



Obtaining of ZrNiCuAl Alloys with Nano-microcrystalline Structure in Argon-arc Furnace

Mihail KOLEV, Lyudmil DRENCHEV, Georgi STEFANOV,
Stoyko GYUROV, Yordan GEORGIEV

Institute of Metal Science, Equipment, and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre "Acad. A. Balevski" at Bulgarian Academy of Sciences, 67 "Shipchenski prohod" St., Sofia 1574, Bulgaria, e-mail: stefanov.g@gmail.com

Abstract

The preparation of amorphous and microcrystalline $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17.5}Al_{7.5}$ alloy is considered in this work. The amorphous ribbon was obtained by Planar Flow Casting and the microcrystalline alloy was obtained by melting in argon-arc furnace.

Keywords: Amorphous ribbons, microcrystalline alloy

Получаване на ZrNiCuAl сплави с нано-микрорекристална структура в аргонно-лъговa пещ

Михаил КОЛЕВ, Людмил ДРЕНЧЕВ, Георги СТЕФАНОВ,
Стойко ГЮРОВ, Йордан ГЕОРГИЕВ

1. Увод

Едни от най-новите и интензивно изследвани материали са аморфните метални сплави, известни също така като метални стъкла. Благодарение на уникалното атомно подреждане в структурата им в сравнение с кристалните материали, аморфните сплави притежават изключителни механични свойства, като висока граница на провлачване (~ 2 GPa) [1] и широк диапазон на якост на разрушаване (2000-5500 MPa) [2, 3]. Тези уникални свойства ги правят изключително интересни нови материали, радващи се на огромен интерес от страна на изследователите през последните две десетилетия. Освен така наречените "двумерни" метални стъкла, чиято дебелина не надхвърля 30 μm , в последните десетилетия бяха получени и обемни аморфни сплави с дебелина до няколко сантиметра. Днес сплавта $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ може да бъде получена в аморфно състояние при критична скорост на охлаждане от порядъка на 0.33 K/s [4] и с диаметър до 8 см [5].

Металните пени като цяло намират все повече инженерни приложения. Това до голяма степен се дължи на относително високата якост, комбинирана с много ниско специфично тегло. Тази уникална комбинация от свойства прави пените атрактивен конструкционен материал, който имитира механичните характеристики на някои природни материали като например дърво или кости [6]. Обемните аморфни метални пени могат да се превърнат в едно ново поколение конструкционни материали. Получаването на аморфни или нанокристални пени минава през два етапа: синтез на подходящи сплави; и последващото им разпенване. Ето защо получаването на обемни аморфни и нанокристални сплави, и охарактеризирането им е задача от огромен интерес от страна на изследователите.

Известно е [7, 8], че обемни метални стъкла се получават от многокомпонентни системи (три и повече компоненти). Успешно получаване на аморфни метални пени досега е постигано с ограничен брой паладиеви сплави от рода на $Rd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ [9] и $Rd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ [10]. Всички те съдържат фосфор като застъкляващ елемент, който позволява получаване на аморфен метал дори от трикомпонентна сплав при ниски скорости на охлаждане от порядъка на 10^2-10^3 °C/s.

Сплави от системата паладий фосфор са изключително трудни за получаване поради високия парен натиск при температурите на сплавяване. Освен това фосфорът е опасен за работа – лесно се възпламенява и е токсичен. Ето защо е необходимо да се изследват възможностите за синтез на други сплави несъдържащи фосфор и проверена способността им да се застъкляват.

Цел на работата е получаване и охарактеризиране на аморфна или нанокристална метална пена от ZrNiCuAl сплав в аргоно- дъгова пещ.

2. Опитна постановка

Получена е плътна заготовка от ZrNiCuAl сплав в лабораторна аргоно- дъгова пещ, показана на фиг. 1.



Фиг. 1 Аргоно- дъгова пещ (1), вакуумна установка СНИ-3 (2)

Лабораторната аргоно- дъгова пещ е свързана с вакуумната система на СНИ-3 (три канална система за напускане на изотопи) към маспектрометър МИ-1201В.

За получаване на аморфна сплав под формата на лента е използвана установка за леене в плосък поток (Planar Flow Casting), снабдена с високочестотен генератор ГИ-25.

Рентгеноструктурният анализ е проведен с прахов рентгенов дифрактометър апарат Bruker D8 Advance с $CuK\alpha$ лъчение (Ni филтър) и регистрация на LynxEye в твърдотелен позиционно чувствителен детектор. Качествения фазов анализ е проведен с помощта на базата данни PDF-2 (2009) на Международния център за дифракция на данни (ICDD) с помощта на софтуерния пакет DiffracPlusEVA. Рентгеновият микроанализ е проведен чрез сканиращ електронен микроскоп Carl Zeiss EVO 10 с микроанализатор Bruker.

Фазовите промени при нагряване на лента от сплав ZrNiCuAl бяха проследени в система за термичен анализ TGA, DTA, DSC с компютъризирана термична инсталация SETSYS 2400, на фирмата SETARAM, Франция.

Микроструктурата на образците е изследвана с помощта на оптичен металографски микроскоп Reichert MeF-2 и регистрирана чрез цифров фотоапарат Panasonic DMC-FZ38.

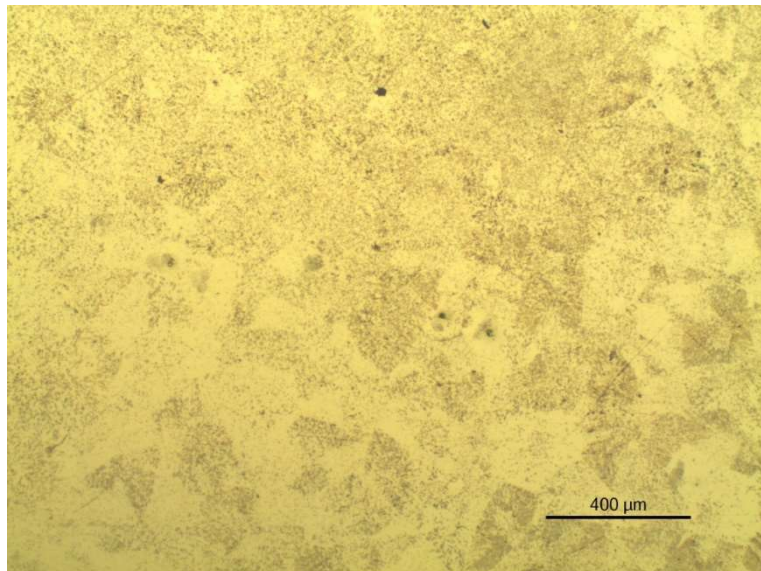
3. Резултати и дискусия

Според литературни данни Inoue получава плътни аморфни заготовки с цилиндрична форма до 16 mm от $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{17,5}$ сплав [11]. За експериментите бе подбрана сплав с подобен химически състав от системата ZrNiCuAl. Сплавта е синтезирана чрез многократно претопяване на 3,7436g Zr; 0,1279g Al; 0,3706g Ni и 0,7035g Cu, в аргон- дъгова пещ в атмосфера от пречистен чрез гетериране аргон 99,999. Полученият образец има лещообразна форма с диаметър около 16 милиметра с тегло след сплавяването 4,9482g и е показан на фиг. 2.

На Фиг. 3 е показана микроструктурата от сплав № 1. Наблюдава се кристална структура на образца, като се виждат различните фази в него.



Фиг. 2. Образец № 1 от сплав ZrNiCuAl



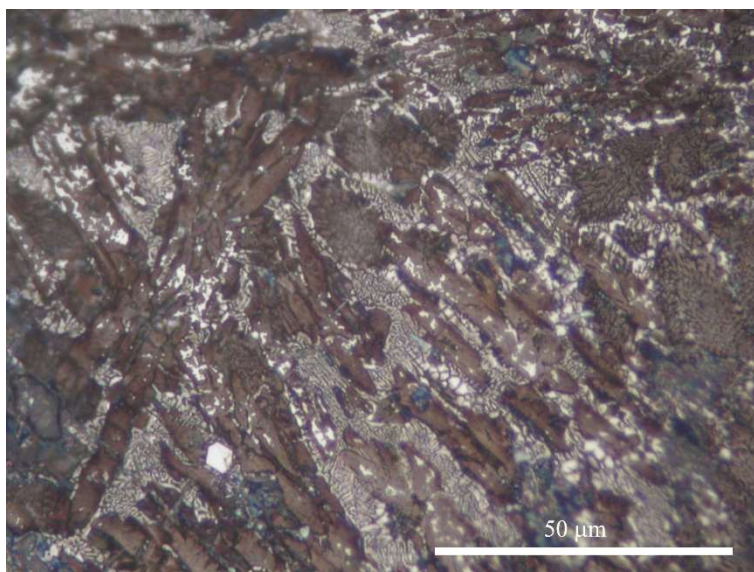
Фиг. 3. Микроструктура на образец № 1 от сплав

Следваща стъпка за получаване на заготовка, готова за разпенване е стопяването на образец № 1 от сплав ZrNiCuAl в установка за синтез на аморфни и нанокристални метални материали в ИМСТЦХ „Акад. А. Балевски“ [12]. Полученият след стопяване в индукционна пещ в атмосфера от аргон 99,999 образец № 2 е показан на фиг. 4.

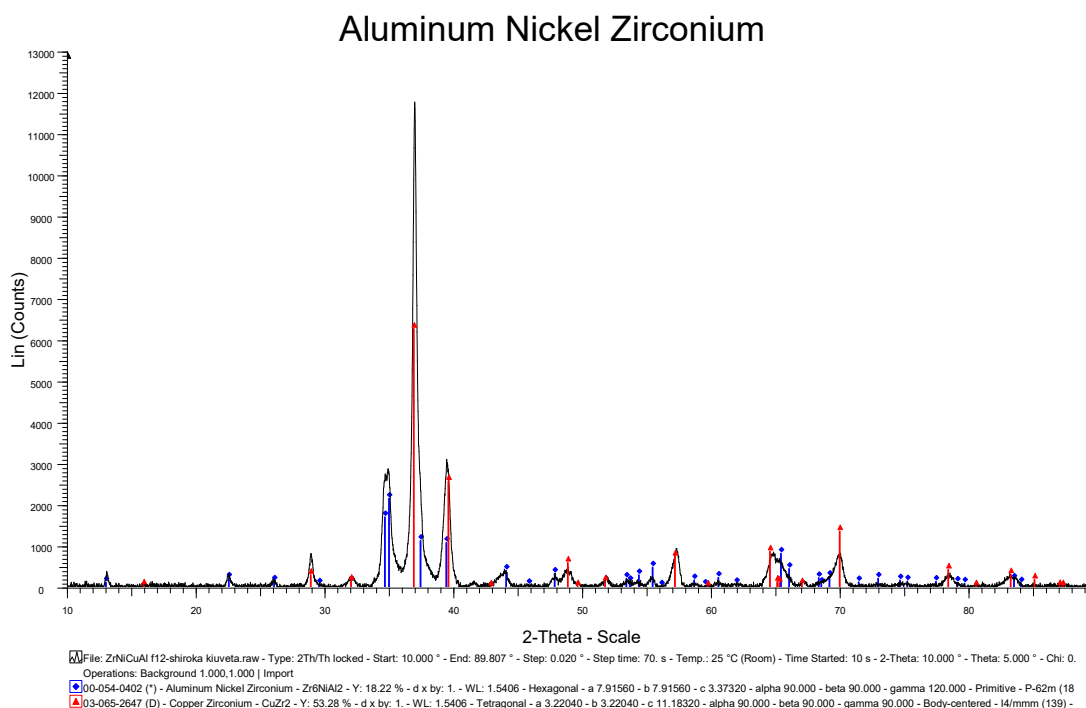
Размерите на получения след закаляване във вода образец № 2 са около 10 милиметра в диаметър и дължина около 12 милиметра. След направен рентгеноструктурен и металографски анализи се установи, че образца има микрокристална структура, но не и аморфна такава – фиг. 5 и фиг. 6. В изследвания образец се наблюдават две фази- Zr_6NiAl_2 и $CuZr_2$.



Фиг. 4. Образец № 2 след
стапяне и закаляване



Фиг. 5. Микроструктура на образец № 2 от сплав ZrNiCuAl



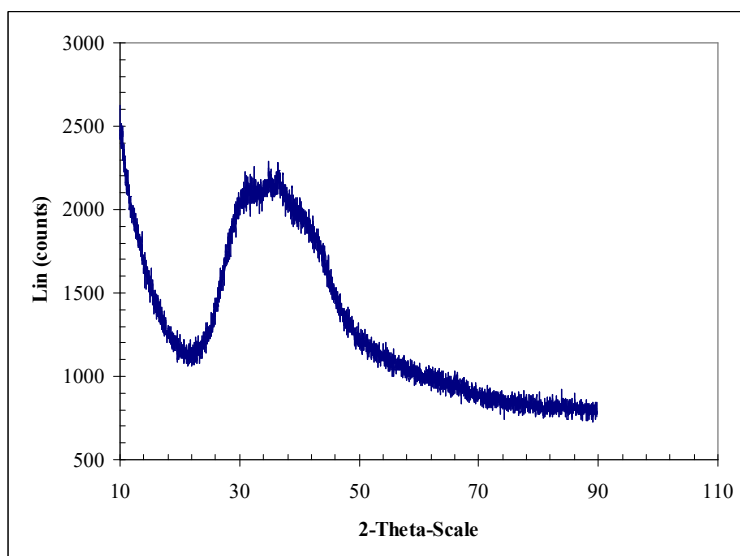
Фиг. 6. Рентгенограма на образец № 2 от сплав ZrNiCuAl

Предполагаме, че това се дължи на факта, че химическият състав на получената сплав се различава от този в литературата [11]. За да проверим дали получената сплав може да се аморфизира, ние подложихме образец № 2 на бързо закаляване от стопилка на установка за леене в плосък поток (Planar Flow Casting) чрез индукционно нагряване. Лентата е получена при скорост на въртене на охлаждащия меден диск от 3900 min^{-1} до

4000 min⁻¹ и налягане на аргон над стопилката от 0,4 atm. Лентата е с размери широчина от около 3-4 милиметра и дължина до 2 метра. На Фиг. 7 е показана лента от сплав № 2. Лентата бе подложена на рентгеноструктурен анализ, и получената рентгенограма е показана на фиг. 8. От рентгенограмата се вижда, че лентата е аморфна- не се наблюдават ясно изразени пикове на фази.

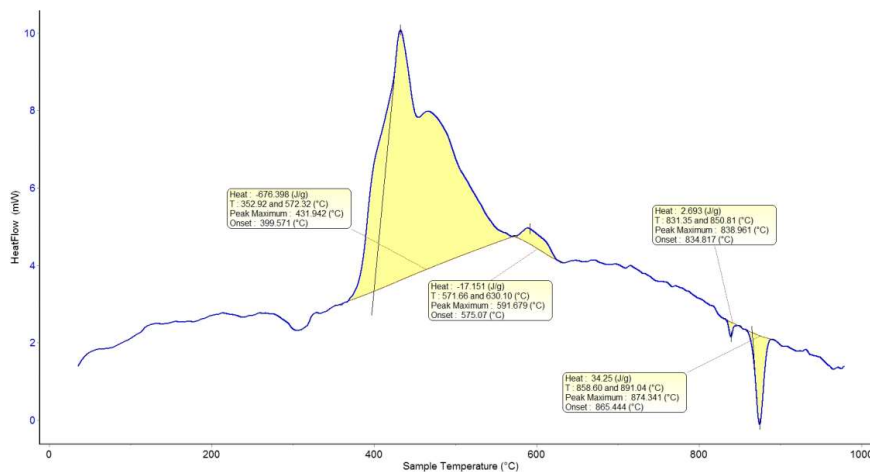


Фиг. 7. Аморфна лента от образец № 2 от сплав ZrNiCuAl



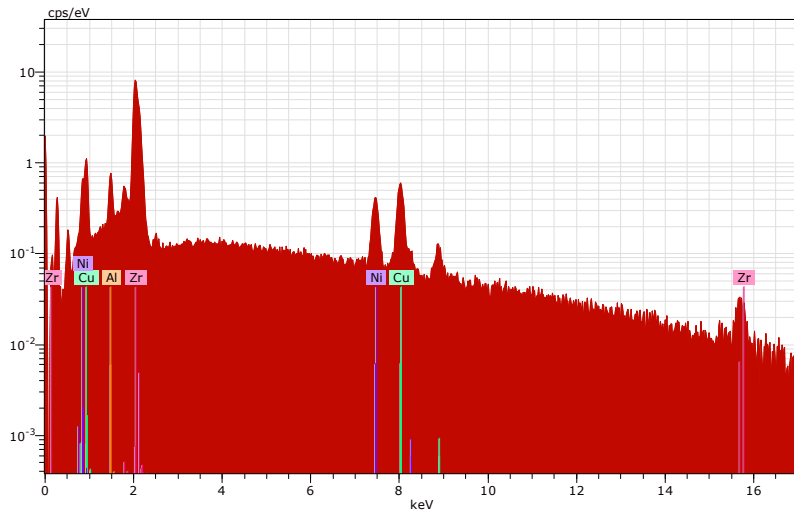
Фиг. 8. Рентгенограма на аморфна лента от образец № 2

От проведения DSC анализ, показан на фиг. 9, е установена температурата на топене на изследваната сплав, която е 874,3 °C, и е много близка до тази от литературните данни ($T_{\text{top}} = 872 \text{ }^{\circ}\text{C}$)



Фиг. 9. DSC анализ на аморфна лента от образец № 2

На фиг. 10 е показан SEM анализ на аморфната лента, а в табл. 1 е даден химическият състав на лентата.

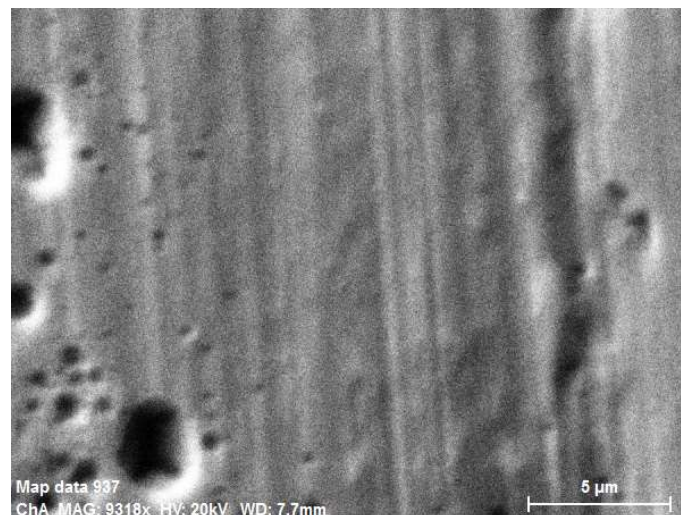


Фиг. 10 SEM анализ на аморфна лента от образец № 2

Таблица 1 Химичен състав на аморфна лента

Елемент	тегловни %	атомни %	Inoue сплав, атомни % [11]
Zr	77,45	67,16	65
Cu	13,55	16,87	17,5
Ni	6,58	8,86	10
Al	2,42	7,11	7,5

От Табл. 1 се вижда, че съставът на изследваната сплав се различава малко от тази, получена от Inoue. Възможно е именно на тази малка разлика да се дължи факта, че не можем да получим плътна аморфна заготовка от изследваната сплав дори при по-малък диаметър на заготовката (около 10 милиметра). На фиг. 11 е показана микроструктурата на аморфната лента чрез използване на SEM.



Фиг. 11. SEM анализ на аморфна лента от образец № 2

От фиг. 11 се вижда матрица без други отделения в нея, виждат се също така и някои дефекти в лентата.

3. Изводи

Получени са пробни тела от сплав $Zr_{67,16}Ni_{8,86}Cu_{16,87}Al_{7,11}$ в лабораторна аргон-дъгова пещ.

Получени са пробни тела от сплав $Zr_{67,16}Ni_{8,86}Cu_{16,87}Al_{7,11}$ с микрокристална структура след претопяване в кварцова ампула и закалени във вода.

Получена е аморфна сплав със нов състав $Zr_{67,16}Ni_{8,86}Cu_{16,87}Al_{7,11}$ след бързо закаляване от стопилка.

Аморфната сплав е охарактеризирана и са получени оригинални данни за термичното ѝ поведение.

Благодарности

Настоящото изследване е финансирано от Фонд Научни Изследвания Министерството на Образованието и Науката, по проект МОН-02-16/3.

Литература

1. Bruck HA, Christman T, Rosakis AJ, Johnson WL. Quasi-Static Constitutive Behavior of $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ Bulk Amorphous-Alloys. *Scr. Metall. Mater.* **30** (1994) 429.
2. Lowhaphandu P, Lewandowski JJ. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy: Zr-Ti-Ni-Cu-Be. *Scr. Mater.* 1998; 38:1811.
3. Gilbert CJ, Ritchie RO, Johnson WL. Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass *Appl. Phys. Lett.* 1997; 71:476.
4. Schroers J, Johnson WL, Busch R. Crystallization kinetics of the bulk-glassforming $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ melt. *Appl. Phys. Lett.* 2000; 77:1158.
5. Telford M. The case for bulk metallic glass. *Mater. Today* 2004; 7:36.
6. Drenchev L., Sobczak J. J., Self-healing materials as biomimetic smart structures, Foundry Research Institute, Krakov, 2014, ISBN 978-83-88770-98-2.
7. Johnson WL, Bulk amorphous metal – An emerging engineering material, *JOM* **54** (2002), 40.
8. Akihisa Inoue, Bulk Glassy Alloys: Historical Development and Current Research, *Engineering* 2015, 1(2): 185–191, DOI 10.15302/J-ENG-2015038
9. Schroers J., Veazey C., Johnson WL., *Appl Phys Lett* 2003;82:370
10. Wada T., Inoue A., *Mater Trans* 2003; 44:2228
11. A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM* 34 (1993), 1234-1237.
12. Михаил Колев, Георги Стефанов, Тони Спасов, Людмил Дренчев, „Получаване и охарактеризиране на нанокристална метална пяна от паладиеви сплави“, Созопол, Дни на БК 2018