

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ, ЛЕГКИЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ: АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ-БЕРИЛИЙ

**ВИСОКОМІЦНІ, ЛЕГКІ СПЛАВИ СИСТЕМИ: АЛЮМІНІЙ-СКАНДІЙ-БЕРИЛІЙ
HIGH-STRENGTH, EASY ALLOYS OF THE SYSTEM: ALUMINUM-SCANDIUM-BERILIA**

Научный руководитель –, проф. каф. «Материаловедение и технологии материалов»,
док. техн. наук Лебедев В. Г., Лебедев В. Г., Lebedev V. G.
Студент - Ткаченко В. В., Ткаченко В. В., Tkachenko V. V.

Анотация

Целью исследования является изучение фазовых равновесий в части системы Be-Sc-Al.

Анотація

Метою дослідження є вивчення фазових рівноваг в частині системи Be-Sc-Al.

The abstract

The aim of the study is to study phase equilibria in the part of the Be-Sc-Al system.

Ключевые слова

Материал, сплав, алюминий, скандий, бериллий, образец, тигель, температура, марка, закалка.

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов использовали: бериллий компактный, возогнанный с содержанием Be 99,6 мас. %, алюминий марки АВ-000 (99,99 мас. % Al), скандий марки СкМ-1 (99,6 мас. % Sc), в отдельных случаях СкМ-2.

Сплавы Be-Sc готовили в индукционной печи в атмосфере аргона в тиглях из оксида бериллия, а сплавы Be-Al-Sc — в тиглях из оксида алюминия.

Так как в процессе плавки имел место угар, контроль за составом сплавов осуществлялся с помощью химического анализа. Термическая обработка состояла в отжиге помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы сплавов: Be-Sc при температуре 900°C (550 ч) и Be-Al-Sc при температуре 600°C (800 ч), далее закалка с этих температур в воде со льдом.

Для изучения процессов кристаллизации и фазового состава сплавов в качестве основных использовались следующие методы физико-химического анализа: микроструктурный, рентгенофазовый, измерение твердости и микротвердости; в отдельных случаях применяли локальный рентгеноспектральный и термический анализы.

Тези доповідей 53-ої наукової конференції молодих дослідників ОНПУ – магістрів «Сучасні інформаційні технології та телекомунікаційні мережі» // Одеса: ОНПУ, 2018, вип. 53.

Разработана методика определения скандия в сплавах на основе алюминия и бериллия. Навески сплавов от 0,5 до 1 г растворяли в соляной кислоте (1:1) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. После охлаждения раствор переносили в мерную колбу и доводили дистиллированной водой до метки. Скандий определяли комплексометрическим титрованием после извлечения хлороформом его смешанных йодидно-диантипирилметановых комплексов и без его предварительного отделения от алюминия и бериллия. При содержании скандия в сплавах <3% его количество определяли фотометрированием комплексов с ксиленоловым оранжевым. Алюминий определяли обратным комплексометрическим титрованием в присутствии ксиленолового оранжевого. Бериллий определяли с помощью дикетона-1 (2,2-диметилгексан-дион-3,5), который с бериллием образует белый хлопьевидный осадок, не растворимый в воде. Мешающее действие алюминия и скандия устраняли их связыванием в комплекс с филоном Б [4].

Микроструктурный анализ проводили на шлифах сплавов, приготовленных механическим шлифованием на наждачной бумаге различной степени зернистости с последующим полированием на сукне с тонкой взвесью оксида алюминия. Травление шлифов осуществляли в течение нескольких секунд раствором состава NH_4F (5 г), HNO_3 (конц., 25 мл), H_2O (25 мл). Шлифы просматривали в световом микроскопе «Neophot-2» при разных увеличениях. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, используя CuK_α - и CoK_α -излучения. Скорость съемки была 1 или 2 град/мин. Кроме того, образцы снимались в камере монохроматора типа Гинье де Вульфа. Идентификацию фаз проводили по пикам интенсивности, полученным на дифракто- и рентгенограммах анализируемых сплавов, сравнивая значения углов, межплоскостных расстояний и интенсивностей с соответствующими значениями по справочным данным.

Твердость и микротвердость фаз сплавов измеряли на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды с углом при вершине 136° . В зависимости от размера структурных составляющих применяли нагрузку от 0,20 до 1,0 Н. Для уточнения характера распределения скандия полированную поверхность сплавов исследовали на электронно-зондовом приборе JXA-50A фирмы «Jeol». Термический анализ осуществляли на установке ВДТА-8М, оснащенной W/WRe-термопарой.

Для исследования фазового состава сплавов для части системы Вc-Al-Sc были приготовлены сплавы по предварительно намеченным разрезам: разрезы с постоянным содержанием бериллия - 95 и 60 ат. %; разрез с постоянным содержанием алюминия - 90 ат. %, а также разрез, проведенный из Al-угла на соединение ScBe_{13} . Кроме того, были получены сплавы с более высоким содержанием скандия - до 27 ат. % (40 мас. %) Sc. Как

Тези доповідей 53-ої наукової конференції молодих дослідників ОНПУ – магістрів «Сучасні інформаційні технології та телекомунікаційні мережі» // Одеса: ОНПУ, 2018, вип. 53. уже отмечалось, состав сплава в процессе плавки иногда значительно отличался от намеченного, поэтому все сплавы подвергались химическому анализу.

Фазовый состав сплавов изучался с использованием описанных выше методов физико-химического анализа. Идентификация фазы ScAl_3 методом рентгенофазового анализа оказалась затруднительной из-за того, что наиболее яркие по интенсивности линии соединений ScAl_3 и ScBe_{13} имеют близкие значения d и на дифрактограммах не разрешаются. Но по профилю линий можно предположить наличие двух фаз – ScBe_{13} и ScAl_3 . Учитывая малую растворимость бериллия и скандия в алюминии и то, что соединение ScBe_{13} также не имеет заметной области гомогенности, трудно получить сплавы, по составу точно соответствующие двухфазной области $\text{ScBe}_{13}+(\text{Al})$.

Из сопоставления результатов для сплавов разреза $\text{ScBe}_{13}\text{-Al}$ и для других сплавов следует предположение, что данный разрез квазибинарный. Никаких тройных соединений в изученной концентрационной области не обнаружено. Предоставлено изотермическое сечение части системы Be-Al-Sc при 600°C . Одно- и двухфазные области, прилегающие к стороне Be-Al , очень узкие, так как скандий практически не растворяется в бериллии и чрезвычайно мало растворяется в алюминии. Также отсутствует и заметная растворимость алюминия в бериллии. Значительную протяженность имеют трехфазные области: $(\text{Be})+\text{ScBe}_{13}+(\text{Al})$ и $\text{ScBe}_{13}+\text{Al}_3\text{Sc}+(\text{Al})$. Значительно меньшую протяженность имеет трехфазная область $\text{ScBe}_{13}+\text{Al}_3\text{Sc}+\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$. Изучение сплавов системы Be-Sc , а также сплавов разреза с постоянным содержанием бериллия 60 ат. % свидетельствует о том, что моновариантная кривая кристаллизации двойной эвтектики $(\text{Be})+\text{ScBe}_{13}$ расположена очень близко к стороне Be-Al . На концентрационном треугольнике. Показана проекция части моновариантной кривой кристаллизации двойной эвтектики $(\text{Be})+\text{ScBe}_{13}$. Кривая разделяет области первичной кристаллизации фазы на основе бериллия и фазы на основе соединения ScBe_{13} . С уменьшением содержания бериллия в сплавах эта кривая будет все ближе и ближе подходить к стороне Al-Be . Это следует учитывать при создании композиций алюминиево-бериллиевых сплавов и сплавов типа ДБМ при легировании их скандием и другими РЗМ. Так, в сплаве, содержащем 30,8 мас. % Be , 1,3 мас. % Sc , остальное алюминий, уже присутствуют мелкие частицы интерметаллического соединения, кристаллизующиеся первично и вызывающие охрупчивание сплава.

Результаты исследования сплавов и их обсуждение.

Изучение фазового состава сплавов системы Be-Sc в интервале от чистого бериллия до состава 7,15 ат. % (24,8 мас. %) Sc показало, что совместно с фазой на основе бериллия кристаллизуется бериллид ScBe_{13} и кристаллизация носит эвтектический характер. Но данным локального рентгеноспектрального анализа растворимость скандия в бериллии

Тези доповідей 53-ої наукової конференції молодих дослідників ОНПУ – магістрів «Сучасні інформаційні технології та телекомунікаційні мережі» // Одеса: ОНПУ, 2018, вип. 53.

практически отсутствует. В сплаве, содержащем 0,05 ат. % (0,25 мас. %) Sc, наблюдается значительное количество эвтектики. В доэвтектических сплавах эвтектика присутствует между зернами первично выделившегося бериллия в форме мелких частиц или тонких разветвлений. Определено, что эвтектика в богатой бериллием части системы Be-Sc содержит 0,1-0,15 ат. % (0,6-0,8 мас. %) Sc. На термограмме эвтектического сплава, содержащего 0,2 ат. % (1,04 мас. %) Sc, четко различаются два эффекта при 1280 ± 10 и $1300\pm 10^\circ\text{C}$, т.е. нонвариантная точка по составу и температуре очень близка к чистому бериллию.

Добавки скандия в количестве, не превышающем 0,2 ат. % (1 мас. %), способствуют измельчению зерен бериллия. В заэвтектических сплавах в присутствии достаточно большого количества первичных образований интерметаллида в процессе эвтектической кристаллизации интерметаллид фазы обособляются и укрупняются, вследствие чего заэвтектические сплавы имеют грубое строение. Форма выделившихся кристаллов свидетельствует об их зарождении в жидком расплаве, т.е. связана с их первичной кристаллизацией. Кроме того, форма кристаллов косвенно подтверждает кубическое строение интерметаллида.

На рентгенограммах образцов, содержащих до <7 ат. % (27,8 мас. %) Sc, наблюдались только две системы отражений, характерных для гексагональной решетки бериллия и кубической решетки соединения ScBe_{13} . На рентгенограмме сплава, содержащего 26,6 мас. % Sc, т.е. по составу близкого к стехиометрическому составу соединения ScBe_{13} , все линии принадлежат кубической решетке. Период решетки $a = 10,09 \text{ \AA}$, что свидетельствует о его хорошем соответствии с литературными данными [1]. Значения периода a соединения остаются практически одинаковыми как для сплавов в литом состоянии, так и для сплавов, отожженных и закаленных с температуры 900°C , что свидетельствует об отсутствии заметной области гомогенности у соединения ScBe_{13} .

Изучение микроструктуры сплавов от 32 до 80 мас. % Sc показало, что все полученные сплавы - двухфазные, а в ряде случаев и трехфазные за счет неравновесной кристаллизации в результате быстрого охлаждения. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что в изученном интервале концентраций в зависимости от состава в равновесии находятся следующие фазы: ScBe_{13} , $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$, ScBe_5 и Sc. Для $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$ получен набор межплоскостных расстояний, который послужил эталоном при изучении сплавов системы.

Be-Al-Sc. Нових соединений в системе не обнаружено. Измерение микротвердости применялось для идентификации фаз при визуальном наблюдении. Относительная величина микротвердости для соединений ScBe_{13} , $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$ и ScBe_5 была соответственно равна 11000, 13000 и 11600 МН. В интервале концентраций от Sc до ScBe_5 первично кристаллизуются либо Sc, либо ScBe_5 . Затвердевание заканчивается кристаллизацией эвтектики. Соединение ScBe_5 , по-видимому, образуется из расплава, а $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$.

Выводы

На основании проведенного исследования подтверждено существование в системе Be-Sc соединений ScBe_{13} , $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$ и ScBe_5 . Построена диаграмма состояния этой системы. Установлено положение эвтектической точки на диаграмме состояния со стороны бериллия. Эвтектическая кристаллизация происходит при температуре $1280 \pm 10^\circ\text{C}$ и содержании 0,1-0,15 ат. % (0,6-0,8 мас. %) Sc. Соединения ScBe_{13} и ScBe_5 кристаллизуются из расплава, а соединение $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$ образуется по перитектической реакции $\text{L} + \text{ScBe}_5 \leftrightarrow \text{Sc}_2\text{Be}_{17}$.

В изученной тройной системе Be-Al-Sc характер фазовых превращений определяется взаимодействием твердых растворов на основе бериллия и алюминия с двойными соединениями Al_3Sc и ScBe_{13} . Моновариантная кривая кристаллизации двойной эвтектики $\text{Be} + \text{ScBe}_{13}$ на диаграмме состояния очень близко подходит к стороне Al-Be, что следует учитывать при легировании скандием и другими редкоземельными металлами сплавов Al-Be и типа ДБМ.

Литература:

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. М.: Машиностроение, 1996. Т. 996 с.
2. Конькова О.В. Спектрофотометрическое изучение соединения скандия с ксиденодовым оранжевым Жюри, анализ. химии. 1964. Г. 19. Вып. 1. С. 73-78.
3. Кузякова И.И., Головина Д.И. Экстракционно-флуориметрическое определение скандия в виде ионного ассоциата с 5, 7-динитро-8-оксихинолином и родамином С Журн. анализ. химии. 1983. Т. 38. Вып. 6. С. 1023-1026.
4. Моисеева Л.М., Кузнецова П.М. Определение бериллия при помощи дикетона-1 Методы анализа химических реактивов и препаратов: Сб. 1966. Вып. 12. С.66-68.