

УДК 539.219.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ni–Zr ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1123 К

К.Б. Калмыков, Н.Л. Зверева, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев, Д.М. Кондратьев

(кафедра общей химии; e-mail: kalmykov@laincom.chem.msu.ru)

Методами рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа, микродюротрии, дифференциально сканирующей калориметрии исследованы фазовые равновесия в тройной системе Cu–Ni–Zr при 1123 К в области составов, богатых цирконием. Построен фрагмент изотермического сечения данной системы, определены границы областей гомогенности двойных фаз систем Ni–Zr и Cu–Zr. Установлено, что двойные соединения NiZr и NiZr<sub>2</sub> растворяют до 33 и 12 ат.% меди соответственно, а CuZr и CuZr<sub>2</sub> – до 7 ат.% никеля.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ, объемные аморфные сплавы.

Аморфные сплавы (металлические стекла) обладают комплексом уникальных физических характеристик – особыми магнитными, электрическими, коррозионными и механическими свойствами [1–3]. Система Cu–Ni–Zr характеризуется широкой областью составов, для которых могут быть получены объемные аморфные сплавы (ОАС) на основе соединения CuZr<sub>2</sub>.

Для получения объемных аморфных сплавов с оптимальными составами в первую очередь необходимы данные о фазовых равновесиях в областях существования кристаллических и аморфных фаз, и хотя существует большое количество работ, посвященных исследованиям аморфных и кристаллических сплавов системы Zr–Cu–Ni, информация о строении ее равновесной диаграммы состояния крайне скудна.

Цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий в системе Cu–Ni–Zr в концентрационной области, где возможно образование объемных аморфных материалов, при температуре 1123 К.

### Методика проведения исследований и экспериментальные данные

Строение диаграммы состояния тройной системы Cu–Ni–Zr исследовали методом равновесных сплавов. В качестве исходных материалов использовали медь (электролитическую), Ni (чистотой 99,99%), Zr (йодидный). Образцы сплавов массой 7 г получали методом высокотемпературного синтеза в дуговой печи с расходным вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона с пятикратным переплавом.

Полученные слитки заворачивали в никелевую фольгу толщиной 100 мкм и отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления с последующей закалкой в воду. Продолжительность гомогенизирующего отжига составляла 650 ч при 1123 К.

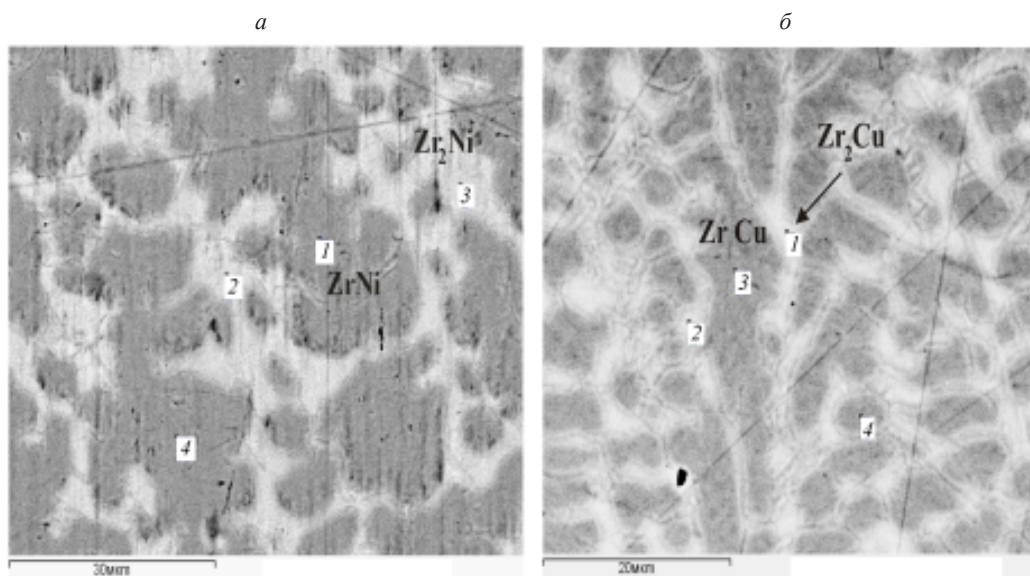
Полученные образцы исследовали методами:

- 1) сканирующей электронной микроскопии на приборе “LEO EVO-50 XVP” (“Karl Zeiss”, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ;
- 2) энергодисперсионного микроанализа с использованием детектора “INCA energy 450” (“Oxford Instruments”);
- 3) рентгенофазового анализа (“STOE STADI P”, CuK<sub>α1</sub> Ge (111) – монохроматор);
- 4) микродюротрии по Виккерсу на приборе “MicroMet 5103” (“Buehler”, Германия) с нагрузкой 100 г;
- 5) дифференциально сканирующей калориметрии на приборе “Jupiter STA 449 F1” (Германия) в атмосфере гелия, скорость нагрева 20 град/мин.

В таблице представлены результаты элементного и фазового анализа образцов данной системы. Результаты исследования литых образцов показали, что в сплавах № 1 и № 5 при кристаллизации образуются фазы NiZr–NiZr<sub>2</sub> и CuZr–CuZr<sub>2</sub> соответственно. Причем после гомогенизирующего отжига фазовый и элементный состав образцов не изменяется. На рис. 1 представлены микроструктуры литых образцов № 1 и № 5. При кристаллизации сплава № 2 выделяются крупные кристаллы шириной порядка 20 мкм и дли-

Фазовый состав сплавов системы Cu–Ni–Zr

Номер сплава	Фаза	Концентрация, ат.%		
		Ni	Cu	Zr
1	NiZr	25,32	23,50	51,19
	NiZr <sub>2</sub>	23,67	8,90	67,43
2	β-Zr	2,2	2,54	95,25
	NiZr <sub>2</sub>	21,56	10,95	67,50
	CuZr <sub>2</sub>	8,39	24,38	67,24
3	CuZr	16,27	32,73	51,00
	CuZr <sub>2</sub>	5,31	28,24	66,46
4	?	9,25	39,77	50,98
	Cu <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub>	10,80	47,55	41,65
5	CuZr	5,87	42,90	51,24
	CuZr <sub>2</sub>	2,19	31,46	66,35

Рис. 1. Микроструктура литых сплавов системы Cu–Ni–Zr (табл. 1): *a* – сплав № 1; *б* – сплав № 5

ной до 100 мкм фазы  $\text{CuZr}_2$  и образуется эвтектическая смесь, состоящая из  $\beta\text{-Zr}$  и соединения  $\text{NiZr}_2$  (рис. 2, а). Дифрактограмма литого образца показана на рис. 2, б. Пики, относящиеся к  $\beta\text{-Zr}$  не видны вследствие малой концентрации данной фазы. После

гомогенизирующего отжига фазовый состав данного образца не изменился (рис. 2, з). На рис. 2, в приведена микроструктура отожженного сплава, на которой видно наличие трех фаз, составы которых приведены в таблице. Исследования образца № 3 показали, что

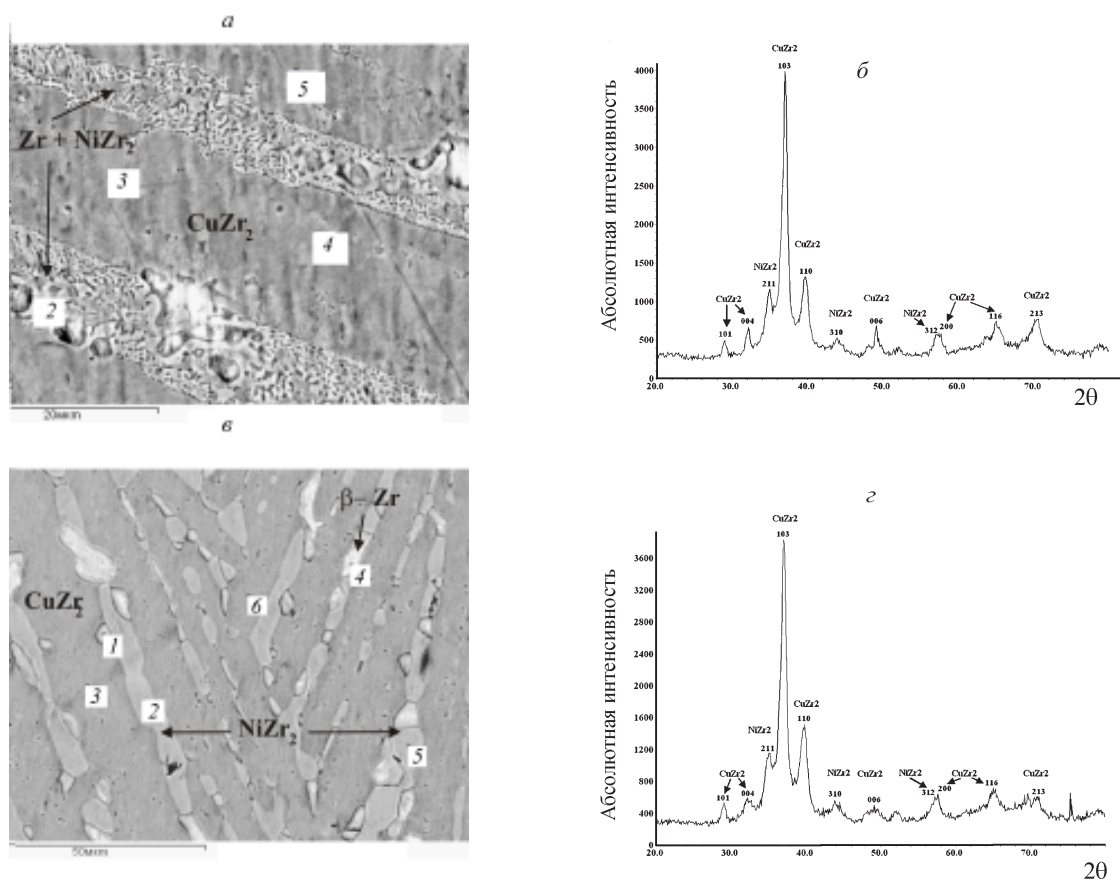


Рис. 2. Результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа сплава № 2: а – микроструктура литого сплава; б – дифрактограмма литого сплава; в – микроструктура сплава после гомогенизирующего отжига; з – дифрактограмма сплава после гомогенизирующего отжига

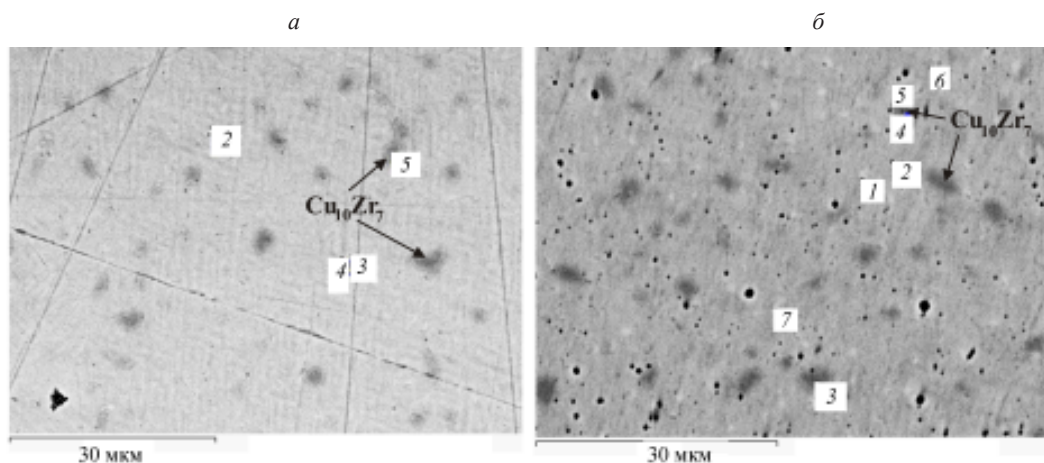


Рис. 3. Результаты исследования сплава  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{50}$  методом сканирующей электронной микроскопии: а – литого сплава; б – после гомогенизирующего отжига

взаимодействия элементов в нем и в образце № 2 носят аналогичный характер.

На основании микроструктуры и состава литого сплава № 4 (рис. 3, *a*) можно было бы предположить, что основу образца составляет аморфный сплав состава  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{50}$  с отдельными редкими включениями фазы  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ . На это же указывают данные рентгенофазового анализа (рис. 4, *a*). На дифрак-

тограмме литого сплава виден широкий пик в области  $2\theta = 36,5^\circ$ , соответствующий аморфным сплавам данной системы (рис. 4, *б*) [2]. Однако данные дифференциально сканирующей калориметрии образца № 4 показали, что сплав не является аморфным (рис. 5, *a*), поскольку на графике отсутствует экзотермический пик (рис. 5, *б*) в области 720 К, который соответствует температуре стеклования сплавов дан-

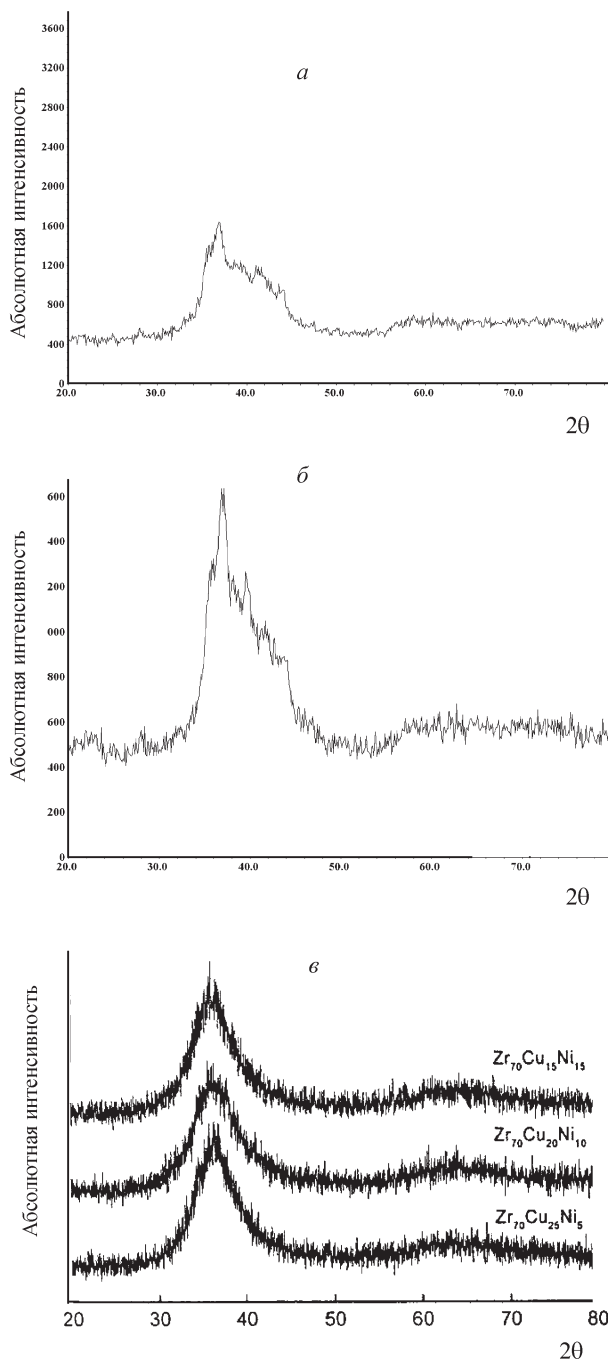


Рис. 4. Дифрактограммы: *a* – литого сплава  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{50}$ ; *б* – сплава  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{50}$  после отжига; *в* –  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) [2]

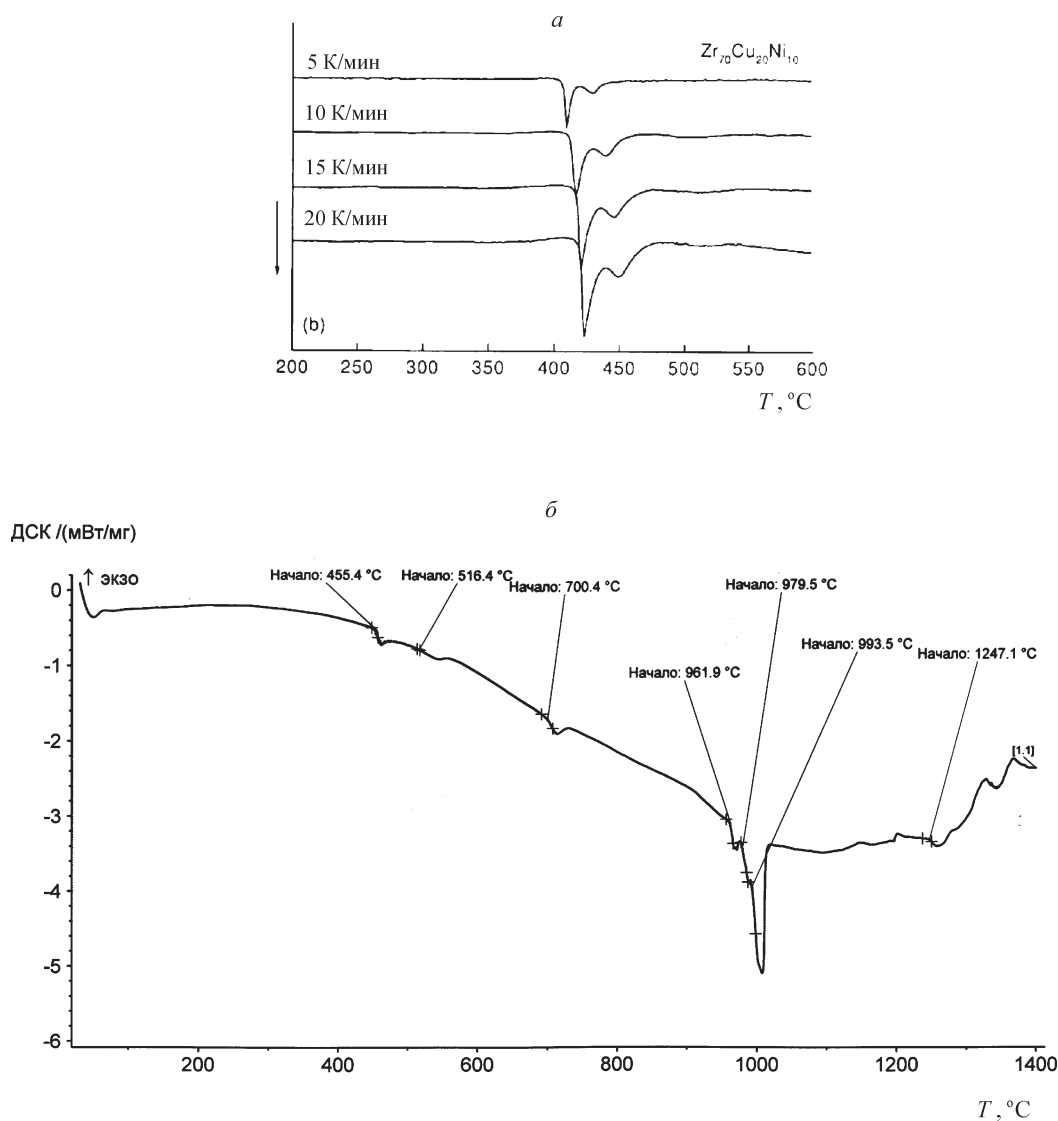


Рис. 5. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии: *a* – металлического стекла состава  $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$  при различных скоростях нагрева [3]; *б* – сплава № 4  $Cu_{40}Ni_{10}Zr_{50}$

ной системы [3]. Гомогенизирующий отжиг в течение 650 ч данного образца не привел к изменению структуры и фазового состава (рис. 3, *б* и 4, *б*). Микротвердость сплава № 4 была измерена до и после отжига. Значение микротвердости также не изменилось и составило  $320 \text{ кг/мм}^2$ .

На основании полученных данных можно сказать, что при обычных скоростях кристаллизации, например застывание капли расплава на медном водоохлаждаемом поддоне, аморфизации образца не происходит. Основную массу образца составила эвтектическая смесь фаз NiZr и CuZr с размерами кристаллов, соответствующих наноразмеру. Вследствие низкой диффузии ком-

понентов сплава при температуре эксперимента укрупнения кристаллов практически не происходит даже после 650 ч гомогенизирующего отжига.

Проведенные в данной работе исследования с использованием литературных данных [2, 4, 5] позволили построить фрагмент изотермического сечения системы Cu–Ni–Zr при 1123 К (рис. 6, *a*).

#### Обсуждение результатов и выводы

В системе Cu–Ni–Zr при 1123 К в области составов от 40–100 ат.% Zr тройных соединений не обнаружено. Области гомогенности всех фаз на основе двойных соединений систем Cu–Zr и Ni–Zr располо-

жены по изоконцентрагам циркония, т.е. в кристаллических решетках этих соединений идет преимущественное замещение атомов меди на атомы никеля, и наоборот. Между изоструктурными соединениями  $Ni_{10}Zr_7$  и  $Cu_{10}Zr_7$  должен образовываться непрерывный ряд твердых растворов. Наибольшую область гомогенности в тройной системе имеет фаза на основе  $NiZr$ , которая растворяет до 33 ат.% Cu. Растворимость меди в фазе  $NiZr_2$  значительно ниже и со-

ставляет около 11 ат.% Cu. Фазы на основе двойных соединений  $CuZr_2$  и  $CuZr$  имеют меньшую область гомогенности по сравнению с аналогичными фазами системы  $Ni-Zr$  и содержат около 8 и 6 ат.% Ni. Данные об областях гомогенности в системе  $Cu-Ni-Zr$ , полученные в нашей работе, не согласуются с данными работ [1, 2] (рис. 6, б). Согласно [2], никель практически не растворяется в фазе  $CuZr_2$ , а содержание меди в соединении  $NiZr_2$  со-

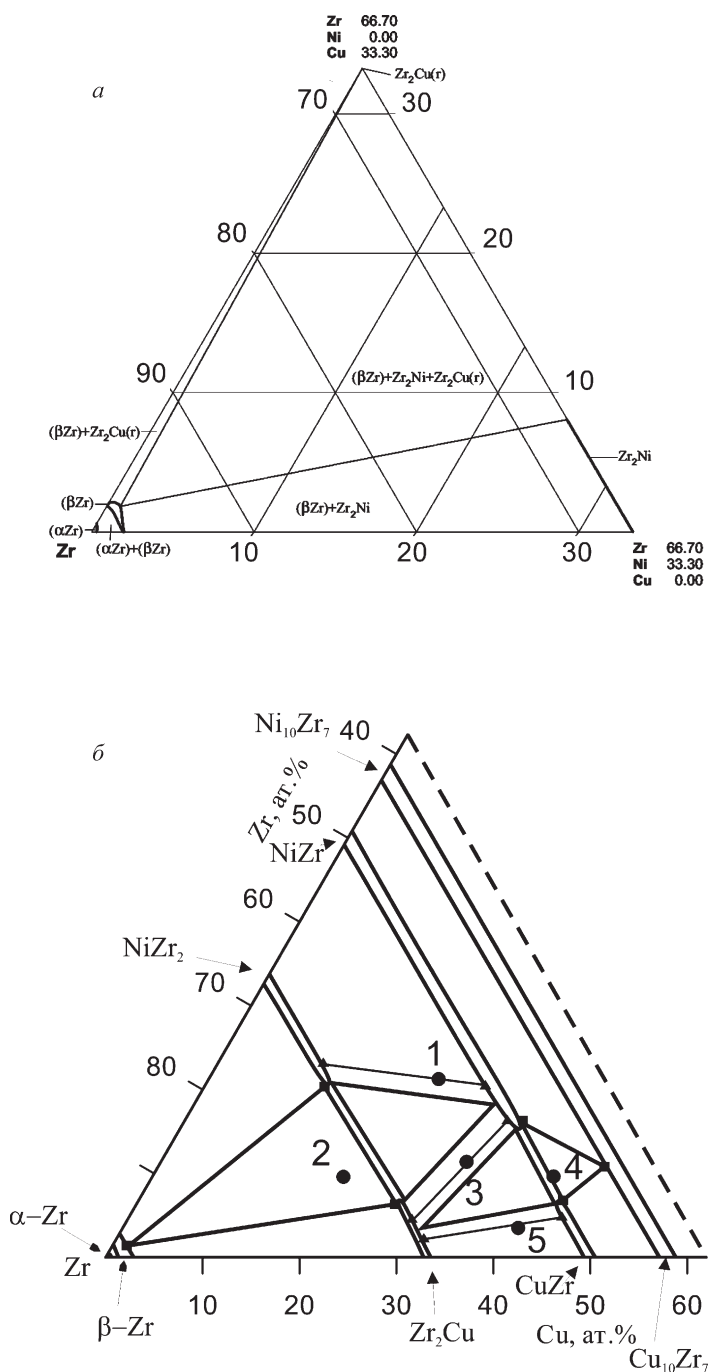


Рис. 6. Фрагмент изотермического сечения системы  $Cu-Ni-Zr$  при 1123 К:  
 а – данные работы [2]; б – данные настоящей работы

ставляет около 8 ат.% (рис. 4, б). В системе Cu–Ni–Zr образуются три трехфазных равновесия  $\text{NiZr} + \text{NiZr}_2 + \beta\text{-Zr}$ ,  $\text{CuZr}_2 + \text{NiZr}_2 + \text{CuZr}$  и  $\text{CuZr}_2 + \text{CuZr} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ . Образования объемных аморфных сплавов в данной системе в условиях эксперимента не происходит.

Исследование было выполнено при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00506-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин И.В. Физика. 1997. <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/304.html/>
2. Huan-Rong Wang, Xi-Dong Hui, Guang-Hui Min, Yi-Fu Ye, Xin-Ying Teng, Zhi-Quang Shi // J. All. Comp. 2003. **349**. P. 129.
3. Huan-Rong Wang, Xi-Dong Hui, Guang-Hui Min, Yi-Fu Ye, Xin-Ying Teng, Zhi-Quang Shi // J. All. comp. 2002. **347**. P. 101
4. Иванов О.С. Физико-химия сплавов циркония. М., 1968.
5. Ghosh G. Springer Materials. Material Science International Team. MSIT Landolt-Bornstein New Series IV/11C2. 2007. P. 382.

Поступила в редакцию 18.11.2010

### THE INVESTIGATION OF THE PHASE DIAGRAM AND THE DETERMINATION OF THE VOLUME AMORPHOUS ALLOY SYNTHESIS CONDITIONS IN THE Cu–Ni–Zr SYSTEM AT 1123 K

K.B. Kalmykov, N.L. Zvereva, N.Ye. Dmitrieva, S.F. Dunaev, D.M. Kondrat'ev

(Division of General Chemistry)

The phase equilibria in the Cu–Ni–Zr system in the field enriched by zirconium at 1123 K were investigated by the methods of X-Ray and electron-probe microanalysis, the microdurometry, the scanning calorimetry. The fragment of the isothermal section of the given system is constructed, borders of areas of homogeneity of double phases of the Ni–Zr and Cu–Zr systems are defined. It is established that the double compounds NiZr and NiZr<sub>2</sub> dissolve up to 33 and 12 at. Cu %, accordingly, and CuZr and CuZr<sub>2</sub> – up to 7 at. Ni %.

**Key words:** phase equilibria, electron-probe microanalysis, X-Ray analysis, volume amorphous alloys.

**Сведения об авторах:** Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru); Зверева Наталья Леонидовна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (abramycheva@laincom.chem.msu.ru); Дмитриева Наталья Евгеньевна – науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (rusina@laincom.chem.msu.ru); Дунаев Сергей Федорович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (irinaatt@mail.ru); Кондратьев Дмитрий Михайлович – аспирант кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.