

УДК 621.793: 621.785.532

А. С. КАЛИНИЧЕНКО, доктор технических наук, Белорусский национальный технический университет, Минск, А. Г. КОНОНОВ, кандидат физико-математических наук, В. А. КУКАРЕКО, доктор физико-математических наук, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, И. А. ШАПЕЛЕВИЧ, Белорусский национальный технический университет, Минск

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ХРОМА И ЦИРКОНИЯ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Исследованы структурно-фазовое состояние, микротвердость и износостойкость быстрокристаллизованных фольг систем Al-Zr и Al-Cr-Zr. Установлено, что повышение содержания атомов циркония в фольгах системы Al-Zr приводит к увеличению объемной доли упрочняющей дисперсной фазы Al₃Zr, что обеспечивает существенное повышение микротвердости и износостойкости Al-Zr фольг.

Введение. Современные тенденции развития материаловедения характеризуются исследованиями и разработкой новых материалов, обеспечивающих повышение долговечности машин и механизмов, а также снижение их материалоемкости. В частности, миниатюризация приборов, машин и исполнительных устройств расширяет область использования микролитых деталей. Для получения микроотливок с требуемыми механическими характеристиками необходимо использование высоких скоростей охлаждения [1]. Большинство известных в настоящее время сплавов можно получить кристаллизацией соответствующих расплавов при достаточно высоких скоростях охлаждения. В методах быстрой кристаллизации из жидкости используются твердые металлические охлаждающие поверхности, на которых растекающийся тонким слоем расплавленный металл быстро затвердевает. Сплавы в результате такой ускоренной кристаллизации из жидкого состояния термодинамически нестабильны, так как высокая скорость охлаждения сопровождается резким уменьшением подвижности атомов. В настоящее время проведено достаточно много исследований по изучению различных сплавов, полученных быстрой кристаллизацией из жидкого состояния [1, 2]. Вместе с тем систематизированные данные о влиянии химического состава и скорости вращения диска-кристаллизатора на структурно-фазовое состояние, дюрOMETрические и триботехнические характеристики алюминиевых сплавов отсутствуют. В частности, в литературе не имеется сведений о влиянии добавок хрома и циркония на свойства быстрокристаллизованных алюминиевых сплавов. В связи с этим задачей работы являлось исследование влияния легирования алюминия добавками хрома и циркония, а также скорости кристаллизации из жидкого состояния на структуру, фазовый состав, дюрOMETрические и триботехнические характеристики быстрокристаллизованных сплавов на основе алюминия.

Методика проведения исследований. Исследовались алюминиевые фольги с различным содержанием хрома и циркония, полученные спиннингованием расплава на медный металлический диск, вращающийся со

скоростью $v = 30...50$ м/с. Толщина фольг составляла ≈ 100 мкм. Химический состав исследуемых фольг приведен в таблице 1.

Рентгеновская съемка образцов изготовленных алюминиевых сплавов проводилась на дифрактометре «ДРОН-3» в монохроматизированном CoK α излучении. Запись линий осуществлялась в режиме сканирования. Шаг сканирования – 0,1°, время набора импульсов в точке 10 с.

Таблица 1 – Химический состав фольг и скорость вращения диска

Номер образца	Химический состав образцов и скорость вращения диска
1	Al-1,5%Zr, $v = 30$ м/с
2	Al-5%Zr, $v = 30$ м/с
3	Al-2,5% Cr-2,5% Zr, $v = 30$ м/с
4	Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 40$ м/с
5	Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 50$ м/с

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МГ. Травление образцов осуществлялось в реактиве 11 мл HF, 100 мл H₂O.

Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P = 10$ г (0,1 Н).

Триботехнические испытания производились на машине трения АТВП, в среде смазочного материала И-20 при давлении $P = 5$ МПа. Скорость перемещения образца составляла 0,2 м/с. Величина линейного износа образцов алюминиевых сплавов определялась с использованием метода искусственных баз [3].

Результаты исследований.

Сплавы Al-Zr. Микроструктуры фольг, изготовленных из алюминиевых сплавов системы Al-Zr, показаны на рисунке 1. Можно видеть, что сверхбыстрая кристаллизация из расплава приводит к формированию фольг с мелкозернистой структурой матрицы, содержащей дисперсные выделения интерметаллидной фазы Al₃Zr (см. рисунок 1, б).

Согласно результатам проведенного рентгеноструктурного анализа сплав Al-1,5%Zr содержит твердый

раствор циркония в ГЦК кристаллической решетке алюминия. Вместе с тем выраженная асимметрия профиля дифракционной линии 111 указывает на присутствие в матричной фазе небольшого количества дисперсных частиц интерметаллидной фазы Al_3Zr с тетрагональной кристаллической решеткой (пространственная группа $I4/mmm$, $a = 0,4009$ нм, $c = 1,7281$ нм). Параметр кристаллической решетки матричной ГЦК-фазы в фольге состава Al-1,5%Zr имеет значение $a = 0,4050$ нм, что несколько превышает величину параметра решетки чистого алюминия ($a_{Al} = 0,4049$ нм). Повышенные значения параметра решетки матричной ГЦК-фазы в фольгах Al-Zr обусловлено тем, что присутствующие в твердом растворе атомы циркония имеют больший радиус ($R_{Zr} = 0,1616$ нм), чем атомы алюминия ($R_{Al} = 0,143$ нм). В сплаве Al-5%Zr регистрируется присутствие большого количества частиц интерметаллидной фазы Al_3Zr (см. рисунки 1, б, 2, б). Вместе с тем увеличение содержания циркония в фольгах до 5 % не приводит к изменению параметра решетки матричного ГЦК твердого раствора сплава, что свидетельствует о постоянстве его состава по содержанию атомов циркония.

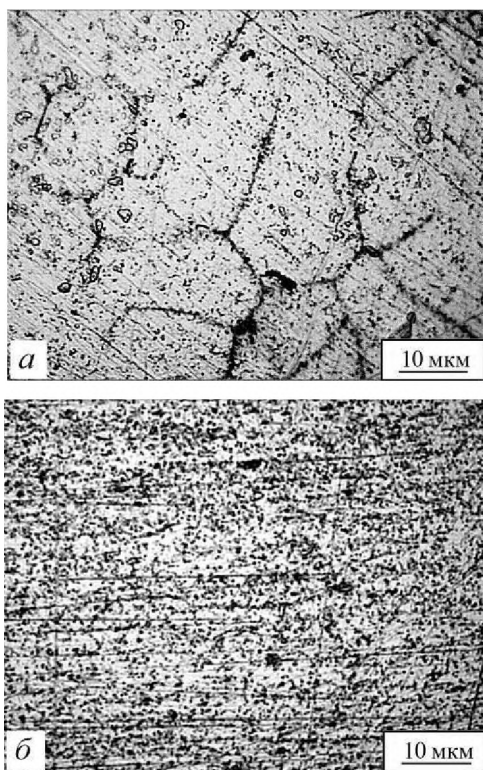


Рисунок 1 – Микроструктуры фольг сплавов системы Al-Zr: а – Al-1,5%Zr; б – Al-5%Zr, $v = 30$ м/с

Величина физического уширения дифракционной линии 222 от ГЦК твердого раствора фольги Al-1,5%Zr составляет $\beta_{222} \approx 4,0 \cdot 10^{-3}$ рад (таблица 2). При этом величины физического уширения дифракционных линий от матричной фазы β связаны с углом рассеяния рентгеновских лучей θ зависимостью $\beta \sim \sec \theta$, что свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено дисперсностью кристаллитов матричного ГЦК твердого раствора. Оценки, проведенные с использованием выражения Селякова-Шеррера, дают среднюю величину субзерен фрагментированной структуры матричной

ГЦК-фазы, равную ≈ 80 нм. Вследствие столь малого размера субзерен микротвердость Al-Zr фольг составляет 50 HV 0,01.

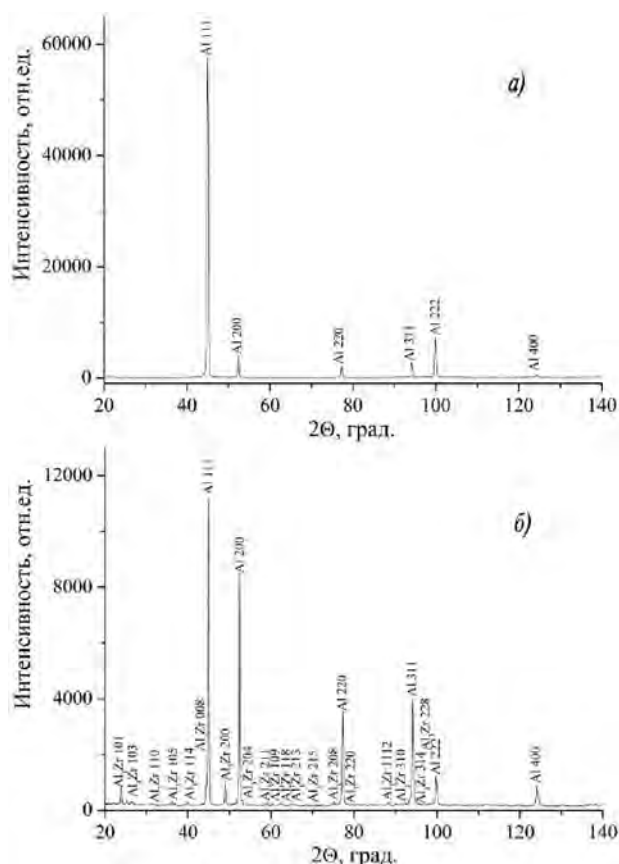


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoKa) от поверхностных слоев сплавов системы Al-Zr: а – Al-1,5%Zr; б – Al-5%Zr, $v = 30$ м/с

Увеличение содержания циркония в фольгах до 5 % не приводит к возрастанию величины физического уширения дифракционных линий от ГЦК твердого раствора по сравнению с фольгой Al-1,5%Zr (см. таблицу 2), что свидетельствует о сохранении фрагментированной структуры в сплаве с повышенным содержанием циркония. Увеличение объемной доли интерметаллидных частиц Al_3Zr в сплаве Al-5%Zr обеспечивает повышение его микротвердости до 105 HV 0,01.

Таблица 2 – Физическое уширение дифракционных линий матричного твердого раствора и микротвердость фольг системы Al-Zr

Состав фольг	Микротвердость HV 0,01, кг/мм ²	Величина физического уширения дифракционных линий, рад	
		β_{111}	β_{222}
Al-1,5%Zr	50	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Al-5%Zr	105	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Сплавы Al-Cr-Zr. В случае сверхбыстрой кристаллизации фольг системы Al-Cr-Zr также регистрируется образование мелкокристаллической структуры с присутствием дисперсных частиц интерметаллидной фазы (рисунок 3). При этом с увеличением скорости охлаждения регистрируется уменьшение размеров кристаллитов матричной фазы и снижение объемной доли частиц интерметаллидов (рисунок 3, в).

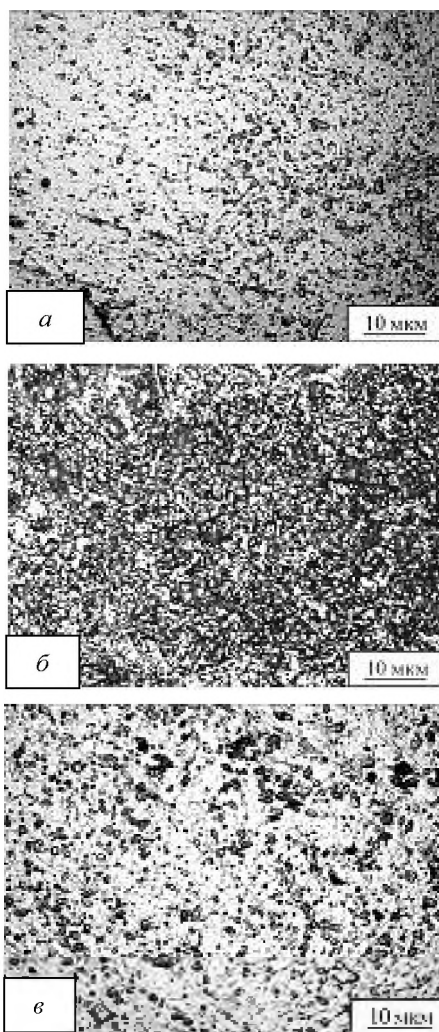


Рисунок 3 – Микроструктуры фольг из алюминиевых сплавов:
a – Al-2,5% Cr-2,5% Zr, $v = 30$ м/с; *б* – Al-2,37% Cr-2,35% Zr,
 $v = 40$ м/с; *в* – Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 50$ м/с

Результаты проведенного рентгеноструктурного анализа (рисунок 4) свидетельствуют о том, что в быстрозакристаллизованных фольгах Al-Cr-Zr матричная фаза представляет собой ГЦК твердый раствор на основе алюминия с включениями частиц интерметаллидной фазы $Al_{13}Cr_2$, имеющей моноклинную кристаллическую решетку (пространственная группа $C2/m$, $a = 2,5196$ нм, $b = 0,7574$ нм, $c = 1,0949$ нм, $\beta = 128,71^\circ$). Необходимо отметить, что фольги системы Al-Cr-Zr не содержат интерметаллидов, легированных цирконием. На основании этого можно заключить, что атомы циркония входят в состав матричного твердого раствора и частиц $Al_{13}Cr_2$. Вместе с тем для матричного ГЦК твердого раствора фольг системы Al-Cr-Zr зарегистрированы существенно меньшие значения параметра решетки, по сравнению с параметром решетки матричной фазы фольг Al-Zr. Указанный факт свидетельствует о том, что ГЦК твердый раствор фольг Al-Cr-Zr помимо атомов циркония содержит атомы хрома, радиус атомов которых ($R_{Cr} = 0,1246$ нм) существенно меньше радиуса атомов алюминия.

На рисунке 5 представлены зависимости параметра матричного ГЦК твердого раствора фольг системы Al-Cr-Zr от скорости охлаждения расплава. Можно видеть, что по мере увеличения скорости охлаждения расплава регистрируется снижение параметра решетки ГЦК твердого

раствора. На основании этого можно заключить, что при повышении скорости охлаждения расплава твердый раствор матричной фазы обогащается хромом. Об обогащении матричного ГЦК твердого раствора атомами хрома при увеличении скорости охлаждения расплава также свидетельствует зарегистрированное снижение интенсивности дифракционных линий от дисперсной интерметаллидной фазы $Al_{13}Cr_2$ вследствие снижения ее объемной доли, что согласуется с данными металлографического анализа (см. рисунок 3).

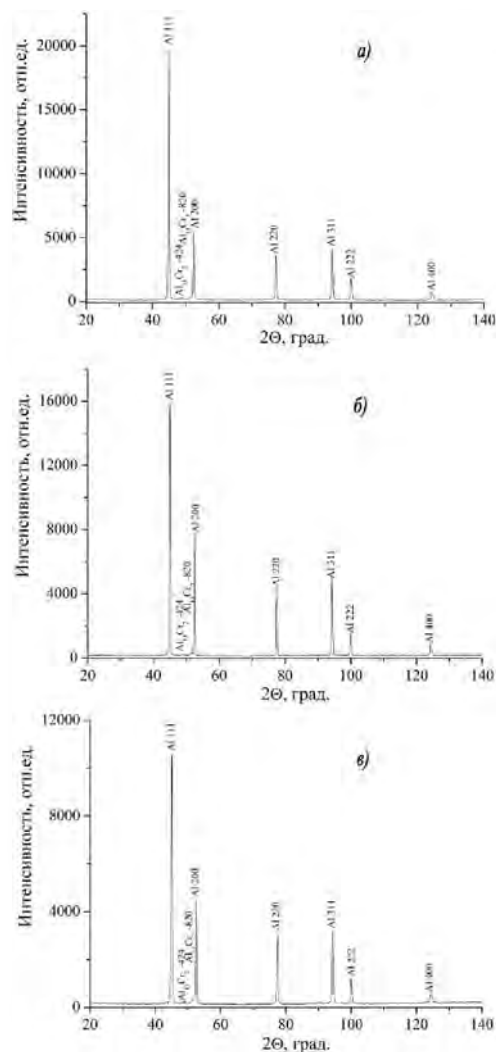


Рисунок 4 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ($CoK\alpha$) от поверхностных слоев алюминиевых сплавов:
a – Al-2,5% Cr-2,5% Zr, $v = 30$ м/с; *б* – Al-2,37% Cr-2,35% Zr,
 $v = 40$ м/с; *в* – Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 50$ м/с

В таблице 3 представлены закономерности изменения величины физического уширения дифракционных линий матричного ГЦК твердого раствора фольг системы Al-Cr-Zr от скорости охлаждения расплава. При минимальной скорости охлаждения ($v = 30$ м/с) величина физического уширения дифракционной линии 222 от ГЦК твердого раствора составляет $\beta_{222} \approx 4,0 \cdot 10^{-3}$ рад. При этом величины физического уширения дифракционных линий от матричной фазы β связаны с углом рассеяния рентгеновских лучей θ зависимостью $\beta \sim \sec \theta$, что свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий обусловлено дисперсностью кристаллитов матричного ГЦК твердого раствора.

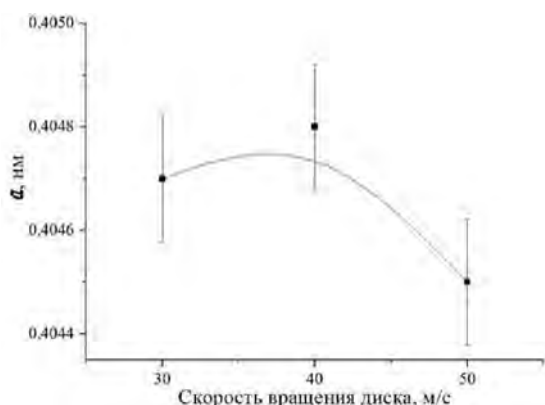


Рисунок 5 – Зависимость параметра кристаллической решетки быстрозакристаллизованных Al-Cr-Zr сплавов от скорости вращения металлического диска-кристаллизатора

Таблица 3 – Физическое уширение дифракционных линий матричного твердого раствора и микротвердость и фольг системы Al-Cr-Zr

Состав фольг	Микротвердость HV 0,01, кг/мм ²	Величина физического уширения дифракционных линий, рад	
		β_{111}	β_{222}
Al-2,5% Cr-2,5%Zr $v = 30$ м/с	60	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Al-2,37% Cr-2,35%Zr $v = 40$ м/с	65	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Al-2,37% Cr-2,35%Zr $v = 50$ м/с	80	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

Оценки, проведенные с использованием выражения Селякова – Шеррера, дают среднюю величину субзерен матричной ГЦК-фазы равную 70 нм. Вследствие высокой фрагментированности структуры микротвердость алюминиевых фольг, полученных даже при минимальной скорости охлаждения, достигают величины 60 HV 0,01. С увеличением скорости охлаждения расплава регистрируется увеличение значений физического уширения β дифракционных линий матричной фазы (см. таблицу 3), что свидетельствует о получении фольг с более дисперсной кристаллической структурой (субзерен, фрагментов, блоков). В частности, средний размер субзерен матричного ГЦК твердого раствора при максимальной скорости охлаждения ($v = 50$ м/с) уменьшается до 55 нм. Вследствие измельчения кристаллической структуры микротвердость фольг, полученных при ускоренном охлаждении, существенно возрастает и достигает величины 80 HV 0,01 при максимальной скорости охлаждения расплава (см. таблицу 3).

На рисунке 6 приведены зависимости линейного износа от пути трения быстрозакристаллизованных алюминиевых Al-Zr и Al-Cr-Zr фольг, а в таблице 4 – значения их микротвердости и интенсивности линейного изнашивания. Можно видеть, что фольги системы Al-Zr обладают существенно более высокой износостойкостью, по сравнению с фольгами системы Al-Cr-Zr. При этом износостойкость фольг системы Al-Zr возрастает по мере увеличения в них содержания циркония. В свою очередь износостойкость фольг системы Al-Cr-Zr снижается по мере увеличения скорости охлаждения, несмотря на увеличение их микротвердости. Для объяс-

нения наблюдаемого поведения износостойкости быстрозакристаллизованных алюминиевых фольг необходимо принимать во внимание особенности структурно-фазового состояния фольг, а также данные по составу их матричной ГЦК-фазы.

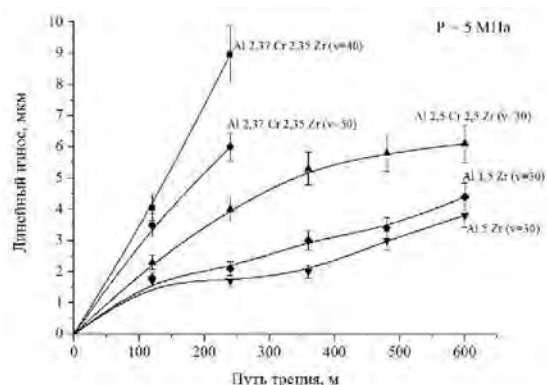


Рисунок 6 – Зависимость линейного износа быстрозакристаллизованных сплавов Al-Zr и Al-Cr-Zr от пути трения (трение в среде смазочного материала И-20, $P = 5$ МПа)

Таблица 4 – Микротвердость и интенсивность изнашивания фольг системы Al-Zr и Al-Cr-Zr

Химический состав и скорость вращения диска	Микротвердость HV 0,01, кг/мм ²	Интенсивность изнашивания I_h
Al-1,5%Zr, $v = 30$ м/с	50	$0,073 \cdot 10^{-6}$
Al-5%Zr, $v = 30$ м/с	105	$0,063 \cdot 10^{-6}$
Al-2,5% Cr-2,5% Zr, $v = 30$ м/с	60	$0,101 \cdot 10^{-6}$
Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 40$ м/с	65	$0,373 \cdot 10^{-6}$
Al-2,37% Cr-2,35% Zr, $v = 50$ м/с	80	$0,25 \cdot 10^{-6}$

В работах [4, 5] было показано, что различие удельных атомных объемов (объема, приходящегося на один атом элементарной ячейки фазы) кристаллических решеток матрицы и дисперсной фазы приводит к появлению в сплавах полей упругих межфазовых деформаций, играющих существенную роль в формировании физико-механических свойств сплавов. Величина и знак межфазовых напряжений определяется фактором объемного несоответствия $\Delta V/V = (V_1 - V_0)/V_0$, где V_1 и V_0 – удельные атомные объемы дисперсной и матричной фазы соответственно. В работах [4, 5] показано, что присутствие в сплавах частиц с $\Delta V/V > 0$ способствует увеличению их износостойкости, тогда как в случае $\Delta V/V < 0$ износостойкость сплавов снижается.

По аналогии с этим в работе [6] была разработана модель влияния размерного несоответствия атомов легирующего элемента и основы ($\Delta R/R = R_1 - R_0/R_0$, где R_1 и R_0 – атомные радиусы растворенного элемента и растворителя), на сопротивление разрушению бинарных твердых растворов. В частности, из модели [6] следует, что присутствующие в твердом растворе атомы примеси с меньшим, чем у растворителя атомным радиусом ($\Delta R/R < 0$) выступают в роли микрообластей с растянутыми межатомными связями, что облегчает зарождение и распространение микротрещин и приводит к снижению износостойкости материалов. В то же время атомы легирующего элемента с большим атомным радиусом создают микрообласти с повышенной прочностью меж-

атомных связей, что способствует повышению износостойкости материалов.

Используя выводы работ [4–6], можно объяснить основные закономерности поведения износостойкости исследуемых быстрозакристаллизованных алюминиевых фольг в зависимости от их легированности. В частности, в состав матричной фазы фольг системы Al-Zr входят атомы циркония, характеризующиеся фактором $\Delta R/R > 0$, тогда как матричная фаза Al-Cr-Zr фольг помимо атомов циркония содержит атомы хрома, фактор размерного несоответствия которых $\Delta R/R < 0$. Таким образом, присутствующие в матричной фазе фольг Al-Cr-Zr атомы хрома будут создавать вокруг себя микрообласти с пониженной прочностью межатомных связей, в которых облегчено зарождение и распространение микротрещин, тогда как в матричной фазе фольг Al-Zr такие области отсутствуют. В результате этого фольги системы Al-Zr обладают более высокой износостойкостью, по сравнению с фольгами системы Al-Cr-Zr.

Повышение износостойкости фольг системы Al-Zr при увеличении в них содержания циркония объясняется увеличением объемной доли упрочняющей фазы Al_3Zr (см. рисунки 1, 2), характеризующейся положительным фактором объемного несоответствия $\Delta V/V$. В свою очередь снижение износостойкости фольг системы Al-Cr-Zr при увеличении скорости охлаждения расплава вызвано, с одной стороны, снижением объемной доли упрочняющей фазы Al_3Cr_2 с $\Delta V/V > 0$, а с другой – с увеличением содержания атомов хрома с $\Delta R/R < 0$ в матричной фазе фольг.

Заключение. Исследовано структурно-фазовое состояние, микротвердость и износостойкость быстрозакристаллизованных фольг систем Al-Zr и Al-Cr-Zr. Установлено, что повышение содержания атомов циркония в фольгах системы Al-Zr приводит к увеличению объемной доли упрочняющей дисперсной фазы Al_3Zr ,

что обеспечивает существенное повышение микротвердости и износостойкости Al-Zr фольг.

Быстрозакристаллизованные фольги системы Al-Cr-Zr наряду с твердым раствором на основе алюминия содержат частицы Al_3Cr_2 . Повышение скорости охлаждения расплава Al-Cr-Zr приводит к снижению содержания в фольгах упрочняющей фазы Al_3Cr_2 и увеличению концентрации в матричном твердом растворе атомов хрома, характеризующихся фактором размерного несоответствия $\Delta R/R < 0$, что приводит к снижению износостойкости фольг системы Al-Cr-Zr.

Список литературы

- 1 **Филонов, М. Р.** Аморфные и нанокристаллические материалы, полученные закалкой из расплавов : учеб.-метод. комплекс дисциплины / М. Р. Филонов, Ю. В. Конохов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 184 с.
- 2 **Вьюгов, П. Н.** Металлические стекла / П. Н. Вьюгов, А. Е. Дмитренко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2004. – № 6. – С. 185–191.
- 3 Структурно-фазовое состояние и износостойкость в условиях граничного трения обработанных ионами азота газотермических покрытий из сталей различных классов / В. А. Кукареко [и др.] // Трение и износ. – 2015. – Т. 36. – № 6. – С. 661–670.
- 4 **Кукареко, В. А.** Роль упрочняющих частиц в формировании трибологических свойств дисперсионно-твердеющего сплава ХН77ТЮР / В. А. Кукареко // Трение и износ. – 1999. – Т. 20. – № 6. – С. 630–638.
- 5 **Кукареко, В. А.** Субмикроскопическая структура Ni-Cr дисперсионно-твердеющих сплавов и их триботехнические свойства в условиях адгезионного взаимодействия / В. А. Кукареко // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – № 2. – С. 192–202.
- 6 **Кукареко, В. А.** Влияние размерного несоответствия атомов бинарных медных сплавов на сопротивление разрушению при трении / В. А. Кукареко, А. Г. Кононов // ФГТ. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 271–276.

Получено 11.03.2016

A. S. Kalinichenko, A. G. Kononov, V. A. Kukareko, I. A. Shapelevich. Effect of chromium and zirconium on the tribological characteristics fast crystallized aluminum alloys.

The paper studied the structural-phase state, micro-hardness and wear resistance rapidly solidified foils systems Al-Zr and Al-Cr-Zr. It is found that increasing the content of zirconium atoms in the foils Al-Zr system leads to an increase in the volume fraction of the dispersed phase of the hardening Al_3Zr , that provides a significant increase in wear resistance and microhardness Al-Zr foils.