

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Pq, 62.25.Mn, 68.37.Hk, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 81.70.Pg

Литые композиционные материалы с аморфной матрицей на основе циркония

В. С. Шумихин, А. А. Щерецкий, В. Л. Лахненко, А. А. Беспалый

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 34/1,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы технологические особенности получения литых композиционных материалов на основе циркония методом термической обработки объемноаморфизованных сплавов. Изучена их структура и механические свойства.

Досліджено технологічні особливості одержання литих композиційних матеріалів на основі цирконію методом термічного оброблення об'ємноаморфізованих стопів. Вивчено їх структуру та механічні властивості.

The technological features of fabrication of cast zirconium-based composite materials by heat treatment of alloys amorphized in a bulk are investigated. Their structure and mechanical properties are studied.

Ключевые слова: объемноаморфизованные сплавы, композиционные материалы, цирконий, термическая обработка, механические свойства.

(Получено 18 декабря 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует использования новых литых металлических материалов с очень высокими физико-механическими и специальными свойствами. Для получения таких материалов необходимо создание принципиально новых процессов и технологий, которые позволяют формировать метастабильное состояние вещества, что и обеспечивает необходимый уровень свойств. К таким материалам и относятся литые композиционные материалы с аморфной матрицей.

Известно, что композиционные материалы с аморфной матрицей

возможно получить путем термообработки объемноаморфизованных сплавов [1]. Впервые сплавы, которые объемноаморфизуются при низких скоростях охлаждения (сто и меньше градусов за секунду), были получены в 1989 году [2]. Этот факт открыл перспективы использования таких материалов в качестве конструкционных. Получение изделий из таких сплавов принципиально возможно обычными литейными методами, а толщина аморфного слоя при этом может быть больше 10 мм. На сегодняшний день получено девять основных групп таких сплавов на основе меди, магния, циркония, лантана, палладия, неодима, титана, железа и никеля. Механические свойства этих сплавов очень высокие [3].

Для объемноаморфизованных сплавов температура кристаллизации находится значительно выше температуры стеклования, поэтому можно говорить, что при нагревании они сначала переходят в псевдожидкое состояние, а потом кристаллизуются. При этом их вязкость резко возрастает, при дальнейшем нагревании они переходят в жидкое состояние при температуре плавления. В районе температуры стеклования [4], сильно увеличивается диффузная подвижность атомов, что приводит к изменению физических свойств аморфных сплавов в зависимости от режимов термической обработки. Таким образом, управляя режимами термообработки аморфных сплавов, можно получить целую гамму материалов от наноструктурных до мелкокристаллических. В настоящее время эти работы находятся на стадии накопления эмпирических данных.

Цель работы — разработка технологии получения композиционных материалов с аморфной матрицей на основе сплавов системы Zr–Cu–Ni–Al–Ti и изучению их физико-механических свойств.

2. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ В АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

1.1. Разработка режимов термовременной обработки расплава

Для получения сплавов в аморфном состоянии при низких скоростях охлаждения особое значение имеет отсутствие первичных кристаллов и других центров кристаллизации в расплаве в момент закалки. Термовременная обработка расплава непосредственно перед заливкой позволяет гомогенизировать сплав и повысить термическую устойчивость жидкого состояния за счет разрушения центров кристаллизации. С другой стороны, продолжительная выдержка расплава при высокой температуре ведет к его взаимодействию с материалом тигля, что отрицательно сказывается на способности сплава к аморфизации, так как образуются высокотемпературные соединения, которые могут служить центрами кристаллизации. Таким образом,

режимы термовременной обработки расплава при получении сплавов в аморфном состоянии имеют определяющее значение.

Разработка режимов термовременной обработки расплавов на основе циркония проводили методом ДТА. В качестве критерия оценки устойчивости жидкого состояния использовали температуру переохлаждения расплавов при кристаллизации. Исследование проводили в условиях аналогичных тем, при которых получали сплавы в аморфном состоянии (атмосфера, материал тигля). Базовый сплав выплавляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере очищенного гелия в алундовых тиглях. Образец сплава весом 0,1–0,2 г помещали в установку ДТА, многократно плавил и кристаллизовали, последовательно повышая температуру расплава и определяя величину переохлаждения. Время выдержки расплава при каждой температуре составляло 5 мин. Как видно из приведенных результатов исследований (рис. 1), перегрев расплава на 100–150 К выше температуры ликвидуса, для большинства исследованных сплавов, приводит к повышению температуры переохлаждения, и соответственно, устойчивости жидкого состояния, а более высокий перегрев ведет к резкому ее снижению. Поэтому в дальнейших экспериментах оптимальным считался перегрев расплава не более чем на 150 К.

Для установления временных параметров обработки расплава проводили модельные эксперименты по межфазовому взаимодействию огнеупорных материалов с расплавами на основе циркония. Для этого в тиглях из SiO_2 (кварц), Al_2O_3 , Y_2O_3 плавил исследуе-

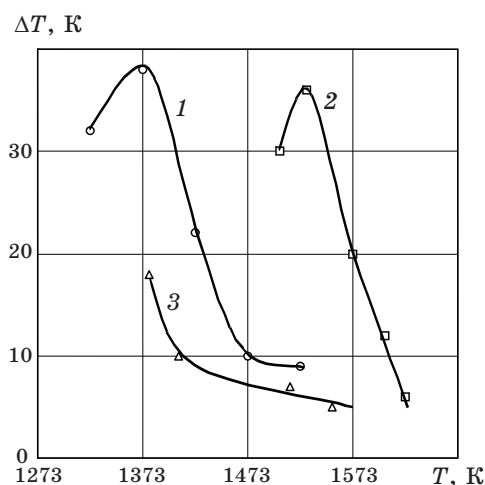


Рис. 1. Зависимость величины переохлаждения при кристаллизации от температуры перегрева расплава: 1 — $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}$ ($T_L = 1237$ К); 2 — $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{10}\text{Al}_5$ ($T_L = 1414$ К); 3 — $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_1$ ($T_L = 1191$ К).

мый сплав массой 10 г и выдерживали при заданной температуре различное время (от 0 до 30 мин.). Опыты проводили в вакууме ($P = 8,7 \cdot 10^{-4}$ Па) и в атмосфере очищенного гелия в интервале температур от 1273 до 1623 К. Температуру измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20 и фиксировали потенциометром «SERVOGOR 460». Полученные образцы разрезали с помощью алмазного круга, готовили шлифы, которые изучали на оптическом микроскопе «EPIQUANT».

Установлено, что выдержка расплава в течение 30 мин. при 1373 К в алундовом тигле не приводит к заметному взаимодействию. На межфазовой границе не образуется переходная зона, как в вакууме, так и атмосфере гелия. Увеличение температуры до 1523 К и выдержка 30 мин в вакууме приводит к образованию на межфазовой границе переходной зоны, которая состоит из нескольких слоев. Это, очевидно, связано с тем, что при этой температуре начинает происходить интенсивное химическое взаимодействие — цирконий восстанавливает алюминий в керамике. Аналогичная картина наблюдается и при температуре 1523 К, при этом переходная зона существенно увеличивается. При выдержке расплава на основе циркония в тиглях из кварца наблюдается аналогичная картина. Сравнительно низкие температуры 1273 К и 1373 К не приводят к заметным изменениям межфазовой границы твердое — жидкое. Высокая температура и вакуум ведут к значительному разрушению контактирующей поверхности жидким металлом. Установлено, что оксид иттрия не взаимодействует с расплавом на основе циркония до температуры 1523 К. После охлаждения расплава образец легко вынимается из тигля. При температуре 1623 К наблюдается образование незначительной переходной зоны.

Таким образом, плавку сплавов на основе циркония можно производить в тиглях из оксида иттрия, а в качестве материала для кратковременного контакта с расплавом на основе циркония, в частности, для металлопроводов, возможно использовать кварц.

1.2. Технологические режимы получения объемноаморфизованных сплавов

Базовые сплавы системы Zr–Cu–Ni–Al–Ti получали с помощью двойного переплава. Сначала в индукционной вакуумной печи ($P = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) в тигле из оксида иттрия были предварительно переплавлены исходные материалы (медь марки МО, катодный никель и алюминий марки А99), далее в вакуумной дуговой печи выплавляли базовый сплав, геттером при этом служила смесь циркония и титана.

Для получения сплавов в аморфном состоянии была изготовлена специальная установка на основе вакуумной печи СШВЛ. Опытные

образцы получали методом вакуумного всасывания. Технология аморфизации заключалась в следующем: предварительно выплавленные сплавы помещали в тигли из оксида иттрия и загружали в печь; вакуумировали ($2 \cdot 10^{-4}$ Па) и включали нагрев; при достижении заданной температуры жидкий металл выдерживали в течение 10 минут.

Температуру измеряли с помощью вольфрам–рениевой термопары (ВР 5/20) и поддерживали высокоточным регулятором ВРТ-3 с точностью ± 1 К. После этого в плавильную камеру напускали очищенный гелий и с помощью механизма опускания–поднимания металлопровода опускали в жидкий металл на заданную глубину.

Контейнер, в котором находится медная форма, подключали к вакуумной системе, и за доли секунды расплав заполнял водоохлаждаемый кокиль. Это позволило достичь скорости охлаждения около 10^3 К/с и обеспечило получение аморфной структуры в образцах диаметром до 3 мм.

Структуру образцов контролировали рентгеноструктурным методом на анализаторе ДРОН-3Г, а также проводили дифференциальный термический анализ (ДТА). По ДТА-кривым определяли температуру стеклования (T_g), температуру кристаллизации (T_x), теплоту кристаллизации ΔH_x и объемную долю аморфной фазы.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРЕХОДА СПЛАВОВ ИЗ АМОРФНОГО В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Для отработки режимов термической обработки использовали метод ДТА. Эксперименты проводили на образцах из аморфного сплава $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$, полученных по описанной выше технологии. Образцы нагревали с различной скоростью и записывали ДТА-кривые.

На рисунке 2 представлены ДТА-кривые, полученные при разной скорости нагрева. Если скорость нагрева образца относительно низкая (меньше 5 К/мин.), на кривой ДТА просматривается четыре пика, которые указывают на четыре структурных превращения с выделением тепла, соответствующих кристаллизации четырех фаз. Таким образом, кристаллизация исследуемого сплава происходит в несколько стадий и в определенном температурном интервале. Нагрев образца с малой скоростью позволяет достаточно точно определить тепловые параметры процесса на каждой стадии кристаллизации. С увеличением скорости нагрева наблюдается постепенное объединение соседних пиков, что затрудняет определение температур превращений и практически делает невозможным отдельное определение величин соответствующих тепловых эффектов.

Увеличение скорости нагрева аморфных образцов в процессе кристаллизации приводит к смещению соответствующих пиков пре-

вращений в сторону более высоких температур.

Зависимость температур кристаллизации отдельных фаз от скорости нагрева представлена на рис. 3. В исследуемом интервале скоростей эта зависимость близка к линейной и аналогична для всех четы-

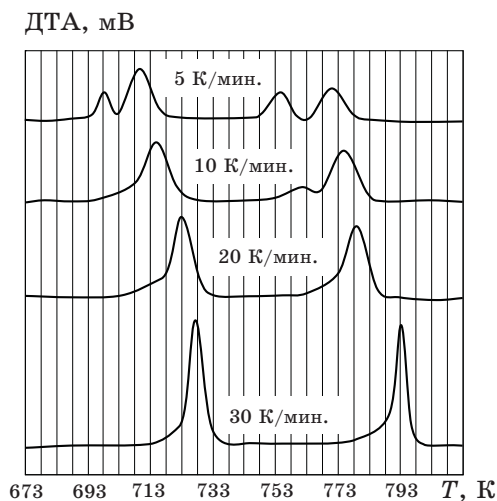


Рис. 2. Характерные ДТА-кривые кристаллизации аморфного образца сплава $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$.

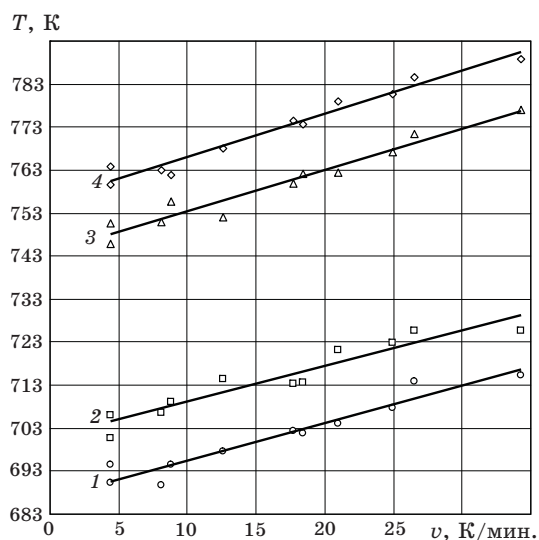


Рис. 3. Влияние скорости нагрева на температуры фазовых переходов в сплаве $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$: 1, 2, 3, 4 — соответствующие фазовые переходы.

рех стадий кристаллизации. Сохраняются приблизительно одинаковые значения разницы температур между кристаллизацией различных фаз.

3. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С АМОРФНОЙ МАТРИЦЕЙ

Исследования позволили разработать оптимальные технологические режимы получения композиционных материалов с аморфной матрицей на базе сплавов на основе циркония методом термической обработки аморфных сплавов. Термообработку проводили с помощью термоанализатора фирмы «SETARAM», при скоростях нагрева 20 К/мин в среде очищенного гелия. Время выдержки при заданных температурах составляла 20 мин. Абсолютная погрешность измерения температур ± 2 К. Сигналы от дифференциальной и измерительной термопар регистрировали с помощью многоканального потенциометра SERVOGOR 460, что давало возможность контролировать как температуру термообработки, так и возможность кристаллизации сплавов, а также обеспечило возможность термообработки в интервале между различными стадиями кристаллизации.

После проведения термообработки образцы с помощью алмазного круга при низких скоростях вращения и постоянном охлаждении водой разрезали на две части. Одну часть образца использовали для изучения структуры и физико-механических характеристик. На второй части образца проводили ДТА-исследования и определяли: степень кристаллизации фаз, как отношение разницы теплоты кристаллизации соответствующей фазы до и после термической обработки к исходной теплоте; степень остаточной аморфности образца, как отношение общей теплоты кристаллизации всех фаз до и после термообработки (рис. 4).

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучение структуры образцов после термической обработки по разным режимам проводили на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе SEM.SUPERPROBE-733 с увеличением 2000×10000 и рентгеноструктурном дифрактометре ДРОН-3М. Исследования показали, что образцы, которые подвергались термической обработке ниже температуры $T_g + 30$ К, имели аморфную структуру. На дифракционных кривых наблюдали два интенсивных гало, а характеристические пики для кристаллических соединений отсутствовали. Увеличение температуры термообработки до $T_g + 50$ К приводит к появлению в структуре сплава небольшого ко-

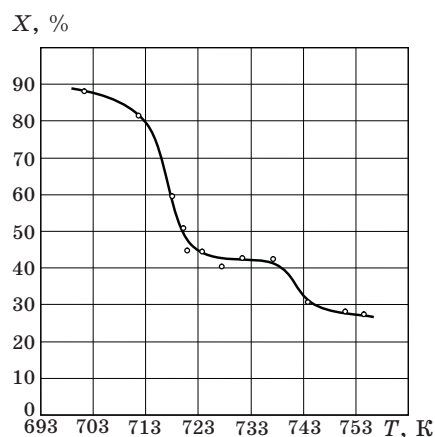


Рис. 4. Влияние температуры нагрева аморфного сплава $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$ на количество остаточной аморфной фазы.

личества равномерно расположенных, чуть заметных при увеличении 10000 включений, размер которых существенно меньше 1 мкм. При этом размер гало несколько уменьшился, и появились слабоинтенсивные характеристические пики фаз Zr_2Ni и Zr_2Cu . Поэтому можно допустить, что именно при этой температуре происходит процесс наноструктуризации.

Проведение термической обработки в интервале температур между третьей и четвертой стадиями кристаллизации ($T = T_g + 70$ К) позволяет получить композиционный материал, в котором присутствует большое количество равномерно распределенных, хорошо заметных при увеличении 5000 и более включений. Интенсивность пиков интерметаллических фаз Zr_2Ni и Zr_2Cu на дифракционных кривых увеличилась, и добавился характеристический пик α -Zr, размер гало существенно уменьшился. Несмотря на это матрица

ТАБЛИЦА. Механические свойства сплава $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$ после термообработки из аморфного состояния.

Температура термообработки, К	Твердость HV	Прочность на разрыв, МПа
293	720	2304
523	710	2272
623	715	2288
683	765	2448
703	1013	3242
723	1240	3968
773	1101	3523

материала остается аморфной, на что указывает дифференциально-термический анализ образцов после термической обработки: их степень аморфности около 40% (рис. 4).

Вследствие небольшого размера полученных образцов, механические характеристики определяли по измерению микротвердости на твердомере ПМТ-3. Исследования показали, что термообработка аморфных сплавов в интервале температур T_g-T_x приводит к существенному увеличению механических свойств материала (табл.). Сопоставление этих данных с результатами структурного анализа показывает, что микротвердость возрастает практически линейно с ростом доли кристаллической фазы.

5. ВЫВОДЫ

1. Проведен комплекс исследований и определены технологические параметры получения аморфных сплавов на основе системы Zr–Cu–Ni–Al–Ti при низких скоростях охлаждения.
2. Разработаны оптимальные технологические режимы получения композиционных материалов с аморфной матрицей на базе сплавов на основе циркония методом термической обработки аморфных сплавов. Показано, что переход из аморфного в кристаллическое состояние для сплава $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$ имеет диффузионный характер, что позволяет регулировать этот процесс путем изменения температурно-временных режимов и получать композиционные материалы с различным соотношением аморфной и кристаллической фаз.
3. Изучена структура и механические свойства полученных материалов. Установлено, что механические характеристики возрастают практически линейно с ростом доли кристаллической фазы в аморфной матрице.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A267**: 171 (1999).
2. A. Inoue and T. Zhang, *Mater. Trans. JIM*, **30**: 965 (1989).
3. A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, and K. Kurosaka, *Acta mater.*, **49**: 2645 (2001).
4. С. А. Бакай, И. М. Неклюдов, В. И. Савченко, Ю. Экерт, *Вопросы атомной науки и техники*, **79**, № 2: 12 (2001).