

УДК 669.35+669.017

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ЛИТЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ce–La**© 2019 г. *О. В. Самойлова^а, * Е. А. Трофимов^а**^а Южно-Уральский государственный университет,
пр. им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия***e-mail: samoylova_o@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.07.2018

После доработки 22.07.2018

Принята к публикации 01.08.2018

Система Cu–Ce–La представляет интерес как для производства бронз с добавлением редкоземельных металлов, так и для производства аморфных сплавов. В ходе настоящей работы было проведено исследование фазового состава, структуры и микротвердости 13 литых образцов сплавов системы Cu–Ce–La, относящихся к медному углу фазовой диаграммы данной системы. Экспериментальные образцы были исследованы методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой, методами рентгенофазового и термического анализов. Также на образцах была измерена микротвердость по Виккерсу *HV*. В структуре образцов по границам зерен твердого раствора на основе меди обнаружено наличие эвтектики, в состав которой, по данным микрорентгеноспектрального анализа, входят медь, лантан и церий. Данные рентгенофазового анализа указывают на наличие в образцах помимо твердого раствора на основе меди также соединений Cu_6Ce и Cu_6La . Определена объемная доля эвтектической составляющей в структуре образцов (которая равна доли площади, занимаемой эвтектикой на площади шлифов образцов). С увеличением концентраций церия и лантана в составе образцов доля эвтектической составляющей также увеличивается. Данные термического анализа указывают на наличие помимо двойных эвтектик также тройного эвтектического равновесия. Показано наличие сильной корреляционной зависимости между долей эвтектической составляющей в структуре и микротвердостью экспериментальных образцов. С увеличением доли эвтектики в структуре образцов показатель микротвердости *HV* также увеличивается. Полученные результаты могут представлять интерес для практикующих материаловедов при анализе влияния добавок редкоземельных металлов на фазовый состав, структуру и механические характеристики медных сплавов.

Ключевые слова: система Cu–Ce–La, фазовый состав сплавов, структура, микротвердость медных сплавов.

DOI: 10.1134/S0235010619020038

ВВЕДЕНИЕ

Бронзы, легированные редкоземельными элементами (в частности, церием и лантаном), представляют интерес благодаря удачному сочетанию механических свойств, высокой жаропрочности и электропроводности [1–9]. С другой стороны, сплавы меди с редкоземельными металлами являются основой для производства быстрозакаленных аморфных сплавов [10–18].

Однако в литературе практически не встречается информации о фазовых равновесиях в системе Cu–Ce–La. Только в ряде работ [19–21] имеются результаты исследования свойств для сплавов состава $Ce_xLa_{1-x}Cu$.

При этом данные о фазовых равновесиях для диаграмм двойных систем Cu–Ce, Cu–La, Ce–La достаточно подробно представлены в литературе [22–35].

В системе Cu–Ce обнаружены пять соединений: Cu_6Ce , Cu_5Ce , Cu_4Ce , Cu_2Ce , $CuCe$, из которых только Cu_6Ce и Cu_2Ce плавятся конгруэнтно [22–26]. В интересующем нас интервале концентраций (для составов, обогащенных медью) имеет место невариантное равновесие эвтектического типа: $J \leftrightarrow (Cu) + Cu_6Ce$. Согласно [22] координаты точки эвтектики: 17.90 мас. % церия и 876°C; по данным [24] эвтектическое превращение происходит при 17.54 мас. % церия и 892°C; а авторы работы [25] указывают на следующее положение точки эвтектики: 17.90 мас. % церия и 879°C. Следует отметить, что растворимость церия в твердой меди по данным работы [26] составляет всего лишь 0.2 мас. % при 870°C и не превышает 0.05 мас. % при 300°C.

Согласно [27, 28] в системе Cu–La имеются всего четыре соединения: Cu_6La , Cu_5La , Cu_2La , $CuLa$. Позднее группой авторов экспериментально были изучены структура и свойства соединения лантана с медью $LaCu_{13}$ [29]. Два новых соединения были также получены и авторами работы [30] при изучении диаграммы состояния системы Cu–La. Соединения были идентифицированы в работе [30] как Cu_4La и фаза X, по структуре совпадающая с $LaCu_{13}$ и стабильная только при высоких температурах. В исследовании [31] наличие соединения Cu_4La было подтверждено, в то время как образование соединения X было поставлено под сомнение. В более поздней работе [32] была проведена термодинамическая оценка данных о соединении X, согласно которой утверждается, что состав этой фазы наилучшим образом может быть описан формулой $Cu_{37}La_3$. Суммируя представленную в литературе информацию, можно считать, что в системе образуется шесть соединений: Cu_6La , Cu_5La , Cu_4La , Cu_2La , $CuLa$, из которых только Cu_6La и Cu_2La плавятся конгруэнтно [33]. Эвтектическое превращение, характерное для составов, обогащенных медью, $J \leftrightarrow (Cu) + Cu_6La$ происходит при 17.78 мас. % лантана и 865°C [28].

Система Ce–La характеризуется неограниченной растворимостью церия и лантана друг в друге, как в жидком, так и в твердом состоянии [34, 35].

В литературе имеется всего ряд исследований, посвященных определению твердости сплавов меди с редкоземельными элементами. В работе [1] указывается, что для сплавов меди с церием можно достичь значений микротвердости по Виккерсу в 1100 МПа при концентрации церия 4 мас. %. Согласно данным работы [2] для образцов системы Cu–Ce с содержанием церия 0.3 мас. % микротвердость по Виккерсу составляет 1042 МПа; для образцов с содержанием церия 2 мас. % микротвердость по Виккерсу имеет значение 893 МПа. Для медных сплавов с лантаном возможно достигнуть показателя микротвердости HV в 750 МПа для концентраций лантана 0.32 мас. % [8].

Таким образом, фазовый состав, структура и механические характеристики сплавов тройной системы Cu–Ce–La изучены недостаточно и, учитывая актуальность данной системы, требуют дальнейших исследований.

Целью настоящей работы является изучение фазового состава и структуры и определение их влияния на твердость литых сплавов, относящихся к медному углу фазовой диаграммы системы Cu–Ce–La.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы образцов для проведения экспериментального исследования представлены в табл. 1. В качестве объекта исследования был выбран медный угол фазовой диаграммы системы Cu–Ce–La, концентрации церия и лантана в экспериментальных образцах не превышали 6.5 мас. % для каждого элемента (см. табл. 1).

Для выплавки образцов использовали электролитическую медь (чистотой 99.99 мас. %), металлический церий (чистотой 99.9 мас. %) и металлический лантан (чистотой 99.9 мас. %). Необходимое количество меди, церия и лантана сплавляли в графитовом тигле при температуре 1400°C. Время выдержки по достижении заданной температуры составляло порядка 10 мин. Выплавку вели в восстановительной атмосфере, создаваемой внутри печи. Охлаждение образцов проводили в защитной атмосфере, по нашим оценкам скорость охлаждения экспериментальных образцов при затвердевании

Таблица 1

Составы* экспериментальных образцов (в мас. %) системы Cu–Ce–La, данные рентгенофазового (РФА) и термического (DSC) анализов, микротвердость по Виккерсу *HV* (в МПа), объемная доля эвтектики в структуре образцов (в % от площади шлифа)

№ п/п	Ce	La	Данные РФА	Данные DSC		<i>HV</i>	Доля эвтектики
				$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$		
1	0.01	0.59	Cu-твердый раствор	—	1081	1030	3.55
2	0.17	0.18	Cu-твердый раствор	—	1083	890	0.86
3	0.26	2.09	Cu-твердый раствор, Cu ₆ La	866	1060	1160	11.50
4	0.36	0.99	Cu-твердый раствор	—	1077	990	2.61
5	0.47	1.75	Cu-твердый раствор, Cu ₆ La	867	1071	1050	6.10
6	0.90	1.52	Cu-твердый раствор, Cu ₆ La	870	1072	1090	8.01
7	1.00	3.10	Cu-твердый раствор, Cu ₆ La	870	1070	1280	16.50
8	1.26	0.01	Cu-твердый раствор	—	1076	990	3.76
9	1.35	1.21	Cu-твердый раствор, Cu ₆ Ce, Cu ₆ La	864	1061	1140	9.54
10	1.43	0.70	Cu-твердый раствор, Cu ₆ Ce	884	1073	1070	7.46
11	2.14	1.13	Cu-твердый раствор, Cu ₆ Ce	881	1074	1200	14.73
12	2.20	2.64	Cu-твердый раствор, Cu ₆ Ce, Cu ₆ La	858	1066	1350	19.63
13	5.14	6.27	Cu-твердый раствор, Cu ₆ Ce, Cu ₆ La	860	1055	1490	30.02

* – Cu – остальное.

не превышала 10 градусов в секунду. Следует отметить, что все эксперименты выполнялись в условиях постоянства большинства факторов (скорость кристаллизации, ликвация, предел растворимости редкоземельных металлов в твердом растворе на основе меди и т.п.), влияющих на твердость образцов.

Контроль состава образцов осуществляли посредством определения содержания церия и лантана на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 2100 DV (Perkin Elmer).

Рентгенофазовый анализ (РФА) на шлифах образцов проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы “Bruker”. Используемое излучение – CuK_α.

Термический анализ (DSC) проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 C фирмы NETZSCH (скорость нагрева/охлаждения составляла 10 градусов в минуту).

Структуру шлифов экспериментальных образцов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе серии IM 7200 фирмы “MEIJI TECHNO CO., LTD”. Объемная доля эвтектики в структуре образцов (в % от площади шлифа) определялась с использованием программного обеспечения Thixomet PRO. Также шлифы изучались на растворовом электронном микроскопе (РЭМ) фирмы JEOL модификации JSM-6460LV, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии фирмы “Oxford Instruments” для проведения качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Измерения микротвердости по Виккерсу *HV* проводились на микротвердомере FUTURE–TECH FM-800 с программным обеспечением Thixomet PRO при нагрузке 100 г не менее, чем в десяти точках на каждом из образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового и термического анализов приведены в табл. 1 (T_1 – температура первого пика на кривой нагрева термического анализа; T_2 – температура второго пика). Для образцов № 1, 2, 4 и 8 данные о температуре T_1 не представлены, так как исследование этих образцов методом рентгенофазового анализа не позволило обнаружить в их составе присутствия иных фаз кроме твердого раствора на основе ме-

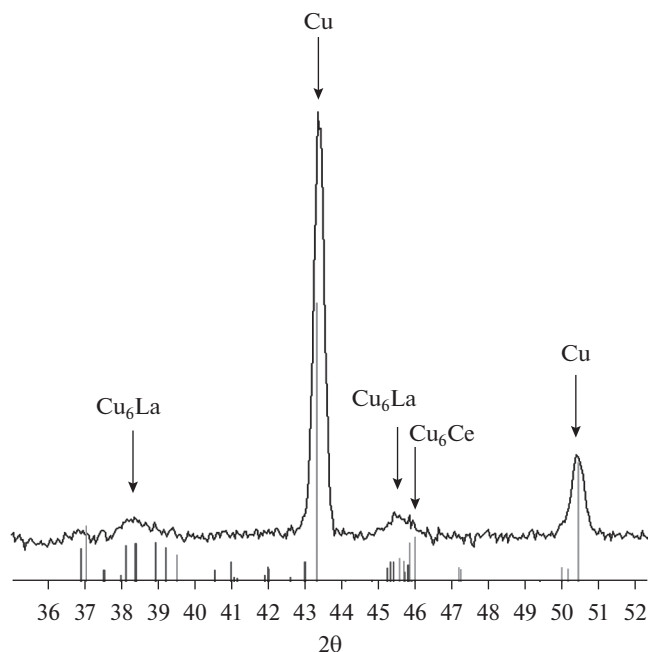


Рис. 1. Рентгенограмма образца № 13.

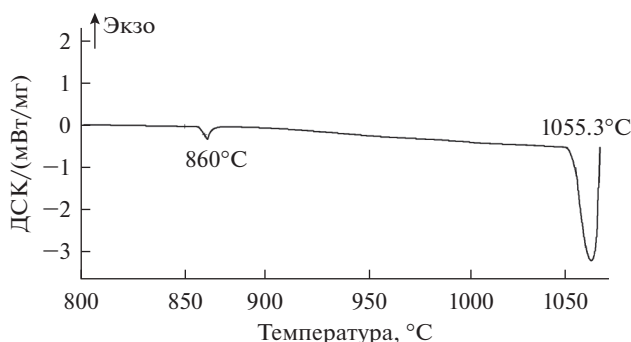


Рис. 2. Кривая нагрева термического анализа образца № 13.

ди, по-видимому, вследствие малого количества образовавшихся интерметаллидов. В процессе исследования фазового состава всех образцов не было обнаружено фазы, которую можно было бы идентифицировать как $\text{Cu}_{37}\text{La}_3$. Для образца № 13 (с наибольшими концентрациями церия и лантана, см. табл. 1) рентгенограмма приведена на рис. 1, кривая нагрева термического анализа для образца № 13 приведена на рис. 2.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу и определения доли эвтектической составляющей в структуре образцов также сведены в табл. 1. Статистический анализ данных о HV и доли эвтектики показал высокую степень корреляции двух показателей между собой (коэффициент корреляции составил 0.975), что видно и на диаграмме рассеяния (рис. 3). С увеличением доли эвтектической составляющей в структуре образцов увеличивается показатель HV (от 890 МПа в образце № 2 до 1490 МПа в образце № 13).

На рис. 4 представлены структуры (по мере увеличения доли эвтектики) экспериментальных образцов согласно РЭМ. Для исследуемых сплавов характерна дендрит-

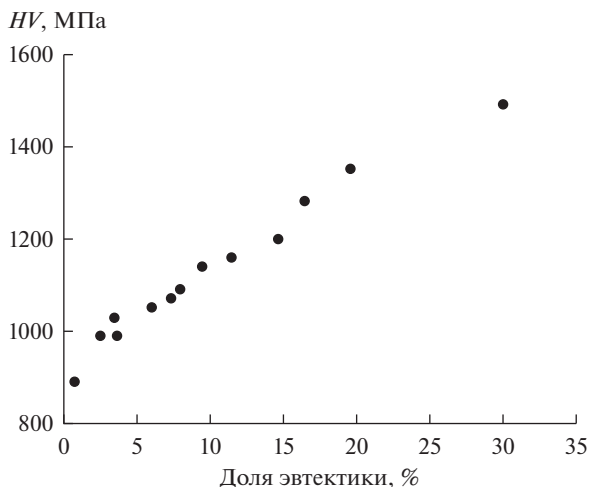


Рис. 3. Диаграмма рассеяния показателей микротвердости по Виккерсу и доли эвтектики в структуре образцов.

ная структура: по границам зерен твердого раствора на основе меди (темно-серого цвета) видна легкоплавкая составляющая светло-серого цвета. На рис. 4 видно, что по мере увеличения доли эвтектики утолщаются ее прослойки в структуре и одновременно измельчаются ячейки твердого раствора на основе меди. При большем увеличении становится видна пластинчатая структура эвтектической составляющей (рис. 5).

В табл. 2 приведены составы, определенные на участках эвтектики посредством МРСА. Сопоставляя данные из табл. 1 и 2, можно отметить, что количество церия и лантана в эвтектической составляющей зависит от состава образца. При увеличении концентрации церия в составе образца увеличивается количество церия в составе эвтектики, а количество лантана в эвтектике уменьшается, и наоборот.

В образцах № 3, 5, 6 и 7 по данным РФА (см. табл. 1) не обнаружено наличия соединения Cu_6Ce , однако согласно данным из табл. 2 в состав эвтектической составляющей этих образцов входит церий. Учитывая малую концентрацию церия в легкоплавкой составляющей (см. табл. 2), можно предположить, что соединение Cu_6Ce может присутствовать в этих образцах, однако его содержания недостаточно для обнаружения методом рентгенофазового анализа. Кроме того, церий, согласно данным [19] может растворяться в интерметаллиде Cu_6La . Похожая картина наблюдается в образцах № 10 и 11 относительно соединения Cu_6La , также согласно [19] лантан имеет ограниченную растворимость в интерметаллиде Cu_6Ce .

Анализируя сведения из табл. 1 и 2, можно заключить, что помимо твердого раствора на основе меди в образцах присутствуют как двойная, так и тройная эвтектики, что

Таблица 2

Состав легкоплавкой составляющей в экспериментальных образцах (по данным МРСА), мас. %

№ п/п	Ce	La	Cu	№ п/п	Ce	La	Cu
1	—	19.82	80.18	8	17.89	—	82.11
2	16.34	3.58	80.08	9	12.72	8.17	79.11
3	2.83	17.59	79.58	10	16.23	6.28	77.49
4	2.57	17.71	79.72	11	15.32	6.72	77.96
5	2.85	18.40	78.75	12	10.45	11.70	77.85
6	6.60	13.50	79.90	13	10.69	14.94	74.37
7	5.18	15.98	78.84				

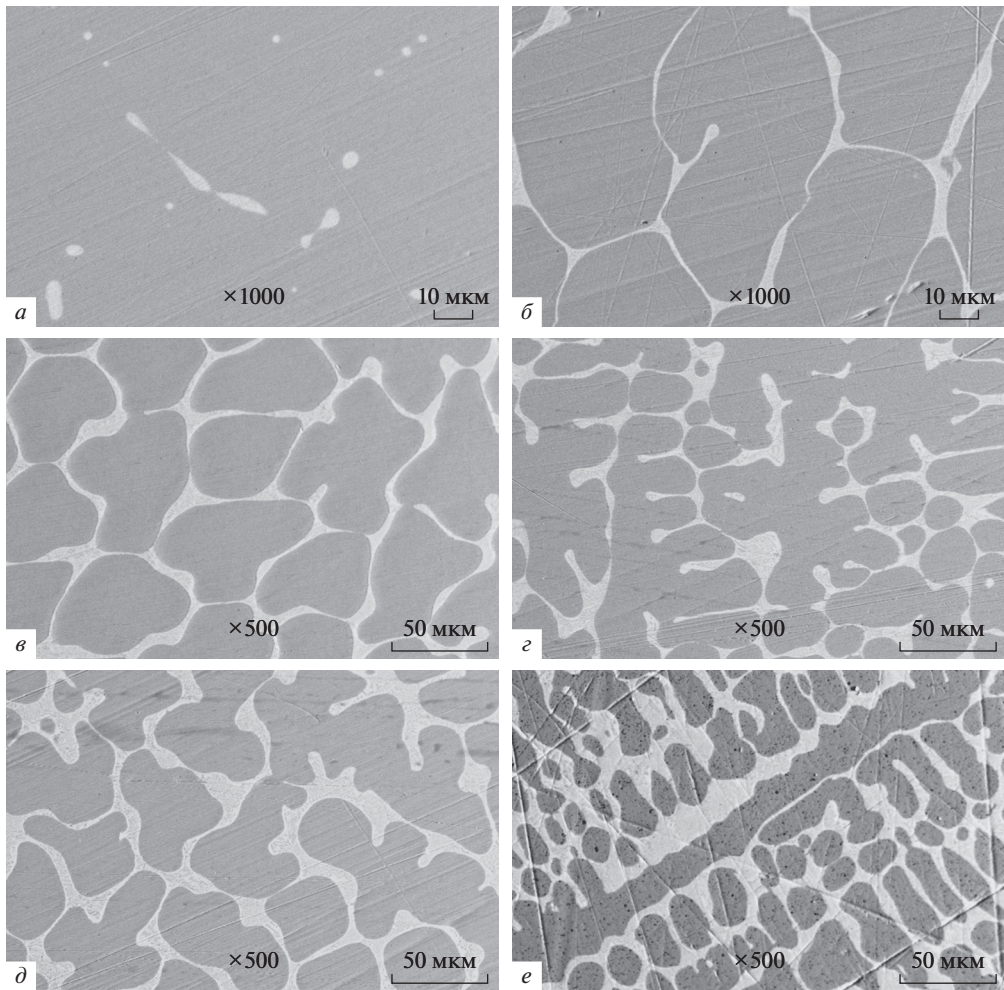


Рис. 4. Структура экспериментальных образцов (в порядке увеличения доли эвтектики, см. табл. 1) согласно РЭМ: а) образец № 2; б) образец № 5; в) образец № 3; г) образец № 7; д) образец № 12; е) образец № 13.

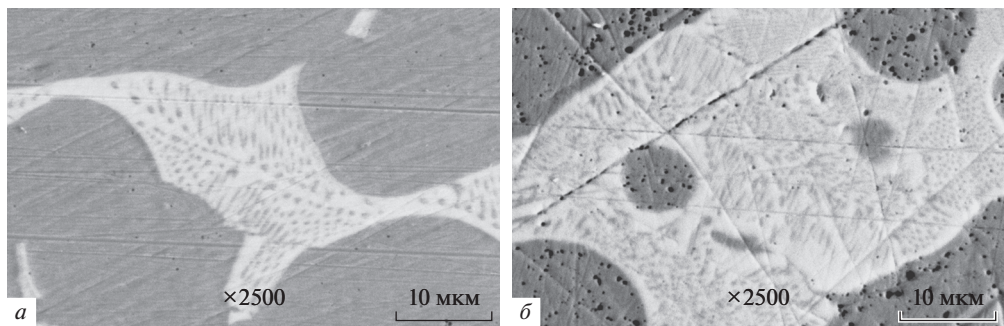


Рис. 5. Пластинчатая структура эвтектической составляющей экспериментальных образцов: а) образец № 12; б) образец № 13.

характерно для систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (для изучаемой системы растворимость церия и лантана в меди составляет не более сотых долей процента).

При кристаллизации экспериментальных образцов в первую очередь выделяются кристаллы твердого раствора на основе меди. Далее, по всей видимости, для составов с большим содержанием лантана по сравнению с церием выделяется двойная эвтектика, характерная для системы Cu–La; а для составов с большим содержанием церия – для системы Cu–Ce. Когда концентрация третьего компонента в жидкой фазе достигает определенного значения, кристаллизация заканчивается образованием тройной эвтектики. Опираясь на данные DSC для образцов № 9, 12 и 13 (см. табл. 1), можно предположить, что тройное эвтектическое равновесие реализуется при температуре $861 \pm 3^\circ\text{C}$. Учитывая возможность формирования твердых растворов на основе Cu_6Ce и Cu_6La [19], тройное эвтектическое превращение может быть описано как $\text{Ж} \leftrightarrow |\text{Cu}|_{\text{тв.р}} + |\text{Cu}_6\text{Ce}|_{\text{тв.р}} + |\text{Cu}_6\text{La}|_{\text{тв.р}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение фазового состава и структуры сплавов, относящихся к медно-углу фазовой диаграммы системы Cu–Ce–La. Согласно проведенному исследованию помимо твердого раствора на основе меди в экспериментальных образцах было обнаружено наличие интерметаллидов Cu_6Ce и Cu_6La . В структуре образцов в равновесии с зернами твердого раствора на основе меди было обнаружено наличие эвтектики, в состав которой входят помимо меди, как церий, так и лантан. Тройное эвтектическое превращение может быть описано как $\text{Ж} \leftrightarrow |\text{Cu}|_{\text{тв.р}} + |\text{Cu}_6\text{Ce}|_{\text{тв.р}} + |\text{Cu}_6\text{La}|_{\text{тв.р}}$, которое реализуется при температуре $861 \pm 3^\circ\text{C}$. Существование соединения $\text{Cu}_{37}\text{La}_3$ в ходе данной работы подтверждено не было. Показана сильная положительная корреляционная зависимость между показателем микротвердости по Виккерсу HV и содержанием эвтектической составляющей в структуре экспериментальных образцов. Микротвердость исследуемых сплавов колеблется в пределах от 890 МПа до 1490 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, научный проект № 16-38-60144 мол_а_дк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольков А. М., Безус Е. В., Гурова Л. М. Малолегированные жаропрочные медные сплавы с высокой электропроводностью // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 150–155.
2. Zhang Z., Lin G., Zhang S., Zhou J. Effects of Ce on microstructure and mechanical properties of pure copper // Mater. Sci. Eng. A. 2007. **457**. P. 313–318.
3. Li H., Zhang S., Chen Y., Cheng M., Song H., Liu J. Effects of small amount addition of rare earth Ce on microstructure and properties of cast pure copper // J. Mater. Eng. Perform. 2015. **24**. P. 2857–2865.
4. Aindow M., Alpay S.P., Liu Y., Mantese J.V., Senturk B.S. Base metal alloys with self-healing native conductive oxides for electrical contact materials // Appl. Phys. Lett. 2010. **97**. P. 152103.
5. Senturk B.S., Liu Y., Mantese J.V., Alpay S.P., Aindow M. Effects of microstructure on native oxide scale development and electrical characteristics of eutectic Cu– Cu_6La alloys // Acta Mater. 2012. **60**. P. 851–859.
6. Liu J.B., Meng L., Zhang L. Rare earth microalloying in as-cast and homogenized alloys Cu–6 wt % Ag and Cu–24 wt % Ag // J. Alloys Compd. 2006. **425**. P. 185–190.
7. Guo F.A., Xiang C.J., Yang C.X., Cao X.M., Mu S.G., Tang Y.Q. Study of rare earth elements on the physical and mechanical properties of a Cu–Fe–P–Cr alloy // Mater. Sci. Eng. B. 2008. **147**. P. 1–6.
8. Chen Y., Cheng M., Song H., Zhang S., Liu J., Zhu Y. Effects of lanthanum addition on microstructure and mechanical properties of as-cast pure copper // J. Rare Earths. 2014. **32**. P. 1056–1063.

9. Wu J., Zhang S., Chen Y., Li H., Liu J. Effects of La microalloying on microstructure evolution of pure copper // *Mater. Sci. For.* 2017. **898**. P. 361–366.
10. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Mater.* 2000. **48**. P. 279–306.
11. Jiang Q.K., Zhang G.Q., Chen L.Y., Wu J.Z., Zhang H.G., Jiang J.Z. Glass formability, thermal stability and mechanical properties of La-based bulk metallic glasses // *J. Alloys Compd.* 2006. **424**. P. 183–186.
12. Li R., Liu F., Pang S., Ma C., Zhang T. The influence of similar element coexistence in (La–Ce)–Al–(Co–Cu) bulk metallic glasses // *Mater. Trans.* 2007. **48**. P. 1680–1683.
13. Zeng Q.S., Li Y.C., Feng C.M., Liermann P., Somayazulu M., Shen G.Y., Mao H., Yang R., Liu J., Hu T.D., Jiang J.Z. Anomalous compression behavior in lanthanum/ceium-based metallic glass under high pressure // *PNAS*. 2007. **104**. P. 13565–13568.
14. Zeng Q.S., Liu J.F., Zhang G.Q., Wang L.N., Jiang J.Z. Synthesis of LaCe-based bulk metallic glasses with low glass transition temperature // *Intermetallics*. 2007. **15**. P. 753–756.
15. Yang Q., Pang S., Li R., Zhang T. Effect of coexistence of similar elements La and Ce on formation of (La–Ce)–Al–Cu bulk metallic glasses // *Int. J. Mod. Phys. B*. 2009. **23**. P. 1235–1240.
16. Wu L., Li S., Fang J., Chen Q., Peng K. Enhancement of the glass forming ability of La–Al–Cu glassy alloys by partial substitution of Al by Mg // *J. Alloys Compd.* 2010. **504**. P. S38–S40.
17. Wang T., Yang Y.Q., Li J.B., Rao G.H. Thermodynamics and structural relaxation in Ce-based bulk metallic glass-forming liquids // *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. P. 4569–4573.
18. Rios C.T., Aliaga L.C.R., Kiminami C.S., Bolfarini C., Filho W.J.B. Stability of an amorphous alloy of the Mm–Al–Ni–Cu system // *Mater. Res.* 2012. **15**. P. 757–762.
19. Onuki Y., Shimizu Y., Nishihara M., Machii Y., Komatsubara T. Kondo lattice formation in $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ // *J. Phys. Soc. Japan*. 1985. **54**. P. 1964–1974.
20. Satoh K., Fujita T., Maeno Y., Onuki Y., Komatsubara T. Low-temperature specific heat of $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ // *J. Phys. Soc. Japan*. 1989. **58**. P. 1012–1020.
21. Kim J.S., Stewart G.R. Specific heat of $Ce_{1-x}M_xCu_6$ ($M = La, Th, Y$ and Pr) // *Phys. Rev. B*. 1994. **49**. P. 327–331.
22. Rhinehammer T.B., Etter D.E., Selle J.E., Tucker P.A. The cerium–copper system // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1964. **230**. P. 1193–1198.
23. Subramanian P.R., Laughlin D.E. The Ce–Cu (cerium–copper) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1988. **9**. P. 322–331.
24. Zhuang W., Qiao Z.Y., Wei S., Shen J. Thermodynamic evaluation of the Cu–R (R: Ce, Pr, Nd, Sm) binary systems // *J. Phase Equilib.* 1996. **17**. P. 508–521.
25. Zhou H., Tang C., Tong M., Gu Z., Yao Q., Rao G. Experimental investigation of the Ce–Cu phase diagram // *J. Alloys Compd.* 2012. **511**. P. 262–267.
26. Дуйсемалиев У.К., Пресняков А.А., Сапаров К.С., Кожамбердин Н.А. Растворимость церия в меди и его влияние на свойства латуни // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1970. № 2. С. 36–43.
27. Cirafici S., Palenzona A. The lanthanum–copper system // *J. Less-Common Met.* 1977. **53**. P. 199–203.
28. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu–La (copper–lanthanum) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1981. **2**. P. 302–305.
29. Bloch J.M., Shaltiel D., Davidov D. Preparation and study of new intermetallic compounds with the $NaZn_{13}$ structure: $LaCu_{13}$, $PrCu_{13}$ // *J. Less-Common Met.* 1981. **79**. P. 323–327.
30. Meyer-Liautaud F., Allibert C.H., Moreau J.M. New phases in the system La–Cu // *J. Less-Common Met.* 1985. **110**. P. 81–90.
31. Bolmgren H., Lundström T. The ternary system La–Cu–B at 650°C and some remarks on the La–Cu system // *J. Less-Common Met.* 1990. **163**. P. 79–87.
32. Du Z., Xu Y., Zhang W. Thermodynamic assessment of the Cu–La system // *J. Alloys Compd.* 1999. **289**. P. 88–95.
33. Okamoto H. Cu–La (copper–lanthanum) // *J. Phase Equilib.* 2001. **22**. P. 594–595.
34. Gschneidner Jr K.A., Calderwood F.W. The Ce–La (cerium–lanthanum) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. **2**. P. 445–447.

35. Guo C., Du Z., Li C. A thermodynamic description of the Ce–La–Mg system // Int. J. Mater. Res. 2010. **101**. P. 1424–1431.

Research of the Effect of Phase Composition and Structure on the Micro-Hardness of Casted Alloys of the Cu–Ce–La System

O. V. Samoilova¹, E. A. Trofimov¹

¹South Ural State University, Lenina av., 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

The Cu–Ce–La system is of interest both for the production of bronzes with the addition of rare earth metals, and for the production of amorphous alloys. In the course of this work, we studied the phase composition, structure, and microhardness of 13 cast samples of alloys of the Cu–Ce–La system belonging to the copper angle of the phase diagram of this system. Experimental samples were investigated by the methods of optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis analysis, by the method of atomic emission analysis with inductively coupled plasma, by the methods of X-ray phase analysis and thermal analysis. Also on the samples was measured microhardness Vickers HV. The structure of the samples along the grain boundaries of the solid solution based on copper revealed the presence of eutectic, which, according to X-ray microanalysis data, includes copper, lanthanum and cerium. X-ray diffraction data indicate the presence of Cu₆Ce and Cu₆La compounds in addition to the solid solution based on copper in the samples. The volume fraction of the eutectic component in the sample structure (which is equal to the fraction of the area occupied by the eutectic in the area of thin sections of the samples) was determined. With increasing concentrations of cerium and lanthanum in the composition of the samples, the proportion of the eutectic component also increases. Thermal analysis data indicate the presence of triple eutectic equilibrium in addition to double eutectics. The presence of a strong correlation dependence between the share of the eutectic component in the structure and the microhardness of the experimental samples is shown. With an increase in the share of eutectic in the sample structure, the microhardness index HV also increases. The results obtained may be of interest to practicing materials scientists when analyzing the effect of additives of rare earth metals on the phase composition, structure and mechanical characteristics of copper alloys.

Keywords: Cu–Ce–La system, phase composition of alloys, structure, microhardness of copper alloys

REFERENCES

1. Korolkov A.M., Bezus E.V., Gurova L.M. Low-alloyed heat-resistant copper alloys with high electrical conductivity [*Malolegirovannyye zharoprochnyye mednyye splavy s vysokoy elektroprovodnost'yu*] // Izv. Academy of Sciences of the USSR. Metals. 1967. № 1. P. 150–155. [In Rus.].
2. Zhang Z., Lin G., Zhang S., Zhou J. Effects of Ce on microstructure and mechanical properties of pure copper // Mater. Sci. Eng. A. 2007. **457**. P. 313–318.
3. Li H., Zhang S., Chen Y., Cheng M., Song H., Liu J. Effects of small amount addition of rare earth Ce on microstructure and properties of cast pure copper // J. Mater. Eng. Perform. 2015. **24**. P. 2857–2865.
4. Aindow M., Alpay S.P., Liu Y., Mantese J.V., Senturk B.S. Base metal alloys with self-healing native conductive oxides for electrical contact materials // Appl. Phys. Lett. 2010. **97**. P. 152103.
5. Senturk B.S., Liu Y., Mantese J.V., Alpay S.P., Aindow M. Effects of microstructure on native oxide scale development and electrical characteristics of eutectic Cu–Cu₆La alloys // Acta Mater. 2012. **60**. P. 851–859.
6. Liu J.B., Meng L., Zhang L. Rare earth microalloying in as-cast and homogenized alloys Cu–6 wt % Ag and Cu–24 wt % Ag // J. Alloys Compd. 2006. **425**. P. 185–190.
7. Guo F.A., Xiang C.J., Yang C.X., Cao X.M., Mu S.G., Tang Y.Q. Study of rare earth elements on the physical and mechanical properties of a Cu–Fe–P–Cr alloy // Mater. Sci. Eng. B. 2008. **147**. P. 1–6.
8. Chen Y., Cheng M., Song H., Zhang S., Liu J., Zhu Y. Effects of lanthanum addition on microstructure and mechanical properties of as-cast pure copper // J. Rare Earths. 2014. **32**. P. 1056–1063.
9. Wu J., Zhang S., Chen Y., Li H., Liu J. Effects of La microalloying on microstructure evolution of pure copper // Mater. Sci. For. 2017. **898**. P. 361–366.

10. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Mater.* 2000. **48**. P. 279–306.
11. Jiang Q.K., Zhang G.Q., Chen L.Y., Wu J.Z., Zhang H.G., Jiang J.Z. Glass formability, thermal stability and mechanical properties of La-based bulk metallic glasses // *J. Alloys Compd.* 2006. **424**. P. 183–186.
12. Li R., Liu F., Pang S., Ma C., Zhang T. The influence of similar element coexistence in (La–Ce)–Al–(Co–Cu) bulk metallic glasses // *Mater. Trans.* 2007. **48**. P. 1680–1683.
13. Zeng Q.S., Li Y.C., Feng C.M., Liermann P., Somayazulu M., Shen G.Y., Mao H., Yang R., Liu J., Hu T.D., Jiang J.Z. Anomalous compression behavior in lanthanum/cerium-based metallic glass under high pressure // *PNAS.* 2007. **104**. P. 13 565–13 568.
14. Zeng Q.S., Liu J.F., Zhang G.Q., Wang L.N., Jiang J.Z. Synthesis of LaCe-based bulk metallic glasses with low glass transition temperature // *Intermetallics.* 2007. **15**. P. 753–756.
15. Yang Q., Pang S., Li R., Zhang T. Effect of coexistence of similar elements La and Ce on formation of (La–Ce)–Al–Cu bulk metallic glasses // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2009. **23**. P. 1235–1240.
16. Wu L., Li S., Fang J., Chen Q., Peng K. Enhancement of the glass forming ability of La–Al–Cu glassy alloys by partial substitution of Al by Mg // *J. Alloys Compd.* 2010. **504**. P. S38–S40.
17. Wang T., Yang Y.Q., Li J.B., Rao G.H. Thermodynamics and structural relaxation in Ce-based bulk metallic glass-forming liquids // *J. Alloys Compd.* 2011. **509**. P. 4569–4573.
18. Rios C.T., Aliaga L.C.R., Kiminami C.S., Bolfarini C., Filho W.J.B. Stability of an amorphous alloy of the Mm–Al–Ni–Cu system // *Mater. Res.* 2012. **15**. P. 757–762.
19. Onuki Y., Shimizu Y., Nishihara M., Machii Y., Komatsubara T. Kondo lattice formation in $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1985. **54**. P. 1964–1974.
20. Satoh K., Fujita T., Maeno Y., Onuki Y., Komatsubara T. Low-temperature specific heat of $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1989. **58**. P. 1012–1020.
21. Kim J.S., Stewart G.R. Specific heat of $Ce_{1-x}M_xCu_6$ (M = La, Th, Y and Pr) // *Phys. Rev. B.* 1994. **49**. P. 327–331.
22. Rhinehammer T.B., Etter D.E., Selle J.E., Tucker P.A. The cerium–copper system // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1964. **230**. P. 1193–1198.
23. Subramanian P.R., Laughlin D.E. The Ce–Cu (cerium–copper) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1988. **9**. P. 322–331.
24. Zhuang W., Qiao Z.Y., Wei S., Shen J. Thermodynamic evaluation of the Cu–R (R: Ce, Pr, Nd, Sm) binary systems // *J. Phase Equilib.* 1996. **17**. P. 508–521.
25. Zhou H., Tang C., Tong M., Gu Z., Yao Q., Rao G. Experimental investigation of the Ce–Cu phase diagram // *J. Alloys Compd.* 2012. **511**. P. 262–267.
26. Dusemaliev U.K., Presnyakov A.A., Saparov K.S., Kozhamberdin N.A. Solubility of cerium in copper and its influence on the properties of brass [*Rastvori-most' tseriya v medi i yego vliyaniye na svoystva latuney*] // *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 1970. № 2. P. 36–43. [In Rus.].
27. Cirafici S., Palenzona A. The lanthanum–copper system // *J. Less-Common Met.* 1977. **53**. P. 199–203.
28. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu–La (copper–lanthanum) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1981. **2**. P. 302–305.
29. Bloch J.M., Shaltiel D., Davidov D. Preparation and study of new intermetallic compounds with the $NaZn_{13}$ structure: $LaCu_{13}$, $PrCu_{13}$ // *J. Less-Common Met.* 1981. **79**. P. 323–327.
30. Meyer-Liautaud F., Allibert C.H., Moreau J.M. New phases in the system La–Cu // *J. Less-Common Met.* 1985. **110**. P. 81–90.
31. Bolmgren H., Lundström T. The ternary system La–Cu–B at 650°C and some remarks on the La–Cu system // *J. Less-Common Met.* 1990. **163**. P. 79–87.
32. Du Z., Xu Y., Zhang W. Thermodynamic assessment of the Cu–La system // *J. Alloys Compd.* 1999. **289**. P. 88–95.
33. Okamoto H. Cu–La (copper–lanthanum) // *J. Phase Equilib.* 2001. **22**. P. 594–595.
34. Gschneidner Jr K.A., Calderwood F.W. The Ce–La (cerium–lanthanum) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. **2**. P. 445–447.
35. Guo C., Du Z., Li C. A thermodynamic description of the Ce–La–Mg system // *Int. J. Mater. Res.* 2010. **101**. P. 1424–1431.