

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЁННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.М. Бовда, А.Е. Дмитренко, Д.Г. Малыхин, Л.В. Онищенко, В.Н. Пелых

*ИФТТМТ Национального научного центра
«Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина*

Получены и исследованы массивные слитки и быстрозакалённые ленты сплавов $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$. Приведены результаты микроструктурных исследований и изменения микротвёрдости в зависимости от состава сплава и условий получения образцов. Показано, что структура исходных и быстрозакалённых образцов существенно зависит от состава сплава. Проведена оценка влияния скорости закалки на структуру и свойства быстрозакалённых лент. Приведены данные рентгеноструктурного анализа образцов. Обнаружено, что состав играет определяющую роль в склонности сплава к аморфизации.

ВВЕДЕНИЕ

Получение металлических стёкол (МС) возможно лишь при использовании высокочистых исходных материалов, чтобы исключить образование кристаллических фаз (оксидов, карбидов и др.), которые, имея более высокие температуры плавления, могут служить центрами кристаллизации. Для экспериментов необходимы исходные компоненты чистотой 99,5...99,9 %, особенно следует контролировать содержание кислорода в слитке, которое не должно превышать 0,03 мас.% [1].

При получении металлических стёкол на основе близкорасположенных в периодической системе переходных металлов ванадия, циркония, гафния, титана (а также ниобия, тантала, молибдена и вольфрама) возникает ряд технологических трудностей, связанных с их тугоплавкостью и высокой химической активностью. Опыт работы с металлами типа V, Zr, Ti и т.д., которые являются активными геттерами и чрезвычайно чувствительны к наличию примесей, показал, что предварительный вакуум в системе при получении сплава должен быть не ниже 10^{-3} Па. Если при получении сплава применяется дуговая плавка, то необходимо использование особо чистого аргона с содержанием примесей не более 10^{-4} , например аргон высшего сорта чистотой 99,992 % [2].

Эффективным способом получения высокочистых веществ является электронно-лучевой переплав (ЭЛП), заключающийся в расплавлении исходного слитка в вакууме электронным пучком и последующей его кристаллизации. Основным механизмом рафинирования металлов от металлических примесей при нагреве в вакууме является испарение легколетучих металлических примесей. В процессе переплава возможна очистка от кислорода и углерода в результате образования и удаления летучих оксидов CO и CO₂ или летучих оксидов металлов, обладающих более высоким давлением пара, чем у очищаемого металла [3,4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов для получения сплавов системы Ti-Zr-Ni были использованы йодидный титан (99,98%), йодидный цирконий (99,98%) и электролитический никель (99,99%), которые подвергались совместному двукратному электронно-лучевому переплаву на сверхвысоковакуумной установке УПМ-1 [5]. Установка УПМ-1 предназначена для рафинирования путём переплавления в вакууме активных металлов. Данный способ получения сплава был использован для исключения попадания нежелательных примесей на стадии получения сплава. При этом учитывалась различная упругость паров исходных компонентов. Так как при температуре плавления сплава наибольшей упругостью пара обладает никель, а из предварительных экспериментов по рафинированию исходных компонентов [5] известно, что потеря металла не превышает 1 %, для получения слитка необходимого состава количество никеля в навесках перед плавкой дополнительно увеличивалось на 0,5 %. В процессе плавки образцов в камере поддерживался вакуум в пределах 10^{-2} ... 10^{-3} Па.

Состав сплава для получения МС подбирался исходя из анализа диаграмм состояния компонентов. Считается, что склонность к аморфизации (СА) повышается, если при сплавлении двух элементов берутся составы, которые образуют равновесную диаграмму состояний, близкую к эвтектике [6-9]. Рассматривая двойные диаграммы состояния Ti-Zr, Zr-Ni и Ti-Ni, были выбраны соответствующие составы тройных сплавов. Количество никеля в сплаве фиксировалось, а содержание титана и циркония изменялось в пределах $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$. Ниже приведены составы сплавов.

- 1 - $Ti_{47}Zr_{28}Ni_{25}$
- 2 - $Ti_{46}Zr_{29}Ni_{25}$
- 3 - $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$
- 4 - $Ti_{41}Zr_{34}Ni_{25}$
- 5 - $Ti_{40}Zr_{35}Ni_{25}$
- 6 - $Ti_{38}Zr_{37}Ni_{25}$
- 7 - $Ti_{36}Zr_{39}Ni_{25}$

Быстрозакалённые ленты из приготовленных сплавов получали методом спиннингования расплава в атмосфере очищенного аргона на

вакуумной установке сверхбыстрого закаливания «Лента», которая состоит из плавильной камеры объемом 5 дм³, в которой расположена дуговая печь с медным водоохлаждаемым кристаллизатором и выливным устройством, закалочной камеры с медным барабаном (диаметр 500 мм, ширина 40 мм) и устройством регулирования оборотов, позволяющим вращаться периметру колеса с линейной скоростью от 0 до 40 м/с, а также системы регуляции подачи инертного газа в плавильную камеру в диапазоне давлений от 0 до 6·10⁵ Па и приемной камеры для сбора закаленного материала. Схема установки „Лента“ приведена на рис. 1.

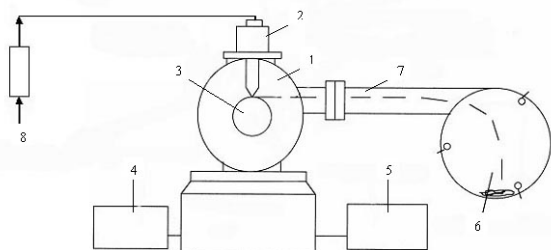


Рис. 1. Схема установки „Лента“:

1 - закалочная камера; 2 - плавильный узел; 3 - закалочный барабан; 4 - вакуумная система; 5 - блок управления; 6 - приёмная камера; 7 - закалённая лента; 8 - защитная атмосфера

Для экспериментов по закалке были выплавлены слитки массой по 20 г. Далее слиток помещался в плавильную камеру устройства «Лента», где он расплавлялся в атмосфере очищенного аргона. При этом над расплавом создается контролируемое избыточное давление аргона (в данных экспериментах 0,5 атм). При достижении величины давления над расплавом, достаточного для преодоления силы поверхностного натяжения, происходит выдавливание струи металла на внешнюю поверхность медного барабана, который вращается с заданной скоростью. Расплавленный материал выливается на барабан и закаливается в виде лент или чешуек. Скорость закалки определялась скоростью вращения массивного медного барабана. Каждый состав закалялся при трёх различных линейных скоростях: 15, 20, 25 м/с.

Структура сплавов до и после закалки исследовалась металлографически. Для выявления микроструктуры проводилось химическое травление с использованием реактива, состоящего из CH₃-COOH, HNO₃ и HF. Для визуального просмотра шлифов и фотографирования применяли микроскоп ММР-4. Микротвёрдость образцов измерялась прибором ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Для определения структурно-фазового состава были проведены рентгеноструктурные исследования. Исследования проведены на рентгеноструктурном дифрактометре ДРОН4-07 со сцинтилляционным счётчиком в излучении CuK_α по рентгенооптической схеме Брэгга-Брентано.

Элементный анализ быстрозакалённых лент проводился на растровом электронном микроскопе

JEOL с приставкой рентгеноспектрального анализа (EDX – Energy Dispersion X-rays) LINK.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведение металлографических исследований показало, что слитки полученных сплавов являются сильно неоднородными по структуре. Наблюдается чёткое разграничение различных областей по высоте слитка. Данное явление связано с неравновесными условиями охлаждения слитка в процессе кристаллизации.

Скорость охлаждения литых слитков определяется по дендритным осям второго порядка и лежит в пределах от 100 до 1000 К/с, в зависимости от высоты слитка, как показано на рис. 2.

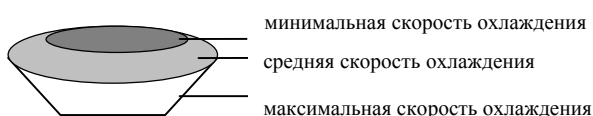


Рис. 2. Зоны охлаждения слитка

Металлографические исследования показали, что структура всех слитков эвтектического типа, состоящая из двух фаз: 1) интерметаллиды титана и циркония с никелем (светлая фаза) и 2) фаза, обеднённая никелем, сплав титана и циркония (тёмная фаза). Отличие заключается в количественном соотношении различных фаз. В нижней части слитка в зоне контакта с медным водоохлаждаемым поддоном, где была максимальная скорость охлаждения, наблюдается эвтектика с преобладанием светлой фазы. В середине слитка имеется область (прослойка) «классической» эвтектики. В верхней части слитка, где скорость охлаждения минимальная, наблюдается эвтектика с преобладанием тёмной фазы.

Микроструктура исходных сплавов представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что сплавы, содержащие больше Ti, чем Zr (№ 1...№ 4), имеют структуру эвтектического типа с крупными зёрнами размером 50...500 мкм, вытянутыми в направлении максимального теплоотвода. При увеличении содержания Zr свыше 35 мас.% (сплав № 5) заметной направленности зёрен не наблюдается, и при этом происходит уменьшение размера зёрен от 10...50 мкм у сплава № 5 до 5...10 мкм у сплава № 7.

На рис. 4 показан внешний вид, а на рис. 5 - структура быстрозакалённых лент сплава Ti-Zr-Ni после закалки с различными скоростями. Из рис. 5,а видно, что при небольшой скорости закалки (15 м/с) в образце формируется структура, подобная структуре слитков в литом состоянии, но с гораздо меньшим размером зёрен, порядка 1...10 мкм. При этом внешняя поверхность (см. рис.4,а) ленты имеет неровную поверхность с многочисленными складками и дефектами.

При скорости закалки 20 м/с (см. рис 5,б) наблюдается аморфно-кристаллическая структура,

образцы имеют ровную поверхность с многочисленными кристаллическими образованиями, которые иногда выстраиваются в правильные ряды вдоль всей ленты (см. рис. 4,б). При максимальной скорости закалки (25 м/с, см. рис. 4,в) внешняя поверхность ленты является гладкой и ровной, без дефектов и включений.

Структура образцов после полировки и травления при этом соответствует структуре металлических стёкол, зёрненная структура не разрешается (см. рис. 5,в). Это говорит о том, что скорость закалки определяющим образом влияет на структуру быстрозакалённых лент.

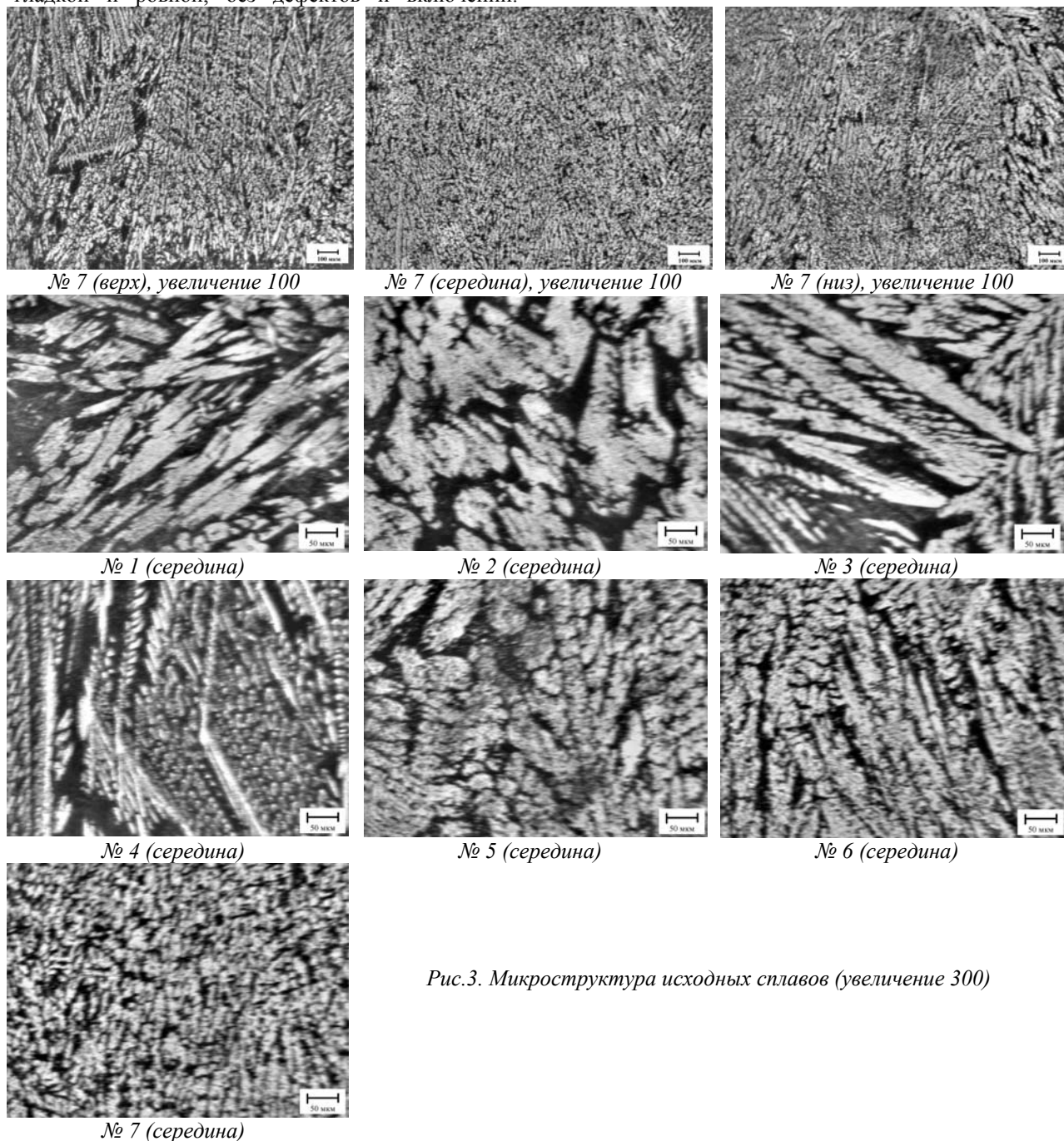


Рис.3. Микроструктура исходных сплавов (увеличение 300)

В зависимости от скорости вращения медного барабана полученные образцы имели различную толщину. Хотя образцы закалялись с тремя установленными скоростями (15, 20, 25 м/с), необходимо учесть то, что скорость охлаждения ленты v находится в соответствии с толщиной h полученного образца: при $h = 20...30$ мкм $v \sim 10^5...10^6$ К/с; при $h = 30...50$ мкм $v \sim 10^4...10^5$ К/с; $h = 50...100$ мкм, $v \sim 10^3...10^4$ К/с. Исходя из этого можно судить об истинной скорости охлаждения

лент. Толщины полученных быстрозакалённых образцов приведены в табл.1.

Данные по микротвёрдости массивных слитков показаны в табл. 2.

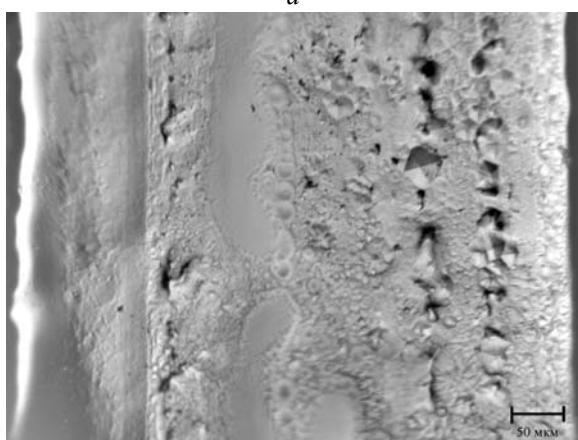
После закалки со скоростью 25 м/с микротвёрдость образцов увеличивается и составляет в среднем около 7700 МПа. Данные значения согласуются с результатами работ [10,11]. Однако обнаружено, что микротвёрдость быстрозакалённых лент зависит и от толщины

образца, соответственно от скорости закалки, более тонкие ленты имеют большую микротвёрдость.

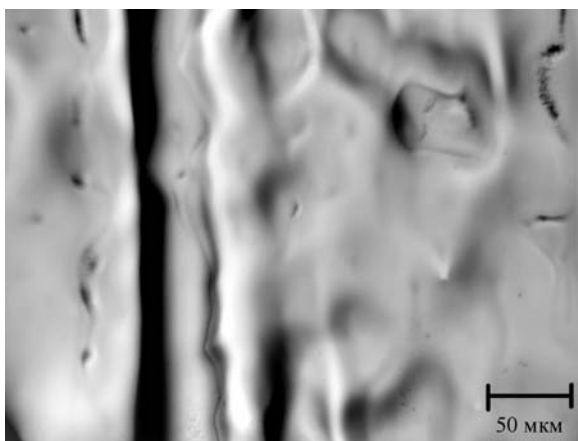
Элементный анализ быстрозакалённых лент показал, что состав полученных после закалки лент идентичен составу исходных слитков.



a

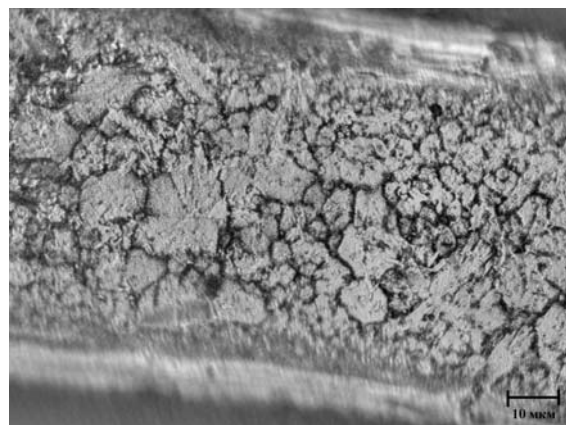


б

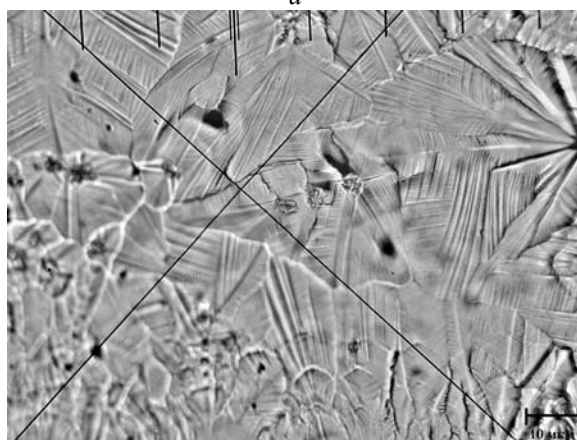


в

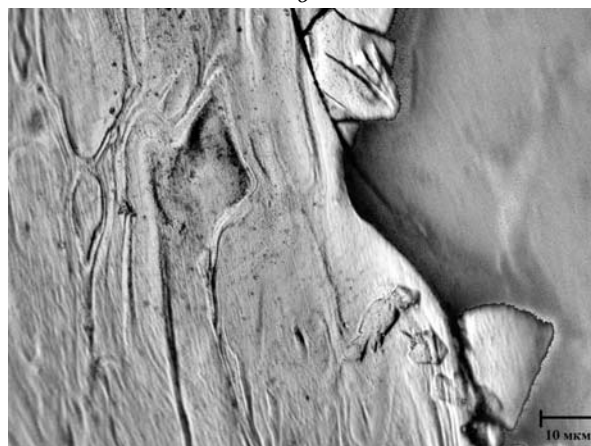
Рис. 4. Внешний вид сплавов Ti-Zr-Ni после закалки с различными скоростями охлаждения: 15 (*a*), 20 (*б*), 25 м/с (*в*)



a



б



в

Рис. 5. Структура образцов сплавов Ti-Zr-Ni после закалки с различными скоростями охлаждения: 15 (*a*), 20 (*б*), 25 м/с (*в*)

Таблица 1.

Номер образца	Толщина образцов, мкм		
	Скорость закалки		
	15 м/с	20 м/с	25 м/с
1	60	45	30...45
2	60...65	55...60	35...45
3	50...55	35...40	30...45
4	50	40	35
5	60	50...60	30...35

6	55	45...55	40...45
7	50...70	55...60	45

Таблица 2.

Номер образца	Микротвёрдость, МПа		
	Верх	Середина	Низ
1	6377	4625	4900
2	4801	5326	4566

3	5586	4926	4778
4	4566	4566	4566
5	4566	4566	4566
6	4566	4625	4566
7	4598	4566	4273

Проведенные рентгеноструктурные исследования дали следующий результат. В составе всех образцов (скорость 15...25 м/с) обнаружена кристаллическая фаза с периодами $a = 10,40...10,50$ Å и $c = 8,51...8,59$ Å гексагональной симметрии, а также аморфная или ультрадисперсная фракция, отображающаяся на дифрактограммах в виде гало шириной в несколько градусов. Гексагональная структура фазы сочетается с ромбоэдрической структурой ($c = 12,76...12,89$ Å). В указанные размеры кристаллической ячейки вписывается интерметаллид $(ZrTi)_2Ni$ с координационным числом $Z = 48$ формульных единиц, что даёт основание считать его фазой Лавеса на основе соединения $ZrNiTi$. Значение периода a данной фазы в два раза выше, чем для соединения, обнаруженного в других работах [12 - 15]. Во всех образцах присутствует также фаза предположительной стехиометрии Ti_2Ni . На дифрактограммах литых сплавов фиксируются максимумы гексагональной фазы Лавеса C14 и пики α -твёрдого раствора (Ti,Zr).

Отмечается увеличение периодов решётки и объёма кристаллической ячейки фазы Лавеса в последовательности от образца № 1 к образцу № 7. Это объясняется увеличением содержания циркония в этой фазе и связывается с повышением количества циркония в сплаве от № 1 к № 7. Так как Zr обладает большим атомным радиусом (0,160 нм) по сравнению с атомом Ti (0,145 нм), это соответственно сказывается на периоде решётки и объёме элементарной ячейки. На рис. 6 приведены графики изменения объёма элементарной ГПУ-ячейки фазы $(ZrTi)_2Ni$ в зависимости от состава сплава и скорости закалки. Для 15 м/с и 20 м/с

существенных отличий, связанных со скоростью закалки, не обнаружено. Однако из графика видно, что наблюдается существенное отклонение от постепенного увеличения объёма

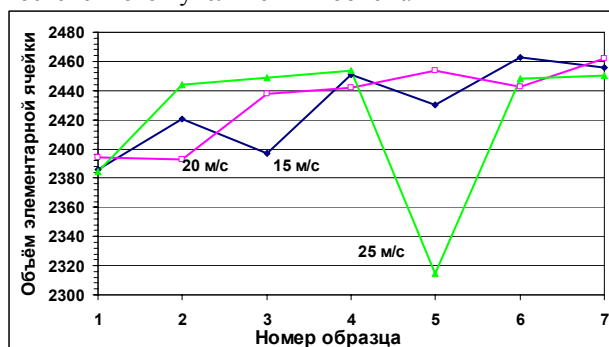


Рис. 6. Изменение объёма элементарной ячейки в зависимости от состава сплава и скорости закалки

элементарной ячейки с увеличением содержания циркония в образце при скорости закалки 25 м/с.

Наибольшее содержание аморфной фазы обнаружено в образце № 5 (скорость 25 м/с). По приближённым оценкам здесь её доля составляет 50%. Для этого образца характерна также низкая степень кристаллического совершенства фазы Лавеса; этим данный образец значительно отличается от других образцов. По-видимому, такой эффект объясняется микродисперсностью состава в образце № 5, что свойственно для эвтектических составов. Рентгенограммы образца № 5, закалённого с разными скоростями, приведены на рис. 7.

Для фазы Лавеса в образцах № 6 и 7 при скоростях 20 м/с (по-видимому, и при других скоростях), судя по пропорции периодов a и c , можно отметить приближение формы кристаллической ячейки к ромбоэдрическому аналогу на базе неискажённой кубической ячейки с периодом $a = 7,40$ Å. Возможно, что при этом попросту появляется кубическая фаза, когерентная с решёткой гексагональной (ромбоэдрической) фазы Лавеса.

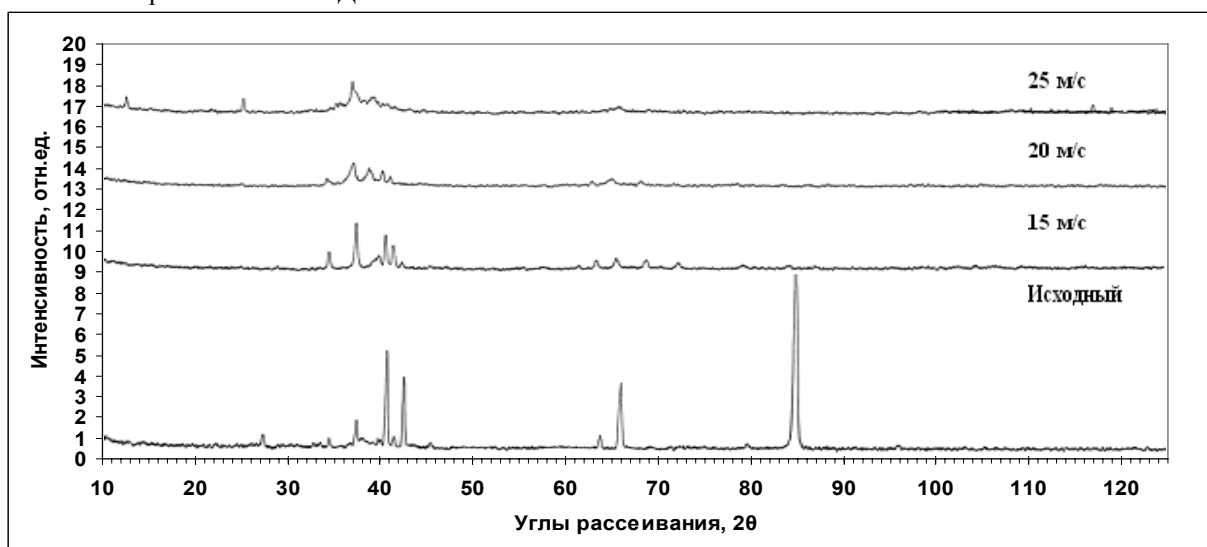


Рис. 7. Рентгенограммы образца № 5, закалённого с разными скоростями

ВЫВОДЫ

Методом спиннингования расплава получены быстроокаленные ленты сплавов $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$. Выявлен состав, обладающий наибольшей склонностью к аморфизации.

Проведены металлографические исследования сплавов $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$ в литом и быстроокаленном состоянии.

Исследована зависимость структуры сплавов от скорости вращения закалочного барабана. Показано, что при скоростях вращения барабана 25 м/с доля аморфной фазы максимальна.

Проведены рентгеноструктурные исследования полученных образцов. Показана зависимость параметров решетки и объема элементарной ячейки от состава сплава. Обнаружено, что при скорости вращения закалочного барабана 25 м/с изменение объема элементарной ячейки носит аномальный характер и коррелирует с содержанием аморфной (ультрадисперсной) фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Петржик, В.В. Молоканов. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // *Известия академии наук. Серия: «Физическая»*. 2001, т.65, № 10, с.1384-1389.
2. Ю.В. Бармин, В.В. Вавилова, Л.Н. Галкин и др. // *ДАН СССР*. 1984, т. 279, № 5, с. 1134-1138.
3. Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин, С.В. Ахонин, А.Я. Дереча, П.А. Пап. *Электронно-лучевая плавка*. Киев: „Наукова думка”, 1997, с.264.
4. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия». 1986, 161 с.
5. А.Е. Дмитренко, О.Е. Кожевников, В.Н. Пельх. Применение метода электронно-лучевой плавки для рафинирования никеля // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (13)*. 2003, № 5, с.162-166.
6. И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. М.: «Металлургия», 1986, 176 с.
7. *Металлические стёкла* / Под ред. Дж. Дж. Гилмана и Х. Дж. Лими / Пер. с англ. М.: «Металлургия», 1984, 264 с.
8. И.С. Мирошниченко. *Закалка из жидкого состояния*. М.: «Металлургия», 1982, 168 с.
9. И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин. *Стабильность и процессы релаксации в металлических стёклах*. М.: «Металлургия», 1991, 158 с.
10. В.В. Молоканов, В.Н. Чеботников, Ю.К. Ковнеристый. Структура и свойства сплавов разреза Ti_2Ni-Zr_2Ni системы $Ti-Zr-Ni$ в аморфном и кристаллическом состояниях // *Неорганические материалы*. 1989, т. 25, № 1, с. 61-65.
11. Ю.К. Ковнеристый, В.Н. Чеботников, Ю.Э. Мухина. Свойства квазикристаллов в системе $Ti-Zr-Ni$ // *Металлы*. 1997, № 6, с. 78-82.
12. В.М. Ажажа, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, С.С. Борисов и др. Изменение структуры, субструктуры и физических свойств $Ti-Zr-(Hf)-Ni$ квазикристаллов при насыщении водородом // *Вестник Воронежского университета. Серия: «Материаловедение»*. 2004, в. 1, № 15, с.7-11.
13. K.F. Kelton. Ti/Zr -based quasicrystals – formation, structure and hydrogen storage properties // *Material Research Society*. 1999, v. 553, p.471-482.
14. R.M. Stroud, A.M. Viano, E.H. Majzoub, P.C. Gibbons and K.F. Kelton // *Materials Research Society Symposium*/ Edited by R. Bormann, G. Mazzone, R. Shull, R. Averback and R.F. Ziolo (MRS, Boston, MA, 1995). p. 255.
15. М.В. Карпец, Ю.М. Солонин, Т.А. Великанова, А.С. Фомичев и др. Особенности гидрирования сплавов $Ti-Zr-Ni$, содержащих аппроксимантную фазу // *ICHMS'2005. IX International Conference «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»*. Киев, 2005, с. 116-117.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ

О.М. Бовда, О.Є. Дмитренко, Д.Г. Малихін, Л.В. Оніщенко, В.Н. Пельх

Отримані і досліджені масивні злитки і швидкозагартовані стрічки сплавів $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$. Приведені результати мікроструктурних досліджень і зміни мікротвердості залежно від складу сплаву і умов отримання зразків. Показано, що структура вихідного і швидкозагартованих зразків істотно залежить від складу сплаву. Проведена оцінка впливу швидкості гартування на структуру і властивості швидкозагартованих стрічок. Приведені дані рентгеноструктурного аналізу зразків. Виявлено, що склад грає визначаючу роль в схильності сплаву до аморфизації.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF RAPIDLY QUENCHED ZIRCONIUM ALLOYS

A.M. Bovda, A.E. Dmitrenko, D.G. Malykhin, L.V. Onischenko, V.N. Pelykh

Massive ingots and rapidly quenched ribbons of the alloys $Ti_{36-47}Zr_{28-40}Ni_{25}$ were obtained and studied. The results of microstructure study and change of microhardness depending on composition of alloy and conditions of receipt of specimens are presented. It was shown, that structure of initial and rapidly quenched alloys substantially depends on the composition of alloy. The influence of cooling rates on structure and properties of melt spun ribbons was estimated. Data of X-ray analysis of specimens are resulted. It was seen, that the composition of the alloy plays key role in the amorphisation of the material.