

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЦИРКОНИЯ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.И. Шиманский¹⁾, Н.О. Деменчук¹⁾, Г.М. Дзагнидзе²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь

В работе представлены результаты исследования фазового состава и механических свойств сплавов на основе циркония и меди, сформированных путем воздействия импульсными высокоэнергетическими компрессионными плазменными потоками на цирконий с предварительно сформированным покрытием меди (система Cu/Zr), а также на медь с предварительно сформированным покрытием циркония (система Zr/Cu). Чередование слоев подложки и покрытия позволило сформировать сплавы с преобладанием материала подложки, легированные атомами покрытия. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в случае легирования циркония атомами меди происходит формирование двух твердых растворов $Zr'(Cu)$ и $Zr''(Cu)$, отличающихся типом растворения атомов меди. При легировании меди атомами циркония имеет место преимущественное формирование интерметаллидного соединения Cu_5Zr , которое оказывает существенное влияние на увеличение микротвердости модифицированного слоя.

Ключевые слова: цирконий; медь; компрессионные плазменные потоки; твердые растворы; интерметаллиды; микротвердость.

FORMATION OF ALLOYS ON THE BASIS OF COPPER AND ZIRCONIUM BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

V.I. Shymanski¹⁾, N.O. Demenchuk¹⁾, G.M. Dzagnidze²⁾

¹⁾Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

²⁾A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

The results of the phase composition and mechanical properties investigation of alloys based on zirconium and copper formed by the action of pulsed high-energy compression plasma flows on zirconium with a pre-formed copper coating (Cu/Zr system), as well as on copper with a pre-formed zirconium coating (Zr/Cu system) are presented in the paper. The alternation of the substrate and coating layers made it possible to form alloys with a predominance of the substrate material alloyed with coating atoms. By means of X-ray diffraction analysis, it was found that in the case of alloying zirconium with copper atoms two solid solutions $Zr'(Cu)$ and $Zr''(Cu)$ are formed, which differ in the type of dissolution of copper atoms. When copper is alloyed with zirconium atoms, the predominant formation of the intermetallic compound Cu_5Zr takes place, which has a significant effect on increasing the microhardness of the modified layer.

Keywords: zirconium; copper; compression plasma flows; solid solutions; intermetallics; microhardness.

Введение

В последнее десятилетие в физике твердого тела быстрыми темпами развивается направление, связанное с получением и использованием аморфных металлических сплавов, которые обладают физико-техническими свойствами, существенно отличающимися от кристалличе-

ских веществ. В частности, имеются научные работы, свидетельствующие о повышенной термической и радиационной стойкости, а также более высоких механических параметрах аморфных структур. Но, в тоже время, данное состояние является наименее изученной областью современного структурного материаловедения.

дения, так как главная трудность состоит в способе описания структуры аморфного состояния и трудоемкости экспериментальных методов получения таких структур [1].

Закалка из расплавленного состояния является основным методом формирования аморфных сплавов, которая реализуется путем кристаллизации тонких фольг при контакте расплава с быстро вращающейся поверхностью. Известно, что определяющим параметром формирования аморфной структуры является высокая скорость охлаждения расплава (свыше 10^6 – 10^7 К/с), которая препятствует упорядочению атомов в кристаллическую решетку. В данной работе предложено использовать метод воздействия на поверхностный слой материалов компрессионными плазменными потоками с целью достижения температур выше температур плавления и высоких скоростей охлаждения расплава. В качестве основных материалов были выбраны медь и циркония, так как именно в этой двойной системе может быть достигнуто формирование аморфной фазы без добавления дополнительных легирующих элементов [2]. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение фазового состояния системы Zr-Cu после воздействия компрессионными плазменными потоками.

Объект и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались пластинки циркония толщиной 1 мм с осажденным покрытием меди толщиной 1 мкм (система Cu/Zr), а также пластины меди толщиной 5 мм с осажденным покрытием циркония толщиной 3 мкм (система Zr/Cu). Использование различного чередования слоев меди и циркония позволяло изменять соотношение компонентов в сформированном сплаве в широком диапазоне. Выбранные объекты подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых в остаточной атмосфере азота (давление остаточной атмосферы

400 Па) в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Обработка проводилась тремя последовательными импульсами, длительность каждого из которых составляла 100 мкс, импульсы следовали друг за другом с интервалом 10 -15 с. Многократностью воздействия достигалось более однородное распределение элементов в модифицированном слое. Обработка КПП осуществлялась при напряжении на системе конденсаторов 3.5-4.0 кВ. С целью изменения плотности энергии, поглощаемой поверхностным слоем образцов, изменялось расстояние между самими образцом и разрядным устройством от 6 до 10 см.

В работе исследовался фазовый состав модифицированных слоев с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (длина волны 0.154178 нм). С помощью метода индентирования измерялась микротвердость поверхностного легированного слоя. Измерения проводились по методике Виккерса на микротвердомере Wilson Instruments MVD 402 при нагрузке 25 г.

Результаты и их обсуждение

Воздействие компрессионных плазменных потоков на системы Zr/Cu и Cu/Zr с выбранными энергетическими режимами позволяет полностью расплавить сформированное на поверхности металлическое покрытие, а также часть подложки. В системе двух расплавленных металлов осуществляются процессы жидкофазного перемешивания, которые инициируются давлением плазменного потока и гидродинамическим течением расплава. После прекращения действия импульса плазмы, вследствие интенсивного теплоотвода на объем нерасплавленной части, происходит скоростная кристаллизация поверхностного расплава. Длительности импульса, которая составляет 100 мкс, достаточно для многократного перемешивания двух металлов, в результате чего ле-

гирующий элемент, в качестве которого выступает металл предварительно нанесенного покрытия, однородно распределяется по всей глубине расплавленного слоя. Фазовый состав модифицированного слоя после достижения комнатной температуры определяется преимущественно соотношением элементов в нем.

В случае, когда воздействию КПП подвергается система Cu/Zr, модифицированный приповерхностный слой представляет собой сплав на основе циркония. Действительно, толщина покрытия меди составляла около 500-800 нм, а толщина расплавленного слоя циркония достигала нескольких микрометров. Фазовый состав был установлен с помощью рентгеноструктурного анализа. На полученных рентгеновских дифрактограммах (рис. 1а) обнаруживается система дифракционных линий, которые соответствуют отражениям от кристаллографических плоскостей низкотемпературной фазы циркония α -Zr, обладающей гексагональной структурой. Однако детальное изучение формы дифракционных линий показало, что каждая из них представлена суперпозицией двух дифракционных линий, соответствующих гексагональным фазам с близкими параметрами решетки. На рис. 1б приведены характерные формы дифракционных линий (102) и (103).

Математическое разложение каждой экспериментальной дифракционной линии на составляющие в виде гауссовых кривых позволило рассчитать параметры решетки двух гексагональных фаз (рис. 2). Из представленных данных видно, что параметры решетки гексагональных фаз зависят от режимов воздействия КПП. Параметр решетки (a) обеих гексагональных фаз находится вблизи табличного значения для α -Zr (0.3232 нм) и лишь незначительно уменьшается (до 0.3220 нм) у фазы, которая наблюдается после воздействия КПП при $U=3.5$ кВ и $L=10$ см. Именно этот режим воздействия КПП обеспечивает минимальную плотность поглощенной энергии (из всех исполь-

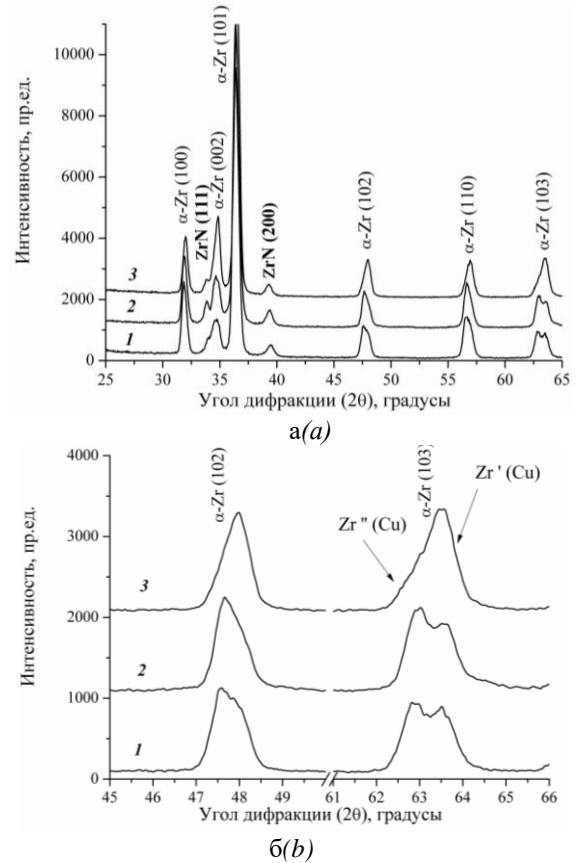


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и отдельные дифракционные линии (б) системы Cu/Zr после воздействия КПП при режимах $U=4.0$ кВ, $L = 12$ см (1), $U=3.5$ кВ, $L = 12$ см (2) и $U=3.5$ кВ, $L = 10$ см (3)

Fig. 1. XRD patterns (a) and separated diffraction lines (b) for Cu/Zr system after CPF impact at $U=4.0$ kV, $L = 12$ cm (1), $U=3.5$ kV, $L = 12$ cm (2) and $U=3.5$ kV, $L = 10$ cm (3)

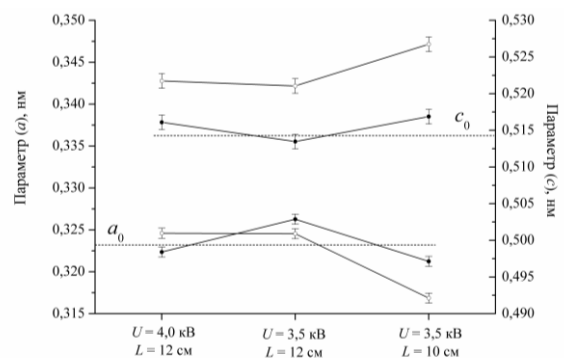


Рис. 2. Параметры решетки гексагональных фаз $Zr'(Cu)$ – темные символы и $Zr''(Cu)$ – светлые символы

Fig. 2. Lattice constants of the hexagonal phases $Zr'(Cu)$ – dark symbols and $Zr''(Cu)$ – light symbols

зованных) и, как следствие, максимальную концентрацию меди в модифициро-

ванном слое. Параметр решетки (c) для данной гексагональной фазы также слабо отличается от табличного значения (0.5147 нм) и изменяется в диапазоне от 0.5134 до 0.5168 нм в зависимости от режима воздействия КПП. Описанной гексагональной фазе, обозначаемой далее как $Zr'(Cu)$, соответствует дифракционная линия при большем угле дифракции в разложении экспериментальной кривой.

Вторая гексагональная фаза, $Zr''(Cu)$, характеризуется параметрами решетки, в большей степени отличающимися от табличного значения для нелегированной фазы α -Zr. При режимах воздействия КПП $U=3.5$ кВ и $L=10$ см, обеспечивающих минимальную плотность поглощенной энергии, параметр решетки (a) снижается до 0.3168 нм. Параметр решетки (c) в данном случае существенно выше табличного значения и находится в диапазоне от 0.5211 до 0.5267 нм.

Зависимость параметров решетки обеих гексагональных фаз $Zr'(Cu)$ и $Zr''(Cu)$ от режимов воздействия КПП, которые, в свою очередь, определяют концентрацию меди в легированном слое, показывают, что данные фазы представляют собой твердые растворы на основе циркония. Учитывая, что атомный радиус меди (128 пм) меньше атомного радиуса циркония (160 пм), можно утверждать, что формирование твердого раствора по типу замещения будет приводить к снижению параметра решетки с увеличением концентрации меди. Действительно, аналогичная закономерность наблюдается в твердом растворе $Zr'(Cu)$, у которого зафиксировано более низкое значение параметра решетки при режиме, способного обеспечить максимальную концентрацию меди. В то же время твердый раствор $Zr''(Cu)$ характеризуется совершенно противоположной закономерностью: параметр решетки (c) существенно выше табличного значения, что не может быть достигнуто в твердом растворе замещения. Для объяснения полученного эффекта можно предположить, что медь, обладая электронной

конфигурацией внешней электронной оболочки $3d^{10}4s^1$, может легко отдавать один валентный электрон в электронную подсистему свободных электронов сплава. В этом случае атом меди превращается в ион, ионный радиус которого составляет 70-80 пм. Это значение достаточно близко к величине октоэдрических и тетраэдрических пор в гексагональной системе (34 и 66 пм), что позволяет предположить, что ионизация атомов меди позволяет сформировать твердый раствор по типу внедрения с увеличенным параметром решетки.

В случае, когда воздействие КПП осуществляется на систему Zr/Cu происходит легирование приповерхностного слоя меди атомами циркония. На соответствующих рентгеновских дифрактограммах обнаруживаются дифракционные линии, соответствующие меди, причем их угловое положение является достаточно близким к табличным значениям (рис. 3). Параметр решетки меди для данных образцов слабо изменяется от 0.3616 нм до 0.3620 нм при увеличении расстояния L при обработке КПП, что является результатом увеличения концентрации циркония в приповерхностном слое из-за уменьшения плотности поглощенной энергии и глубины расплавленного слоя. Помимо этого, на рентгеновских дифрактограммах обнаруживаются линии, угловое положение которых близко к положению линий интерметаллида Cu_5Zr . Следует заметить, что соответствующие дифракционные линии обладают достаточно большой шириной на полувысоте, что может указывать на дисперсный характер интерметаллидных включений. За счет взаимодействия плазмообразующего вещества (азота) с цирконием формируется нитрид циркония ZrN , объемное содержание которого в модифицированном слое, определяемое как относительная интенсивность соответствующих дифракционных линий, увеличивается с повышением концентрации циркония.

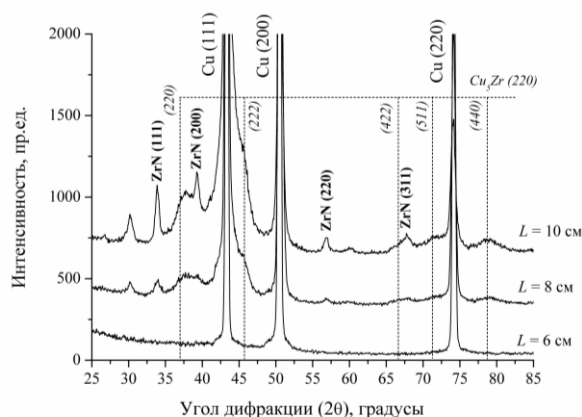


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы системы Zr/Cu после воздействия КПП

Fig. 3. XRD patterns for the Zr/Cu system after CPF impact

Результаты измерения микротвердости, представленные в таблицах 1 и 2, показывают, что в случае легирования циркония атомами меди происходит незначительное увеличение микротвердости по сравнению с исходным цирконием (1.5 – 2.0 ГПа), и находится в диапазоне 2.9 – 3.7 ГПа. Как видно, максимальным значением микротвердости обладают структуры с максимальными отклонениями параметров решетки гексагональных фаз от табличных значений. По-видимому, в данном случае преобладает твердорастворный механизм упрочнения модифицированного слоя, связанный с изменением межатомного расстояния в твердых растворах атомами примеси. При легировании меди атомами циркония микротвердость изменяется в более широких диапазонах. Так, с понижением плотности поглощенной энергии наблюдается увеличение микротвердости от 0,6 до 3,9 ГПа. По-видимому, наблюдаемый эффект упрочнения модифицированного слоя обусловлен присутствием дисперсных интерметаллидных включе-

ний Cu_5Zr и наличием более твердого слоя нитрида циркония ZrN.

Таблица 1. Микротвердость (ГПа) модифицированного слоя в системе Cu/Zr после воздействия КПП

Table 1. Microhardness (GPa) of the modified layer in the Cu/Zr system after CPF impact

$U=4.0$ В $L = 12$ см	$U=3.5$ кВ $L = 12$ см	$U=3.5$ кВ $L = 10$ см
3.7 ± 0.3	3.1 ± 0.3	2.9 ± 0.3

Таблица 2. Микротвердость (ГПа) модифицированного слоя в системе Zr/Cu после воздействия КПП

Table 2. Microhardness (GPa) of the modified layer in the Zr/Cu system after CPF impact

$L = 6$ см	$L = 8$ см	$L = 10$ см
0.6 ± 0.1	1.5 ± 0.2	3.9 ± 0.8

Закключение

Таким образом, в работе показана возможность формирования сплавов на основе меди и циркония с различным соотношением компонентов путем воздействия компрессионных плазменных потоков на двухслойные системы Zr/Cu и Cu/Zr. При легировании циркония атомами меди происходит преимущественное формирование твердых растворов на основе низкотемпературной фазы циркония, в то время как легирование меди цирконием имеет место преимущественное формирование интерметаллидной фазы Cu_5Zr .

Библиографические ссылки/ References

- Wang W. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Advanced Materials* 2009; 13: 94-105.
- Ray R., Giessen B.C., Grant N.J. Production and Characterization of Rapidly-Solidified Particulates. *Scripta Materialia* 2014; 2: 357-364.