

Эвтектический сплав системы Nb—Ti—Al—Cr—Zr

Н. П. Бродниковский, А. С. Кулаков, Е. А. Рокицкая,
Н. В. Минаков, А. В. Самелюк, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН, Киев,
Украины, e-mail: nbrodnik@gmail.com

Методами металлографии, рентгенофазового и дифференциального термического анализов, изучения влияния скорости охлаждения на особенности кристаллизации исследовано влияние химического состава сплавов системы Nb—Cr—Ti—Al—Zr—Mo—Si на их фазовый состав. Показана возможность образования однофазных многокомпонентных сплавов и сплавов эвтектического состава, в которых значительно снижена температура плавления. Установлено, что особенностью эвтектических многокомпонентных сплавов является склонность к неравновесной кристаллизации с образованием дендритов, обогащенных тугоплавкими компонентами.

Ключевые слова: эвтектика, фазовый состав, структура, кристаллизация.

Введение

Для создания жаропрочных и жаростойких сплавов с низкой плотностью перспективными являются сплавы на основе ниобия. Он намного легче других тугоплавких металлов, пластичен, способен растворять значительное количество многих металлов [1—3].

Для получения сплавов на основе ниобия с плотностью 6,25—7,2 г/см³ применяется новый, быстро развивающийся в настоящее время подход к достижению заданных свойств сплавов [4, 5]. Идея заключается в использовании многокомпонентных сплавов с высоким содержанием составляющих элементов, в которых высокая энтропия смешения обеспечивает новые возможности формирования зеренной структуры, фазового состава и механических свойств [6—10]. Особенностью таких высокоэнтропийных сплавов является термическая стабильность до высоких гомологических температур, высокая прочность, износо- и коррозионная стойкость.

В работе [5] показано влияние химических компонентов на формирование механических свойств и фазового состава многокомпонентных сплавов на основе системы Nb—Cr—Ti—Al—Zr—Mo—Si.

В настоящей работе исследована возможность образования эвтектики в многофазных сплавах на основе приведенной системы, изучено влияние эвтектики на снижение температуры плавления сплавов. Получение многокомпонентных сплавов эвтектического состава открывает возможность использования метода литья для изготовления изделий из них.

Методика эксперимента

Сплавы получали методом аргоно-дуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом в медной охлаждаемой водой изложнице. Для усреднения химического состава переплав с переворотом слитка проводили 7—9 раз. Составы сплавов представлены в табл. 1. Химический

© Н. П. Бродниковский, А. С. Кулаков, Е. А. Рокицкая, Н. В. Минаков,
А. В. Самелюк, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, 2017

Т а б л и ц а 1. Состав (% (ат.)) и плотность изготовленных сплавов

Номер сплава	Nb	Cr	Ti	Zr	Al	Mo	Si	ρ , г/см ³
1	32	16	16	16	16	0	4	6,2
1-1	36	16	16	16	16	0	0	6,47
1-2	36	15	16	16	16	0	1	6,42
2	32	16	16	0	16	0	4	6,72
2-1	36	16	16	0	16	16	0	7,015

состав сплавов выбирали с целью получения жаропрочных сплавов с повышенной жаростойкостью и пониженной плотностью. Для увеличения жаропрочности использовали тугоплавкие металлы ниобий и молибден. Хром, алюминий и кремний повышают жаростойкость [11]. Введение титана и алюминия уменьшает плотность сплава. Цирконий увеличивает вероятность образования второй фазы вследствие его химической активности и значительного отличия величины атомного радиуса по сравнению с другими компонентами [5].

Плавление стыка пластин толщиной 0,6—2 мм сплава 1-1 проводили на лазерных установках ДУ-044 и YLR-4000-WS. Изменяли мощность лазерного луча в пределах 200—1000 Вт и скорость движения луча вдоль стыка пластин от 50 до 1000 мм/мин.

Микроструктуру сплавов изучали на шлифах и изломах с помощью микроскопа МИМ-9 с цифровой приставкой для регистрации изображений и растрового электронного микроскопа Superprob-733. Сравнительный рентгеноструктурный анализ сплавов выполнен на дифрактометре ДРОН-3М. Съемки осуществляли в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ рентгенограмм по Ритвелду проведен с помощью ПО Powder cell 2.4.

Распределение химических компонентов сплава по фазам определяли с помощью съемки в рентгеновских характеристических лучах на растровом электронном микроскопе Superprob-733, химический состав фаз — с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS).

Особенности плавления сплавов исследовали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА). Использовали тигли из Sc_2O_3 , термопару W / WP-20 [12], атмосферу — гелий высокой чистоты, скорость нагрева и охлаждения — 20 °С/мин. Термопару калибровали с помощью реперных точек МПТШ-90 Al, Au, Pd, Pt, Rh и дополнительных реперов Fe и Al_2O_3 .

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а в микроструктуре сплава 1 можно выделить три фазы. Два типа дендритов, имеющих продолговатую форму: светлые и серые, а также темная междендритная фаза. Съемку проводили в отраженных электронах (рис. 1, а—в). Поэтому фазы, содержащие более тяжелые элементы, более светлые. Съемка в рентгеновских характеристических лучах показала, что, действительно, светлая фаза обогащена ниобием, серые дендриты содержат Zr—Ti—Si и являются выпавшими из расплава силицидами, а темная междендритная фаза обогащена хромом и обеднена ниобием [3].

Замена в сплаве 1 (табл. 1) циркония на молибден (сплав 2) увеличивает содержание светлых дендритов (рис. 1, б), фаза, обогащенная

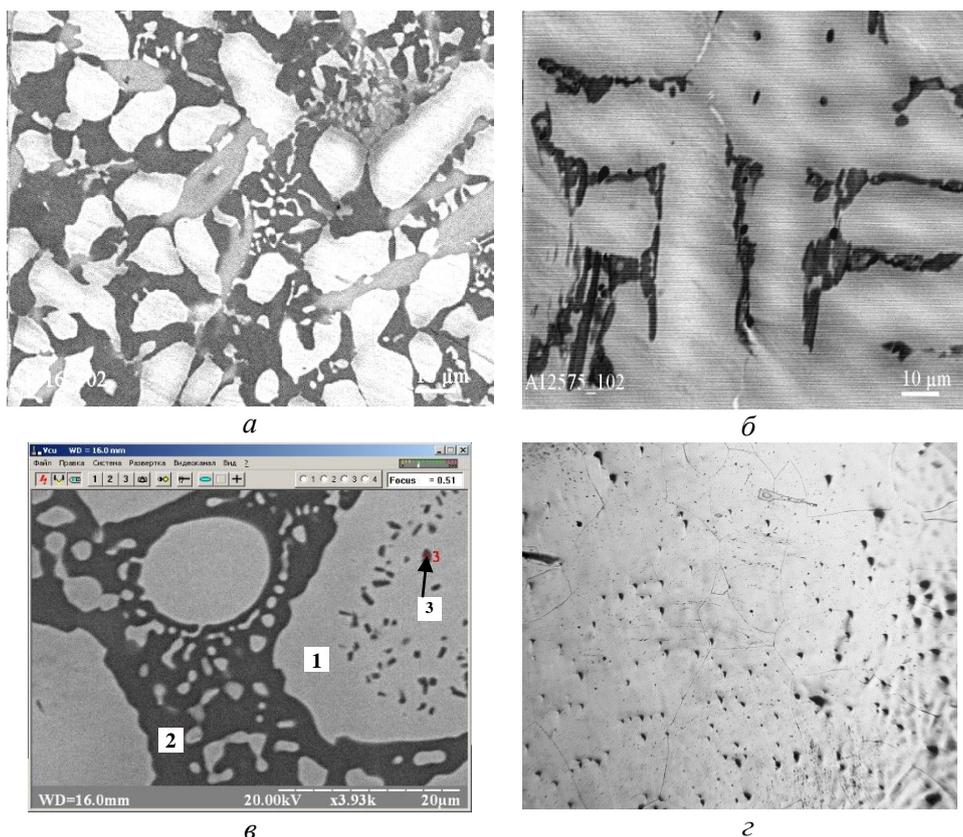


Рис. 1. Микроструктура сплавов (РЭМ) 1 (а), 2 (б), 1-1 (в) и 2-1 (г) (световая микроскопия).

хромом, исчезает, а остается небольшое количество второй фазы, которая представляет собой силицид $Zr-Ti-Si$ [3].

При удалении из сплава 1 кремния (сплав 1-1) в структуре присутствуют две фазы (рис. 1, в). Химический анализ фаз, проведенный с помощью EDS, показал, что светлая фаза обогащена ниобием, а в темной фазе — повышенное содержание хрома и циркония (табл. 2). Отсутствие кремния в сплаве 2-1 приводит к образованию однофазной, полигональной структуры (рис. 1, г). Фаза представляет собой твердый раствор, включающий все компоненты сплава. Темные точки являются порами, которые образовались при кристаллизации, поскольку сплав находится в литом состоянии.

Рентгенофазовый анализ, как и металлографический (рис. 1, г), в сплаве 2-1 обнаружил только одну фазу, имеющую ОЦК структуру (рис. 2). В сплаве 1-1 присутствует как ОЦК фаза, так и интерметаллид на основе $ZrCr_2$. Причем на больших углах намечается раздвоение пиков ОЦК фазы. Это свидетельствует об образовании двух ОЦК фаз с близкими периодами решетки. Интенсивность линий $ZrCr_2$ невелика. Эта фаза не может занимать весь объем темной области на рис. 1, в. Значит, темная область состоит из двух фаз: $ZrCr_2$ и ОЦК твердого раствора с пониженным содержанием ниобия, что подтверждается данными табл. 2.

О наличии двух фаз в темной зоне свидетельствует и то, что плавление и кристаллизация сплава 1-1 происходят в узком интервале температур

Т а б л и ц а 2. Химический состав (% (ат.)) сплава 1-1 в точках, указанных на рис. 1, *в*

Номер точки на рис. 1, <i>в</i>	Al	Cr	Ti	Zr	Nb
1 — светлая фаза	3,84	6,37	15,45	12,61	61,72
2 — темная фаза	6,40	26,74	8,15	42,34	16,37
3 — мелкие выделения темной фазы	5,15	20,07	9,80	25,93	39,06

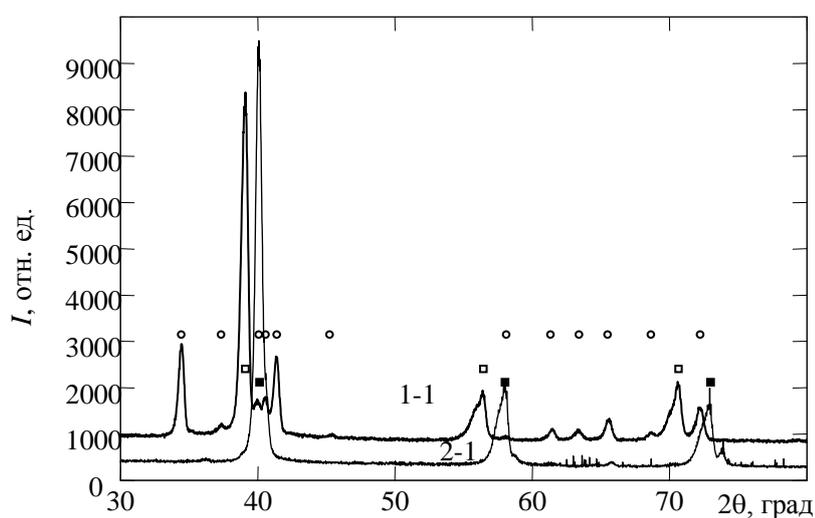


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов 1-1, 2-1: □, ■ — ОЦК фаза в сплавах 1-1 и 2-1 соответственно; ● — $ZrCr_2$.

(рис. 3, *а*) и при относительно низком ее значении. Это характерно для эвтектики, и только темная область может быть местом существования двух фаз, образующих эвтектику. По форме светлая фаза (рис. 1, *в*) соответствует дендритам, которые выделяются из расплава первыми, изменяют химический состав остающейся жидкой фазы. Жидкая фаза достигает эвтектического состава и кристаллизуется как междендритная.

Сплав 2-1, представляющий собой ОЦК твердый раствор на основе ниобия, плавится и кристаллизуется в широком температурном интервале, который составляет около 200 °С (рис. 3, *б*). Это свидетельствует о протекании ликвации при кристаллизации. Такая ликвация хорошо видна на рис. 1, *б*, снятом в отраженных электронах, на котором области ОЦК фазы, обогащенные тяжелыми металлами, расположены в центре дендрита и выделяются как более светлые. Разброс химического состава в образующихся кристаллах приводит к их плавлению при нагреве тоже в широком интервале температур (рис. 3, *б*).

Таким образом, можно сделать вывод, что введение в сплав Nb—Ti—Cr—Al молибдена приводит к формированию однофазного сплава, представляющего собой ОЦК твердый раствор на основе ниобия. Введение в сплав Nb—Ti—Cr—Al химически более активного циркония, имеющего атомный радиус, отличный от других компонентов [5], способствует

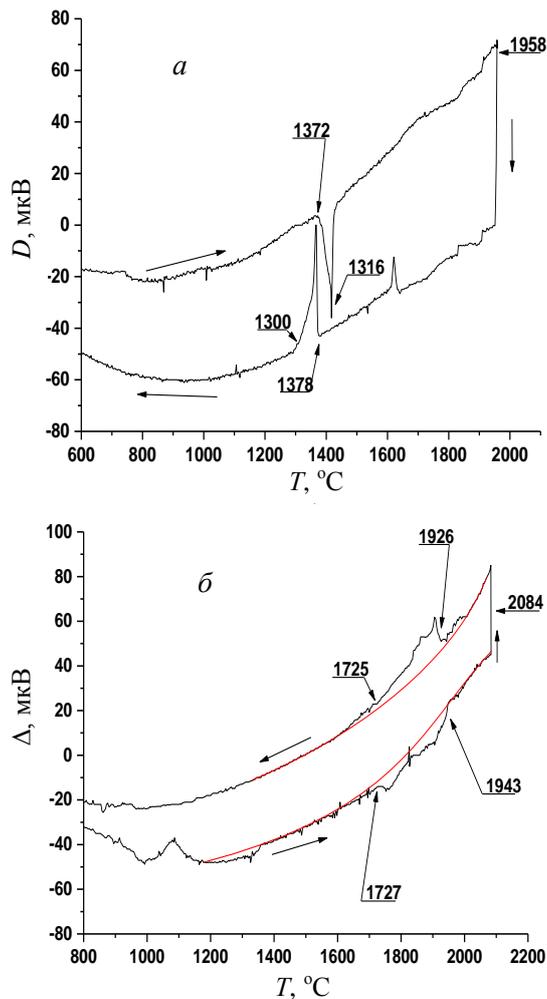


Рис. 3. Кривые ДТА при нагреве и охлаждении со скоростью 20 °С/мин для сплавов 1-1 (а) и 2-1 (б).

выделению второй фазы на основе $ZrCr_2$ и образованию двух ОЦК твердых растворов, отличающихся по химическому составу. Состав сплава 1-1 обеспечивает образование значительного количества эвтектики, которая обуславливает характер плавления всего сплава, похожий на плавление эвтектики. Возникает вопрос, насколько чувствителен характер плавления к изменению состава сплава и как скорость охлаждения влияет на формирование структуры в процессе кристаллизации таких многокомпонентных сплавов.

Небольшие изменения состава сплава 1-1 (как в сплавах 1 и 1-2) слабо влияют на характер плавления. На кривых ДТА тепловой эффект незначительно изменяет форму при отклонении состава сплава от состава 1-1 (рис. 4), что, очевидно, вызвано растворением и выделением в процессе плавления и кристаллизации, соответственно, силицидов, которые видны на рис. 1, а.

Влияние скорости охлаждения на особенности кристаллизации сплава 1-1 изучено при плавлении лазерным лучом стыка двух пластин сплава.

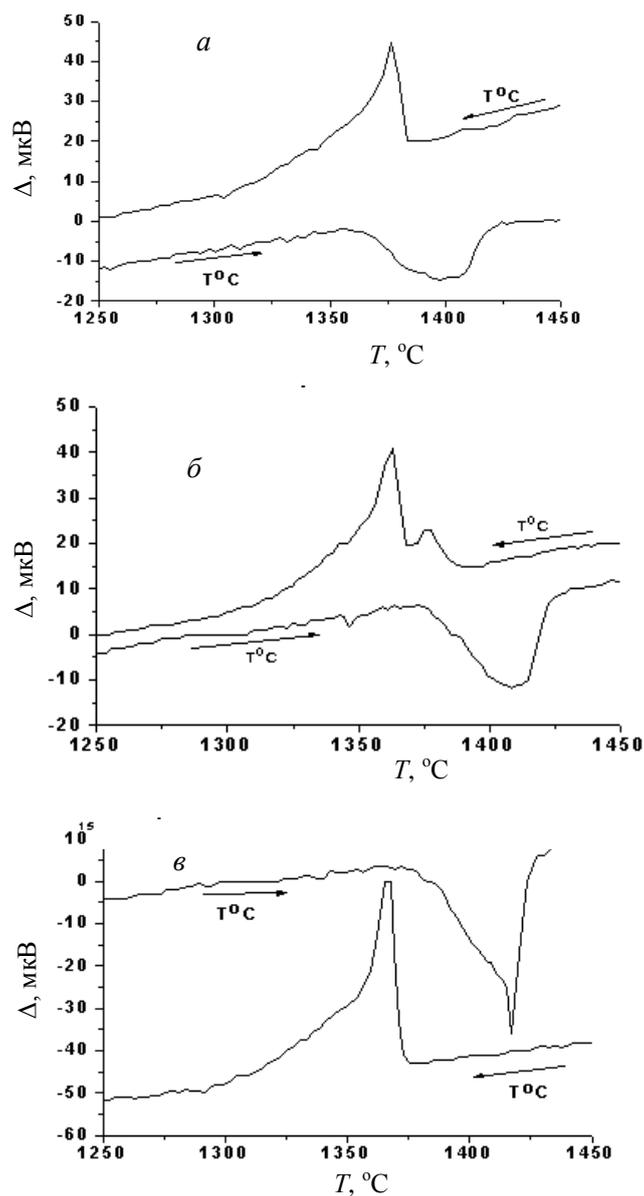
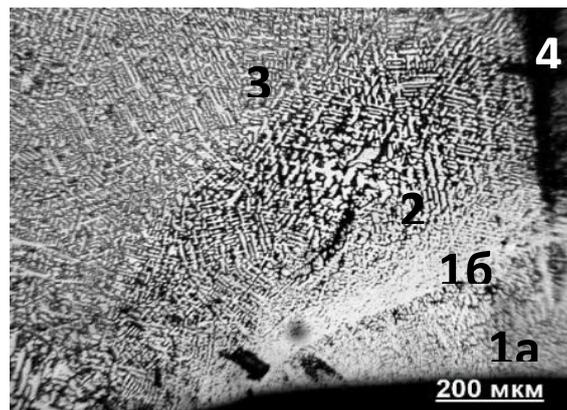


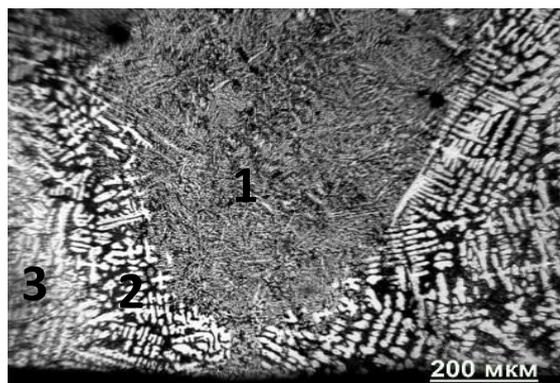
Рис. 4. Данные дифференциального термического анализа плавления и кристаллизации сплавов 1 (*a*), 1-2 (*б*) и 1-1 (*в*) при нагреве и охлаждении со скоростью 20 °С/мин.

Мощность луча, скорость его движения и толщина пластин сплава позволяли варьировать скорости подвода и отвода тепла при плавлении материала.

Микроструктура материала в зоне плавления лазерным лучом по разным режимам представлена на рис. 5. При малой мощности луча стык проплавляется частично и пластины соединяются не по всей глубине стыка (рис. 5, *a*). Наличие градиента в температурном поле приводит к формированию нескольких слоев с различной структурой. Зона полного расплавления сплава состоит из двух слоев с разной плотностью



a



б

Рис. 5. Микроструктура (световая микроскопия) материала в зоне плавления лазерным лучом: *a* — мощность лазерного луча — 400 Вт, скорость его движения — 50 мм/мин при толщине пластин 1,8 мм; *б* — мощность лазерного луча — 1000 Вт, скорость его движения — 1000 мм/мин при толщине пластин 1,8 мм.

дендритов светлой фазы (зоны 1а и 1б на рис. 5, *a*). Далее следует слой с повышенным содержанием темной фазы. Соединения пластин по зоне 2 не происходит (рис. 5, *a*). Зона 3 соответствует исходной структуре материала, а зона 4 — это непроплавленный стык пластин.

Увеличение мощности лазерного луча позволяет проплавить стык пластин толщиной 1,8 мм на всю глубину (рис. 5, *б*). В этом случае тоже наблюдается три зоны с различной структурой. Структура металла в зоне, где произошло полное плавление в новых условиях подвода тепла, изменилась (сравни зону 1 на рис. 5, *a* и *б*). Скорость охлаждения расплавленной зоны во втором случае меньше, чем в первом. Причем на рис. 5, *a* видно образование различных структур в зоне расплавленного лучом материала. Это вызвано различием скоростей охлаждения. Слой с высоким содержанием светлых дендритов появляется на границе расплавленной зоны, где скорость охлаждения выше из-за отвода тепла нерасплавленным металлом.

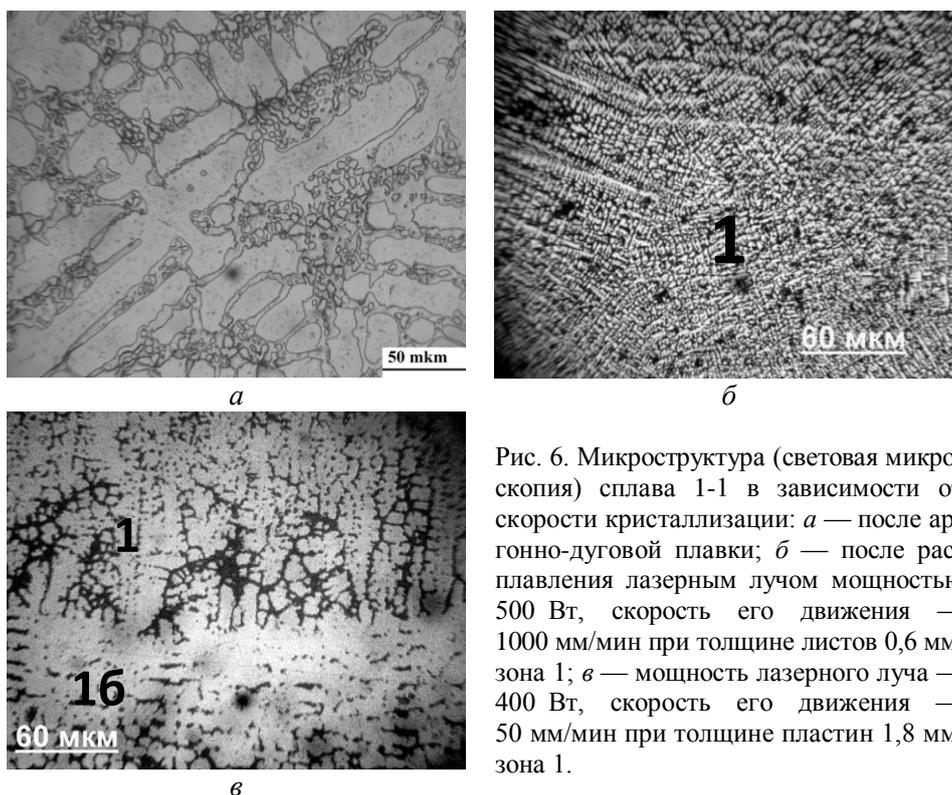


Рис. 6. Микроструктура (световая микроскопия) сплава 1-1 в зависимости от скорости кристаллизации: *a* — после аргоно-дуговой плавки; *б* — после расплавления лазерным лучом мощностью 500 Вт, скорость его движения — 1000 мм/мин при толщине листов 0,6 мм, зона 1; *в* — мощность лазерного луча — 400 Вт, скорость его движения — 50 мм/мин при толщине пластин 1,8 мм, зона 1.

На рис. 6 представлено изменение структуры сплава 1-1 в зависимости от скорости кристаллизации расплава. Медленнее всего сплав охлаждался при выплавке в аргоно-дуговой печи. Размер дендритов в этом случае составляет ~ 10 мкм (рис. 6, *a*). Увеличение скорости охлаждения при плавлении пластин лазерным лучом приводит к уменьшению размера дендритов и количества междендритной фазы. Толщина дендритов составляет ~ 2 мкм (рис. 6, *б*). При дальнейшем повышении скорости кристаллизации за счет увеличения теплоотвода при неполном проплавлении пластин лазерным лучом размеры дендритов начинают расти. Увеличение отношения массы нерасплавленного металла, которая отводит тепло, к массе расплавленного металла приводит к почти полной закалке расплава. Выделения междендритной фазы практически не наблюдается (рис. 6, *в*, область 16).

Зоны с повышенным содержанием темной фазы на рис. 5 (зона 2) соответствуют зонам с частичным плавлением материала. Плавится более легкоплавкая междендритная фаза. В расплавленной фазе происходит частичное растворение дендритов. Об этом свидетельствует увеличение расстояния между дендритами, которое воспринимается как появление слоя с повышенным содержанием темной фазы при переходе от зоны полного плавления к исходному материалу. На рис. 7 видно, что при остывании из жидкой фазы имеет место частичное обратное выделение дендритов. В зоне 2 на крупных дендритах (белая фаза) выделяются мелкие частицы светлой фазы, которые при большей температуре были растворены в темной (рис. 7). На рис. 8 показано, что области, которые в световом микроскопе фиксируются как темная фаза (области 2 на рис. 5, 7),

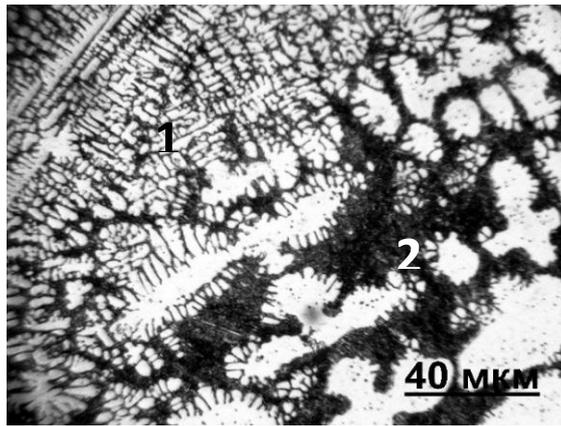
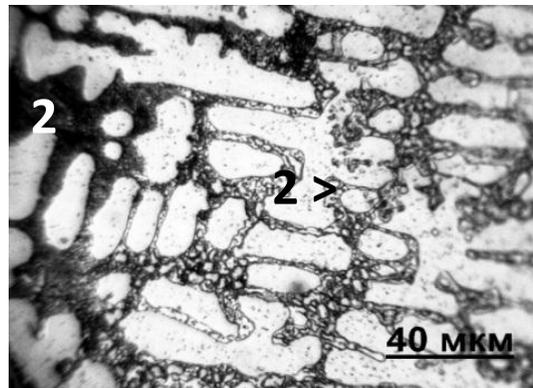
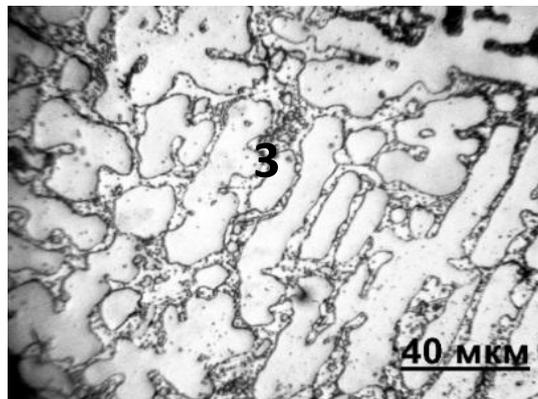


Рис. 7. Микроструктура (световая микроскопия) материала в зоне шва, полученного при мощности лазерного луча 1000 Вт, скорости его движения 1000 мм/мин при толщине листов 1,8 мм. Переход от зоны 1 к зоне 2.



а



б

Рис. 8. Микроструктура сплава 1-1: *а* — плавка лазерным лучом мощностью 1000 Вт, скорость его движения — 1000 мм/мин при толщине листов 1,8 мм; переход от зоны 2 к зоне 3 (2 > 3); *б* — плавка аргоно-дуговая.

возникают как следствие выкрашивания мелкозернистой смеси двух фаз, характерной для структуры эвтектики, при приготовлении шлифа. На рис. 8, а показано, что в результате увеличения расстояния между светлыми дендритами в области 2—23 мкм выкрашивание произошло полностью. На переходном участке к зоне 3 (исходный материал) имеет место частичное выкрашивание. В зоне 3, где расстояние между дендритами составляет около 6 мкм, выкрашивания междендритных фаз не наблюдается (рис. 8, б).

Выводы

Введение даже одного химически активного компонента с радиусом атома, который по величине значительно отличается от остальных, вызывает переход однофазного многокомпонентного сплава в многофазный с эвтектикой. Температура и температурный интервал плавления сплава при этом резко уменьшаются. Становится возможным использование технологии литья для получения изделий из сплава.

Состав сплава 1-1 близок к эвтектическому. Особенностью эвтектических многокомпонентных сплавов является склонность к неравновесной кристаллизации с образованием дендритов, обогащенных тугоплавкими компонентами. Причем соотношение количества дендритов и эвтектики может изменяться в зависимости от скорости охлаждения. Облегчает неравновесное выделение дендритов, очевидно, замедление диффузии в высокоэнтропийных сплавах.

С увеличением скорости охлаждения расплав сплава 1-1 склонен закаливаться с образованием однофазной структуры.

Для уменьшения хрупкости сплава 1-1 в литом состоянии необходимо выбирать скорость кристаллизации такой, чтобы толщина междендритных прослоек была не больше 6 мкм.

Построение кривых ДТА со скоростью нагрева и охлаждения около 20 °С/мин показало, что наличие неравновесных дендритов не изменяет эвтектический характер плавления сплава 1-1. При ~1400 °С появляется жидкая фаза, которая успевает при заданной скорости нагрева растворить неравновесные выделения дендритов.

1. *Захарова Г. В.* Ниобий и его сплавы / [Г. В. Захарова, И. А. Попов, Л. П. Жоров, Б. В. Федин]. — М. : Металлургия, 1961. — 380 с.
2. *Арзамасов Б. Н.* Справочник по конструкционным материалам / [Б. Н. Арзамасов, Т. В. Соловьева, С. А. Герасимов и др.]. — М. : Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — 640 с.
3. *Bewlay B. P.* A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites / [B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J.-C. Zhao and P. R. Subramanian] // *Metallurgical and Mater. Trans. A*. — October 2003. — **34A**. — P. 2043—2052.
4. *Senkov O. N.* Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system / [O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle, C. Woodward] // *Mater. Sci. & Engineering: A*. — 2013. — **565**. — P. 51—62.
5. *Бродниковский Н. П.* Многокомпонентные жаропрочные сплавы с ниобием / [Н. П. Бродниковский, А. С. Кулаков, Н. А. Крапивка и др.] // *Электронная микроскопия и прочность металлов*. — 2016. — Вып. 22. — С. 20—30.
6. *Zhang Y.* Microstructures and properties of high-entropy alloys / [Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al.] // *Progress in Mater. Sie*. — 2014. — **61**. — P. 1—93.

7. Фирстов С. А. Влияние пластической деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2015. — № 2. — С. 178—189.
8. Фирстов С. А. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / [С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль, Н. А. Крапивка и др.] // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — № 10. — С. 8—15.
9. Погребняк А. Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / [А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев] // Успехи химии. — 2014. — № 11. — С. 1027—1061.
10. Miracle D. B. Exploration and development of high entropy alloy for structural applications / [D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Seinkov et al.] // Entropy. — 2014. — 16. — P. 494—525.
11. Бродниковский Н. П. Влияние легирования алюминием, хромом и железом на жаростойкость циркония / [Н. П. Бродниковский, И. В. Орышич, Т. Л. Кузнецова и др.] // Порошковая металлургия. — 2012. — № 9/10. — С. 108—113.
12. Кочержинский Ю. А. Аппарат для ДТА с термпарным датчиком до 2200 °С / Ю. А. Кочержинский, Е. А. Шишкин, В. И. Василенко // Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Н. В. Агеева, О. С. Иванова. — М. : Наука, 1971. — С. 245—249.

Евтектичний сплав системи Nb—Ti—Al—Cr—Zr

М. П. Бродніковський, А. С. Кулаков, О. А. Рокицька,
М. В. Мінаков, А. В. Самелюк, М. А. Крапівка, С. О. Фірстов

Методами металографії, рентгенофазного аналізу, диференціального термічного аналізу, вивчення впливу швидкості охолодження на особливості кристалізації досліджено вплив хімічного складу сплавів системи Nb—Cr—Ti—Al—Zr—Mo—Si на їх фазовий склад. Показана можливість утворення однофазних багатоконпонентних сплавів і сплавів евтектичного складу, в яких значно знижено температуру плавлення. Встановлено, що особливістю евтектичних багатоконпонентних сплавів є схильність до нерівноважної кристалізації з утворенням дендритів, збагачених тугоплавкими компонентами.

Ключові слова: евтектика, фазовий склад, структура, кристалізація.

The eutectic alloy in the Nb—Ti—Al—Cr—Zr system

M. P. Brodnikovskiy, A. S. Kulakov, E. A. Rokitskaya,
M. V. Minakov, A. V. Samelyuk, N. A. Krapivka, S. O. Firstov

The influence of the chemical composition of the alloys of the Nb—Cr—Ti—Al—Zr—Mo—Si system on their phase composition was studied by metallography, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, and the study of the influence of the cooling rate on the crystallization features. The possibility of formation of single-phase multicomponent alloys and alloys of a eutectic composition with a sharp decrease in the melting temperature is shown. It is established that the feature of eutectic multicomponent alloys is the propensity to nonequilibrium crystallization with the formation of dendrites enriched in refractory components.

Keywords: eutectic, phase composition, structure, crystallization.