

Е.В.Суховая, В.Л.Плюта, Е.В.Устинова

## КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ-НАПОЛНИТЕЛИ Al–Ni–Fe ДЛЯ МАКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Институт черной металлургии НАН Украины*

В работе изучены структура и свойства сплавов Al–Ni–Fe в концентрационной области образования стабильной квазикристаллической декагональной *D*-фазы. Показано, что в зависимости от состава сплава наблюдаются два типа декагональных квазикристаллов, различающихся температурой плавления и микротвердостью. Определен состав сплава, рекомендованного в качестве наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов, предназначенных для изготовления деталей автотранспорта.

**Ключевые слова:** макрогетерогенный композиционный материал, сплав-наполнитель, квазикристаллическая декагональная фаза, свойства

**Введение.** Повышение долговечности и надежности работы трибодеталей автомобилей и других транспортных средств остается актуальной научно-прикладной проблемой. Особое внимание уделяется шатунно-поршневой группе деталей, работающих в условиях действия повышенных температур, циклических нагрузок, фрикционного изнашивания. Повысить рабочие характеристики поршневых сплавов можно путем использования макрогетерогенных композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы, сочетающих одновременно свойства матрицы и армирующего наполнителя [1]. Перспективными наполнителями являются квазикристаллические сплавы, обладающие повышенными твердостью, износостойкостью, триботехническими характеристиками, жаростойкостью и коррозионной стойкостью [2].

Выбор наполнителей, содержащих квазикристаллическую фазу, для создания композиционных материалов ограничивается требованиями образования этой фазы в структуре сплавов при обычных скоростях охлаждения, а также ее стабильности вплоть до температуры ~1000 К. Перспективными наполнителями, удовлетворяющими указанным требованиям, являются сплавы Al–Ni–Fe в концентрационной области образования квазикристаллической декагональной *D*-фазы [3]. Однако, в литературе содержатся противоречивые сведения относительно стабильности *D*-фазы при комнатной температуре. Так, авторы [4,5] указывают на существование стабильной квазикристаллической декагональной фазы в узком интервале концентраций  $Al_{71,1-71,7}Ni_{24,6-23,0}Fe_{4,3-5,3}$ . Тогда как в работе [6] сообщают о том, что в этих сплавах *D*-фаза стабильна только в диапазоне температур 930–847°C, а затем она распадается на смесь трех кристаллических фаз. Поэтому требуются дополнительные исследования структуры и свойств сплавов Al–Ni–Fe в концентрационной области существования квазикристаллической *D*-фазы.

**Целью исследования** является разработка состава сплава-наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов, предназначенных для изготовления деталей шатунно-поршневой группы автотранспорта.

**Методика эксперимента.** Сплавы Al–Ni–Fe получали сплавлением химически чистых элементов (99,99 %) в графитовых тиглях в печи Таммана. Скорость охлаждения составляла 50 К/с. Состав сплавов  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$  и  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$  выбирали с учетом сведений о концентрационном интервале существования квазикристаллической декагональной D-фазы, приведенных в работе [7]. Содержание химических элементов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Микроструктуру сплавов изучали на оптическом микроскопе «Neophot». Количественные металлографические исследования выполняли на структурном анализаторе «Epiquant». Идентификацию фаз проводили с помощью метода рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН-УМ с использованием излучения  $CuK_{\alpha}$ . Локальный рентгеноспектральный анализ осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА102-02, оборудованного энергодисперсионным анализатором. Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа, который выполняли в вакууме при скорости изменения температуры 5 – 10<sup>0</sup>К/мин. При расчете отношения количества валентных электронов ( $e$ ) к количеству атомов ( $a$ ), образующих квазикристаллическую D-фазу, использовали значения валентности элементов, приведенные в работе [8].

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Сплав  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$  имеет двухфазную структуру (рис.1.а). На фоне квазикристаллической декагональной D-фазы наблюдаются первичные кристаллы фазы  $Al_5FeNi$ , образующиеся в интервале температур 1100–950<sup>0</sup>С (рис.2,а). Морфология этих кристаллов отвечает гексагональной решетке фазы  $Al_3FeNi$ , изоструктурной решетке фазы  $Al_3Co_2$  (hP28). На присутствие кристаллов  $Al_5FeNi$  в структуре также указывают результаты рентгеноструктурного анализа, приведенные на рис.3,а.

Квазикристаллическая декагональная D-фаза, кристаллизующаяся в интервале температур 870 – 860<sup>0</sup>С (рис.2,а), имеет химический состав  $Al_{72,5}Ni_{13}Fe_{14,5}$ . Ее содержание в структуре достигает ~ 24 об. % (табл.1). Учитывая принадлежность квазикристаллических фаз к фазам Юм-Розери, расчет отношения  $e/a$  дает для D-фазы, образующейся в сплаве  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$ , величину  $e/a=1,89$ .

В структуре сплава  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$  наблюдаются следующие три фазы: квазикристаллическая декагональная D-фаза, кристаллическая гексагональная фаза  $Al_3Ni_2$ , кристаллическая орторомбическая фаза  $Al_3Ni$  (рис.1,б). Описанный фазовый состав сплава подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рис.3,б). Кристаллизация сплава начинается с выделения кристаллов  $Al_3Ni_2$  в интервале температур 1030 – 1015<sup>0</sup>С (рис.2,б). Затем при температуре 865–860<sup>0</sup>С образуется D-фаза,

имеющая после травления темную окраску. Остаток жидкости затвердевает с выделением фазы  $Al_3Ni$  при температуре  $860-850^{\circ}C$ .

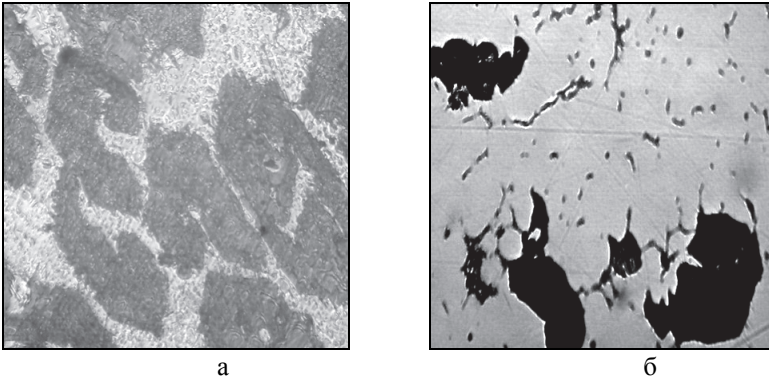


Рис.1. Микроструктура сплавов (x 400): а –  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$ ; б –  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$

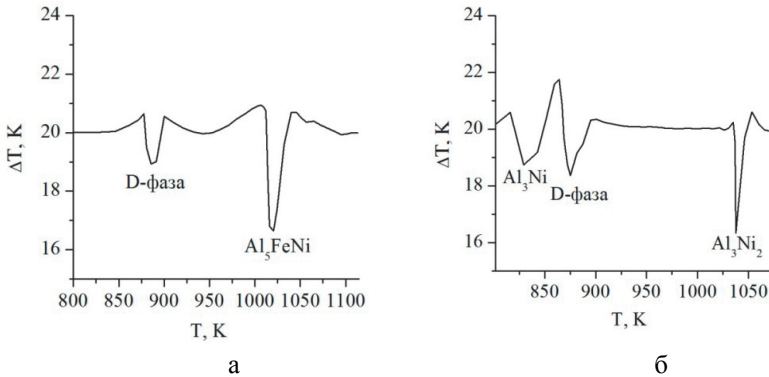


Рис.2. Термограммы сплавов: а –  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$ ; б –  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$

Квазикристаллическая D-фаза занимает более 15 % от объема сплава. Ее химический состав соответствует  $Al_{70,5}Ni_{19,5}Fe_{10}$ . По сравнению с D-фазой, присутствующей в сплаве  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$ , D-фаза в сплаве  $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$  характеризуется пониженным содержанием железа и повышенным содержанием никеля. При этом отношение  $e/a$  уменьшается с 1,89 до 1,79. Кроме того, изменяется положение линий, соответствующих D-фазе, на дифрактограммах (рис.3).

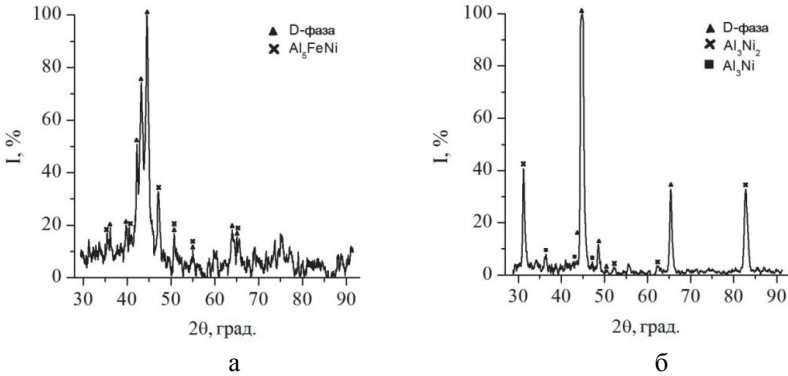


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов: а –  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{14,5}\text{Fe}_{15,5}$ ; б –  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$

На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании стабильной квазикристаллической декагональной фазы в исследованных сплавах Al–Ni–Fe, охлажденных со скоростью 50 К/с. В зависимости от их состава наблюдаются два типа декагональных квазикристаллов. В сплаве  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{14,5}\text{Fe}_{15,5}$  D-фаза представляет собой твердый раствор никеля в квазикристаллическом двойном соединении  $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$  (D-AlFe), а в сплаве  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$  – твердый раствор железа в соединении  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  (D-AlNi). Добавки третьего элемента к квазикристаллическим двойным соединениям изменяют отношение  $e/a$  до значений, при которых создаются благоприятные условия для образования стабильных декагональных квазикристаллов в тройном сплаве Al–Ni–Fe соответствующего состава.

Сравнение микро-механических характеристик двух типов квазикристаллических фаз показывает, что D-фаза в сплаве  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{14,5}\text{Fe}_{15,5}$  характеризуется более высокой микротвердостью (табл. 1).

Таблица 1. Свойства сплавов Al–Fe–Ni

Сплав	Фазы	Объемное содержание, %	Микротвердость, ГПа	
			фазовая	общая
$\text{Al}_{70}\text{Ni}_{14,5}\text{Fe}_{15,5}$	D-фаза	$23,8 \pm 0,1$	$8,6 \pm 1,0$	$6,5 \pm 0,6$
	$\text{Al}_5\text{FeNi}$	$76,2 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,95$	
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$	D-фаза	$15,3 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,2$
	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	$81,6 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,4$	
	$\text{Al}_3\text{Ni}$	$3,1 \pm 0,1$	—	

Содержание D-фазы в этом сплаве в 1,6 раза превышает содержание квазикристаллов в сплаве  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ . За счет этого достигается рост общей микротвердости сплава  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{14,5}\text{Fe}_{15,5}$  на 20 %. Кроме того, этот сплав характеризуется более высокой температурой плавления, что

является дополнительным аргументом в пользу выбора сплава  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$  в качестве сплава-наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов.

**Заключение.** С учетом полученных результатов в качестве армирующего наполнителя макрогетерогенных композиционных материалов можно рекомендовать сплав состава  $Al_{70}Ni_{14,5}Fe_{15,5}$ . Этот сплав отличается повышенным содержанием стабильной квазикристаллической декагональной D-фазы, относительно высокой тугоплавкостью и высокой микротвердостью. За счет этого можно обеспечить повышение эксплуатационных характеристик композиционных материалов, предназначенных для изготовления деталей шатунно-поршневой группы для автомобиле- и тракторостроения.

1. *Стабильность композиционных материалов* / И.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Суховая, А.П. Уманский. – Д.: Свидлер, 2011. – 244 с.
2. *Stadnik Z. M. Physical properties of quasicrystals* / Z. M. Stadnik. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 438 p.
3. *Lemmerz U. Study of decagonal quasicrystalline phase formation in the Al–Ni–Fe alloy system.* / U. Lemmerz, B. Grushko, C. Freiburg, E. M. Jansen // *Phil. Mag. Let.* – 1994. – Vol. 69, No. 3. – P. 141–146.
4. *Chumak I. The Fe–Ni–Al phase diagram in the Al-rich (>50 at.% Al) corner* / I. Chumak, K.W.Richter, H.Ipser. // *Intermetallics.* – 2007. – No.15. – P.1416–1424.
5. *Zhang L. Phase equilibria of the Al–Ni–Fe system at 850<sup>0</sup>C and 627<sup>0</sup>C* / L.Zhang, Y.Du, H.Xu, C.Tang H.Chen, W.Zhang. // *Alloys and comp.* – 2008. – No. 454. – P. 129–135.
6. *Grusko B. The low-temperature instability of the decagonal phase in Al–Ni–Fe.* / B.Grushko, U.Lemmerz, K.Fischer, C.Freiburg. // *Phys. Stat. Sol.* – 1996. – Vol.155, No.17. – P.17–30.
7. *Qiang J. – B. Formation rule for Al-based ternary quasi-crystals: example of Al–Ni–Fe decagonal phase* / J.B.Qiang, D.H.Wang, C.M.Bao. // *J. Mater. Res.* – 2001. – Vol.16, No.9. – P.2653–2660.
8. *Pettifor D.G. Theory of energy bands and related properties of 4d transition metals: I. Band parameters and their volume dependence* / D.G.Pettifor // *J. Phys. F: Metal. Phys.* – 1977. – Vol.7, No.4. – P.613–633.

*Статья рекомендована к печати  
докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко*

*Сухова О.В., Плюта В.Л., Устінова К.В.*

**Квазікристалічні сплави-наповнювачі Al–Ni–Fe для макрогетерогених композиційних матеріалів**

У роботі вивчено структуру та властивості сплавів Al–Ni–Fe у концентраційній області утворення стабільної квазікристалічної декагональної *D*-фази. Показано, що залежно від складу сплаву спостерігаються два типи декагональних квазікристалів, що різняться температурою плавлення та мікротвердістю. Визначено склад сплаву, рекомендованого як наповнювач макрогетерогених композиційних матеріалів, призначених для виготовлення деталей автотранспорту.

**Ключові слова:** макрогетерогенний композиційний матеріал, сплав-наповнювач, квазікристаліческая декагональная фаза, властивості

*Sukhova O.V., Plyuta V.L., Ustinova K.V.*

**Quasicrystalline Al–Ni–Fe fillers for macroheterogeneous composites**

The structure and the properties of Al–Ni–Fe alloys in the concentration range of stable quasicrystalline *D*-phase formation were investigated. It was shown that depending on alloy composition two types of decagonal quasicrystals differing in melting temperature and microhardness were observed. The alloy composition was determined to be recommended as a filler of macroheterogeneous composites designated for fabrication of automobile parts.

**Keywords:** macroheterogeneous composite alloy filler, decagonal quasicrystalline phase properties