НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 3, с. 257–264

УДК 669.715

ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АЛЮМИНИДОВ В СПЛАВАХ Al С ДВУМЯ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2021 г. Э. А. Попова[1], П. В. Котенков[1, *], И. О. Гилев[1]

[1]*Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия*

**e-mail: p.kotenkoff@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.
После доработки 10.09.2020 г.
Принята к публикации 01.10.2020 г.

Проведена оценка полярности и интенсивности изоморфизма в метастабильных алюминидах структурного типа $L1_2$, образующихся при кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя переходными металлами: Al–Sc–Ti (Zr, Hf), Al–Ti–Zr (Hf), Al–Nb–Ti (Zr). Показана зависимость интенсивности изоморфизма от близости размерных и энергетических характеристик переходных металлов, образующих алюминиды, от наличия между ними диагональных и вертикальных рядов изоморфизма и от температуры перегрева расплавов Δt.

Ключевые слова: метастабильные алюминиды, переходные металлы, перегретые расплавы, полярность и интенсивность изоморфизма

DOI: 10.31857/S0002337X21030131

ВВЕДЕНИЕ

Двести лет назад, в 1819 г., Эйльхардом Мичерлихом было анонсировано открытие явления изоморфизма [1]. Термин “изоморфизм” был введен в 1822 г. [1]. Сегодня основные положения изоморфизма широко используются при разработке различных биоматериалов [2], при создании аккумуляторных батарей [3], материалов с магнитокалорическим эффектом [4], а также для авиа- и машиностроения [5–8].

В данной работе проведена оценка направленности и интенсивности изоморфизма в метастабильных алюминидах, полученных при неравновесных условиях кристаллизации. Триалюминиды переходных металлов (**ПМ**) как упрочняющие фазы в низколегированных термически стойких алюминиевых сплавах имеют привлекательные характеристики: низкую плотность, высокую удельную прочность, термическую стойкость и высокое сопротивление окислению [9–13]. Условия формирования стабильных и/или метастабильных первичных триалюминидов структурного типа $L1_2$ при кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя ПМ 3-, 4- и 5-й групп Периодической системы изучаются авторами в течение нескольких последних лет [13–16]. При определенном для каждой пары ПМ перегреве в кристаллизующихся сплавах формируются триалюминиды структурного типа $L1_2$ или их твердые растворы, в которых один ПМ замещает другой в эквивалентных позициях кристаллической решетки.

Все триалюминиды ПМ структурного типа $L1_2$ принадлежат к пр. гр. $Pm3m$ и имеют одинаковую кристаллохимическую формулу. Энергия взаимодействия атомов в триалюминиде определяется, согласно основному закону кристаллохимии, его атомной конфигурацией: количеством структурных единиц, их размерами и электронным строением валентных оболочек. Из множества способов распределения атомов в пространстве (230 пространственных групп симметрии) каждое образующееся соединение отвечает минимуму энергии взаимодействия атомов при данных температуре и давлении [17–19].

В паре элементов, способных образовывать изоморфные смеси, всегда один значительно легче растворяется в другом, что объясняется полярностью изоморфизма. Одним из обязательных условий проявления изоморфизма при образовании соединения с двумя ПМ является близость размеров их структурных единиц, характера химической связи и электроотрицательности ионов [17–19]. Вхождение второго элемента в кристаллическую структуру соединения сопровождается композиционными деформациями структуры. Чем меньше различия радиусов и электронных характеристик ПМ, замещающих друг друга в соединении, тем меньше силы, искажающие его кристаллическую структуру, выше возможность изоморфных замещений и ниже температура их начала. При близких размерных параметрах двух ПМ замещающим будет элемент, обладающий бóльшим зарядом иона. При одинаковых зарядах

замещающим будет элемент с большей энергией связи, поскольку ее увеличение приводит к большей прочности, устойчивости решетки с более сильными ионами. Прочность межатомных связей характеризуют энергия и энтальпия образования соединений.

В Периодической системе, как известно [17–19], существуют диагональные (Sc ← Zr, Ti ← Nb) и вертикальные (Zr↕Hf и Nb↕Ta) ряды изоморфизма. Кроме того, чрезвычайная близость радиусов Zr и Hf, Nb и Ta, называемых кристаллохимическими "близнецами", обеспечивает проявление изоморфизма в парах Sc ← Hf, Ti ← Ta.

Проанализируем проявление полярности и интенсивности изоморфизма в алюминидах, образующихся при быстрой кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя ПМ (Sc, Ti, Zr, Hf и Nb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы систем Al–Sc–Ti (Zr, Hf), Al–Ti–Zr (Hf), Al–Nb–Ti (Zr) (табл. 1) выплавляли в печи сопротивления в графитовых тиглях в атмосфере аргона. При синтезе тройных сплавов использовали алюминий А97 и ранее приготовленные бинарные лигатуры с ПМ: Ti, Zr, Sc, Nb, Hf (чистотой не ниже 99.7%). Для измерения температуры использована вольфрам-рениевая термопара. Слитки массой ~200 г с линейными размерами 100 × 80 × 10 мм получали разливкой расплавов в бронзовую изложницу, скорость кристаллизации в которой составляет ~200°C/с. Перегрев расплавов варьировался от 100 до 400°C. Для его оценки, по результатам химического анализа полученных сплавов и соответствующих диаграмм состояния [20–24], аддитивным методом определены температуры ликвидуса соответствующих тройных сплавов. Зная температуру выплавки сплавов, оценивали примерную степень перегрева расплава над температурой ликвидуса. Металлографический анализ образцов выполняли с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Для определения химического состава алюминидов ПМ использовали приставку для рентгеновского спектрального микроанализа (**РСМА**) INCA X-Act фирмы Oxford Instruments. РСМА проводили при напряжении на катоде 20 кВ и силе тока на зонде 700 пА. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Химический состав сплавов определяли атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой SpectroBlue.

Данные шестнадцати плавок приведены в табл. 1: составы сплавов в ат. %[1] (дополнительно в скобках приведен состав в мас. %); степени перегревов Δt над расчетными температурами ликвидуса сплавов; составы полученных алюминидов; отношения ат. % ПМ2 (замещающего) к ПМ1 (замещаемого) в сплавах и в алюминидах и как показатель интенсивности изоморфизма ПМ2 сопоставление этих отношений. Отметим, что основной структурной составляющей рассматриваемых сплавов (с эвтектикой и перитектикой), кристаллизующихся в неравновесных условиях, является твердый раствор на основе алюминия, пересыщенный этими ПМ, – фаза $Al_n(ПМ1_{1-x}ПМ2_x)$. Чем выше температура выплавки сплава и, соответственно, величина перегрева расплава над температурой ликвидуса, тем выше значение n (от 3 до 19). При этом атомное отношение двух ПМ в алюминидах сохраняется неизменным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые для оценки полярности изоморфизма основные размерные, электронные и энергетические характеристики ПМ, участвующих в формировании алюминидов, параметры решеток метастабильных алюминидов структурного типа $L1_2$, расчетные значения энтальпии и энергии образования алюминидов из атомов приведены в табл. 2.

Полученные сплавы разных систем рассматриваются далее в следующей последовательности. Сплавы систем Al–Sc–Zr (Hf, Ti), в которых скандий – элемент 3-й группы Периодической системы – замещается элементами 4-й группы; сплавы систем Al–Ti–Zr и Al–Hf–Ti, в которых взаимозамещаются элементы 4-й группы; и сплавы систем Al–Zr(Ti)–Nb, в которых элементы 4-й группы замещаются элементами 5-й группы.

Изоморфизм в сплавах систем Al–Sc–Zr (Hf, Ti). Для пары скандий–цирконий, образующей диагональный ряд изоморфизма Sc ← Zr, соблюдаются все правила полярности изоморфизма, определяющие его замещение в триалюминидах цирконием: больший заряд иона Zr, меньшие его размерные характеристики, большие значения энтальпии образования алюминидов циркония.

Был выплавлен один сплав Al–0.67% Sc–0.33% Zr заэвтектического по скандию состава (состав эвтектики – 0.31 ат. % Sc) [13]. Как видно из табл.1, при кристаллизации перегретого на 110°C расплава, содержащего в два раза меньше Zr, чем Sc, величина отношения Zr к Sc в алюминидах превышает таковую в сплаве почти в полтора раза. Цирконий замещает до 42% Sc в триалюминидах, демонстрируя высокую интенсивность изоморфизма при минимальной температуре перегрева расплава.

В системе Al–Sc–Hf выплавлены три сплава [15], в которых при близких содержаниях Sc, от 0.25 до 0.29%, содержание гафния увеличивается

[1] Здесь и далее составы даны в ат. %.

Таблица 1. Составы изученных сплавов и образующихся метастабильных алюминидов структурного типа $L1_2$

Состав сплавов Al–ПМ1–ПМ2, ат. % (мас. %)	Δt, °C	ПМ2/ПМ1		Состав алюминидов $L1_2$	Интенсивность изоморфизма ПМ2
		в сплаве	в алюминиде		
Al–0.67Sc–0.33Zr (Al–1.10Sc–1.10Zr)	110 ± 10	0.49	0.72	$Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$	1.47
Al–0.26Sc–0.52Hf (Al–0.42Sc–3.35Hf)	240 ± 10	2.00	2.45	$Al_n(Sc_{0.29}Hf_{0.71})$	1.22
Al–0.29Sc–0.26Hf (Al–0.47Sc–1.70Hf)	260 ± 10	0.90	1.38	$Al_n(Sc_{0.42}Hf_{0.58})$	1.53
Al–0.25Sc–0.11Hf (Al–0.42Sc–0.75Hf)	370 ± 10	0.44	0.85	$Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$	1.93
Al–0.60Sc–0.07Ti (Al–0.99Sc –0.12Ti)	200 ± 10	0.12	0.14	$Al_4(Sc_{0.88}Ti_{0.12})$	1.17
Al–0.56Sc–0.22Ti (Al–0.93Sc–0.38Ti)	200 ± 10	0.39	0.56	$Al_4(Sc_{0.64}Ti_{0.36})$	1.44
Al–0.46Sc–0.39Ti (Al–0.76Sc–0.68Ti)	240 ± 10	0.85	0.89	$Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$	1.05
Al–0.47Ti–0.27Zr (Al–0.83Ti–0.89Zr)	210 ± 10	0.57	0.69	$Al_4(Ti_{0.59}Zr_{0.41})$	1.21
Al–0.33Ti–0.20Zr (Al–0.58Ti–0.68Zr)	250 ± 10	0.61	0.85	$Al_4(Ti_{0.54}Zr_{0.46})$	1.39
Al–0.11Ti–0.29Zr (Al–0.19Ti–0.98Zr)	320 ± 10	2.64	4.56	$Al_n(Ti_{0.18}Zr_{0.82})$	1.73
Al–0.32Hf–0.16Ti (Al–2.10Hf–0.27Ti)	100–150	0.50	0.51	$Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34})$	1.02
Al–0.26Hf–0.26Ti (Al–1.69Hf–0.46Ti)	150–200	1.00	1.13	$Al_n(Hf_{0.47}Ti_{0.53})$	1.13
Al–0.14Hf–0.24Ti (Al–0.92Hf–0.42Ti)	200–250	1.71	2.23	$Al_n(Hf_{0.31}Ti_{0.69})$	1.30
Al–0.25Ti–0.10Nb (Al–0.45Ti–0.33Nb)	340 ± 10	0.40	0.43	$Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30})$	1.08
Al–0.23Zr–0.21Nb* (Al–0.77Zr–0.72Nb)	365 ± 10	0.91	0.96	$Al_n(Zr_{0.51}Nb_{0.49})$ ($D0_{22}$)	1.05
Al–0.25Zr–0.06Nb (Al–0.82Zr–0.21Nb)	390 ± 10	0.24	0.30	Al_nZr, $Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23})$	1.25

* В сплаве образовались стабильные алюминиды и небольшая доля метастабильных.

почти в пять раз: с 0.11 до 0.52%. Поскольку Zr и Hf являются кристаллохимическими “близнецами”, в этой системе имеет место диагональный ряд изоморфизма Sc ← Hf. Полярность изоморфизма от Hf к Sc определяется бóльшим зарядом иона гафния и меньшими его размерными характеристиками. В полученных нами сплавах Al–Sc–Hf отношение содержаний Hf/Sc в алюминидах $Al_n(Sc_{1-x}Hf_x)$ превышает таковое в сплавах. Даже при малом содержании (0.11 ат. %) Hf в сплаве он замещает в алюминидах 46% Sc. Кроме того, в данной системе хорошо проявляется влияние температуры как внешнего фактора, способствующего усилению изоморфизма. С повышением перегрева расплавов с 240 до 370°C отношение Hf к Sc в алюминидах по сравнению с таковым в сплавах возрастает с 1.22 до 1.93. Отметим, что увеличение отношения Hf/Sc в алюминидах могло быть значительно выше, если бы не возрастающая с перегревом растворимость гафния в твердом растворе алюминия [15].

В сплавах системы Al–Sc–Ti [13] при содержании скандия 0.46–0.60% содержание титана из-

Таблица 2. Характеристики ПМ и их алюминидов структурного типа $L1_2$ (размерные, электронные и энергетические)

Переходный элемент	Sc	Ti	Zr	Hf	Nb
Заряд иона	3+	4+	4+	4+	5+
Электроотрицательность	1.3	1.6	1.5	1.5	1.8
Атомный радиус	1.60	1.40	1.55	1.55	1.45
Кристаллический и ионный радиусы при к.ч. = 8, Å [25]	1.01 0.87	0.88 0.74	0.98 0.84	0.97 0.83	0.88 0.74
Расчетный параметр кр. решетки алюминида, нм	0.4103 [26] 0.4125 [28]	0.3978 [27] 0.3998 [28]	0.4097 [27] 0.4122 [28]	0.4081 [27]	0.4019 [28]
Расчетная энтальпия образования алюминидов, кДж/моль [16]	−182.7	−157.6	−191.6	−141.7 [29]	−113.8
Расчетная энтальпия $\Delta_f H$ образования алюминидов, эВ [29, 30]	−0.451	−0.375	−0.465	−0.368	−0.295 [16]

меняется более чем в пять раз, с 0.07 до 0.39%. Титан не образует со скандием рядов изоморфизма, но вхождение в решетку Al_3Sc иона титана, имеющего больший заряд и меньшие размеры (см. табл. 2), дает энергетический выигрыш, в результате имеет место полярность изоморфизма от Ti к Sc. Титан замещает до 12% скандия в алюминидах $Al_4(Sc_{1-x}Ti_x)$, даже когда его содержание в сплаве составляет только 0.07% (при содержании скандия 0.60%).

Однако с увеличением температуры перегрева расплава над ликвидусом до 240°C титан все в меньшей степени замещает Sc. Это можно объяснить различным влиянием температуры на параметры решеток алюминидов Al_3Sc и Al_3Ti. Расчеты зависимости критического размера частиц алюминидов Al_3Sc и Al_3Ti структурного типа $L1_2$ от температуры [28] свидетельствуют о противоположном влиянии температуры. Так, если критический размер частиц Al_3Sc, при котором происходит потеря когерентности, с ростом температуры до 700 K возрастает с 20 до 50 нм, то для частиц Al_3Ti он уменьшается с 20 до 12 нм. С увеличением перегрева расплавов возрастает размерное несоответствие решеток Al_3Sc и Al_3Ti и затрудняется протекание процесса изоморфизма.

Сравнение условий формирования алюминидов $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$, $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$, $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$, в которых Zr, Ti и Hf замещают почти половину скандия, показывает, что для их образования потребовались весьма различающиеся перегревы расплавов над температурами их ликвидусов: на 110, 240 и 370°C соответственно.

Характер распределения близких по составу алюминидов $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$, $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$, $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$ и формы их роста в сплавах Al–0.67% S–0.33% Zr, Al–0.46% Sc–0.39% Ti, Al–0.25% Sc–0.11% Hf показаны на рис. 1.

Алюминиды $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$ и $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$ имеют почти одинаковые размеры и дендритные формы роста. Алюминиды $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$, образовавшиеся при значительно большем перегреве, имеют полиэдрическую форму роста (преимущественно кубоидную) и находятся в центре зерен. При размерах зерен от 10 до 15 мкм размеры алю-

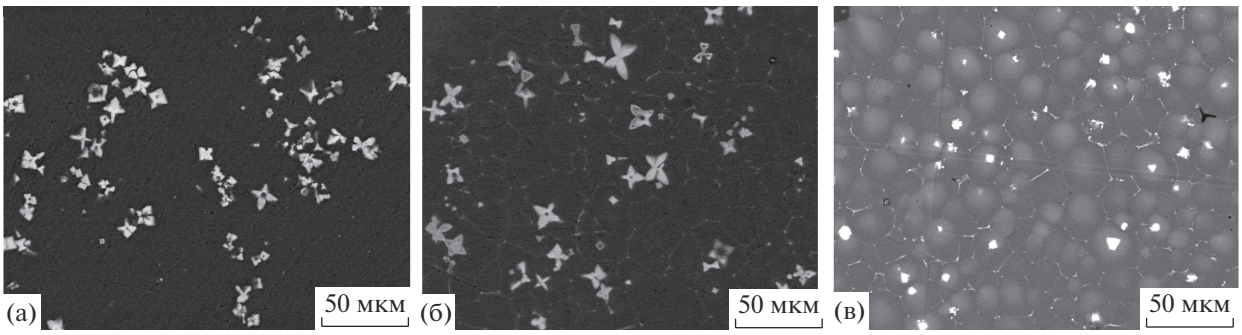

Рис. 1. Распределение алюминидов в сплавах систем Al–Sc–Zr (Ti, Hf) при перегревах 110, 240 и 370°C соответственно: а – $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$, б – $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$, в – $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$.

минидов не превышают 5 мкм. Высокий перегрев определяет также и повышенную растворимость Hf в дендритных ячейках α-Al: по данным РСМА, содержание Hf в них превышает объемное содержание в 3.3 раза [15].

Сравнивая составы сплавов Al–0.67% Sc–0.33% Zr, Al–0.25% Sc–0.11% Hf, Al–0.46% Sc–0.39% Ti и сформировавшихся в них алюминидов, можно видеть, что замещение в алюминидах почти половины скандия цирконием или гафнием происходит при их содержаниях в сплавах, в два и более раза меньших содержания Sc. Такое же замещение скандия титаном в алюминидах происходит уже при его содержании в сплаве, близком к содержанию Sc. Это показывает, что интенсивность изоморфизма одного ПМ другим определяется в основном близостью их размерных и энергетических характеристик, а также наличием диагональных рядов изоморфизма.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчетов энергии связи $\Delta_f H$ атомов в решетках алюминидов (структурного типа $L1_2$) скандия с Zr, Hf и Ti, проведенными в работе [29, 30]. Расчеты показывают, что при равноценном замещении скандия этими ПМ прочность связей атомов в решетке уменьшается при переходе от циркония к гафнию и титану. Так, значения энергии связей $\Delta_f H$ составляют для алюминидов $Al_3(Sc_{0.50}Zr_{0.50})$ от –0.4688 до –0.4679 эВ/ат., для $Al_3(Sc_{0.50}Hf_{0.50})$ от –0.4333 до –0.4324 эВ/ат. и для $Al_3(Sc_{0.50}Ti_{0.50})$ от –0.4264 до –0.4255 эВ/ат. [31]. Данные свидетельствуют о большей стабильности структуры алюминидов скандия с цирконием и гафнием, чем с титаном.

Изоморфизм в сплавах систем Al–Ti–Zr, Al–Hf–Ti. Система Al–Ti–Zr [14] представлена тремя сплавами, в которых при небольшом изменении содержания циркония 0.20–0.29% содержание титана изменяется более чем в четыре раза, с 0.11 до 0.47%. При одинаковых зарядах и даже несколько больших размерных характеристиках Zr по сравнению с Ti полярность изоморфизма проявляется от Zr к Ti. Она определяется значительно бóльшими энергетическими характеристиками циркония – энтальпией образования алюминидов, определяющих прочность его связей в решетке. Полярность изоморфизма возрастает с увеличением перегрева расплавов над температурой ликвидуса с 210 до 320°C: отношение Zr к Ti в алюминидах по сравнению с таковым в сплавах возрастает с 1.21 до 1.73.

В трех сплавах системы Al–Hf–Ti [16] содержание Hf изменялось более чем в два раза – с 0.32 до 0.14, а Ti – с 0.16 до 0.26%. В этих сплавах полярность изоморфизма имеет место от Ti к Hf. При одинаковых зарядах полярность определяется меньшими размерными и бóльшими энергетическими характеристиками титана по сравнению с гафнием. В сплаве Al–0.26% Hf–0.26% Ti с равными атомными содержаниями Ti и Hf образовались алюминиды, в которых содержание титана в 1.17 раза больше, чем гафния. И это без учета увеличения растворимости в дендритных ячейках α-Al как титана, так и гафния с повышением температуры перегрева [16]. Причем растворимость титана в α-Al превышает его объемное содержание в большей степени по сравнению с гафнием.

Сравнение условий формирования алюминидов в сплавах систем Al–Ti–Zr и Al–Hf–Ti показывает, что для формирования метастабильных алюминидов $Al_4(Ti_{1-x}Zr_x)$ потребовались почти на 100°C бóльшие перегревы, чем для формирования метастабильных алюминидов $Al_n(Hf_{1-x}Ti_x)$.

Характер распределения алюминидов $Al_4(Ti_{0.59}Zr_{0.41})$ и $Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34})$ в сплавах Al–0.47% Ti–0.27% Zr и Al–0.32% Hf–0.16% Ti с высоким атомным содержанием суммы ПМ можно видеть на рис. 2. Наблюдаемое проявление дендритных форм роста алюминидов в сплаве Al–0.47% Ti–0.27% Zr определяется большим перегревом расплава над температурой ликвидуса, при котором происходит смена форм роста метастабильных алюминидов с кубоидной на дендритную. В сплаве Al–0.32% Hf–0.16% Ti, полученном при меньшем перегреве, метастабильные алюминиды $L1_2$ имеют в основном кубоидные формы роста и размер частиц, не превышающий 10 мкм.

Отметим, что в обеих рассмотренных системах проявляется влияние температуры как внешнего фактора. С повышением температуры перегрева расплавов над температурами ликвидуса полярность изоморфизма ПМ2 возрастает: цирконий активнее замещает титан, а титан гафний.

Изоморфизм в сплавах систем Al–Ti(Zr)–Nb. В сплавах системы Al–Ti–Nb имеет место диагональный ряд изоморфизма Ti ← Nb, т.е. полярность изоморфизма проявляется от ниобия к титану. Она определяется бóльшим зарядом Nb при практически равных кристаллических и ионных радиусах Ti и Nb. Метастабильные алюминиды $Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30})$ сформировались при кристаллизации сплава Al–0.25Ti–0.10Nb, перегретого над температурой ликвидуса на 340°C. При меньших перегревах в сплавах формируются стабильные алюминиды структурного типа $D0_{22}$. Полярность изоморфизма от Nb к Ti проявляется как в стабильных, так и в метастабильных алюминидах.

В системе Al–Zr–Nb потребовались еще большие перегревы расплавов над температурами ликвидуса (365 и 390°C), чтобы при кристаллизации расплавов в них формировались алюминиды структурного типа $L1_2$. Перегрев 365°C оказался в температурном интервале существования алюминидов двух структурных типов – $D0_{22}$ и $L1_2$. При пе-

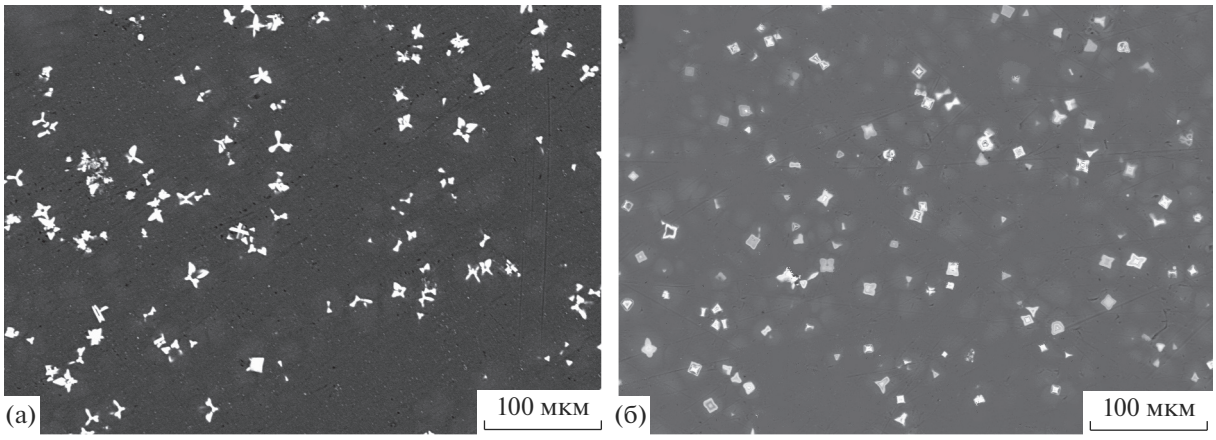

Рис. 2. Распределение алюминидов в сплавах Al–0.47% Ti–0.27% Zr и Al–0.32% Hf–0.16% Ti: а – $Al_4(Ti_{0.59}Zr_{0.41})$, б – $Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34})$.

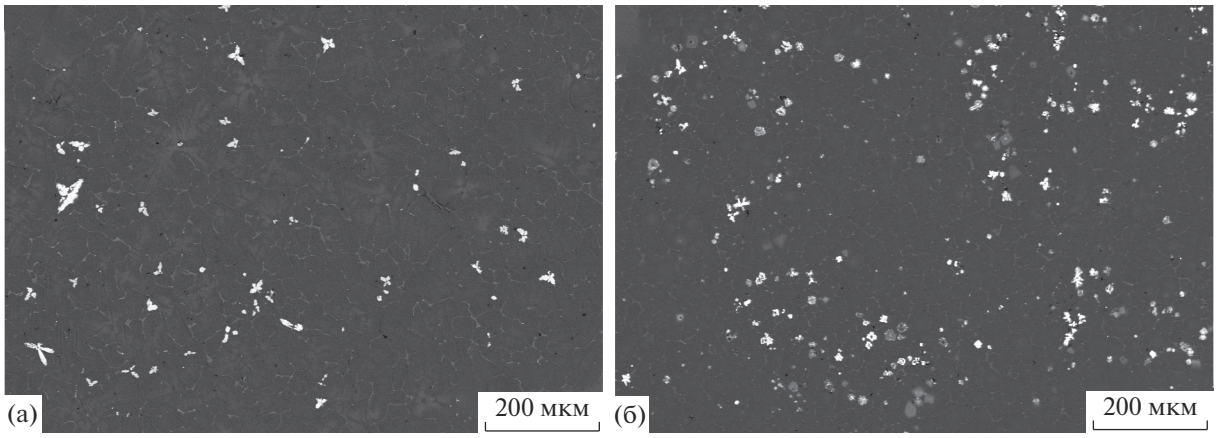

Рис. 3. Распределение алюминидов в сплавах Al–0.25% Ti–0.10% Nb и Al–0.25% Zr–0.06% Nb: а – $Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30})$, б – Al_nZr и $Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23})$.

регреве 390°C, по данным РФА, в сплаве наблюдались только метастабильные алюминиды $L1_2$.

Низкое содержание ниобия в сплаве Al–0.25Zr–0.06Nb, близкое к перитектическому (0.047 ат. %), определило наличие большой доли бинарных алюминидов состава Al_nZr, где n изменялось от 3 до 11. Из каждых десяти спектров рассмотренных алюминидов только в двух присутствовали цирконий и ниобий. Тем не менее, в полученном сплаве ниобий замещает в алюминидах до 23% циркония. Отношение Nb к Zr в образующихся алюминидах $Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23})$ превышает таковое в сплавах в 1.25 раза.

Сравнение условий формирования алюминидов в сплавах Al–0.25% Ti–0.10% Nb и Al–0.25% Zr–0.06% Nb, близких по атомному содержанию ПМ, показывает, что для формирования метастабильных алюминидов $Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30})$ потребовался на ~50°C меньший перегрев, чем для формирования метастабильных алюминидов $Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23})$.

Характер распределения и формы роста метастабильных алюминидов в этих сплавах можно видеть на рис. 3.

В сплаве Al–0.25% Ti–0.10% Nb алюминиды имеют дендритные формы роста с длиной ветвей отдельных алюминидов до 35 мкм, но в основном это полиэдры размерами до 8 мкм. В сплаве Al–0.25% Zr–0.06% Nb можно видеть разнообразные формы роста алюминидов, в сечении образующих квадраты, ромбы, многоугольники и пр., и их морфологию (от сплошных до слоистых).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ полярности и интенсивности изоморфизма одного ПМ другим в алюминидах, формирующихся при затвердевании перегретых расплавов систем Al–Sc–Zr (Hf,

Ti), Al–Ti–Zr, Al–Hf–Ti и Al–Ti (Zr)–Nb, показал соблюдение основных правил изоморфизма.

1. Интенсивность изоморфизма в большей степени определяется наличием диагональных рядов. Так, замещение в алюминидах почти половины скандия цирконием или гафнием (диагональный и вертикальный ряды изоморфизма) происходит при их содержаниях в сплавах, в два и более раза меньших содержания Sc. Такое же замещение скандия титаном происходит при его содержании в сплаве, близком к содержанию Sc.

2. С увеличением температуры перегрева расплавов над температурой ликвидуса процесс изоморфного замещения усиливается.

3. Сравнение условий формирования алюминидов близкого состава, в которых Zr, Ti и Hf замещают почти половину Sc, показывает, что для их получения потребовались значительно различающиеся перегревы расплавов над температурами их ликвидусов: на 110, 240 и 370°C соответственно.

4. Сравнение условий формирования алюминидов ПМ одной группы в сплавах систем Al–Ti–Zr и Al–Hf–Ti показало, что полярность изоморфизма от Zr к Ti определяется значительно бóльшими энергетическими характеристиками циркония, а от Ti к Hf – меньшими размерными и несколько бóльшими энергетическими характеристиками титана.

5. Полярность изоморфизма в сплавах системы Al–Ti–Nb определяется наличием диагонального ряда Ti ← Nb, а в сплавах Al–Zr–Nb полярность от Nb к Zr определяется большим зарядом ниобия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Госзаданию ИМЕТ УрО РАН.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melhado E.M.* Mitscherlich’s Discovery of Isomorphism // Historical Studies Phys. Sci. 1980. V. 11. № 1. P. 87–123. https://doi.org/10.2307/27757472
2. *Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К. и др.* Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат-смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1471. https://doi.org/10.7868/S0044457X14110087
3. *Muthuraj D., Mitra S.* Reversible Mg Insertion into Chevrel Phase Mo6S8 Cathode: Preparation, Electrochemistry and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study // Mater. Res. Bull. 2018. V. 101. P. 167–174. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.031
4. *Uporov S., Bykov V., Uporova N.* Magnetocaloric Effect in $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ Bulk Metallic Glass // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 521. P. 119506. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119506
5. *Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И.* Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных γ-TiAl сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 1. С. 25–31. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-1-25-31
6. *Harada Y., Dunand D.C.* Creep Properties of Al_3Sc and $Al_3(Sc,X)$ intermetallics // Acta Mater. 2000. V. 48. № 13. P. 3477–3487. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00142-7
7. *Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C.* Mechanical Properties of Al(Sc,Zr) Alloys at Ambient and Elevated Temperatures // Acta Mater. 2003. V. 51. № 16. P. 4803–4814. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00320-3
8. *Clouet E., Lae L., Epicier T., Lefebvre W., Nastar M., Deschamps A.* Complex Precipitation Pathways in Multicomponent Alloys // Nature Mater. 2006. V. 5. № 6. P. 482–488. https://doi.org/10.1038/nmat1652
9. *Захаров В.В.* О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение и термическая обработка. 2017. № 2(740). С. 3–8. https://doi.org/10.1007/s11041-017-0104-2
10. *Belov N., Naumova E., Akopyan T.* Effect of 0.3% Sc on Microstructure, Phase Composition and Hardening of Al–Ca–Si Eutectic Alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 27. № 4. P. 741–746. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60084-0
11. *Wang W., Pan O., Lin G., Wang X, Sun Y., Wang X., Ye J., Sun Yu., Yu Y., Jiang F., Li J., Li Y.* Microstructure and Properties of Novel Al–Ce–Sc, Al–Ce–Y, Al–Ce–Zr and Al–Ce–Sc–Y Alloy Conductors Processed by Die Casting, Hot Extrusion and Cold Drawing // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 58. P. 155–170. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.073
12. *Alyaldin L., Elgallad E.M., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H.* Effect of Additives and Heat Treatment on the Tensile Properties of 354 Alloy at 25°C and 250°C // Mater. Sci. Eng.: A. 2017. V. 708. P. 77–90. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.082
13. *Попова Э.А., Котенков П.В., Пастухов Э.А.* Лигатурные сплавы Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, их получение, состав, структура // Расплавы. 2013. № 3. С. 13–19. https://doi.org/10.1134/S0036029513080132
14. *Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е., Федорова О.М.* Лигатурные сплавы Al–Ti–Zr, особенности их структурообразования // Металлы. 2012. № 3. С. 3–8. https://doi.org/10.1134/S0036029512050126
15. *Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б., Пастухов Э.А.* Особенности структуры лигатурных сплавов Al–Hf–Sc // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2017. № 5. С. 69–74. https://doi.org/10.3103/S1067821217060086
16. *Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б.* Образование метастабильных алюминидов в сплавах систе-

мы Al–Hf–Ti // Цв. металлы. 2017. № 11(899). С. 65–70.
https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.12

17. *Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С.* Общая кристаллохимия: учебник. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
18. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
19. *Ферсман А.Е.* Очерки по минералогии и геохимии. М.: Наука, 1977. 192 с.
20. *Murray J.L.* The Al–Sc (Aluminum-Scandium) System // J. Phase Equilib. 1998. V. 19. № 4. P. 380–384.
21. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al–Ti and Al–Zr Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. P. 2552–2563.
https://doi.org/10.1007/s11661-007-9283-6
22. *Murray J.L., Peruzzi A., Abriata J.P.* The Al–Zr (Aluminum-Zirconium) System // J Phase Equilib. 1992. V. 13. № 3. P. 277–291.
https://doi.org/10.1007/BF02667556
23. *Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J.* The Al–Hf (Aluminum-Hafnium) System // J Phase Equilib. 1998. V. 19. № 4. P. 376–379.
24. *Okamoto H.* Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park: ASM International, 2002.
25. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and systematic Stusies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
26. *Harada Y., Dunand D.C.* Microstructure of Al_3Sc with Ternary Transition-Metal Additions // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 329–331. P. 686–695.
https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01608-2
27. *Ghosh G., Asta M.* First-Principles Calculation of Structural Energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) Intermetallics // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3225–3252.
https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.028
28. *Saumitra Saha, Todorova T.Z., Zwanziger J.W.* Temperature Dependent Lattice Misfit and coherency of Al_3X (X = Sc, Zr, Ti and Nb) Particles in an Al Matrix // Acta Mater. 2015. V. 89. P. 109–115.
https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.004
29. *Jain A., Hautier G., Moore C., Ong S.P., Fischer C.C., Mueller T., Persson K.A., Ceder G.* A High-Throughput Infrastructure for Density Functional Theory Calculations // Comp. Mater. Sci. 2011. V. 50. P. 2295–2310.
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.02.023
30. *Jain A., Hautier G., Ong S.P., Moore C., Fischer C.C., Persson K.A., Ceder G.* Accurate Formation Enthalpies by Mixing GGA and GGA + U Calculations // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045115.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115
31. *Ren-Nian Wang, Li Ma, Rong-Kai Pan, Tao-Peng Luo, Si-Chen Zhou, Bi-Yu Tang* First-Principles Study of L12–$Al_3(Sc_{1-x}TM_x)$ Alloys Using Special quasirandom Structures // Comp. Mater. Sci. 2013. V. 79. P. 136–142.
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.06.032