

М.В. Карпець, С.О. Фірстов, Л.Д. Кулак, І.Д. Горна,  
Н.Н. Кузьменко, Г.Ф. Саржан

## Особливості фазоутворення в швидкозагартованих сплавах Al-Fe-Cr при наявності квазікристалів

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ,  
вул. Кржижанівського 3, Київ, 03142, Україна, E-mail: [karp@ipms.kiev.ua](mailto:karp@ipms.kiev.ua)*

Вивчені структурні особливості та фазовий склад розпиленних сплавів системи Al-Fe-Cr, одержаних методом спінінгування із розплаву. Розпилені порошки в вихідному стані містять дві фазові складові: квазікристалічну фазу ( $\psi$ ) з ікосаедричною симетрією (період ґратки в шестимірному просторі  $a_\psi = 0,6484(2)$  нм) і ГЦК- фазу на основі алюмінію. Рентгенографічним *in situ* дослідженням встановлено протікання фазового перетворення  $\psi \rightarrow \text{Al}_6\text{Fe}$  при температурах 653-673 К. Показано, що інтерметалід  $\text{Al}_6\text{Fe}$  в досліджених зразках існує до температури 823 К. Нагрів зразків вище температури 823 К призводить до появи стабільних інтерметалідів  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  і  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ .

**Ключові слова:** квазікристали, інтерметаліди, рентгенівське *in-situ* дослідження, коефіцієнт термічного розширення, система Al-Fe-Cr.

*Стаття поступила до редакції 16.05.2005; прийнята до друку 15.01.2006*

Останнім часом ведеться інтенсивний пошук матеріалів на основі алюмінію з квазікристалічною складовою [1]. Це обумовлено специфічною комбінацією механічних та фізико-хімічних властивостей в сплавах з квазікристалічною структурою. В квазікристалах на основі алюмінію поєднуються висока твердість (6-10 ГПа), високий модуль пружності (до 140-200 ГПа), висока зносостійкість, низький коефіцієнт тертя при порівняно невеликій густині (біля  $4,7 \text{ г/см}^3$ ), підвищена корозійна стійкість та низька теплопровідність на рівні керамічних матеріалів. Однією з перспективних в цьому відношенні є система Al-Fe-Cr. Застосування великих швидкостей охолодження алюмінієвих сплавів дозволяє зафіксувати в них метастабільні фази та розширити розчинність легуючих елементів в алюмінії [2,3].

Метою даного дослідження є встановлення особливостей протікання фазових перетворень з допомогою високотемпературного дифрактометричного дослідження сплавів системи Al-Fe-Cr, одержаних методом спінінгування перегрітого розтопу.

Для дослідження були обрані два сплави системи Al-Fe-Cr AFC6 (4 ат. % Fe, 2 ат. % Cr) і AFC11 (8 ат. % Fe, 3,4 ат. % Cr) (табл. 1). В якості вихідних компонентів використовувалися: алюміній марки А6, хром чешуйчастий електролітичний (Тулачермет) та залізо – марки Армко.

Зразки у вигляді швидко закристалізованих

„стрічок” одержували методом відцентрового розпилення розплаву на мідний диск в середині інертного газу. Швидкість обертання мідного диска-кристалізатора складала 1600 об./хв., що забезпечувало швидкість охолодження  $\sim 10^6 \text{ К/с}$ . Дифрактометричне дослідження проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 в монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Високотемпературні рентгенографічні дослідження виконували з використанням приставки УВД-2000 в атмосфері гелію. Під час зйомок дифрактограм при високих температурах об'єм приставки продувався гелієм із надлишковим тиском 20 кПа у порівнянні з атмосферним. Для визначення періодів ґратки фаз у досліджуваному інтервалі температур в якості внутрішнього стандарту використовували порошок кремнію, нанесений на поверхню підпресованих стрічок. Період ґратки кремнію для конкретного значення температури зйомки  $T$  розраховували, згідно співвідношення запропонованого в [4]:

$$a(T) = a_0 \left( 1 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i (T - T_0)^i \right), \quad (1)$$

де  $a_0$  – період елементарної ґратки Si при температурі  $T_0 = 293 \text{ К}$ , а  $\alpha_i$  – термічні коефіцієнти розширення для Si:  $\alpha_1 = 1,887 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 1,934 \cdot 10^{-9} \text{ К}^{-2}$ ,  $\alpha_3 = -4,544 \cdot 10^{-13} \text{ К}^{-3}$ . Квазікристалічний період ікосаедричної фази в досліджуваних зразках

обчислювали по положенню трьох найбільш інтенсивних максимумів з індексами Кана (N,M) – (18,29), (20,32) і (52,84) [5]. Середній температурний коефіцієнт лінійного розширення для досліджуваних фаз в інтервалі температур від  $T_0$  до  $T$  розраховували відповідно до співвідношення:

$$\alpha = \frac{(a - a_0)}{a_0(T - T_0)} \quad (2)$$

де  $a$  і  $a_0$  експериментальні значення періоду ідентичності уздовж обраного кристалографічного напрямку при температурах  $T$  і  $T_0$  відповідно. У випадку кристалічних фазових складових, напрямки вибирали уздовж осей елементарної ґратки. Для квазікристалічної складової розрахунки проводили за значенням квазікристалічного періоду в шестимірному просторі. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали як в [6] та з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4.

Дифрактограми від зразків у литому стані характеризуються наявністю дифракційних максимумів від ГЦК ґратки Al і інтерметалідів  $Al_{13}Fe_4$  і  $Al_{13}Cr_2$ . Після розпилення фазовий склад вихідних зразків складається з суміші двох фаз: матричного твердого розчину Al і квазікристалічної фази ( $\psi$ ) із ікосаедричною симетрією (рис. 1). Період елементарної ґратки Al у вихідних зразках після розпилення  $a_{Al} = 0,40405(3)$  нм для AFC11 і  $a_{Al} = 0,40439(3)$  нм для AFC6 має занижені значення в порівнянні з табличними даними для чистого Al (0,40496 нм). У той же час, період ґратки алюмінію в литому зразку складає  $a_{Al} = 0,40498(3)$  нм. Відносна інтенсивність піків  $\psi$ -фази у вихідному зразку AFC11 була в 1,9 рази більше в порівнянні зі зразком AFC6. Значення квазікристалічного періоду ікосаедричної фази в досліджуваних зразках у вихідному стані дорівнює 0,6484(5) нм і 0,6473(7) нм для зразків AFC11 і AFC6 відповідно. Згідно даних електронно-мікроскопічного дослідження розмір частинок  $\psi$ -фази коливається в межах 50-200 нм [7].

Таблиця 1

Хімічний склад розпилених із розплаву Al-Fe-Cr сплавів

Зразок	Хімічний склад, (ат. %)			
	Al	Fe	Cr	Інші домішки
AFC6	93,7	4,0	2,0	0,3
AFC11	88,2	8,0	3,4	0,4

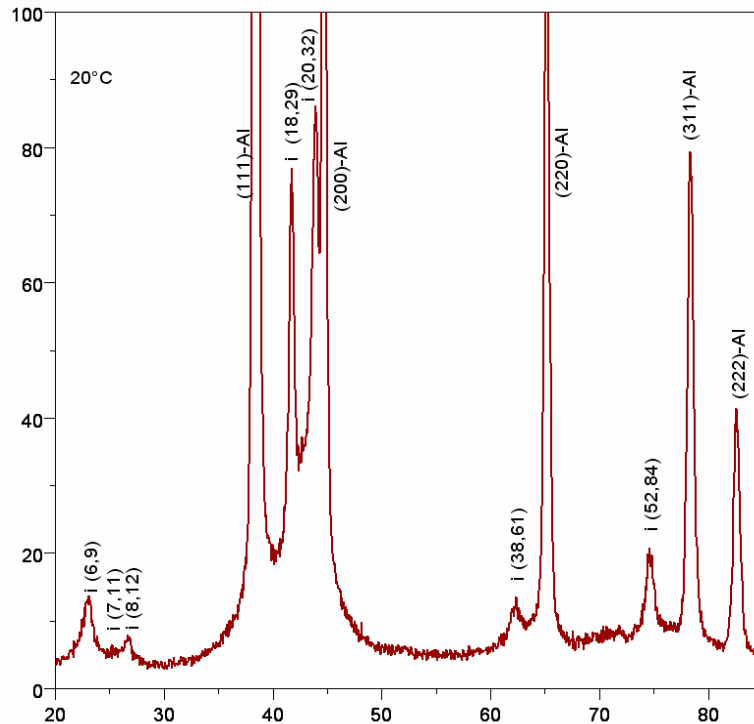


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми при кімнатній температурі сплаву Al-8Fe-3.4Cr в стані після розпилення. Для квазікристалічної фази вказані індекси Кана (N,M) [5]. (CuK $\alpha$ - випромінювання).

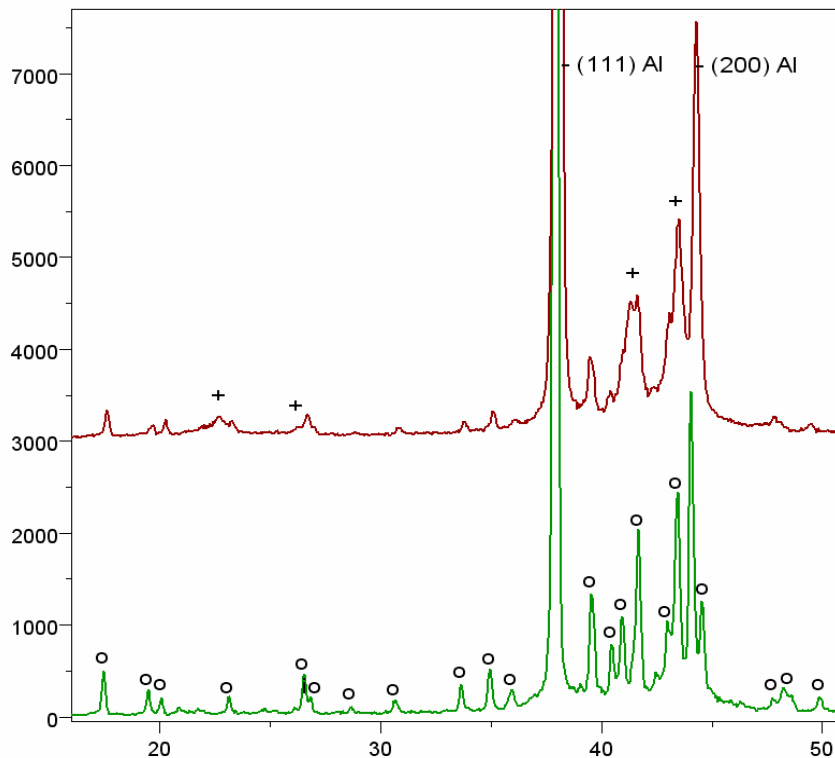


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм при температурі 380°C та 550°C розпиленого сплаву Al-8Fe-3,4Cr. (CuK $\alpha$ -випромінювання).

Для визначення стабільності вихідного фазового складу зразків проводили високотемпературні *"in situ"* рентгенографічні дослідження при температурах вище 350°C з різними часами витримки. При цьому для кожної конкретної температури виготовляли новий зразок. Для литих зразків в інтервалі температур до 600°C та часу витримки 4 години змін фазового складу не виявлено. Для розпиленних зразків при температурах 350°C, 360°C та 370°C на протязі 30 хвилин фазових перетворень не зафіксовано. Перші додаткові дифракційні піки новоутвореної фази нами виявлені після ізотермічної витримки зразка AFC11 30 хвилин при 380°C. Ці ж піки фіксувалися при 400°C після витримки 10 хвилин. Подальше збільшення часу витримки при температурах 380°C, 400°C призводило до підвищення інтенсивностей піків від нової фазової складової. З метою ідентифікації цієї фази і виявлення особливостей її формування, час ізотермічної витримки при  $T = 380^\circ\text{C}$  у процесі рентгенографічного *"in situ"* вивчення зразка AFC11 було збільшено до 4 годин. Фрагмент дифрактограми при цій температурі наведений на рисунку 2. Як видно з наведених даних, після такої витримки ще реєструються максимуми від  $\psi$ -фази, однак їхня інтенсивність у порівнянні з вихідним станом складає 40-50%.

Аналогічне ізотермічне дослідження при температурі 400°C протягом 3 годин проведено для зразка AFC6. В результаті встановлено, що в цих двох зразках формується одна і та ж фазова складова – інтерметалід  $\text{Al}_6\text{Fe}$  із структурою типу  $\text{Al}_6\text{Mn}$  з орторомбічною елементарною ґраткою (пр. гр.

$\text{Ccm}2_1$ ). Для зразка AFC11 після витримки при 380°C на протязі 4 годин і охолодженні до 20°C періоди ґратки фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$  рівні:  $a = 0,6504(2)$  нм,  $b = 0,7502(2)$  нм,  $c = 0,8831(3)$  нм. Згідно даних роботи [8], для двокомпонентної системи Al-Fe відповідні періоди ґратки фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$  менші і становлять:  $a = 0,6464$  нм,  $b = 0,7440$  нм,  $c = 0,8779$  нм. Ймовірно це обумовлено заміщенням у вказаній фазі атомів заліза атомами з більшим атомним радіусом, а саме атомами хрому.

Елементарна ґратка фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$  містить 28 атомів ( $Z = 4$ ,  $\rho = 3,36 \text{ g/cm}^3$ ), позиційні структурні параметри згідно [8] наведені в таблиці 2. Розрахунок теоретичної дифракційної картини фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$  згідно вказаних атомних параметрів показує, що частина її дифракційних максимумів накладається на відбитки від матричної  $\alpha$ -фази Al. Аналіз цього перекриття свідчить, що перша лінія Al (111) найбільше підходить для реєстрації змін її інтенсивності в процесі ізотермічної витримки, оскільки вона перекривається зі слабкими лініями (221) і (130) фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$ .

У процесі ізотермічної витримки при 380°C для зразка AFC11 фіксується поступове зниження інтенсивності піків від квазікристалічної складової. Водночас зменшується й інтегральна інтенсивність ліній  $\alpha$ -Al. Так для лінії (111)<sub>Al</sub> за 4 години витримки інтегральна інтенсивність зменшується на 5% і реєструється 10-12 об.% виділеної фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . Таким чином, утворення інтерметаліду  $\text{Al}_6\text{Fe}$  відбувається за участю двох вихідних фазових складових:  $\alpha$ -Al і  $\psi$ -фази. Подібні результати отримані і для зразка AFC6

Таблиця 2

Позиційні параметри в структурі  $\text{Al}_6\text{Fe}$  [8]. (Просторова група  $\text{Cc}2m_1$ )

Атом	Позиція	Заселеність позиції	x/a	y/b	z/c
Fe	4a	1	0,4544	0,0000	0,2500
Al(1)	8b	1	0,0200	0,3242	0,0000
Al(2)	4a	1	0,1357	0,0000	0,1000
Al(3)	8b	1	0,2842	0,3190	0,2500
Al(4)	4a	1	0,1357	0,0000	0,4000

Таблиця 3.

Результати рентгенографічного ‘in-situ’ дослідження сплаву  $\text{Al-8Fe-3.4Cr}$  та коефіцієнти термічного розширення  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_6\text{Fe}$  та квазікристалічної фаз ( $\psi$ ).

T, °C	Результати рентгенографічного дослідження				
	Фаза	Періоди ґратки, нм			Середні КТР $\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$
		a, нм	b, нм	c, нм	
20*	Al	0,40483(2)			14,7(4)
	$\text{Al}_6\text{Fe}$	0,6504(2)	0,7502(2)	0,8831(3)	
	$\psi$	0,6484(5)			
550	Al	0,41078(2)			26,60(9)
	$\text{Al}_6\text{Fe}$	0,6561(1)	0,7566(1)	0,8906(2)	18,6(3), 19,1(3), 19,9(4)
450	Al	0,40960(1)			26,01(5)
	$\text{Al}_6\text{Fe}$	0,6553(1)	0,7550(2)	0,8891(2)	20,0(4), 18,6(6), 20,6(5)
300	Al	0,40779(1)			23,98(9)
	$\text{Al}_6\text{Fe}$	0,6534(1)	0,7529(2)	0,8866(2)	20,3(5), 18,6(9), 21,5(8)
20**	Al	0,40507(1)			
	$\text{Al}_6\text{Fe}$	0,6497(1)	0,7490(1)	0,8813(1)	

\* – після 380°C

\*\* – після 550-300°C

при  $T = 400^\circ\text{C}$  та витримці до 180 хвилин. Обчислений середній термічний коефіцієнт лінійного розширення квазікристалічної фази в інтервалі температур до 400°C наведений у таблиці 2 і складає  $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Ізотермічна витримка зразків при температурах 380°C (AFC11) і 400°C (AFC6) позначається на кутовому положенні дифракційних піків  $\alpha\text{-Al}$ . Всі максимуми Al зміщаються при цьому в бік менших кутів, що свідчить про збільшення періоду елементарної ґратки Al і наближенні його значення до табличного значення характерного для чистого Al. Так, після охолодження від 380°C (витримка 4 години) до кімнатної температури зразка AFC11 реєструється значення періоду кубічної ґратки  $a_{\text{Al}} = 0,40483(2) \text{ нм}$  (табл. 1). Це може свідчити про те, що виділення інтерметаліду  $\text{Al}_6\text{Fe}$  супроводжується збідненням матричного твердого розчину Al елементами з меншим атомним радіусом у порівнянні з атомами алюмінію (наприклад Fe і Cr).

Для визначення області існування фази  $\text{Al}_6\text{Fe}$  у досліджуваних зразках проводили їх високотемпературні рентгенографічні дослідження до температури 600°C. Протягом 30 хв. при температурі 450°C кількість інтерметаліду  $\text{Al}_6\text{Fe}$  збільшується до 16 об.%. При цьому ще зберігаються

слабкі піки від  $\psi$ -фази. Нагрів до температури 550°C та витримка протягом 30 хвилин зразка AFC11 призводить до повного зникнення  $\psi$ -фази і зразок стає двофазним Al +  $\text{Al}_6\text{Fe}$  (~30 об.%) (рис. 2). Подальше підвищення температури до 600°C призводить до повного зникнення інтерметаліду  $\text{Al}_6\text{Fe}$ . Замість нього реєструються відбитки від моноклінних ґраток інтерметалідів  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  і  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ .

Таким чином, інтерметалід  $\text{Al}_6\text{Fe}$  у досліджуваних зразках існує до температури 550°C, будучи метастабільним у досліджуваних зразках. Слід зазначити, що в даній роботі виділення інтерметаліду  $\text{Al}_6\text{Fe}$  спостерігали тільки в зразках, що містять квазікристалічну складову. Напевно цьому сприяє близькість локального атомного оточення в розглянутих фазах. Додатковим доказом цьому слугує також те, що в ряді досліджень двокомпонентної системи Al-Fe квазікристалічну фазу реєстрували при вмісті заліза від 82 ат.% до 86 ат.%.

Оскільки інтерметалід  $\text{Al}_6\text{Fe}$  у визначеному інтервалі температур співіснує з матрицею на основі Al, було виконано дослідження коефіцієнтів термічного розширення для  $\text{Al}_6\text{Fe}$  і Al. З цією метою використовували зразок AFC11, раніше досліджений при температурі 380°C на протязі 4 годин. Його

піддали рентгенографічному вивченню послідовно при температурах: 20<sup>0</sup>C, 550<sup>0</sup>C, 450<sup>0</sup>C, 300<sup>0</sup>C і 20<sup>0</sup>C із використанням кремнію в якості внутрішнього стандарту. Результати обчислень періодів елементарних ґраток фаз Al<sub>6</sub>Fe і Al при різних температурах, а також середні термічні коефіцієнти лінійного розширення цих фаз у визначених інтервалах температур наведені в таблиці 2. Як видно з наведених даних середні КТР для матричної фази і інтерметаліду Al<sub>6</sub>Fe відрізняються мало. Так, при охолодженні від температури 550<sup>0</sup>C об'єм елементарних ґраток фаз Al і Al<sub>6</sub>Fe зменшується на 4,3% і 3,1% відповідно. При цьому термічні коефіцієнти лінійного розширення фази Al<sub>6</sub>Fe мають проміжні значення в порівнянні з квазікристалічною складовою з однієї сторони і матрицею на основі алюмінію з іншої.

## Висновки

1. В зразках системи Al-Fe-Cr AFC6 (4 ат.% Fe, 2 ат.% Cr) и AFC11 (8 ат.% Fe, 3,4 ат.% Cr) після розпилення з рідкого стану утворюється

квазікристалічна складова з ікосаедричною симетрією.

2. При наявності квазікристалів в зразках системи Al-Fe-Cr термічна обробка в інтервалі температур 380<sup>0</sup>C – 500<sup>0</sup>C на протязі 30 хвилин призводить до утворення в них метастабільної фази Al<sub>6</sub>Fe.
3. Метастабільна фаза Al<sub>6</sub>Fe в системі Al-Fe-Cr існує до температури 550<sup>0</sup>C. Подальше підвищення температури відпалу призводить до утворення стабільних інтерметалідів Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> і Al<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub>.

**Карпець М.В.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

**Фіртсов С.О.** – член-корр. НАНУ, д. ф.-м.н., професор, зав. відділом;

**Кулак Л.Д.** – , к.т.н., старший науковий співробітник, зав. лабораторією;

**Горна І.Д.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

**Кузьменко М.М.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

**Сарґан Г.Ф.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

- [1] A. Inoue, H. Kimura. High elevated-temperature strength of Al-based nanoquasicrystalline alloys // *Nanostructured Materials*, **11**(2), pp. 221-231 (1991).
- [2] A. Ziani, A. Pianelli, A. Redjamia et al. Transformation of the quasicrystalline phase Al-Cr-Fe induced by rapid solidification // *J. of Mater. Sci.*, **30**, pp. 2921-2929 (1995).
- [3] C. Zhang, Wu Y., Cai Y. et al. Icosahedral phase in rapidly solidified Al-Fe-Ce alloy // *Mater. Sci. Eng.*, **A323**, pp. 226-231 (2002).
- [4] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor & T.Y.R. Lee. Thermal Expansion, Nonmetallic Solids // *Thermophysical Properties of Matter*, **13**, New York: IFI/Plenum (1977).
- [5] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // *Mat. Res. Soc.*, **1**, pp. 13-26 (1986).
- [6] M.V. Karpets, Yu.V. Milman, O.M. Barabash et al. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti // *Intermetallics*, **11**, pp. 312-321 (2003).
- [7] И.Д. Горная, М.В. Карпец, Н.Н. Кузьменко и др. Исследование структуры быстрозакаленных алюминиевых сплавов // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. Киев: ИПМ НАН Украины, вып. 12, сс. 31-36 (2003).
- [8] L.K. Walford. The Structure of the Intermetallic Phase FeAl<sub>6</sub> // *Acta Cryst.*, **18**, pp. 287-291 (1965).

M.V. Karpets, S.O. Firstov, L.D. Kulak, I.D. Gorna,  
N.N. Kuzmenko, G.F. Sarghan

## Peculiarity Phase Formation in Rapidly Solidified Al-Fe-Cr Alloys at present Quasicrystals

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,  
3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv-142, 03680, Ukraine, e-mail: [karp@ipms.kiev.ua](mailto:karp@ipms.kiev.ua)

Structure and phase composition of Al-Fe-Cr powders atomized by spining are investigated. As-atomized powders had two phase components: a quasicrystalline phase of icosahedral symmetry ( $\psi$ ) and lattice parameter  $a_6 = 0.6484(2)$  nm, and a fcc phase on base Al. X-ray *in situ* investigation (monochromatic CuK $\alpha$  radiation) in He environment of powders while heating revealed the occurrence in them of a phase transition  $\psi \rightarrow$  Al<sub>6</sub>Fe at temperature of 653-673 K. X-ray diffractometric analysis has shown the existence of the Al<sub>6</sub>Fe-phase in the given powder sample to a temperature of 823 K. Heating the samples high 823 K was accompanied by the appearance of the stable intermetallics of Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> and Al<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub> type.