмитриева, Н.Л. Зверева, С.Ф. Дунаев, Д.М. Кондратьев

(кафедра общей химии; e-mail: kalmykov@laincom.chem.msu.ru)

Методами рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа, исследованы фазовые равновесия в тройной системе Cu–Al–Zr при 1073 К в области составов, богатых цирконием. Построен фрагмент изотермического сечения данной системы. Исследованы области гомогенности тройных фаз на основе соединений $ZrCu_2Al$ и $ZrCu_xAl_{2-x}$. Установлен характер фазовых равновесий между двойными и тройными соединениями системы Al–Cu–Zr, показано, что при концентрации Zr более 55 ат.% тройных соединений не образуется, а фазы Zr_3Al и Zr_2Cu находятся в равновесии с α -Zr при 1073 К.

Ключевые слова: фазовые равновесия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ, объемные аморфные сплавы.

Металлические аморфные сплавы раскрывают широкие возможности для разработки новых перспективных коррозионно-стойких и каталитических материалов, являющихся основой для топливных элементов и фильтров, используемых в разных агрессивных средах. Кроме того, аморфные сплавы могут применяться в качестве композиционных материалов, в том числе в виде их комбинаций с полимерными, металлическими и керамическими матрицами.

Одной из перспективных многокомпонентных металлических систем, в которой возможно образование объемных аморфных сплавов, является система Al–Cu–Zr–Ni в области концентраций циркония от 55 до 65 ат.% [1]. Для более точного определения концентрационных областей, в которых возможно получение объемных аморфных сплавов, в первую очередь, необходимы данные о строении равновесной диаграммы состояния данной системы и составляющих ее подсистем.

Ранее нами [2] была построена равновесная диаграмма состояния системы Ni–Cu–Zr. Строение системы Al–Ni–Zr достаточно хорошо исследовано в работе [3]. В системе Al–Cu–Zr уже обнаружено несколько сплавов в областях составов от 40 до 70 ат.% Zr при концентрации Al до 50 ат.%, которые переходят в аморфное состояние при низкой скорости охлаждения ($1\text{--}10^2$ К/с) [4]. Однако существующая информация о строении этой системы недостаточна [5]. Ряд фазовых равновесий окончательно не установлен. Цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий в системе Al–Cu–Zr при температуре 1073 К.

Методика проведения исследований и экспериментальные данные

В качестве исходных материалов использовали Al чистотой 99,99 %, Zr иодидный чистотой 99,9 %, Cu электролитическая чистотой 99,5%. Образцы сплавов массой 7 г получали методом высокотемпературного синтеза в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с пятикратным переплавом. Составы исходных сплавов представлены в табл. 1.

Полученные слитки металлов оказались хрупкими, поэтому их раскалывали на части, заворачивали в никелевую фольгу и подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воду. Гомогенизацию проводили при температуре 1073 К последовательно в течение 600 и 1000 ч. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ$. Давление остаточных газов не превышало $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Полученные образцы исследовали по отработанной ранее методике [2, 6–10], используя сканирующую электронную микроскопию на приборе «LEO EVO-50 XVP» («Karl Zeiss», Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ, а также ЭДМА – энергодисперсионный микроанализ (детектор «INCA energy 450», «Oxford Instruments») и рентгенофазовый анализ («STOE STADI P», монохроматор Cu-K $_{\alpha 1}$ Ge(111)).

По данным ЭДМА был определен фазовый и элементный состав трехфазных образцов (табл. 2). Ошибка измерений составляла $\pm 0,3$ ат.%. На рис. 1 показаны микроструктуры сплава № 2 (табл. 1) из

трехфазной области $ZrCu-Zr_2Cu-\tau_5$ и сплава № 11 (табл. 1) из трехфазной области $Zr_3Al-Zr_4Al_3-Zr_2Cu$. Остальные приготовленные образцы системы $Al-Cu-Zr$ оказались двухфазными. Фазовый и элемент-

ный состав образцов по данным электроннозондового микроанализа представлен в табл. 3. Микроструктуры двухфазных образцов № 1 и № 7 (табл. 3) показаны на рис. 2. Фаза τ_4 в сплаве, полученном в

Таблица 1

Составы исходных сплавов системы $Al-Cu-Zr$

Номер сплава	Состав сплава, ат.%			Номер сплава	Состав сплава, ат.%		
	Al	Zr	Cu		Al	Zr	Cu
1	15	50	35	12	14	71	15
2	10	50	40	13	25	50	25
3	5	55	40	14	43	24	33
4	5	45	50	15	32	34	34
5	10	45	45	16	26	40	34
6	10	40	50	17	12,5	12,5	75
7	15	35	50	18	20	25	55
8	10	60	30	19	27	26	47
9	5	65	30	20	25	55	20
10	10	75	15	21	19	55	26
11	20	65	15				

Таблица 2

Составы фаз в трехфазных равновесиях системы $Al-Cu-Zr$

Номер сплава	Фаза	Состав, ат.%		
		Al	Cu	Zr
2	τ_5	25,2	37,7	37,1
	Zr_2Cu	1,2	33,0	65,8
	$ZrCu$	5,3	44,6	50,1
3	τ_5	25,2	37,7	37,1
	Zr_2Cu	1,2	33,0	65,8
	$ZrCu$	5,3	44,6	50,1
4	$ZrCu$	2,2	47,5	50,3
	Zr_7Cu_{10}	2,1	56,8	41,1
	τ_1	18,4	41,1	26,5
5	$ZrCu$	4,5	45,3	50,2
	τ_4	19,7	53,9	26,4
	τ_5	24,3	39,5	36,2
10	Zr_3Al	22,9	2,9	74,2
	Zr_2Cu	1,2	31,5	67,3
	Zr	5,3	1,6	93,1
11	Zr_3Al	24,5	3,3	72,2
	Zr_4Al_3	33,1	9,6	57,3
	Zr_2Cu	2,6	31,1	66,3
17	Zr_3Al	20,9	2,9	76,2
	Zr_2Cu	1,2	34,5	64,3
	Zr	1,3	1,6	97,1

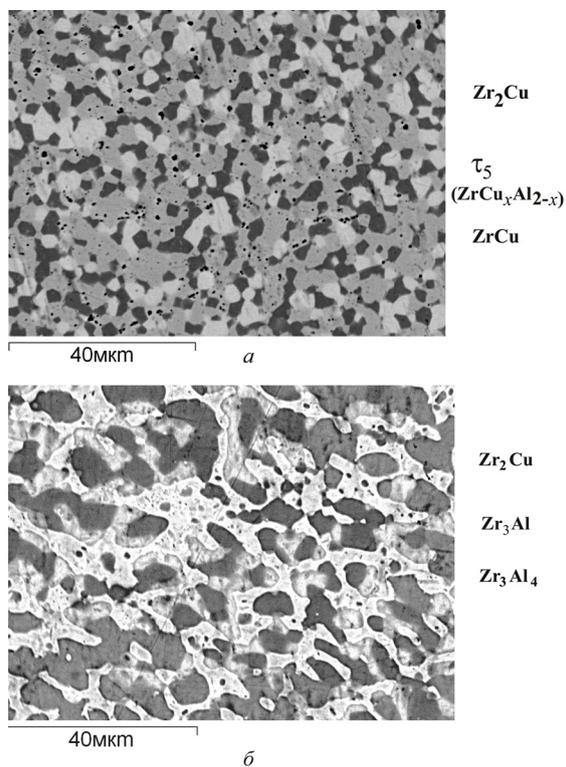


Рис. 1. Микроструктуры трехфазных сплавов системы Al–Zr–Cu: *a* – сплав № 2 (табл. 1); *б* – сплав № 11 (табл. 1)

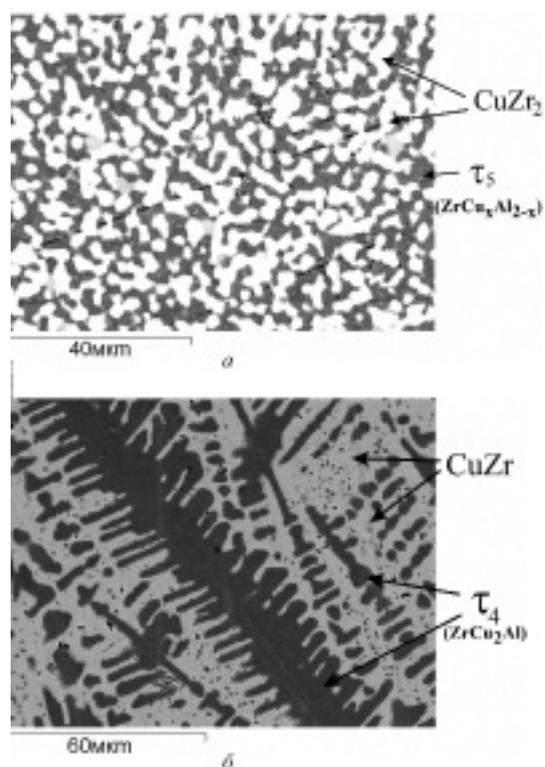


Рис. 2. Микроструктуры двухфазных сплавов системы Al–Zr–Cu: *a* – сплав № 1 (табл. 1); *б* – сплав № 7 (табл. 1)

двухфазной области CuZr– τ_4 образуется в виде вытянутых игольчатых кристаллитов (рис. 2, б).

Двухфазные сплавы №№ 13–16 (табл. 3) содержат фазы τ_4 и τ_5 и находятся на конодах в данной двухфазной области. На рис. 3 показаны микроструктуры сплавов № 13 и № 14. Образец № 13 практически полностью состоит из фазы τ_4 с включениями фазы τ_5 , а образец № 14 – из фазы τ_5 с включениями фазы τ_4 .

Исследование данных образцов методом РФА подтвердило данные, полученные методом ЭДМА (рис. 4).

Таким образом, в результате исследования более 20 образцов тройной системы Al–Cu–Zr методом сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа был построен фрагмент изотермического сечения диаграммы состояния данной системы при концентрации

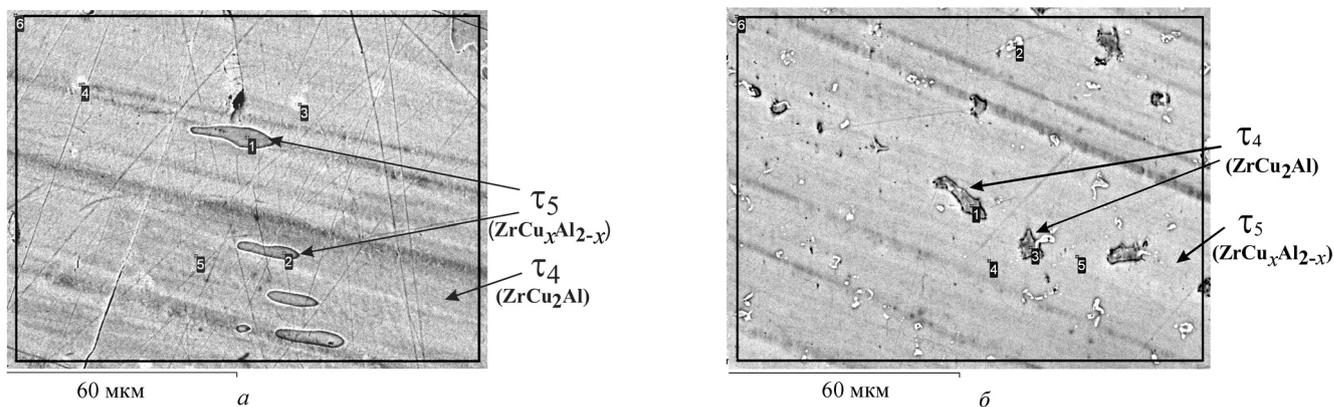


Рис. 3. Микроструктуры сплавов системы Cu–Al–Zr из двухфазной области ($\tau_4+\tau_5$): *a* – сплав № 13 (табл. 1); *б* – сплав № 14 (табл. 1)

Таблица 3

Составы фаз двухфазных образцов системы Al–Zr–Cu

Номер сплава	Фаза	Состав, ат.%		
		Al	Cu	Zr
1	CuZr ₂ τ ₅	1,3	33,6	65,1
		25,8	31,8	37,4
7	ZrCu τ ₄	4,1	46,8	49,1
		19,7	55,1	25,2
8	CuZr ₂ τ ₃	1,1	31,2	66,7
		22,5	25,9	51,6
12	τ ₁ Cu	10,8	73,5	15,7
		8,2	91,7	0,1
13	τ ₄ τ ₅	24,2	50,4	25,4
		53,0	13,2	33,8
14	τ ₄ τ ₅	24,7	50,0	25,3
		43,1	23,1	33,8
15	τ ₄ τ ₅	20,8	53,4	25,8
		31,3	34,8	33,9
16	τ ₅ τ ₄	26,0	37,8	35,2
		19,2	55,5	25,3
19	τ ₃ τ ₅	23,2	26,3	50,5
		39,2	26,6	34,2
20	τ ₄ ?	22,5	51,8	25,7
		31,6	57,1	11,3
21	τ ₄ Cu ₁₀ Zr ₇	19,6	55,1	25,3
		3,1	57,3	39,6

алюминия до 50 ат.% (рис. 5, б). Достоверно установлено существование четырех тройных интерметаллических соединений: фазы τ₁, τ₃ с узкими областями гомогенности и фаз τ₄ и τ₅, имеющими значительные области гомогенности. Фаза τ₄ содержит от 18 до 25 ат.% Al, а область гомогенности фазы τ₅ начинается при 25 ат.% Al. Оба соединения расположены практически параллельно стороне Al–Cu при концентрациях Zr около 25 и 35 ат.% соответственно. Тройная фаза τ₁ находится в равновесии с тройной фазой τ₄ и, предположительно, с двойными фазами системы Zr–Cu: Zr₃Cu₈ и Zr₁₄Cu₅₁, а также с твердым раствором на основе меди. Тройное соединение τ₃ находится в равновесии с фазами на основе двойных соединений Zr₄Al₃, Zr₂Cu и тройной фазой τ₅. Фаза τ₄ находится в равновесии с двойными соединениями системы Zr–Cu: ZrCu, Zr₇Cu₂, тройными фазами τ₁ и τ₅, и, предположительно с соединением Zr₃Cu₈. Соединение τ₅ находится в равновесии с фазами ZrAl, Zr₄Al₃, Zr₂Cu, ZrCu, τ₃ и τ₄. Фазы на

основе двойных соединений системы Zr–Al Zr₄Al₃ и Zr₃Al имеют значительные области гомогенности и растворяют до 12 и 4 ат.% Cu соответственно. Двойные фазы системы Zr–Cu обладают меньшими областями гомогенности. Максимальная растворимость Al наблюдается в соединении ZrCu и достигает приблизительно 6 ат.%. Растворимость Al в фазах Zr₂Cu и Zr₇Cu₁₀ составляет 2 и 3 ат.% соответственно.

Обсуждение результатов

Построенное в настоящей работе изотермическое сечение равновесной диаграммы состояния системы Al–Cu–Zr частично согласуется с литературными данными [5]. Однако имеются и значительные разногласия. Во-первых, тройного соединения τ₂ (Zr₇₃Al₁₃Cu₁₄) (рис. 5, а) не обнаружено в настоящей работе. Установлено, что между фазами на основе двойных соединений Zr₄Al₃, Zr₃Al, Zr₂Cu, и твердым раствором алюминия в α-Zr существует два трехфаз-

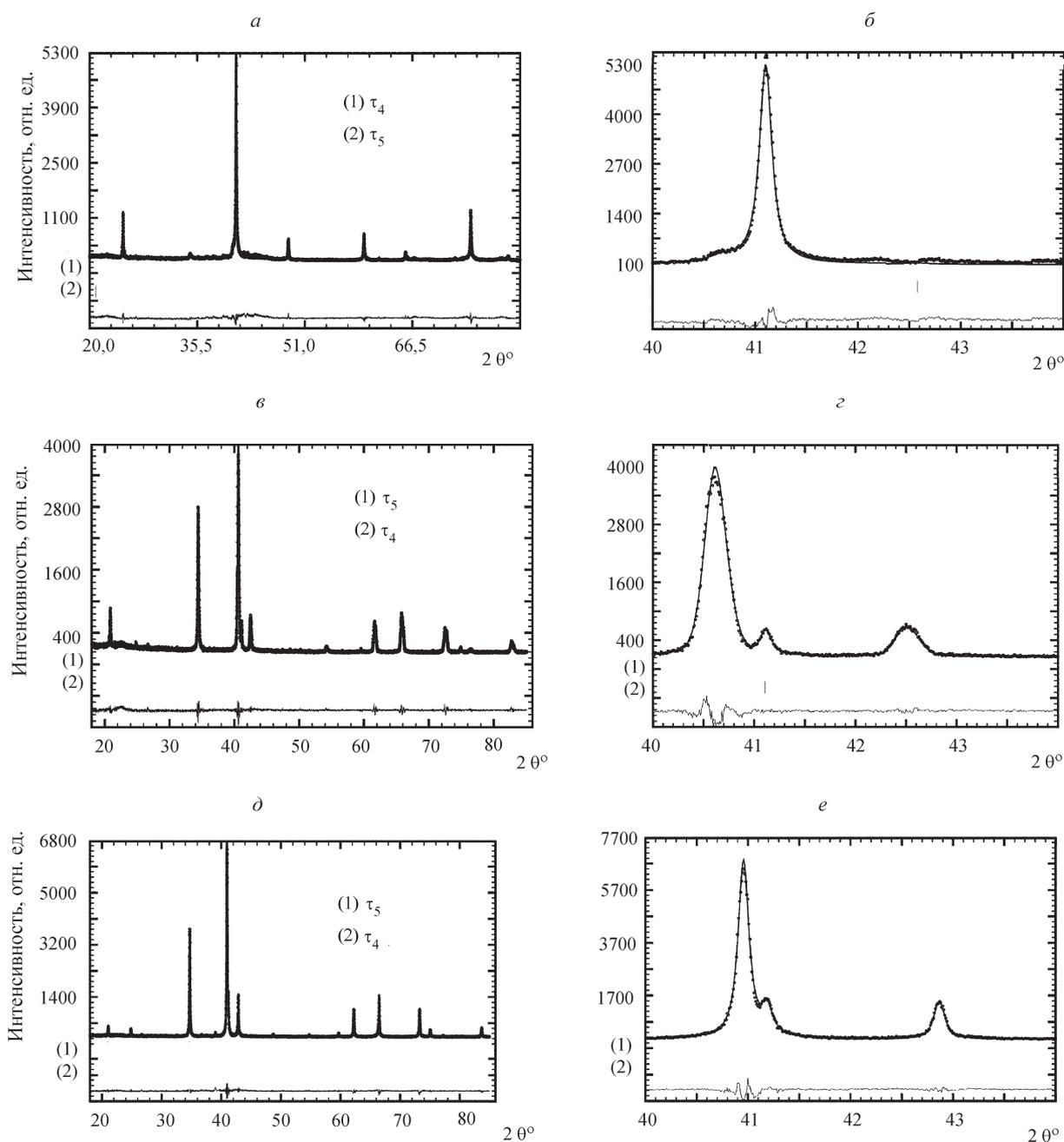


Рис. 4. Дифрактограммы двухфазных сплавов системы Cu–Al–Zr: а, б – сплав № 13; в, г – сплав № 14; д, е – сплав № 16

ных равновесия: α -Zr–Zr₂Cu–Zr₃Al и Zr₂Cu–Zr₃Al–Zr₄Al₃. Данные равновесия подтверждаются исследованиями трехфазных образцов №10,11,17 (табл. 1). Тройное соединение τ_{10} также не было обнаружено в ходе эксперимента. Приготовленный в области предполагаемого существования фазы τ_{10} (Zr₆Cu₁₆Al₇) образец № 20 оказался двухфазным, содержащим тройное соединение τ_4 и двойную фазу системы Cu–Al (табл. 2, рис. 5, б). Тройное соединение τ_4 в отличие от данных (рис. 5) имеет область гомогенности. Кон-

центрация Al в этом соединении изменяется от 19 до 25 ат.%, что подтверждается результатами исследования образцов 4–7, 13–16, 20, 21.

Области гомогенности соединений τ_4 и τ_5 расположены не идеально по изоконцентрам циркония, а несколько смещены в сторону циркониевого угла – по-видимому, в кристаллических решетках этих соединений идет не только замещение атомов Al атомами Cu, но и частичное замещение атомов Cu атомами Zr.

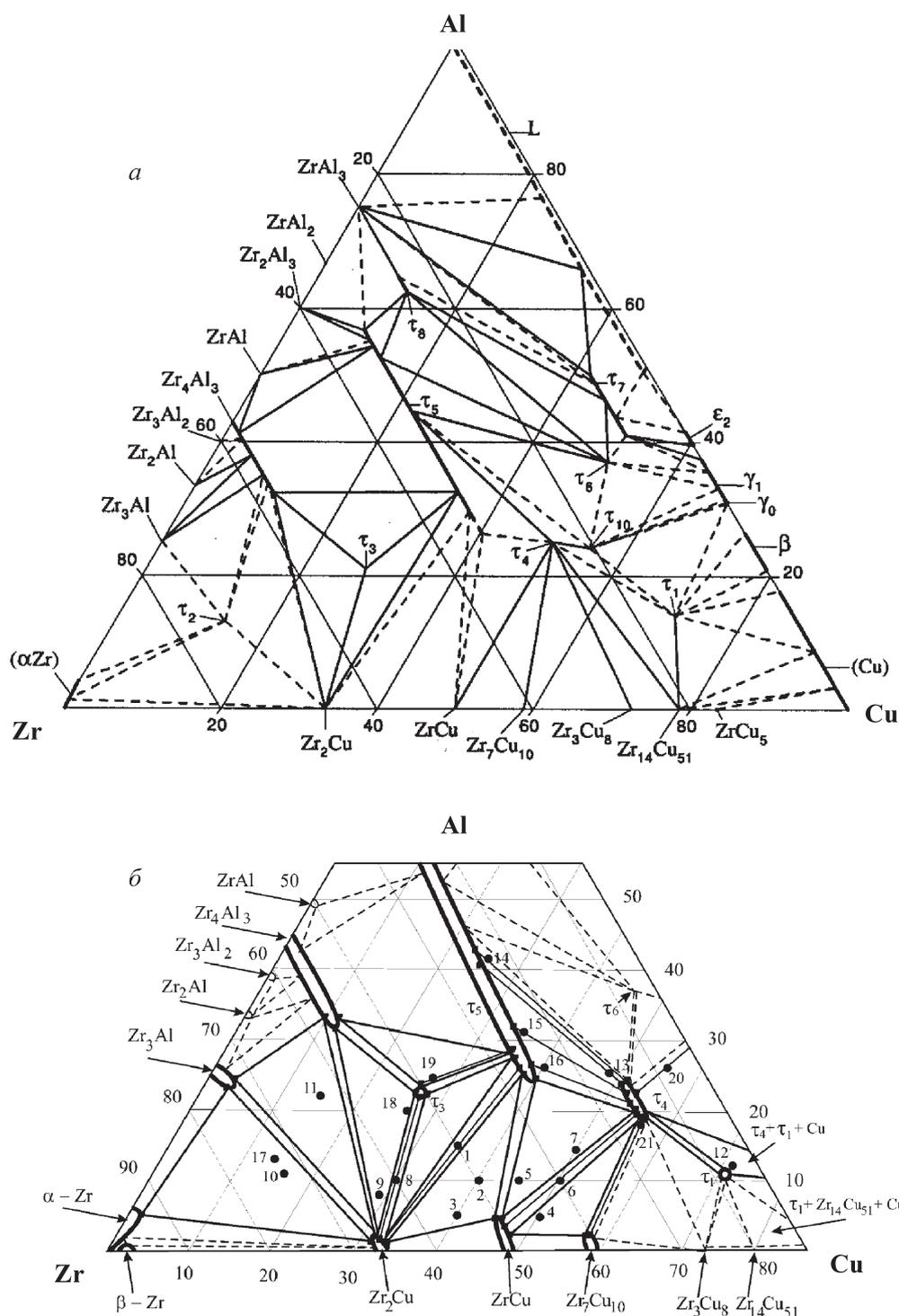


Рис. 5. Изотермическое сечение тройной системы Al–Cu–Zr при температуре 1073 К: а – по данным работы [5]; б – согласно экспериментальным данным при концентрации Cu и Al 0–90 и 0–55 ат% (?коноды в двух-фазных областях; 2 – предполагаемые фазовые равновесия)

В настоящей работе установлено, что фазы на основе двойных соединений Zr_3Al , Zr_2Cu , $ZrCu$ и Zr_7Cu_{10} имеют довольно значительную растворимость и содержат соответственно до 4, 2, 6 и 3 ат.% третьего компонента. Эти результаты так же не со-

гласуются с данными работы [5]. Растворимость Cu в соединении Zr_4Al_3 хорошо согласуется с литературными данными [5]. В хорошем согласии с результатами работы находится характер фазовых равновесий между соединениями Zr_4Al_3 , Zr_2Cu ,

ZrCu, Zr₇Cu₁₀, τ_4 и τ_5 . Кроме того, исследование состава образца № 12 методом электроннозондового микроанализа подтверждает наличие в системе Al–Cu–Zr тройного соединения τ_1 .

Данное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00506-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen W., Wang Y., Qiang J., Dong C. // Acta Materialia. 2003. **51**. С. 1899.
- Калмыков К.Б., Зверева Н.Л., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф., Кондратьев Д.М. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 298.
- Ghosh G. // Material Science International Team. MSIT Landolt-Bornstein New Series IV/11A3. 2007. P. 451.
- Zhou S.H., Schmid J., Sommer F. // Thermochemica Acta. 1999. **339**. P. 1.
- Tretyachenko L. // Material Science International Team. MSIT Landolt-Bornstein New Series IV/11A2. 2007. P. 206.
- Казеннов Н.В., Дмитриева Н.Е., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф., Татьяна Е.В., Семернин Г.В., Балыкова Ю.В. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. № 2. С. 122.
- Калмыков К.Б., Казеннов Н.В., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 9. С. 31.
- Казеннов Н.В., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф., Зверева Н.Л., Дмитриева Н.Е. // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. № 6. С. 450.
- Казеннов Н.В., Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 3. С. 17.
- Калмыков К.Б., Казеннов Н.В., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 3. С. 12.

Поступила в редакцию 16.01.12

THE PHASE EQUILIBRIA IN THE Cu–Al–Zr SYSTEM AT 1073 K UP TO 50 AT.% AL

K.B. Kalmykov, N.E. Dmitrieva, N.L. Zvereva, S.F. Dunaev, D.M. Kondratyev

(Division of General Chemistry)

The phase equilibria in the Cu–Al–Zr system at 1073 K were investigated by X-Ray and elektron-probe microanalysis methods, in the Zr-rich region. The fragment of isothermal section of the given system was constructed. The homogeneity regions based on phases τ_4 and τ_5 of ternaries ZrCu₂Al and ZrCu_xAl_{2-x} were investigated. The character the phase equilibria between double and threefold compounds of the Al–Cu–Zr system was established. It was found out that at the Zr concentration above 55 at.% of threefold compounds are not formed, and the phases Zr₃Al and Zr₂Cu are in equilibria with α -Zr at 1073K.

Key words: phase equilibria, X-Ray analysis and elektron-probe microanalysis, bulk amorphous alloys.

Сведения об авторах: Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru); Дмитриева Наталья Евгеньевна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru); Зверева Наталья Леонидовна – ст. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (abramycheva@laincom.chem.msu.ru); Дунаев Сергей Федорович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru); Кондратьев Дмитрий Михайлович – аспирант кафедры общей химии химического факультета МГУ.