

06

Влияние быстрой закалки на фазообразование высокоэнтропийного сплава Zr–Al–Ni–Co–Cu

© Б.А. Русанов¹, Е.В. Стерхов², В.А. Быков², А.И. Русанова²¹ Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия² Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: rusanov@uspu.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2024 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2024 г.

Принято к публикации 4 сентября 2024 г.

Исследованы структура и тепловые реакции при нагреве высокоэнтропийного сплава Zr–Al–Ni–Co–Cu, полученного методами электродуговой плавки и вакуумного всасывания в медную изложницу. Установлено, что основу быстрозакаленного сплава составляют фаза Лавеса ZrCoAl, твердый раствор Cu_{0.6}ZrCo_{0.4}, а также фаза ZrNiAl. Обнаружена экзотермическая реакция при температуре 960–980 К, энергия активации которой составляет 293 ± 6 кДж/моль. Показано, что быстрая закалка приводит к структурным изменениям, благодаря чему изменяется термическая стабильность сплава Zr–Al–Ni–Co–Cu.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, фаза Лавеса, цирконий, алюминий, переходные металлы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59523.20062

Активные исследования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в последние годы обусловлены их механическими свойствами (прочность, микротвердость, пластичность) и высокой коррозионной стойкостью [1]. Особое место среди ВЭС занимают составы, содержащие переходные металлы и алюминий. Например, в работе [2] изучены структура и механические свойства многокомпонентных сплавов Al₁₅Zr₄₀Ti₂₈Nb₁₂Cr₅, Al₁₅Zr₄₀Ti₂₈Nb₁₂Mo₅ и Al₁₅Zr₄₀Ti₂₈Nb₁₂Si₅. Одним из перспективных направлений является получение аморфных фаз при изготовлении быстрозакаленных высокоэнтропийных сплавов в виде лент и стержней [3]. Высокоэнтропийные металлические стекла (high-entropy metallic glasses) образуют отдельный класс перспективных материалов, которые способны объединять в себе достоинства аморфных сплавов и ВЭС [4–8]. В недавней работе Zhang и др. [4] показали возможность получения высокоэнтропийных сплавов (Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{100-x}Y_x ($x = 16–28$ at.%) в виде аморфных лент. Кроме того, в последние годы активно исследуются механические свойства аморфных циркониевых сплавов. Так, авторами работы [9] изучен объемно-аморфный сплав Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅. Таким образом, можно заключить, что сплавы, содержащие цирконий (40 at.% и более), алюминий (15–20 at.%) и переходные металлы, полученные при быстрой закалке, являются перспективными материалами, а изучение процессов фазообразования в них является актуальной задачей. Целью настоящей работы является получение ВЭС Zr–Al–Ni–Co–Cu методами электродуговой плавки и вакуумного всасывания расплава для определения влияния скорости закалки на фазообразование и термическую стабильность сплава. Новизна работы заключается в том, что композиция Zr–Al–Ni–Co–Cu

ранее не обсуждалась в литературе, а ее получение, анализ структуры и тепловых реакций при нагреве осуществлены впервые.

Сплав Zr₄₀Al₂₀Ni₅Co₁₅Cu₂₀ получен методом электродуговой плавки в защитной атмосфере аргона из чистых компонентов (mass%): Zr (99.99), Al (99.95), Ni (99.9), Co (99.9), Cu (99.95). Для однородного распределения элементов в сплаве его переплавляли пять раз. Подготовленные образцы в виде слитков диаметром 20 мм и высотой 12 мм использовали для получения быстрозакаленных стержней методом вакуумного всасывания в медную форму. Получены стержни диаметром 3 мм и длиной 50 мм. После получения образцов исходного сплава и быстрозакаленных стержней исследован их химический состав с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой SpectroFlame Modula S. По результатам опытов установлено, что состав полученных образцов различается не более чем на 1 at.% по каждому компоненту от заявленного. Фазовый состав образцов определяли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (CuK_α-излучение, 40 kV, 40 mA, параболическое зеркало Гебеля, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β-фильтр). Анализ фаз проводили с использованием программного пакета DIFFRACplus EVA и базы данных ICDD PDF4 (2021) [10]. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда выполнен с помощью программы TOPAS [11]. Морфология полученных образцов изучена с использованием просвечивающего электронного микроскопа TESCAN Mira3 LMU. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) применялась для определения характеристических температур образцов сплава с использованием анализатора NETZSCH STA 409 PC. Эксперименты для исходного

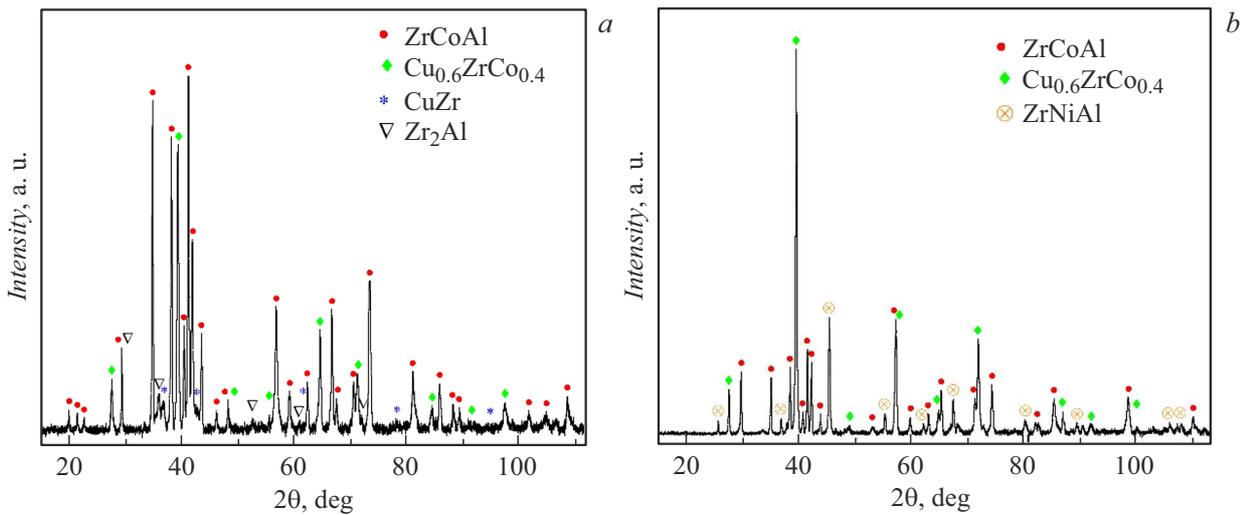


Рис. 1. Дифрактограммы исходного (а) и быстрозакаленного (b) сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$.

Фазовый состав сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ в исходном и быстрозакаленном состояниях

Фаза	Пространственная группа	a , Å	c , Å	V , Å ³	Содержание, mass%
Исходный сплав					
ZrCoAl	$P6_3/mmc$	5.1496	8.3057	190.74	66.2
$Cu_{0.6}ZrCo_{0.4}$	$Pm-3m$	3.2361	—	33.89	23.3
$Cu_{1.74}Zr_{2.26}$	$Fm-3m$	4.2334	—	75.87	2.4
Ni	$Im-3m$	2.7769	—	21.41	2.8
Zr_2Al	$P6_3/mmc$	4.9000	6.2001	128.92	3.5
Zr_3Al	$Pm-3m$	4.3617	—	82.98	1.8
Быстрозакаленный сплав					
ZrCoAl	$P6_3/mmc$	5.1470	8.3216	190.92	35.9
$Cu_{0.6}ZrCo_{0.4}$	$Pm-3m$	3.2427	—	34.10	43.7
ZrNiAl	$P-62m$	6.9621	3.4632	145.37	20.4

сплава проведены в режиме нагрева и последующего охлаждения со скоростью 10 K/min в защитной атмосфере аргона в тиглях из Al_2O_3 . Эксперименты для быстрозакаленных стержней проведены со скоростями нагрева 10, 20, 40 K/min. Предварительно была осуществлена калибровка анализатора по точкам плавления чистых индия, олова, алюминия, золота и никеля.

Дифрактограммы исходного и быстрозакаленного сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ приведены на рис. 1, а, б, а в таблице представлены обнаруженные фазы, их параметры и результаты полнопрофильного анализа методом Ритвельда.

Установлено, что исходный сплав состоит из двух основных фаз на основе твердых растворов, а именно ZrCoAl (фаза Лавеса) и $Cu_{0.6}ZrCo_{0.4}$. Полученный результат обнаружен впервые. В сплаве обнаружено незначительное количество бинарных интерметаллидов алюминия и меди с цирконием, а также твердый раствор на основе никеля. В быстрозакаленном состоянии фазовый состав сплава существенно изменяется:

фазы ZrCoAl становится почти вдвое меньше, чем в исходном сплаве, а количество твердого раствора на основе фазы $Cu_{0.6}ZrCo_{0.4}$, наоборот, возрастает. Кроме того, при быстрой закалке в сплаве $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ образуется твердый раствор на основе фазы ZrNiAl.

На рис. 2 показаны изображения поверхности полученных образцов.

Установлено, что в исходном сплаве основные фазы образуют крупные дендриты, размер которых достигает 25–30 μm . Быстрый теплоотвод, реализованный при вакуумном всасывании расплава в медную изложницу, обеспечивает высокую скорость кристаллизации сплава, что приводит к затормаживанию процесса роста дендритов. Полученный результат типичен для быстрозакаленных сплавов, в том числе сплавов на основе циркония [12].

Для определения характеристических температур и вида тепловых реакций при нагреве полученных образцов был проведен их ДСК-анализ. Кроме того, особое внимание в настоящей работе было уделено

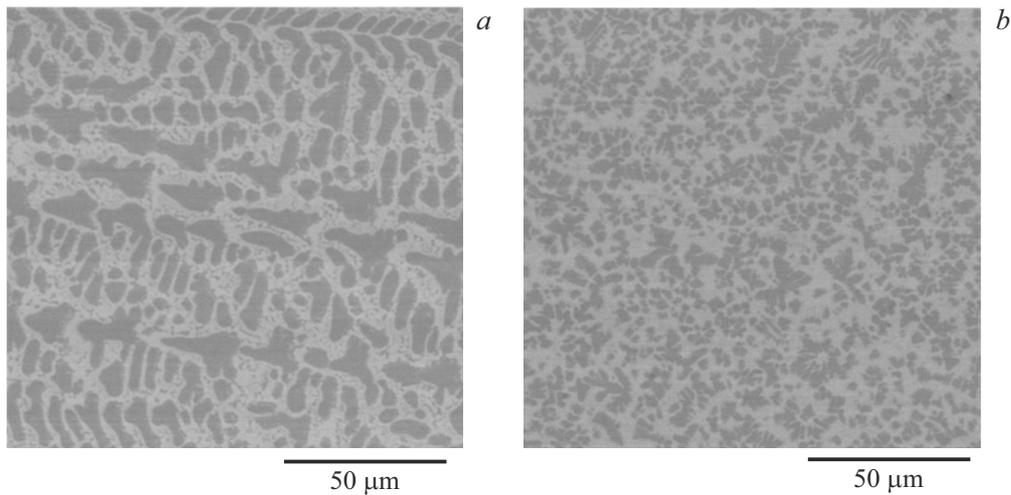


Рис. 2. Морфология сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ в исходном (a) и быстрозакаленном (b) состояниях.

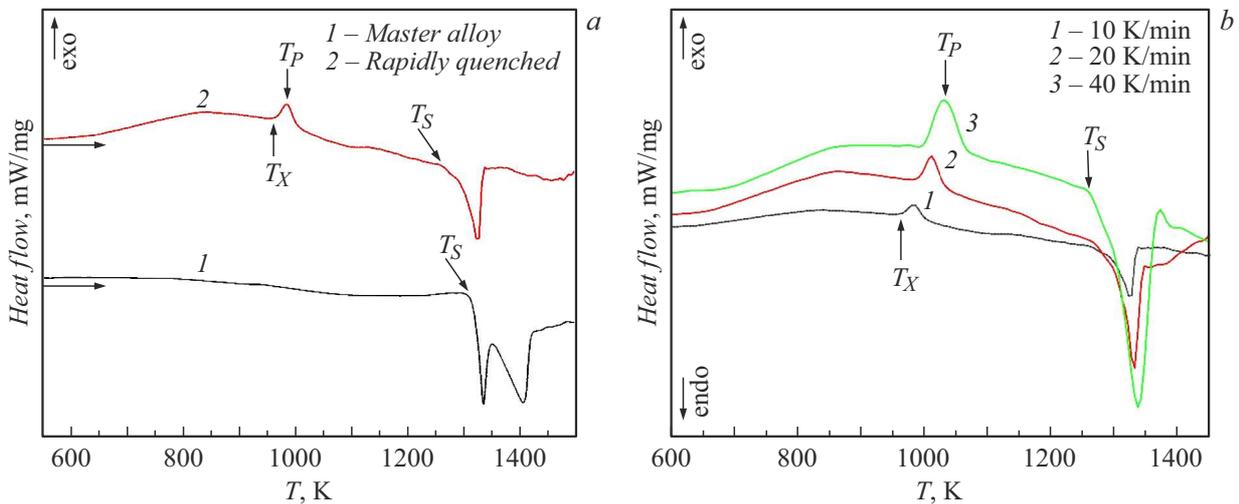


Рис. 3. a — ДСК-термограммы исходного и быстрозакаленного сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ при нагреве со скоростью 10 K/min; b — ДСК-термограмма быстрозакаленного сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ при различных скоростях нагрева. T_S — солидус, T_X — температура начала экзотермической реакции, T_P — температура пика реакции.

анализу ДСК-термограмм быстрозакаленного стержня $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$. Термограммы полученных образцов показаны на рис. 3.

Показано, что плавление исходного сплава сопровождается несколькими тепловыми реакциями, которые могут быть связаны с процессами распада образованных твердых растворов. Установлено, что основными отличиями термограммы быстрозакаленного сплава от термограммы исходного являются появление экзотермической реакции при температуре 960–980 K, незначительное уменьшение температуры солидуса, а также отсутствие второго эндотермического пика в процессе плавления ($T = 1350$ – 1400 K). Обнаруженная экзотермическая реакция может быть связана с распадом гексагональной фазы ZrNiAl на стабильные бинарные интерметаллиды Zr_3Al , Zr_2Al и твердый раствор на основе никеля.

На основе данных ДСК, полученных при различных скоростях нагрева (рис. 3, b), рассчитана энергия активации методом Киссинджера, согласно которому

$$\ln \frac{\beta}{T_P^2} = \frac{E}{RT_P} + \text{const},$$

где β — скорость нагрева, T_P — температура пика, R — универсальная газовая постоянная.

Энергия активации экзотермической реакции составляет 293 ± 6 kJ/mol. Показана воспроизводимость этой реакции при различных скоростях нагрева ($T_P = 984$, 1012 и 1032 K при $\beta = 10$, 20 и 40 K/min соответственно). Таким образом, показано, что быстрая закалка сплава $Zr_{40}Al_{20}Ni_5Co_{15}Cu_{20}$ приводит к существенному изменению его термической стабильности, что может быть связано с распадом соединения ZrNiAl. Получен-

ные в работе результаты могут использоваться при проектировании высокотемпературных датчиков на основе сплава Zr–Al–Ni–Co–Cu и стать основой дальнейших исследований ВЭС на основе Zr.

Благодарности

Основные результаты работы получены с использованием оборудования ЦКП „Урал-М“ Института металлургии УрО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00029.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.Р. Гельчинский, И.А. Балякин, А.А. Юрьев, А.А. Ремпель, *Успехи химии*, **91** (6), RCR5023 (2022). [B.R. Gelchinski, I.A. Balyakin, A.A. Yuryev, A.A. Rempel, *Russ. Chem. Rev.*, **91** (6), RCR5023 (2022). DOI: 10.1070/RCR5023].
- [2] Y. Li, P.K. Liaw, Y. Zhang, *Metals*, **12** (3), 496 (2022). DOI: 10.3390/met12030496
- [3] H. Ding, X. Bao, Z. Jamili-Shirvan, J. Jin, L. Deng, K. Yao, P. Gong, X. Wang, *Mater. Des.*, **210**, 110108 (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110108
- [4] Z. Zhang, S. Zhang, Z. Jing, C. Chen, X. Liang, *Intermetallics*, **165**, 108164 (2024). DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108164
- [5] H. Sonomura, K. Katagiri, T. Ozaki, Y. Hasegawa, T. Tanaka, A. Kakitsuji, *Mater. Lett.*, **353**, 135264 (2023). DOI: 10.1016/j.matlet.2023.135264
- [6] J. Chi, H. Hu, H. Jin, Y. Ma, X. Su, *J. Non-Cryst. Solids*, **625**, 122777 (2024). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122777
- [7] J.S.C. Jang, L.J. Chang, T.H. Hung, J.C. Huang, C.T. Liu, *Intermetallics*, **14** (8-9), 951 (2006). DOI: 10.1016/j.intermet.2006.01.012
- [8] H.-R. Wang, Y.-L. Gao, Y.-F. Ye, G.-H. Min, Y. Chen, X.-Y. Teng, *J. Alloys Compd.*, **353** (1-2), 200 (2003). DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01208-2
- [9] C. Liu, V. Roddatis, P. Kenesei, R. Maaß, *Acta Mater.*, **140**, 206 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.032
- [10] S. Gates-Rector, T. Blanton, *Powder Diffr.*, **34** (4), 352 (2019). DOI: 10.1017/S0885715619000812
- [11] A.A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, **51** (1), 210 (2018). DOI: 10.1107/S1600576718000183
- [12] Q. Jing, Y. Zhang, D. Wang, Y. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **441** (1-2), 106 (2006). DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.109