

УДК 539.219.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Al–Cu–Fe ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 853 К В ОБЛАСТИ, БОГАТОЙ АЛЮМИНИЕМ

К.Б.Калмыков, Н.Л.Зверева, С.Ф.Дунаев, Н.В.Казеннов, Е.В. Татьяна,
Г.В. Семернин, Н.Е. Дмитриева, Ю.В. Балыкова

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

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа исследованы фазовые равновесия в тройной системе Al–Cu–Fe при температуре 853 К в области составов, богатых алюминием. Построено изотермическое сечение данной системы, определены параметры кристаллической решетки фаз на основе двойных и тройных соединений, установлено, что в области существования квазикристаллической *i*-фазы не образуется фаз аппроксимантов.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, квазикристаллы, алюминиевые сплавы.

Интерес к строению диаграммы состояния Al–Cu–Fe обусловлен существованием в области составов 62,5 ат.% Al, 25 ат.% Cu и 12,5 ат.% Fe квазикристаллической икосаэдрической *i*-фазы, которая образуется при обычных скоростях охлаждения и не требует специальной закалки. Диаграмма состояния системы Al–Cu–Fe в области, богатой алюминием, исследовалась в ряде работ [1–5], однако данные этих исследований противоречат друг другу.

Наиболее подробно *i*-область исследована в работе [1], авторы которой построили ряд изотермических сечений данной системы при температурах 833, 873, 973, 1073, 1173 К.

На рис. 1 (*а*, *б*, *в*) представлены изотермические сечения системы Al–Cu–Fe при 833, 873, 973 К [1]. Квазикристаллическая *i*-фаза при 973 К находится в равновесии с фазами β -FeAl, ω -Al₇Cu₂Fe, Fe₄Al₁₃ и жидкостью. При понижении температуры в системе появляются еще два тройных соединения: ϕ -фаза (в области 46 ат.% Al, 50 ат.% Cu и 4 ат.% Fe) и β' -фаза при 53 ат.% Al и 3 ат.% Fe, исчезает равновесие *i*-L и появляются равновесия ω - β' и ω - ϕ . При дальнейшем понижении температуры характер фазовых равновесий практически не меняется, за исключением равновесия с β' -фазой, которая при 833 К уже не присутствует на диаграмме состояния. Область гомогенности *i*-фазы увеличивается с понижением температуры.

Данные работы [1] противоречат результатам, полученным ранее [2], которые подробно исследовали именно область существования икосаэдрической фазы при 953 К (рис. 1, *г*).

В области существования икосаэдрической фазы они выделяют поле с идеальной икосаэдрической структурой, которое простирается вдоль линии концентраций Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5}–Al_{62,6}Cu_{24,4}Fe₁₃ и аппроксимантную *R*-фазу с ромбоэдрической структурой. Равновесие *i*(R)–L не обнаружено, а ω -фаза находится в равновесии с фазой β на основе соединения FeAl, что противоречит результатам, полученным в работе [1].

Наличие фаз аппроксимантов в области существования *i*-фазы отмечалось также в работе [3], авторы которой утверждают, что между ω - и *i*-фазами находятся пентагональная *P*-фаза, а ромбоэдрическая *R*-фаза обратимо переходит в *i*-фазу при температуре 983 К, что не согласуется с данными [2].

Таким образом, несмотря на обилие информации о строении диаграммы состояния системы Al–Cu–Fe, имеющиеся результаты довольно противоречивы. Цель настоящей работы состояла в исследовании строения системы Al–Cu–Fe при 853 К, уточнении области существования *i*-фазы и выяснении наличия фаз-аппроксимантов.

Методика эксперимента

Строение диаграммы состояния тройной системы Al–Cu–Fe исследовали методом равновесных сплавов. В качестве исходных материалов использовали Al чистотой 99,99%, Fe – армко, Cu – электролитическую. Навески металлов плавляли в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона.

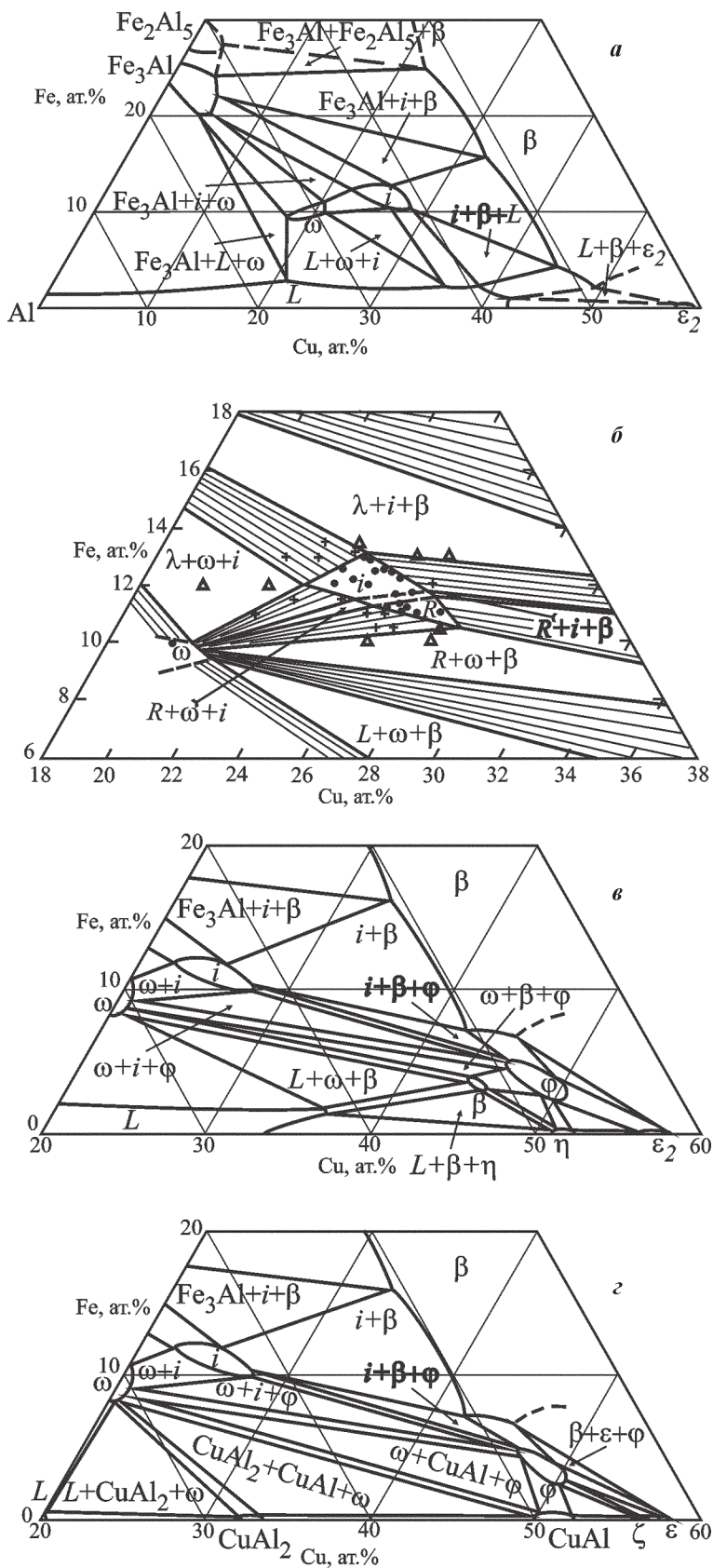


Рис. 1. Изотермические сечения системы Al-Cu-Fe при температуре, К: а – 973 [1], б – 953 [2], е – 873 [1], з – 833 [1]

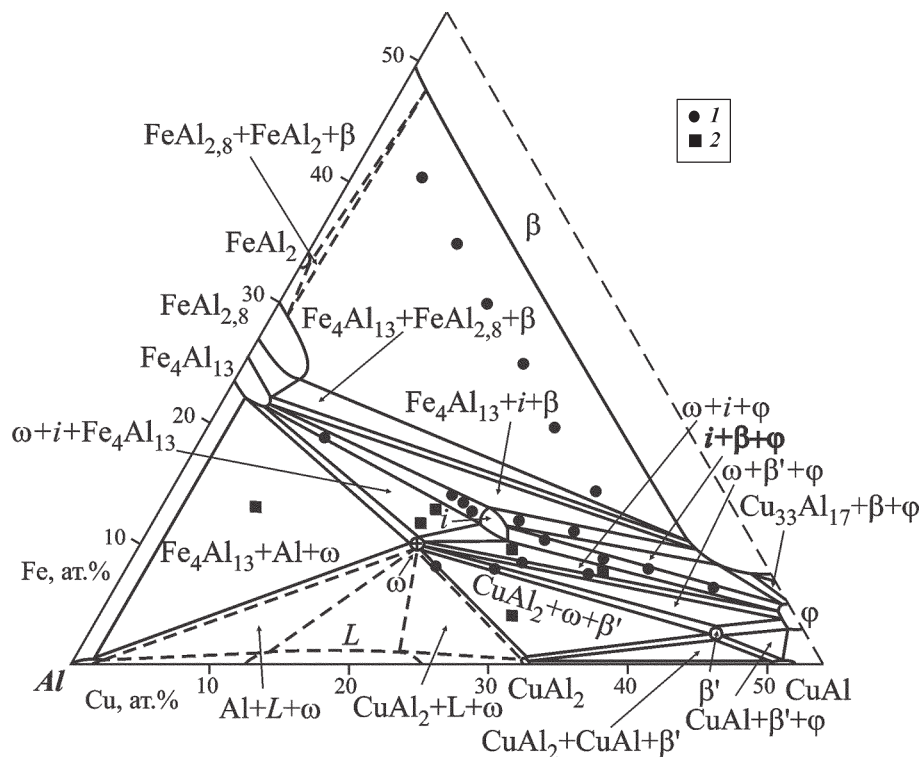


Рис. 2. Изотермическое сечение системы Al–Cu–Fe при температуре 853 К: 1 – двухфазные сплавы, 2 – трехфазные сплавы

Полученные слитки заворачивали в ниобиевую фольгу толщиной 100 мкм и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воде. Продолжительность гомогенизирующего отжига составляла 300, 400 и 1000 ч при 853 К.

Полученные образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе “LEO EVO-50 XVP” (“Karl Zeiss”) при ускоряющем напряжении 15 кВ, методами энергодисперсионного микроанализа с использованием детектора “INCA energy 450” (“Oxford Instruments”) и рентгенофазового анализа (“STOE STADI P”, Cu-K_{α1} Ge (111) – монохроматор), в ряде случаев применяли метод просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа “JEM-2010” при ускоряющем напряжении 160 кВ. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили механическим дроблением сплавов и последующим осаждением полученных порошков на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой.

С целью повышения точности определения состава фаз методом энерго-дисперсионного анализа, проводили стандартизацию с использованием специально приготовленного эталона на основе соединения Al₇Cu₂Fe (ω-фаза), состав и кристаллическая

структура которого были подтверждены различными методами физико-химического анализа.

Обсуждение результатов

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и рентгенофазового анализа был исследован фазовый и элементный состав всех сплавов системы Al–Cu–Fe. В табл. 1 представлены результаты энергодисперсионного анализа трехфазных образцов. Средние составы всех исследованных образцов показаны на рис. 2. Проведенные в настоящей работе исследования позволили построить изотермическое сечение системы Al–Cu–Fe при температуре 853 К в области, богатой алюминием (рис. 2).

На данной диаграмме состояние наибольшую область гомогенности имеет β-фаза на основе соединения FeAl, которая содержит до 45,5 ат.% Cu. Параметр *a* кристаллической решетки β-фазы изменяется от 2,9171 Å при 51,0 ат.% Al и 7,3 ат.% Cu до 2,9390 Å при 46,7 ат.% Al и 45,5 ат.% Cu. На рис. 3 показана зависимость параметра решетки *a* β-фазы от содержания меди, которая описывается полиномом третьей степени:

$$y = -2 \cdot 10^{-7} x^3 + 4 \cdot 10^{-6} x^2 + 0,001x + 2,9077 \quad (R^2 = 0,9839).$$

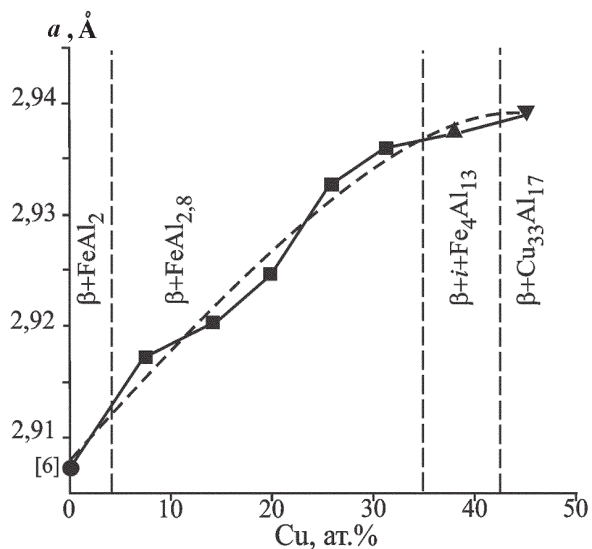


Рис. 3. Зависимость параметра *a* кристаллической решетки β-фазы от содержания меди

Между β-фазой и соединением FeAl_{2,8} образуется обширная двухфазная область (рис. 2).

Соединение FeAl₂ не обнаружено, по-видимому, оно имеет узкую область гомогенности. В двойных соединениях FeAl_{2,8} и Fe₄Al₁₃ растворяется до 5,2 и 3,3 ат.% Cu соответственно. Двойные соединения меди и алюминия CuAl, CuAl₂, Cu₃Al₂ и Cu₃₃Al₁₇ практически не содержат железа.

В системе Al–Cu–Fe обнаружено четыре тройных соединения: ω-фаза, на основе Al₇Cu₂Fe, *i*-фаза (Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5}), φ;-фаза (в области 46 ат.% Al, 50 ат.% Cu и 4 ат.% Fe) и β'-фаза (в области 53 ат.% Al и 3 ат.% Fe).

Квазикристаллическая *i*-фаза при 853 К имеет узкую область гомогенности (табл. 1), по алюминию концентрация меняется в пределах 2 ат.% в зависимости от фазовой области, а по меди и железу – 3,3 и 1,7 ат. % соответственно. Фаза *i* при-

Таблица 1

Составы фаз в некоторых трехфазных равновесиях системы Al–Cu–Fe при 853 К

Фазовая область	Фаза	Концентрация, ат.%		
		Al	Cu	Fe
Al + ω + Fe ₄ Al ₁₃	Al	97,6	2,1	0,3
	ω	71,4	19,0	10,6
	Fe ₄ Al ₁₃	76,0	1,2	22,8
<i>i</i> + ω + Fe ₄ Al ₁₃	<i>i</i>	64,8	23,5	11,7
	ω	71,0	19,0	10,0
	Fe ₄ Al ₁₃	75,8	2,7	21,5
<i>i</i> + β + Fe ₄ Al ₁₃	<i>i</i>	63,4	24,6	12,0
	β	51,1	36,7	12,2
	Fe ₄ Al ₁₃	74,8	3,3	21,9
<i>i</i> + ω + φ	<i>i</i>	62,9	26,8	10,3
	ω	71,0	19,2	9,7
	φ	47,6	47,4	5,0
ω + β' + CuAl ₂	ω	70,5	19,6	9,9
	β'	52,3	46,0	1,7
	CuAl ₂	66,1	33,5	0,4

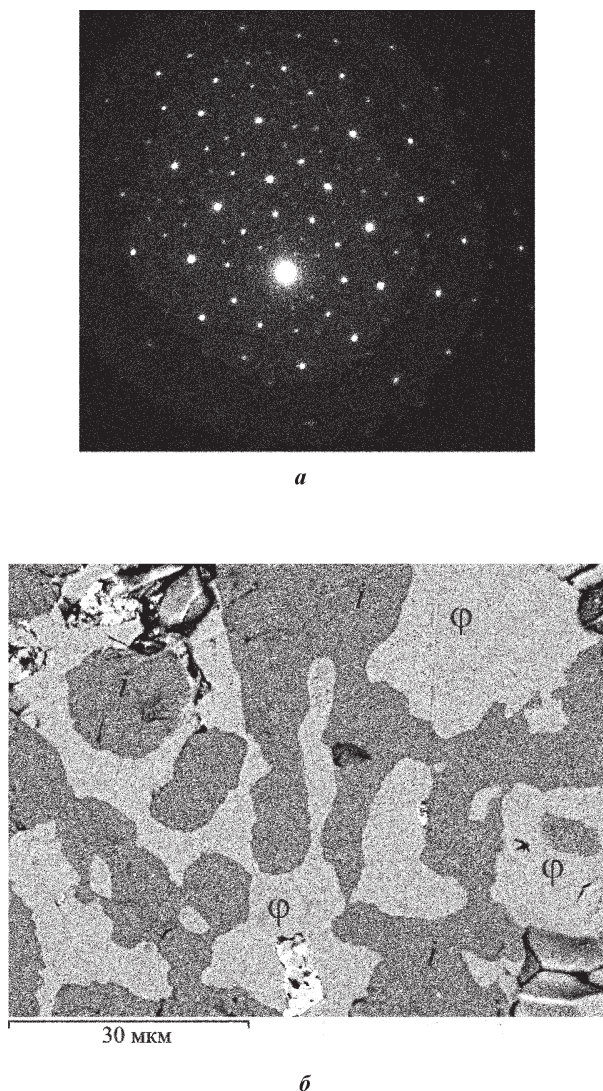


Рис. 4. Результаты исследования образца состава 58 ат.% Al, 33 ат.% Cu и 9 ат.% Fe из двухфазной области i (62,7 ат.% Al, 26,6 ат.% Cu и 10,7 ат.% Fe) + ϕ (47,4 ат.% Al, 48,1 ат.% Cu и 4,5 ат.% Fe): a – данные электронной дифракции квазикристаллической i -фазы; b – микроструктура

существует в четырех трехфазных равновесиях: $i + \beta + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$; $i + \beta + \phi$; $i + \omega + \phi$; $i + \omega + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (рис. 2).

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с данными [1], икосаэдрическая фаза имеет единую область гомогенности, а не разделяется на регионы, как это утверждалось авторами [2]. На это указывают данные просвечивающей электронной микроскопии образца состава 58 ат.% Al, 33 ат.% Cu и 9 ат.% Fe из двухфазной области $i + \phi$ (рис. 4, a), микроструктура, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 4, b . Орторомбическая ω -фаза ($a = 6,336 \text{ \AA}$, $c = 14,8702 \text{ \AA}$ [7]) имеет узкую об-

ласть гомогенности, это подтверждается тем, что параметры кристаллической решетки ω -фазы практически не меняются в зависимости от состава (табл. 2). Из таблицы видно, что независимо от фазовой области, состав ω -фазы остается постоянным, разброс данных по алюминию составляет 1,2%, а по меди и железу – 0,9%, что находится в пределах точности метода энерго-дисперсионного микроанализа.

Помимо равновесия с i -фазой, ω -фаза участвует в следующих равновесиях: $\omega + \text{Al} + \text{L}$; $\omega + \text{CuAl}_2 + \text{L}$; $\omega + \text{Al} + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, $\omega + \text{CuAl}_2 + \beta'$ и $\omega + \beta' + \phi$. На рис. 5 представлены микроструктуры сплавов из области $\omega + \text{CuAl}_2 + \beta'$ (a) и $\omega + \beta'$ (b). Тройная

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки и состав ω -фазы системы Al-Cu-Fe

Фазовая область	Состав ω -фазы, ат.%			Параметры решетки, Å	
	Al	Cu	Fe	<i>a</i>	<i>c</i>
ω	70,7	19,1	10,2	6,3287(13)	14,793(6)
$\omega + i + Fe_4Al_{13}$	71,0	19,0	10,0	6,3261(16)	14,795(6)
$\omega + i + \varphi$	71,0	19,2	9,7	6,3366(6)	14,8111(22)
$\omega + \varphi$	70,2	19,9	9,9	6,3266(12)	14,799(5)
$\omega + \beta'$	70,9	19,3	9,8	6,3371(3)	14,8047(13)
$\omega + CuAl_2$	70,6	19,2	10,2	6,3351(5)	14,7981(18)

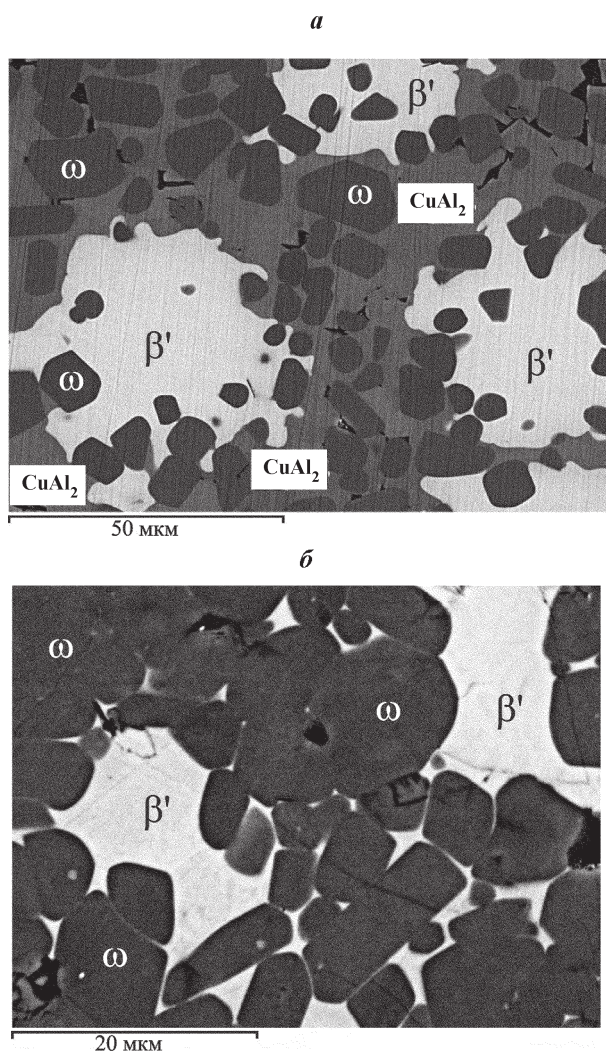


Рис. 5. Микроструктуры сплавов из области $\omega + CuAl_2 + \beta'$ (*a*) и $\omega + \beta'$ (*b*)

фаза φ , лежащая в области составов $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{5}$, находится в равновесии с фазами β' , ω , i , β и соединением CuAl . Данные о кристаллической структуре φ -фазы в литературе отсутствуют, к сожалению, и в настоящей работе ее не удалось установить. Предположительно, это соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 8,146(5) \text{ \AA}$, $c = 7,557(7) \text{ \AA}$.

В настоящей работе впервые установлено трехфазное равновесие $\omega + \beta' + \text{CuAl}_2$, которое при по-

вышении температуры более 863 К переходит в трехфазное равновесие $\omega + \beta' + \text{L}$ [1]. При понижении температуры фаза β' исчезает, и реализуется тройное равновесие $\omega + \varphi + \text{CuAl}_2$ [1].

По результатам настоящего исследования построено изотермическое сечение системы Al-Cu-Fe при 853 К. Установлено, что i -фаза имеет узкую область гомогенности, является равновесным соединением, подтверждением чему служит неизменность состава и структуры образцов из различных фазовых областей при разном времени отжига.

Данное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00694-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Luck R. // Z. Metallkde. 2003. 94. N 2. P. 108.
2. Gratias D., Calvayrac Y., Devaud-Rzepski J., Faudot F. // J. Non-Crystal. Sol. 1993. 153-154. P. 482.
3. Faudot F. // Ann. Chim. Fr. 1993. 18. P.445.
4. Преварский А.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 4. С. 220.
5. Омаров А.К., Смагулов Д.У., Аскаров М.С., Алексеева Г.К. // Вестн. АН. КазССР. Алма-Ата. 1985. № 5. С.10.
6. Kraan Van Der, Philips K.H. // Physica B and C: Physics of Condensed Matter and Atomic, Molecular and Plasma Physics, Optics. 1986. 138. P. 55.
7. Faudot F., Quivy A., Calvayrac Y., Gratias D., Harmelin M. // Mater. 1991. 133. P. 383.

Поступила в редакцию 01.09.08

PHASE EQUILIBRIA IN Al-Cu-Fe SYSTEM AT TEMPERATURE 853 K IN ALUMINUM ENRICHED FIELD

K.B. Kalmykov, N.L. Zvereva, S.F. Dunaev, N.V. Kazennov, E.V. Tatjanin, G.V. Semernin, N.E. Dmitrieva, J.V. Balykova

(Division of General Chemistry)

The phase equilibria in the Al-Cu-Fe system at 853K in the aluminum enriched field were investigated by the methods of scanning and transmission electronic microscopy, X-ray and electron probe microanalysis. The isothermal cross section of the system was constructed. The crystal lattice parameters of the phases based on double and threefold compounds were defined. It was established, that the phases-approximants in the field of the iko-phase existence are not formed.

Key words: phase equilibria, scanning and transmission electronic microscopy, quasicrystal, aluminum alloys.

Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru.); Зверева Наталья Леонидовна – 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 (irinaatt@mail.ru.); Казеннов Никита Владимирович – ведущий специалист (kazennov@laincom.chem.msu.ru); Татьяна Евгений Васильевич – ст. науч. сотр. ФГУ ТИСЧУМ, канд. физ.-мат. наук (ntcstm@yandex.ru); Семернин Глеб Владиславович – мл. науч. сотр. ЦНИИчермет им. И.П. Бардина (gsemernin@yandex.ru); Дмитриева Наталья Евгеньевна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru); Балькова Юлия Владимировна – мл. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ (jlbalyk-msu@yandex.ru).