



УДК 669.187.2.001.5

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$, СОДЕРЖАЩЕМ АППРОКСИМАНТНУЮ ФАЗУ

А. Л. Борисова, Л. И. Адеева, А. Ю. Туник,
М. В. Карпец, С. Н. Степанюк, Л. К. Дорошенко

Методами дифференциального термического и рентгеноструктурного фазового анализов, а также растровой электронной микроскопии исследованы фазовые и структурные превращения в смеси порошков, соответствующей по составу сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$, склонному к образованию квазикристаллической фазы. Установлено, что в сплаве указанного состава образуется аппроксимант икосаэдрической фазы (α -фазы) в смеси с легированной кремнием фазы Лавеса $\xi-TiCr_2$. Количество α -фазы может быть увеличено до 90 мас. % в результате нагрева до температуры 1700 °С и до 100 % при введении в смесь порошков кислорода (в виде SiO_2) при изготовлении слитка.

Phase and structural transformations in mixture of powders, corresponding to composition of alloy $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$, prone to the formation of quasi-crystalline phase, were investigated by the methods of differential thermal and X-ray phase analyses. It was established that an approximant of icosahedral phase (α -phase) in mixture with phase of Laves $\xi-TiCr_2$, alloyed by silicon, is formed in the alloy of the mentioned composition. Amount of α -phase can be increased up to 90 mass % as a result of heating up to 1700 °C and up to 100 % in adding of oxygen (in the form of SiO_2) into the mixture of powders in manufacture of ingot.

Ключевые слова: квазикристаллы; кубический аппроксимант; система $Ti-Cr-Si$; порошки; структура; фазовые превращения; дифференциальный термический анализ

Квазикристаллические фазы или их аппроксиманты характеризуются комплексом ценных свойств, в том числе высокими значениями твердости, низкими коэффициента трения, поверхностной энергии, теплопроводности и др. Поэтому они представляют интерес для многих промышленных применений [1, 2].

В системе $Ti-Cr-Si$ обнаружен сплав $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$, который при быстрой закалке в присутствии кислорода отличается квазикристаллическостью [3, 4]. В отсутствие кислорода образуются другие фазы, такие как β -фаза системы $Ti-Cr-Si$ и фаза Лавеса $TiCr_2$.

В работах [5, 6] предпринята попытка получить покрытие с квазикристаллической структурой путем газотермического напыления сплава $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ на воздухе в присутствии кислорода. Помимо газопламенного и атмосферного плазменного напыления, авторы (для сравнения) применили вакуумное плазменное напыление. Основные фазы порошка ($\beta-Ti-Cr-Si$ и $TiCr_2$) сохранились во всех покрытиях, однако при газопламенном и плазменном способах напыления на воздухе образовалось большое количество оксидов. Вместе с тем авторы утверждают о возможности формирования в системе $Ti-Cr-Si-O$ квазикристаллической икосаэдрической структуры

(i -фазы) при определенных параметрах плазменного напыления на воздухе.

В настоящее время вопрос о возможности получения икосаэдрической фазы в сплаве $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ в отсутствие кислорода и о роли кислорода в ее образовании остается открытым. В данной работе предпринята попытка методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследовать возможность получения квазикристалла в сплаве указанного состава в чистом виде либо при введении в него кислорода.

В качестве исходных материалов использовали порошки титана, хрома и кремния высокой степени чистоты (свыше 99,9 мас. %), а в качестве источника кислорода — порошок оксида кремния, который вводили в смесь, согласно рекомендованному в работе [7] составу $Ti_{60}Cr_{32}Si_4(SiO_2)_4$.

Дифференциальный термический анализ проводили на установке ВДТА-8М в гелии при скорости нагрева и охлаждения 80 °С/мин в тиглях из ZrO_2 . Максимальная температура нагрева составляла 1700 °С. Для исследования образцов применяли методы металлографии, рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на установке ДРОН УМ-1 с монохроматизированным излучением CuK_{α} .

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), исследование микроструктуры и определение коли-

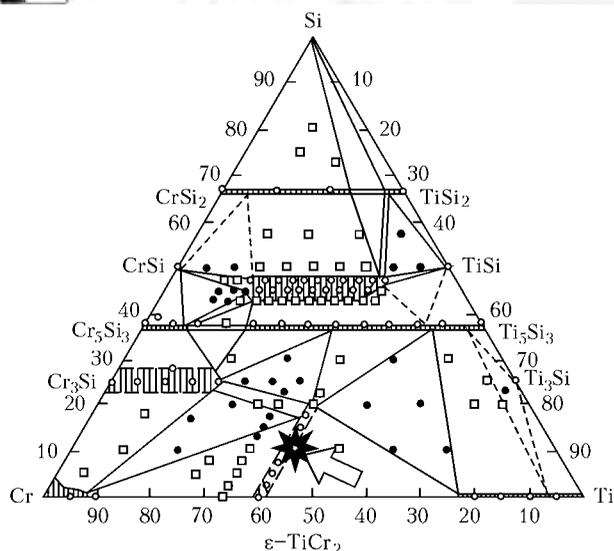


Рис. 1. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Ti-Cr-Si при 1000 °С (мас. %): ○ — однофазная; □ — двухфазная; ● — трехфазная область

чественного элементного состава осуществляли на базе аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа JSM-35 CF фирмы «JEOL» (Япония) и рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии рентгеновских квантов (модель INCA Energy-350 фирмы «Oxford Instruments», Великобритания). Характерной особенностью данного анализа является локальность — минимальная область возбуждения составляет всего 1 мкм. Одно из преимуществ энергодисперсионного спектрометра заключается в возможности одновременного анализа примерно 50 элементов и отражения всего найденного спектра. Изображение получали в режиме вторичных электронов при $U = 20$ кВ.

Объектом исследования выбраны образцы слитков следующих четырех типов:

- 1) выполненного в дуговой печи с нерасходуемым электродом в аргоне из смеси порошков, ат. %: Ti — 60, Cr — 32, Si — 8;
- 2) из смеси порошков того же состава, полученной путем смешивания в планетарной мельнице в течение 0,5 ч;
- 3) из порошка, изготовленного путем измельчения слитка, выплавленного в дуговой печи (образец №1);
- 4) из порошка измельченного слитка расчетного состава $Ti_{60}Cr_{32}Si_4(SiO_2)_4$, выплавленного в дуговой печи.

Образец №1 исследовали в исходном состоянии, а №2–4 — в виде слитков, полученных после ДТА.

Диаграмму состояния Ti-Cr-Si в полном концентрационном интервале исследовали в работе [8]. Авторами обнаружено тройное соединение переменного состава с областью гомогенности, вытянутой вдоль изоконцентраты 45 ат. % Si (15...39 ат. % Ti); ширина области гомогенности составляет примерно 5 ат. % (от 43 до 48 ат. % Si). Кроме того, имеются твердые растворы большой протяженности на основе двойных соединений Ti_5Si_3 , Cr_5Si_3 и Cr_3Si (рис. 1). Область гомогенности твердого раствора на основе ξ -TiCr₂ вытянута вдоль изоконцентрата от 33,5 ат. % Ti

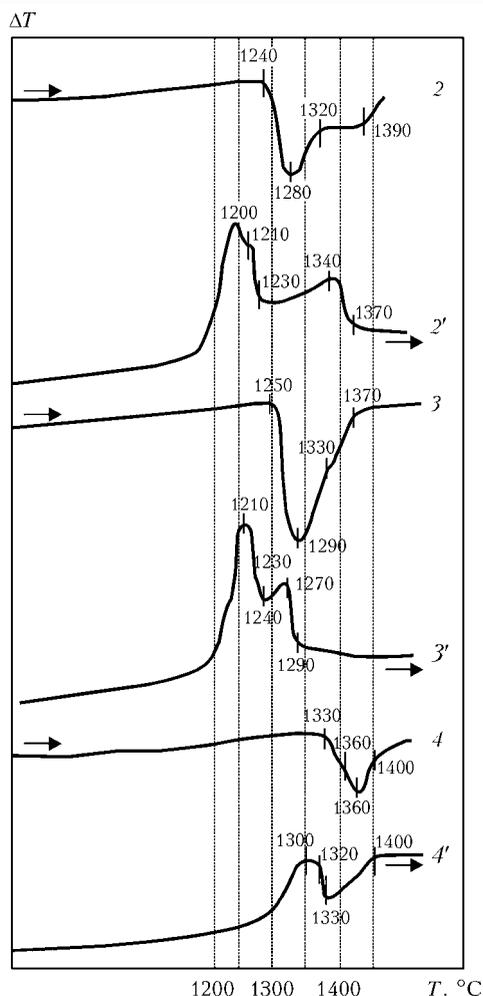


Рис. 2. Кривые ДТА нагрева (2–4) и охлаждения (2'–4') (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

до 20 ат. % Si. Исследованный в данной работе состав $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ попадает в двухфазную область на диаграмме фазовых равновесий системы Ti-Cr-Si, включающей фазу Лавеса ξ -TiCr₂ и Ti_5Si_3 (на рис. 1 обозначен звездочкой).

Изучение кривых ДТА (рис. 2) показало, что принципиальных отличий в характере кривых между вторым и третьим образцами не обнаружено. Для них очень близки значения температур солидус и ликвидус (различие в пределах 10 °С). Характер кристаллизации и в том, и другом случаях — двухстадийный. Для образца №4 (состав с кислородом) отмечается существенное повышение температур солидус и ликвидус (приблизительно на 100 °С), характер кристаллизации одностадийный, протекает в более узком, по сравнению с предыдущими образцами, температурном интервале.

При металлографическом исследовании слитков в структуре образцов №1–3 можно четко выделить светлые дендриты и структуру эвтектического типа, располагающуюся в междендритных промежутках (рис. 3, а–в). У образца №1 микротвердость дендритов составляет около 1000, а микротвердость междендритных промежутков — около 5000 МПа. В образцах №2 и 3 микротвердость аналогичных участков несколько выше (таблица). Структура об-

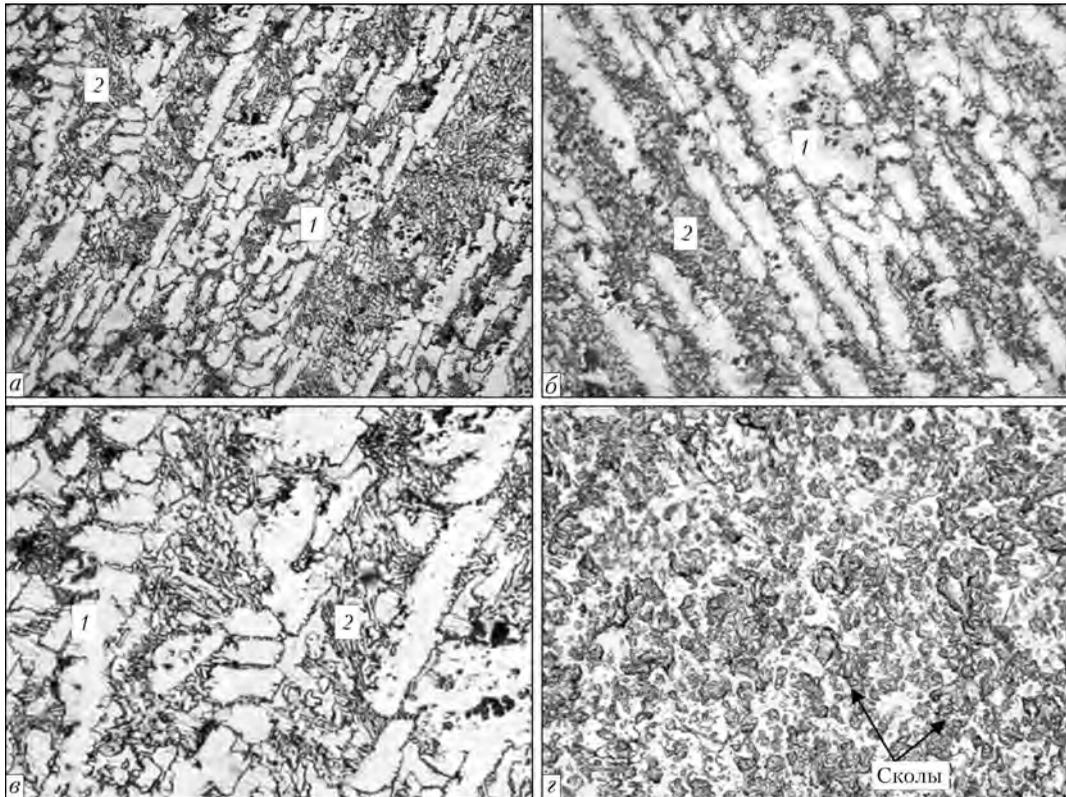


Рис. 3. Микроструктура (X400) слитка сплава $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ – образец №1 (а); слитков ДТА образцов №2–4 (таблица) (травлено)

Результаты исследования образцов				
Номер образца	Результаты ДТА (рис. 2)	Микротвердость участков, приведенных на рис. 3, МПа	Фазовый анализ (мас. %)	Данные РСМА (ат. %, рис. 4)
1	–	Дендриты 9450 ± 1250 (1) Междендритные промежутки 5390 ± 1050 (2)	62,2 % – $\xi-TiCr_2$ ($a = 0,494$ нм, $c = 0,805$ нм) 37,8 % – Ti_5Si_3 ($a = 0,742$ нм, $c = 0,525$ нм)	Ti–41,25±3,62; Cr–50,09±4,74; Si–7,94±1,05 (1) Ti–64,33±1,71; Cr–24,51±1,41; Si–11,16±0,59 (2)
2	T_s – 1240 °C T_l – 1280 °C Кристаллизация двухстадийная	Дендриты 1070 ± 14 (1) Междендритные промежутки 7420 ± 580 (2)	46,3 % – $TiCrSi$ ($a = 1,308$ нм); 53,7 % – $\xi-TiCr_2$ ($a = 0,49$ нм, $c = 0,801$ нм)	Ti–60,91±2,60; Cr–24,90±3,98; Si–12,91±1,70 (1) Ti–43,84±3,70; Cr–45,58±4,40; Si–9,28±0,84 (2)
3	T_s – 1250 °C T_l – 1290 °C Кристаллизация двухстадийная	Дендриты 12080 ± 830 (1) Междендритные промежутки 7380 ± 640 (2)	75,9 % – $\alpha-TiCrSi$ ($a = 1,313$ нм); 24,1 % – $\xi-TiCr_2$ ($a = 0,493$ нм; $c = 0,800$ нм)	Ti–59,92±0,51; Cr–29,20±0,6; Si–10,87±1,16 (1) Ti–44,36±3,5; Cr–51,00±3,9; Si–4,64±0,5 (2)
4	T_s – 1330 °C T_l – 1380 °C Кристаллизация одностадийная	Однофазная мелкозернистая структура 13140 ± 1020	100 % – $\alpha-TiCrSi$ ($a = 1,313$ нм)	Ti–60,5±0,8; Cr–32,7±1,05; Si–7,84±1,6

Примечания: 1. Здесь T_s – температура солидус; T_l – температура ликвидус.
2. Цифры в скобках являются номерами исследуемых участков.

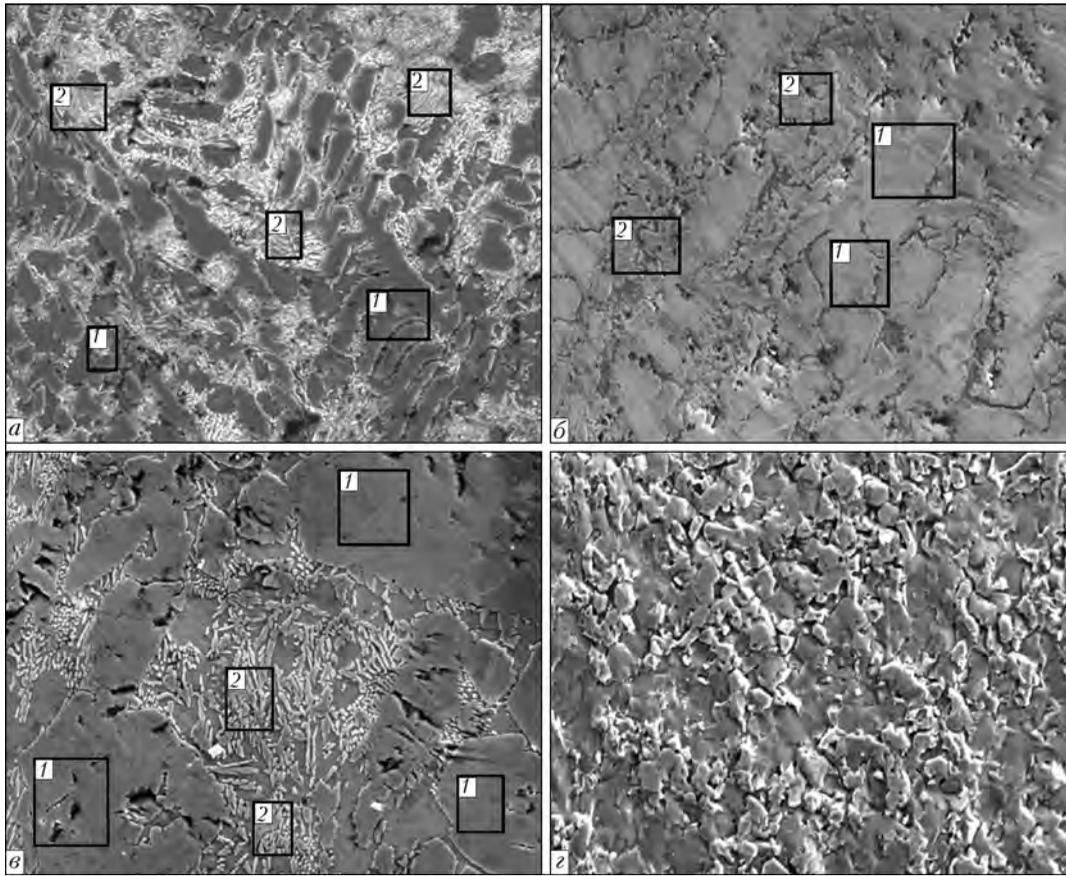


Рис. 4. Микроструктура ($\times 500$) образцов, снятая в режиме SET: *a* – №1; *б* – №2; *в* – №3; *з* – №4 (характеристики образцов и результаты РСМА отмеченных участков приведены в таблице)

разца №4 практически однофазная мелкозернистая с микротвердостью более 13000 МПа, однако из-за высокого значения ее хрупкости при изготовлении шлифа образуются многочисленные выкрашивания (рис. 3, *з*).

В результате обработки данных РСФА методом полнопрофильного анализа (рис. 4) в образце №1 обнаружено две фазы на базе кристаллических решеток ξ -TiCr₂ и Ti₅Si₃, что соответствует двухфазной области на диаграмме состояния системы Ti–Cr–Si для данного состава (рис. 1).

В образцах №2 и 3 после ДТА также обнаружено две фазы. Одна из них имеет кубическую решетку с параметром около 1,31 нм и межплоскостными расстояниями, соответствующими значениям, приведенным в работах [3, 4]. Данная структура является кубическим аппроксимантом икосаэдрической фазы сплава системы Ti–Cr–Si (α -фаза). Вторая фаза имеет гексагональную структуру с незначительно отличающимися у образцов №2 и 3 параметрами решетки ($a = 0,4909$, $c = 0,8011$ и $a = 0,4934$, $c = 0,8001$ нм соответственно). Ее можно рассматривать как фазу Лавеса ξ -TiCr₂, легированную кремнием. Согласно изотермическому разрезу диаграммы состояния системы Ti–Cr–Si, область твердого раствора кремния в ξ -TiCr₂ заключена в следующем концентрационном диапазоне, ат. %: 33,6...37,2 Ti; 66,6...46,6 Cr и 0...20 Si. Следовательно, формула фазы Лавеса может изменяться от

TiCr₂ до Ti₃Cr₅Si₂. Образец №4, в отличие от предыдущих слитков, однофазный и целиком состоит из α -фазы.

При исследовании слитков методом РСМА (рис. 4, таблица) обнаружено, что в образце №1 фаза Лавеса в значительной степени обогащена кремнием до 8 ат. % (таблица). В междендритных промежутках со структурой эвтектического типа, помимо Ti₅Si₃, очевидно, присутствует ξ -TiCr₂.

В соответствии с данными РСМА, в слитках ДТА №2–4 обнаружено, что участки 1, имеющие высокую твердость, по содержанию титана, хрома, кремния близки к исходной формуле Ti₆₀Cr₃₂Si₈, которая согласно данным работы [3] соответствует икосаэдрической *i*-фазе или аппроксимантной α -фазе. При этом площадь этих участков на шлифах увеличивается в соответствии с ростом содержания α -фазы в образце, согласно данным РСФА. Участки 2 в образцах №2 и 3 имеют примерно одинаковое соотношение титана и хрома, а по структуре напоминают эвтектику. Эти участки, по-видимому, являются смесью фаз – легированной кремнием ξ -TiCr₂ и α -фазы, их микротвердость, по сравнению с первыми, ниже, их площадь, в соответствии с данными РСФА, уменьшается при увеличении аппроксимантной фазы (таблица).

Проведенные исследования показали, что в слитке состава Ti₆₀Cr₃₂Si₈, выплавленном дуговым способом без дополнительного нагрева, образова-

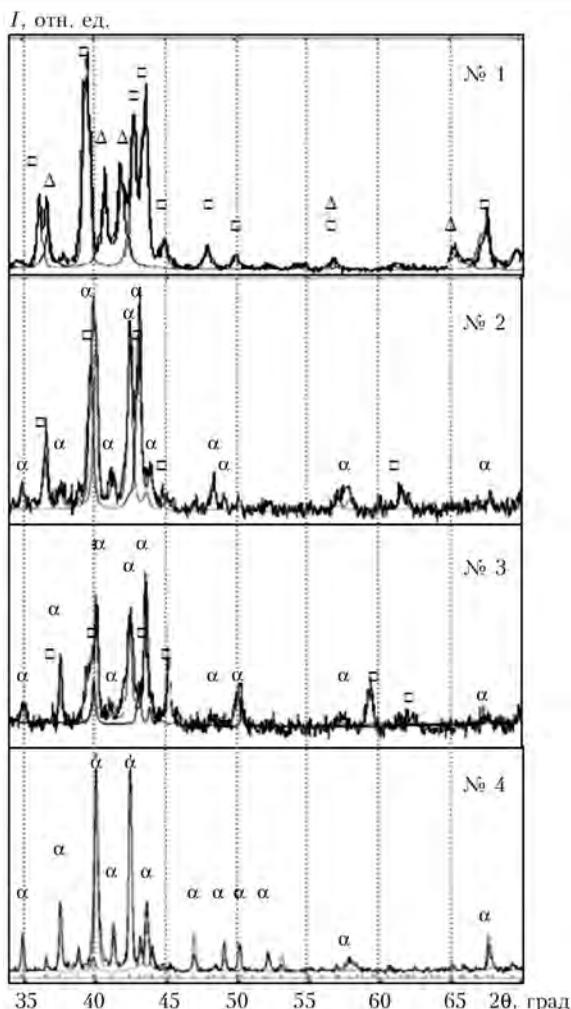


Рис. 5. Результаты РСФА образцов №1-4 (таблица); α – аппроксимантная фаза; I – интенсивность; \square – фаза Лавеса ξ -TiCr₂; Δ – Ti₅Si₃

ние α -фазы не происходит. Двухфазный слиток состоит из фаз Лавеса ξ -TiCr₂ и силицида титана Ti₅Si₃. Однако в слитке ДТА того же состава образуется кристаллический аппроксимант икосаэдрической фазы в смеси с легированной кремнием фазой Лавеса ξ -TiCr₂. Количество α -фазы в выплавленном

слитке составляет 46,3 мас. %. Увеличить содержание α -фазы до 75,9 % можно при повторном переплаве в установке ДТА слитка, полученного дуговым способом при нагреве до температуры около 1700 °С и охлаждении со скоростью 80 °С/мин. Дополнительное легирование кислородом позволяет получить 100 % α -фазы в слитке ДТА при тех же условиях нагрева и охлаждения.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что в сплаве Ti₆₀Cr₃₂Si₈ можно получить кристаллический аппроксимант икосаэдрической фазы (α -фазу) в смеси с легированной кремнием фазой Лавеса ξ -TiCr₂. Количество α -фазы в выплавленном слитке невелико, однако оно может быть увеличено почти до 90 мас. % в результате нагрева до температуры около 1700 °С и до 100 мас. % путем введения в сплав кислорода.

1. Адеєва Л. І., Борисова А. Л. Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал для захисних покриттів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – 3, № 3. – С. 454–465.
2. Газотермічні покриття, що містять квазікристалічну фазу, властивості і застосування (Огляд) // Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. І. Адеєва та інш. // Там само. – 2005. – 6, № 1. – С. 124–136.
3. Structural determination of a 1/1 rational approximant to the icosahedral phase in Ti–Cr–Si alloys // J. L. Libbert, K. F. Kelton, A. I. Goldman et al. // The Americ. Phys. Soc. – 1994. – 49, № 17. – P. 11675–11680.
4. Large unit cell crystal approximant in Ti–Cr–Si alloys // J. L. Libbert, K. F. Kelton, P. C. Gibbons, A. I. Goldman // J. of Non-Crystalline Solids. – 1993. – V. 153–154. – P. 53–57.
5. Microstructural and tribological aspects of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings // P.P. Bandyopadhyay, S. Siegmans, M. Hadad, C. Jaeggi // ITSC 2008 (Maastricht, The Netherlands, June 2–4 2008). – Maastricht, 2008. – P. 435–442.
6. Microstructural, tribological and corrosion aspects of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings // B. B. Bandyopadhyay, M. Hadad, Christian Jaeggi, St. Siegmans // Surface Coatings Technology. – 2008. – V. 203. – P. 35–45.
7. Libbert J. L., Kim J. Y., Kelton K. F. // Philos Mag. – 1999. – Vol. A.79. – P. 2205.
8. Система титан-хром-кремний // Л. А. Лысенко, В. Я. Маркив, О. В. Цыбух, Е. И. Гладышевский // Неорганические материалы. – 1971. – VII, № 1. – С. 175–177.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 28.10.2011

Г. С. ВОЛОШКЕВИЧ (открытие памятной доски)

В декабре 2011 г. в ИЭС им. Е. О. Патона открыли памятную доску в честь 100-летия со дня рождения выдающегося ученого, лауреата Ленинской и Государственной премий, заслуженного деятеля науки, доктора технических наук Георгия Зосимовича Волошкевича.

На митинге, посвященном этому событию, перед собравшимися выступил академик Б. Е. Патон, академик НАН Украины К. А. Ющенко, ведущий научный сотрудник И. И. Лычко, дочь Георгия Зосимовича, И. Г. Волошкевич и другие. Выступавшие тепло отзывались о личности Г. З. Волошкевича и его огромном вкладе в создание электрошлаковой сварки, которая сделала революционные изменения в производстве сварных металлоконструкций тяжелого машиностроения.

