

**Е.В.Суховая, В.Л.Плюта, Ю.В.Сыроватко**

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ  
С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Изучены закономерности структурообразования межфазных границ раздела в композиционных материалах. Показана возможность получения макрогетерогенных композиционных материалов, армированных квазикристаллическими сплавами-наполнителями Al–Co–Cu и Al–Co–Ni, методом печной пропитки латунной связкой Л62. Определена скорость коррозии в кислых средах, что позволило рекомендовать исследованные композиционные материалы в качестве защитных покрытий на деталях энергетики, автомобильного, железнодорожного транспорта.

**макрогетерогенный композиционный материал, квазикристаллический сплав, структурообразование межфазных границ, скорость коррозии**

**Введение.** Современные технологии позволяют создавать широкий спектр макрогетерогенных композиционных материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками в сочетании с высокими ресурсными экономическими и экологическими показателями. Эффективным путем управления комплексом свойств этого класса материалов является армирование металлической связки макрогранулами твердого сплава (наполнителя), обеспечивающего работоспособность композитов в конкретных условиях эксплуатации [1].

В последние годы внимание исследователей привлекают сплавы-наполнители, содержащие квазикристаллические фазы. Благодаря аperiodическому дальнему порядку ориентационного типа и наличию в структуре запрещенных классической кристаллографией поворотных осей симметрии эти фазы характеризуются высокой твердостью и износостойкостью, сверхнизкими значениями коэффициента трения и коэффициента поверхностного натяжения, сверхпластичностью при высоких температурах и способностью к упругому восстановлению.

Применение квазикристаллических сплавов в виде массивных изделий ограничено из-за их высокой хрупкости, снизить негативное влияние которой можно, соединив эти сплавы с пластичной металлической связкой, т.е. создав композиционный материал. Вследствие низкой смачиваемости квазикристаллических фаз расплавленными металлами традиционные методы изготовления таких композитов основаны на процессах механического перемешивания материалов наполнителя и связки, холодного прессования порошкообразного наполнителя с нанесенным металлическим покрытием и последующего спекания и т.д. При этом структурные составляющие находятся в дисперсном состоянии, поскольку их размеры не превышают 0,01 мм. В связи с этим в композиционных материалах, армированных микрогранулами квазикристаллического наполнителя, не-

достаточно эффективно используется ресурс его работоспособности из-за наличия нестабильных межфазных границ раздела большой протяженности. Так, например, при воздействии агрессивной среды эти границы разрушаются в первую очередь, что приводит к выкрашиванию наполнителя и разрушению композиционного материала.

Указанных недостатков можно избежать за счет армирования металлической связки макрогранулами наполнителя размерами до 1,5 мм. Однако в научно-технической литературе не найдены сведения об использовании квазикристаллических наполнителей в составе материалов этого класса.

**Целью исследования** является изучение закономерностей структурообразования межфазных границ раздела между макрогранулами, изготовленными из квазикристаллических сплавов-наполнителей, и металлическим сплавом-связкой для создания макрэгетерогенных композиционных материалов с возможностью работы в кислых средах.

**Методика эксперимента.** Для получения наполнителя макрэгетерогенных композиционных материалов использовали сплавы систем Al-Co-Cu и Al-Co-Ni стехиометрического состава, соответствующего области гомогенности квазикристаллической фазы, которая образуется в этих сплавах при обычных скоростях охлаждения [2]. Сплавы-наполнители выплавляли в печи Таммана. Скорость охлаждения составляла 10 К/с. Состав сплавов контролировали методами рентгенофлуоресцентного, металлографического и рентгеноструктурного анализов.

Макрэгетерогенные композиционные материалы изготавливали методом печной пропитки [1]. Для этого сплавы-наполнители предварительно измельчали в мельнице на гранулы размерами 0,25–1,5 мм. В качестве сплава-связки использовали латунь марки Л62. Пропитку выполняли при температуре 1270 К в течение 40–45 минут. Структуру композиционных материалов изучали на металлографических микроскопах «GX-51», «Neophot», «Epiquant». МикродюрOMETрические характеристики измеряли на приборе «DuraScan 20». Скорость коррозии композиционных материалов определяли в растворах кислот 5н- $H_2SO_4$ , 5н- $H_3PO_4$ , 5%  $HNO_3$  и 1н- $HCl$ . Эксперименты проводили при температуре  $295 \pm 2$  К в течение 4–х часов. Скорость коррозии измеряли ежечасно. В качестве эталона использовали композиционный материал с латунной связкой, армированный гранулами карбидов вольфрама (гранулированный сплав марки «релит»).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В структуре исследованных сплавов-наполнителей Al-Co-Cu и Al-Co-Ni образуется квазикристаллическая декагональная *D*-фаза (табл.1). Она кристаллизуется в виде столбчатых дендритов (рис.1). Их рост происходит преимущественно в направлении, параллельном оси симметрии 10-го порядка. Вдоль этого направления кристаллы квазикристаллической *D*-фазы, как и обычные кристаллы, имеют периодический порядок в расположении атомов. В плоскости, перпендикулярной продольной оси дендрита, наблюдается

квазипериодический порядок. Такая кристаллическая структура характерна для двухразмерных квазикристаллов. Это обуславливает уникальную морфологию  $D$ -фазы, которая в поперечном сечении имеет вид пяти дендритных ветвей, исходящих из центра дендрита. Объемное содержание квазикристаллической  $D$ -фазы в исследованных сплавах составляет не менее 85 %. Ее микротвердость колеблется в пределах 8,1–9,7 ГПа.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурных исследований квазикристаллической  $D$ -фазы в сплавах Al–Co–Cu и Al–Co–Ni

Экспериментальные результаты						Справочные данные [3]	
Al <sub>64</sub> Co <sub>21</sub> Cu <sub>15</sub>		Al <sub>66</sub> Co <sub>18</sub> Cu <sub>16</sub>		Al <sub>72</sub> Co <sub>18</sub> Ni <sub>10</sub>			
$d_{HKL}$ , Å	$I$ , %	$d_{HKL}$ , Å	$I$ , %	$d_{HKL}$ , Å	$I$ , %	$d_{HKL}$ , Å	$I$ , %
3,787	15	3,748	4	–	–	3,800	38
3,390	7	–	–	–	–	3,416	5
2,339	6	2,269	3	2,384	8	2,349	2
2,177	5	2,093	100	2,070	25	2,073	20
2,026	100	2,037	25	2,037	100	2,038	100
1,990	35	1,904	3	1,994	34	1,998	22
1,800	8	1,808	28	–	–	1,789	5
1,429	11	1,440	4	1,426	19	1,428	8
1,235	15	1,278	15	1,222	7	1,237	4

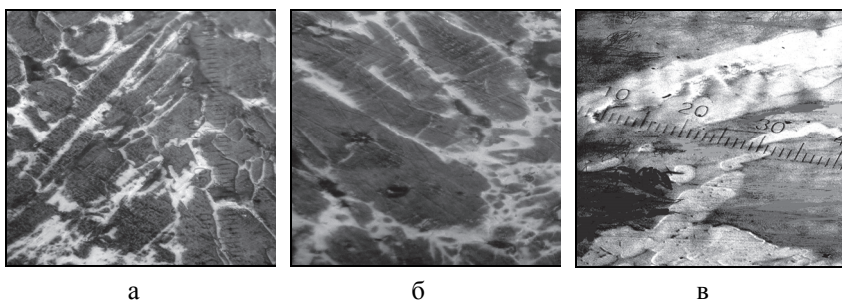


Рис.1. Микроструктура сплавов–наполнителей,  $\times 400$ : а – Al<sub>66</sub>Co<sub>18</sub>Cu<sub>16</sub>; б – Al<sub>64</sub>Co<sub>21</sub>Cu<sub>15</sub>; в – Al<sub>72</sub>Co<sub>18</sub>Ni<sub>10</sub>

В зависимости от состава сплавов Al–Co–Cu в их структуре помимо квазикристаллической  $D$ -фазы образуются следующие кристаллические фазы. В сплаве Al<sub>66</sub>Co<sub>18</sub>Cu<sub>16</sub> дополнительно присутствуют кристаллы первичной моноклинной  $M$ -фазы состава (Al,Cu)<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> (рис.1,а). Они располагаются всередине дендритов  $D$ -фазы, по границам которой наблюдается фаза Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>. Указанные морфологические признаки подтверждают протекание в сплаве перитектической реакции  $Ж + M \rightarrow D + Al_9Co_2$  [2]. Струк-

тура сплава  $Al_{64}Co_{21}Cu_{15}$  также трехфазная (рис.1,б). Ее образуют фазы  $D$ ,  $M$  и  $\beta$ , где  $\beta$  – кубическая фаза на основе химического соединения  $AlCo$ , имеющая структурный тип  $CsCl$ . Как и в предыдущем сплаве, внутри дендритов  $D$ -фазы наблюдаются остатки кристаллов  $M$ -фазы, не растворившейся в ходе перитектической реакции  $Ж + M + \beta \rightarrow D$ . Сплав  $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$  имеет двухфазную структуру ( $D + Al_9Co_2$ ) (рис.1,в). Изменение морфологии  $D$ -фазы связано с протеканием перитектической реакции  $Ж + D \rightarrow Al_9Co_2$ .

После пропитки гранулированных сплавов–наполнителей латунной связкой наблюдается структура, характерная для макрогетерогенных композиционных материалов (рис.2). Гранулы наполнителя равномерно распределены вдоль их сечения, занимая 55–60 % от общего объема. Во время изотермической выдержки при пропитке кристаллические фазы всех исследованных наполнителей частично растворяются в расплавленной латунной связке. Тогда как квазикристаллическая  $D$ -фаза остается практически без изменений и присутствует в структуре в виде отдельных дендритных включений. При этом макрогетерогенное строение композиционных материалов сохраняется.

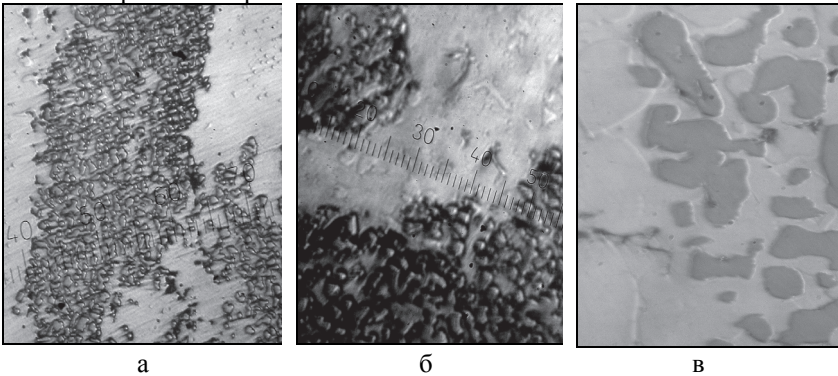


Рис.2. Микроструктура композиционных материалов, армированных квазикристаллическими сплавами–наполнителями,  $\times 200$ : а –  $Al_{66}Co_{18}Cu_{16}$ ; б –  $Al_{64}Co_{21}Cu_{15}$ ; в –  $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$

Описанные структурные изменения можно объяснить реализацией растворно-диффузионного механизма структурообразования межфазных границ раздела между наполнителем и связкой при пропитке композиционных материалов. Вследствие частичного растворения фаз наполнителя содержание образующих его компонентов в зонах контактного взаимодействия со стороны затвердевшей связки повышается. Причем растворимость алюминия в латуни превышает растворимость кобальта или никеля. Это вызывает увеличение ее микротвердости вблизи гранул наполнителя в среднем на 15–20 %.

Коррозионные испытания исследованных композиционных материалов в растворах кислот показывают существенное снижение скорости коррозии по сравнению с эталоном (табл.2).

Таблица 2. Результаты определения скорости коррозии композиционных материалов на основе квазикристаллических сплавов–наполнителей (в  $\text{г/м}^2\cdot\text{час}$ )

Наполнитель	$5\text{H}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	$5\text{H}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$	$5\%\text{HNO}_3$	$1\text{H}\cdot\text{HCl}$
W–C (эталон)	$2,43\pm 0,31$	$1,08\pm 0,09$	$16,03\pm 0,24$	$1,97\pm 0,11$
$\text{Al}_{66}\text{Co}_{18}\text{Cu}_{16}$	$1,34\pm 0,18$	$0,52\pm 0,17$	$9,33\pm 0,42$	$0,55\pm 0,07$
$\text{Al}_{64}\text{Co}_{21}\text{Cu}_{15}$	$1,28\pm 0,07$	$0,55\pm 0,03$	$9,10\pm 0,30$	$0,50\pm 0,02$
$\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$	$2,11\pm 0,15$	$0,45\pm 0,08$	$11,41\pm 0,56$	$0,73\pm 0,06$

Комбинация сплавов–наполнителей Al–Co–Cu и Al–Co–Ni с латунной связкой обеспечивает высокие антикоррозионные свойства композиционных материалов. Уменьшение скорости коррозии в кислых средах обусловлено сочетанием антикоррозионных свойств как квазикристаллических сплавов, так и латуни. Положительное влияние оказывает также легирование латунной связки компонентами наполнителя, прежде всего алюминием, поступающим из армирующих макрогранул, во время пропитки.

**Заключение.** Проведенные исследования показывают перспективность использования метода печной пропитки для изготовления макроструктурных композиционных материалов, армированных квазикристаллическими сплавами–наполнителями. Надежную адгезию структурных составляющих этого класса материалов обеспечивает преимущественное растворение кристаллических фаз наполнителя в расплавленной латунной связке во время изотермической выдержки при пропитке. Благодаря реализации растворно-диффузионного механизма структурообразования межфазных границ раздела между наполнителем и связкой достигается армирование композиционных материалов квазикристаллической декагональной D–фазой. Эти материалы характеризуются повышенной коррозионной стойкостью в растворах серной, азотной, фосфорной и соляной кислот, что позволяет рекомендовать их для изготовления покрытий на деталях энергетики автомобильного и железнодорожного транспорта.

1. *Стабильность* композиционных материалов / И.М.Спиридонова, А.Д.Панасюк, Е.В.Суховая, А.П.Уманский. – Д.: Свидлер, 2011. – 244 с.
2. *Trebin H.–R. Quasicrystals. Structure and physical properties* / H.–R. Trebin.– Weinheim: Wiley–VCH GmbH & Co. KGaA.–2003.–648 p.

3. Tsai A.-P. A stable decagonal quasicrystal in the Al-Cu-Co system / A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto // Materials Transactions, JIM.-1989.-V.30, No.4.- P. 300-304

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

***Є.В. Сухова, В.Л. Плюта, Ю.В. Сироватко***

**Особливості структуроутворення в композиційних матеріалах квазікристалічним наповнювачем**

Досліджено закономірності структуроутворення міжфазних кордонів поділу в композиційних матеріалах. Показано можливість отримання макрорегетерогенних композиційних матеріалів, армованих квазікристалічними сплавами-наповнювачами Al-Co-Cu і Al-Co-Ni, методом пічного просочення латунною зв'язкою Л62. Визначено швидкість корозії у кислих середовищах, що дало змогу запропонувати досліджені композиційні матеріали в якості захисних покриттів для деталей енергетики, автомобільного та залізничного транспорту.