

Структура и механические свойства сплавов системы Al—Fe—Cr для повышенных температур, упрочненных наноквазикристаллическими частицами и дополнительно легированных Ti, Mo и Nb

Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов,
Н. И. Даниленко, А. О. Шаровский, А. В. Самелюк,
В. А. Гончарук, О. Д. Нейков

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: milman@ipms.kiev.ua

Исследовано влияние дополнительного легирования Ti, Nb и Mo на повышение рабочей температуры наноструктурных сплавов системы Al—Fe—Cr, в которых алюминиевая матрица упрочнена квазикристаллическими частицами. Прутки исследованных сплавов диаметром 6 мм получены из водораспыленных порошков экструзией без спекания. Благодаря разработанным режимам изготовления полуфабрикатов во всех прутках исследуемых составов сохранена двухфазная структура порошка — алюминиевая матрица, упрочненная наноквазикристаллическими частицами. Все исследованные сплавы демонстрируют высокую термическую стабильность. Наиболее стабильным по уровню твердости при отжиге при 400 °C является сплав $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Mo_{0,5}Ti_{0,5}$. Наивысшими прочностными характеристиками при 400 °C обладают сплавы, дополнительно легированные Nb.

Ключевые слова: наноквазикристаллы, алюминиевые сплавы, структура, фазовый состав, прочность, пластичность.

Введение

Квазикристаллы являются новым классом материалов, перспективным для широкого применения в технике, в частности в качестве упрочняющих частиц в сплавах алюминия. Как правило, квазикристаллические фазы в сплавах алюминия образуются с участием переходных тугоплавких металлов. В сплавах такого типа переходные тугоплавкие металлы не только входят в состав квазикристаллических упрочняющих частиц, но и растворены в твердом растворе алюминиевой матрицы, что существенно уменьшает скорость диффузии в ней. Среди жаропрочных деформируемых алюминиевых сплавов наилучшими прочностными показателями при температуре 300 °C обладают сплавы на основе системы Al—Fe—Cr [1], в которых в процессе быстрого охлаждения (спинингование, методы порошковой металлургии) формируются наноразмерные квазикристаллические упрочняющие частицы. Ранее было показано, что легирование Ti и Zr улучшает прочностные характеристики сплавов системы Al—Fe—Cr при температурах до 300 °C [2—4]. В работе [5] отмечено положительное влияние Nb на термостабильность квазикристаллической фазы Al—Fe—Cr.

© Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов, Н. И. Даниленко,
А. О. Шаровский, А. В. Самелюк, В. А. Гончарук, О. Д. Нейков, 2014

Цель настоящей работы — исследовать влияние дополнительного легирования Ti, Nb и Mo на прочностные характеристики жаропрочных сплавов системы Al—Fe—Cr при температурах до 400 °С.

Материалы и методики исследования

Для исследования выбраны сплавы системы Al—Fe—Cr — перспективные жаропрочные сплавы алюминия, упрочненные наноквазикристаллическими частицами. Принцип легирования заключался в полной или частичной замене Ti в сплаве $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ на Mo и Nb. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Для получения экструдированных прутков использовали водораспыленные порошки фракции –40 мкм. Метод диспергирования расплава струей воды под высоким давлением по сравнению с методом диспергирования расплава аргоном дает возможность повысить скорость охлаждения расплава до 10^6 К/с [6].

Химический состав как порошков, так и экструдированных прутков соответствовал расчетному. Консолидацию водораспыленных порошков Al—Fe—Cr осуществляли без спекания путем экструзии специально подготовленных капсул. Перед экструзией порошки при комнатной температуре прессовали в брикеты и помещали в цилиндрические капсулы диаметром 25 мм из сплава АМг5. Капсулы герметизировали аргонодуговой сваркой, а затем вакуумировали. Дегазацию прессованных брикетов в ампулах выполняли при температуре 350 °С. Детально операции, предшествующие экструзии вакуумированной ампулы, описаны в работах [7, 8]. Методом экструзии получены прутки диаметром 6 мм ($\mu = 12,8$). Температура экструзии не превышала 380 °С.

Структурные исследования выполняли методами просвечивающей (ПЭМ) (микроскоп высокого разрешения JEM 2100F), сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) на микроскопе Superprobe-733 и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1 в CuK_{α} -излучении). Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20—82^{\circ}$. Шаг сканирования составлял $0,05^{\circ}$, время экспозиции в точке — 4—9 с.

Механические свойства деформированных полуфабрикатов высокопрочных сплавов системы Al—Fe—Cr исследовали при испытаниях на растяжение стандартных пятикратных образцов на машине 1246 типа INSTRON со скоростью перемещения захватов 1 мм/мин (скорость деформации 10^{-3} с $^{-1}$) с записью кривой деформации. По кривым деформации рассчитывали предел прочности σ_B , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и удлинение до

Т а б л и ц а 1. Составы сплавов системы Al—Fe—Cr

Содержание легирующих элементов, %	
(мас.)	(ат.)
Al—4,89Fe—4,55Cr—1,68Ti	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$
Al—4,86Fe—4,51Cr—0,84Ti—1,7Mo	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Mo_{0,5}Ti_{0,5}$
Al—4,85Fe—5,41Cr—1,7Mo	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$
Al—4,86Fe—4,52Cr—1,61Nb—0,83Ti	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Nb_{0,5}Ti_{0,5}$
Al—4,86Fe—5,42Cr—1,61Nb	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$

разрушения δ . Испытания осуществляли при комнатной температуре, 190, 300 и 400 °С. Макротвердость прутков измеряли на твердомере Виккерса при нагрузке 10 Н.

Результаты исследования и их обсуждение

Методом лазерной гранулометрии установлено, что средний размер порошинок, используемых для получения прутков, находился в пределах 23—30 мкм (рис. 1). Порошки, полученные распылением расплава струей воды под высоким давлением, имеют нерегулярную форму с развитой поверхностью (рис. 2). Эта особенность водораспыленных порошков способствует улучшению условий компактирования [9]. В работе [10] показано, что поверхность водораспыленных порошинок алюминиевых сплавов покрыта оксидами, их состав и плотность могут существенно отличаться в зависимости от технологических параметров и состава сплавов. Установленные [10] закономерности, безусловно, относятся и к порошкам сплавов системы Al—Fe—Cr. Химический анализ порошков различных фракций исследованных сплавов показал, что содержание кислорода колеблется в пределах 0,32—0,55% (мас.). При этом порошинки больших размерных фракций содержат меньше кислорода, чем порошинки меньших фракций. Химический анализ, выполненный после компактирования и вакуумирования при 350 °С, показал снижение содержания кислорода в порошках в 10 раз. Как показано в работе [11], оксидная пленка в водораспыленных порошках алюминиевых сплавов имеет островковый характер.

При СЕМ исследовании порошковых брикетов, спрессованных при комнатной температуре, признаков кристаллических интерметаллидов не обнаружено. По данным рентгеноструктурного анализа, во всех порошках исследуемых составов сформировалась двухфазная структура — алюминиевая матрица, упрочненная икосаэдрическими квазикристаллическими частицами (*i*-фаза) (рис. 3, а). Благодаря разработанным режимам получения полуфабрикатов квазикристаллическая структура упрочняющих

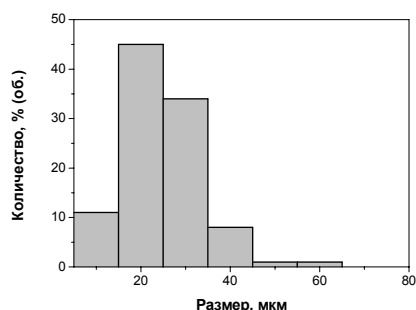


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа порошков, полученных после отсева с ситом —40 мкм.

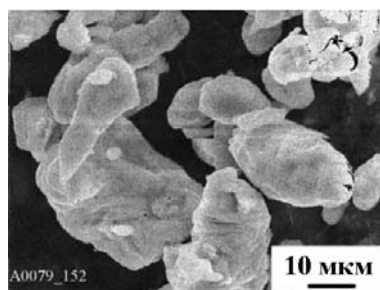
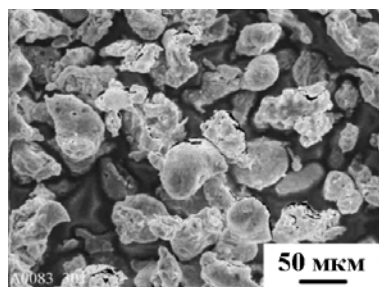


Рис. 2. СЕМ изображения порошков состава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_3\text{Nb}_{0,5}$.

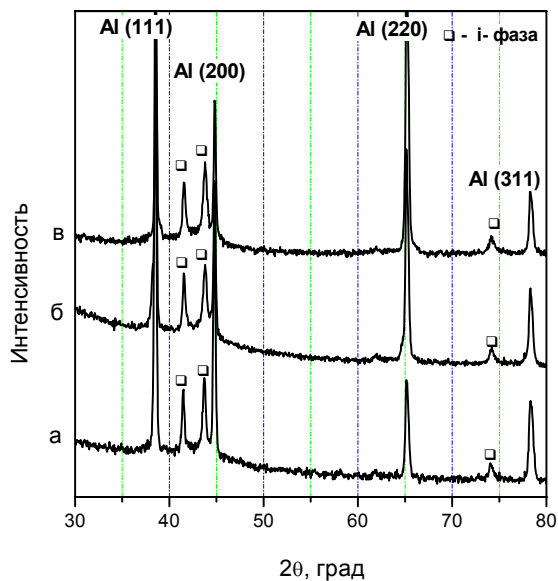


Рис. 3. Рентгенограммы сплава $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_3Nb_{0.5}$: *a* — исходный порошок; *б* — экструдированный пруток — 330 °С; *в* — экструдированный пруток после выдержки при 400 °С в течение 1 ч.

частиц была сохранена и в исследуемых прутках (рис. 3, *б*). Количество квазикристаллической упрочняющей фазы, оцененное по данным рентгеноструктурного анализа и просвечи-

вающей электронной микроскопии, лежит в пределах 35—38% (об.).

Исследование структуры прутков в просвечивающем электронном микроскопе не выявило отчетливого влияния дополнительного легирования сплава Al—Fe—Cr—Ti тугоплавкими Mo и Nb на тонкую структуру прутков. Общие черты структуры, показанные на примере сплава $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_3Nb_{0.5}$ (рис. 4), сохраняются и для других составов исследованных сплавов (табл. 1).

Квазикристаллические упрочняющие частицы имеют округлую форму, их размер изменялся от 40 до 200 нм (рис. 4, *a*). Более детально наноразмерная квазикристаллическая частица показана при съемке в микроскопе высокого разрешения (рис. 4, *в*). Различие размеров упроч-

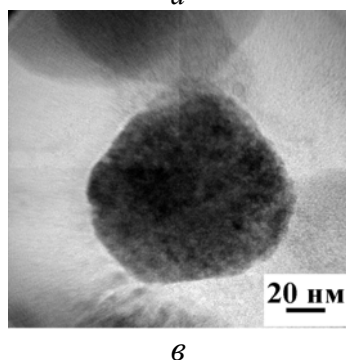
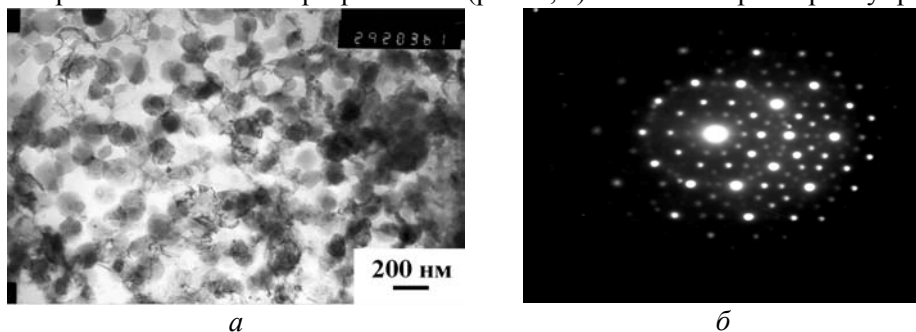


Рис. 4. Структура прутков сплава $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_3Nb_{0.5}$: *a* — изображение в светлом поле; *б* — электронограмма с наименьшей селективной диафрагмой от квазикристаллической упрочняющей частицы; *в* — изображение квазикристаллической наноразмерной упрочняющей частицы в колонне микроскопа высокого разрешения.

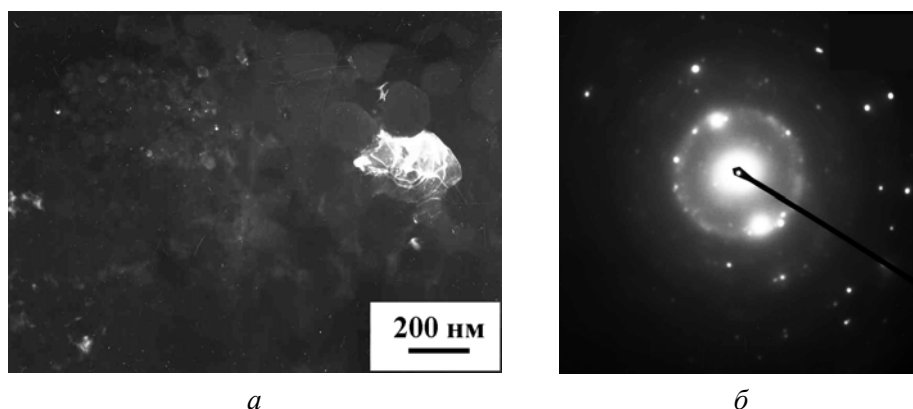


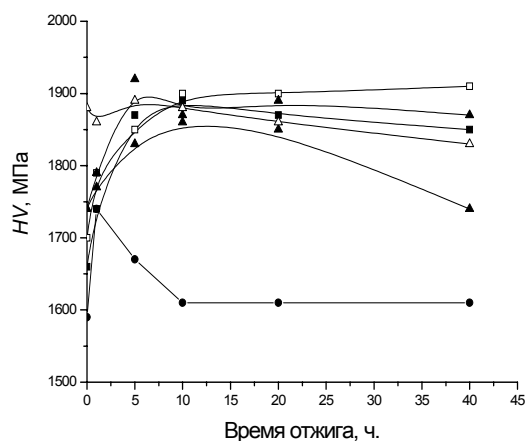
Рис. 5. Структура прутка сплава $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$: *a* — темное поле в рефлексе (200) α -Al; *б* — электронограмма от матрицы α -Al.

няющих квазикристаллических частиц является следствием разницы в скорости охлаждения частиц в зависимости от их пространственного расположения в камере распыления. На рис. 4, *б* приведена характерная электронограмма от квазикристаллической упрочняющей частицы.

Во всех исследованных прутках формируется очень малое зерно α -Al. Средний размер зерен составляет 250 нм, что видно по изображению темного поля в рефлексе (200) α -Al. (рис. 5). Однако встречаются зерна, достигающие 500 нм.

Изучено влияние дополнительного легирования сплавов системы Al—Fe—Cr—Ti тугоплавкими Mo и Nb на термическую стабильность механических свойств: измеряли твердость сплавов в зависимости от температуры и длительности отжига и проводили механические испытания на растяжение стандартных образцов при температурах 20—400 °C. Все исследованные сплавы демонстрируют стабильность структуры при нагревах до 400 °C (рис. 6). В течение длительного отжига при 400 °C твердость сплавов почти не снижается, наиболее стабильным при отжиге является сплав $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$. Полная или частичная замена Ti на Mo и Nb в сплаве $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ приводит к существенному росту твердости как при комнатной температуре, так и при отжиге при 400 °C. Результаты испытаний на растяжение образцов исследованных сплавов приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что наибольшая прочность при

Рис. 6. Зависимость микро-твердости прутков сплавов системы Al—Fe—Cr—Ti + (Mo, Nb) от времени отжига и химического состава при температуре отжига 400 °C:
 ● — $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$; ■ — $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_3\text{Mo}_{0.5}$;
 □ — $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$; ▲ — $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_3\text{Nb}_{0.5}$;
 △ — $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$.



Т а б л и ц а 2. Механические свойства прутков сплавов системы Al—Fe—Cr—Ti + (Mo, Nb) при различных температурах (°C)

Сплав	HV , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	20				190			300			400		
Al ₉₄ Fe ₃ Cr ₃ [2]	1660	485	542	7,0	—	—	—	283	297	3,5	—	—	—
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr _{2,5} Ti ₁	1590	546	585	8,4	—	—	—	328	345	3,9	170	190	6,2
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr ₃ Mo _{0,5}	1660	412	575	6,8	392	428	2,9	298	323	3,0	157	179	5,0
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr _{2,5} Mo _{0,5} Ti _{0,5}	1700	528	619	4,5	377	419	3,8	309	332	2,1	168	198	3,4
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr ₃ Nb _{0,5}	1740	518	596	5,6	432	459	2,4	318	339	2,1	186	205	4,9
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr _{2,5} Nb _{0,5} Ti _{0,5}	1880	597	647	2,7	471	502	2,6	355	368	1,63	171	202	4,7

комнатной температуре достигается при совместном легировании Ti + Mo и Ti + Nb. Сплавы системы Al—Fe—Cr, легированные только Ti, Mo или Nb, демонстрируют при испытаниях чуть меньшие значения σ_B , но при этом обладают большей пластичностью до разрушения. Наилучшее соотношение прочностных характеристик и пластичности при комнатной температуре имеет сплав Al₉₄Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti₁. Высокие прочностные характеристики при температуре испытаний 300—400 °C обеспечивает легирование Nb и Ti + Nb.

Таким образом, рассмотренные сплавы обладают рекордными для сплавов алюминия прочностными характеристиками при температуре 400 °C ($\sigma_{0,2} = 186$ МПа, $\sigma_B = 205$ МПа). В то же время деформируемый сплав АН4Мц2 (Al—Zn—Mg—Ni—Fe—Zr—Sc) уже при 350 °C имеет $\sigma_B = 40$ МПа [12], а литейный жаропрочный сплав А380 при 400 °C имеет $\sigma_{0,2}$ менее 40 МПа [13].

Выводы

Благодаря разработанным режимам получения полуфабрикатов во всех прутках исследуемых составов сохранена двухфазная структура порошка — алюминиевая матрица, упрочненная квазикристаллическими частицами.

Во всех исследованных полуфабрикатах сплавов системы Al—Fe—Cr—Ti + (Mo, Nb), предназначенных для работы при повышенных температурах, упрочняющие квазикристаллические частицы имели размеры 40—200 нм. Средний размер зерна алюминиевой матрицы составлял менее 500 нм.

Все исследованные сплавы демонстрируют высокую термическую стабильность. Так, при длительном отжиге при 300 и 400 °C твердость сплавов почти не снижается, наиболее стабильным при отжиге является сплав Al₉₄Fe_{2,5}Cr₃Mo_{0,5}Ti_{0,5}.

Наивысший уровень прочностных характеристик при испытаниях при 400 °C показали сплавы Al₉₄Fe_{2,5}Cr₃Nb_{0,5} и Al₉₄Fe_{2,5}Cr_{2,5}Nb_{0,5}Ti_{0,5}, которые превышают по прочностным характеристикам лучшие жаропрочные деформируемые и литейные сплавы алюминия.

Работа выполнена в рамках программы ДФФД-БРФФИ, проект № Ф54.2/014.

1. *Inoue A.* High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles / A. Inoue, H. Kimura // *Mater. Sci. & Eng.* — 2000. — **A286**, No. 1. — P. 1—10.
2. *Мільман Ю. В.* Наноструктурні сплави системи Al—Fe—Cr, що зміцнені квазікристалічними частками, для використань при підвищених температурах / [Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов та ін.] // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — 2012. — Вып. 18. — С. 16—24.
3. *Мільман Ю. В.* Влияние структурного состояния упрочняющих наночастиц на механические свойства сплава $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ / [Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов и др.] // Там же. — 2013. — Вып. 19. — С. 36—43.
4. *Milman Yu. V.* High-strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application / [Yu. V. Milman, A. I. Sirko, M. O. Iefimov et al.] // *High Temperature Mater. and Proc.* — 2006. — **25**, No. 1—2. — P. 19—29.
5. *Galano M.* Nanoquasicrystalline Al—Fe—Cr-based alloys with high strength at elevated temperature / [M. Galano, F. Audebert, A. Garcia-Escorial et al.] // *J. Alloys Comp.* — 2010. — **495**. — P. 372—376.
6. *Пат. 66588 А України.* Спосіб виготовлення напівфабрикатів із алюмінієвих сплавів / [О. Д. Нейков, О. В. Крайніков, Ю. В. Мільман та ін.]. — Опубл. 17.05.2004, Бюл. № 5.
7. *Добаткин В. И.* Быстро закристаллизованные алюминиевые сплавы / В. И. Добаткин, В. И. Елагин, В. М. Федоров. — М. : ВИЛС, 1995. — 360 с.
8. *Neikov O. D.* Advanced PM aluminium alloys produced by new rapid solidification technology / [O. D. Neikov, A. V. Krajnikov, Yu. V. Milman et al.] // *Proc. PM2004 World Congress. Publ. European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, 2004.* — **1**. — P. 237—242.
9. *Neikov O. D.* Effect of powder size on mechanical properties of elevated temperature aluminium alloys produced by water atomization / [O. D. Neikov, Yu. V. Milman, D. B. Miracle et al.] // *EURO PM2001.* — **2**. — P. 225—230.
10. *Neikov O. D.* Water atomized powders of aluminum and its alloys / O. D. Neikov, A. V. Krajnikov // *Mater. Sci. Forum.* — 1996. — **217—222**. — P. 1649—1653.
11. *Krajnikov A. V.* Comparative study of morphology and surface composition of Al—Cr—Fe alloy powders produced by water and gas atomisation technologies / A. V. Krajnikov, V. V. Likutin, G. E. Thompson // *Appl. Surf. Sci.* — 2003. — **210**, is. 3—4. — P. 318—328.
12. *Пат. 2288965 (13) С1 РФ.* Материал на основе алюминия / Н. А. Белов, В. С. Золоторевский, В. В. Чеверикин. — Опубл. 10.12.2006, Бюл. № 34.
13. *Легкая Т. Н.* Физические основы разработки нового класса литейных сплавов алюминия / [Т. Н. Легкая, О. М. Барабаш, Ю. В. Мильман та ін.] // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2009. — **31**, № 4. — С. 545—552.

**Структура і механічні властивості сплавів системи Al—Fe—Cr
для підвищених температур, зміцнених
наноквазікристалічними частинками,
додатково леговані Ti, Mo і Nb**

Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов, М. І. Даніленко,
А. О. Шаровський, А. В. Самелюк, В. А. Гончарук, О. Д. Нейков

Досліджено вплив додаткового легування Ti, Nb і Mo на підвищення робочої температури наноструктурних сплавів системи Al—Fe—Cr, в яких алюмінієва матриця зміцнена квазікристалічними частинками. Прутки досліджених сплавів діаметром 6 мм отримані з водорозпиленних порошків екструзією без спікання. Завдяки розробленим режимам одержання напівфабрикатів у всіх прутках

досліджуваних складів збережено двофазну структуру порошку — алюмінієву матрицю, зміцнену наноквазікристалічними частинками. Всі досліджені сплави демонструють високу термічну стабільність. Сплав $Al_{9,4}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Mo_{0,5}Ti_{0,5}$ є найбільш стабільним за рівнем твердості при відпалі при 400 °С. Найвищою міцністю при 400 °С володіють сплави, які додатково леговані Nb.

Ключові слова: наноквазікристали, алюмінієві сплави, структура, фазовий склад, міцність, пластичність.

Structure and mechanical properties of Al—Fe—Cr alloys for elevated temperatures, reinforced by nanoquasicrystalline particles additionally alloyed by Ti, Mo and Nb

Yu. V. Milman, N. P. Zakharova, M. O. Iefimov, M. O. Danilenko,
A. O. Sharovsky, A. V. Samelyk, V. A. Goncharyk, O. D. Neykov

The effect of additional alloying by Ti, Nb and Mo to the increase of operating temperature of nanostructured Al—Fe—Cr alloys with aluminum matrix reinforced by quasicrystalline particles were studied. Rods from investigated alloy with a diameter of 6 mm were obtained by extrusion of water-atomized powders without sintering. Due to designed regimes, the two-phase structure of powders (aluminum matrix reinforced by nanoquasicrystalline particles) was obtained in all studied compositions. All investigated alloys exhibit the high thermal stability. Alloy $Al_{9,4}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Mo_{0,5}Ti_{0,5}$ is the most stable at the level of hardness during the annealing at 400 °C. The highest level of strength at 400 °C show the alloys additionally alloyed by Nb.

Keywords: nanoquasicrystals, aluminum alloys, structure, phase composition, strength, plasticity.