

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296'1:539.89

МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ Zr–Fe ПУТЕМ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2020 г. А. В. Добромыслов^а, *, Н. И. Талуц^а, В. П. Пилюгин^а

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: Dobromyslov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.07.2019 г.

После доработки 27.08.2019 г.

Принята к публикации 02.09.2019 г.

Сплавы системы Zr–Fe с содержанием железа от 5 до 90 ат. % были синтезированы из элементарных порошков путем механического сплавления в наковальнях Бриджмена. Их фазовый состав и структура изучены методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что размер зерна уменьшается при увеличении как содержания железа в сплаве, так и степени пластической деформации. Наименьший размер зерна наблюдается в сплаве Zr–50 ат. % Fe.

Ключевые слова: сплавы Zr–Fe, механическое легирование, деформация, давление, структура, ω-фаза

DOI: 10.31857/S0015323020020047

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы циркония с железом в настоящее время вызывают повышенный интерес из-за их использования в качестве геттерных материалов, применяющихся для снижения радиационной хрупкости конструкционных сталей в присутствии газовых примесей [1]. На эффективность действия таких материалов существенное влияние оказывает их фазовое и структурное состояние, особенно размер зерна и присутствие различных метастабильных фаз. Поэтому для получения сплавов с необходимой структурой их часто готовят путем обработки элементарных порошков циркония и железа в планетарных мельницах [2].

Фазовое и структурное состояние сплавов системы Zr–Fe, полученных путем механосплавления в планетарных мельницах, было изучено в ряде работ [2–8]. Рассмотрение этих работ показывает, что изучались преимущественно сплавы с содержанием железа больше 50 ат. % и вблизи составов интерметаллических соединений Fe₂Zr, FeZr₂ и FeZr₃.

При изучении синтезированных сплавов было установлено, что структура конечного продукта существенно зависит от условий механического легирования. В большинстве работ наблюдалось образование аморфного состояния, однако время, необходимое для достижения аморфной структуры, по данным разных авторов, существенно отличалось. В ряде работ [3–5] также со-

общается, что в процессе механосплавления происходит образование интерметаллидов различного состава и пересыщенного твердого раствора циркония в железе. При этом растворимость циркония в железе достигала 5 ат. %. Однако ни в одной из перечисленных выше работ не сообщалось об образовании в процессе синтеза сплавов ω-фазы – фазы высокого давления циркония.

Следует отметить, что для изучения фазового состава и структуры таких сплавов в основном применялись методы рентгеновской дифрактометрии и мёссбауровской спектроскопии. Только в работе [6] изучение структуры синтезированных из порошков сплавов проводилось с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

В настоящее время наряду со способом получения сплавов из элементарных порошков с помощью обработки в высокоэнергетических устройствах начинают широко применять метод интенсивной пластической деформации элементарных порошков под давлением [9–23]. Преимуществами этого метода по сравнению с механическим сплавлением в планетарных мельницах является более высокая скорость синтеза, отсутствие загрязняющих примесей и получение конечного продукта сразу в виде массивного образца.

В данной работе была поставлена задача синтезировать сплавы системы Zr–Fe из элементарных порошков с помощью интенсивной пластической деформации под высоким давлением и изучить их фазовый состав и структуру.

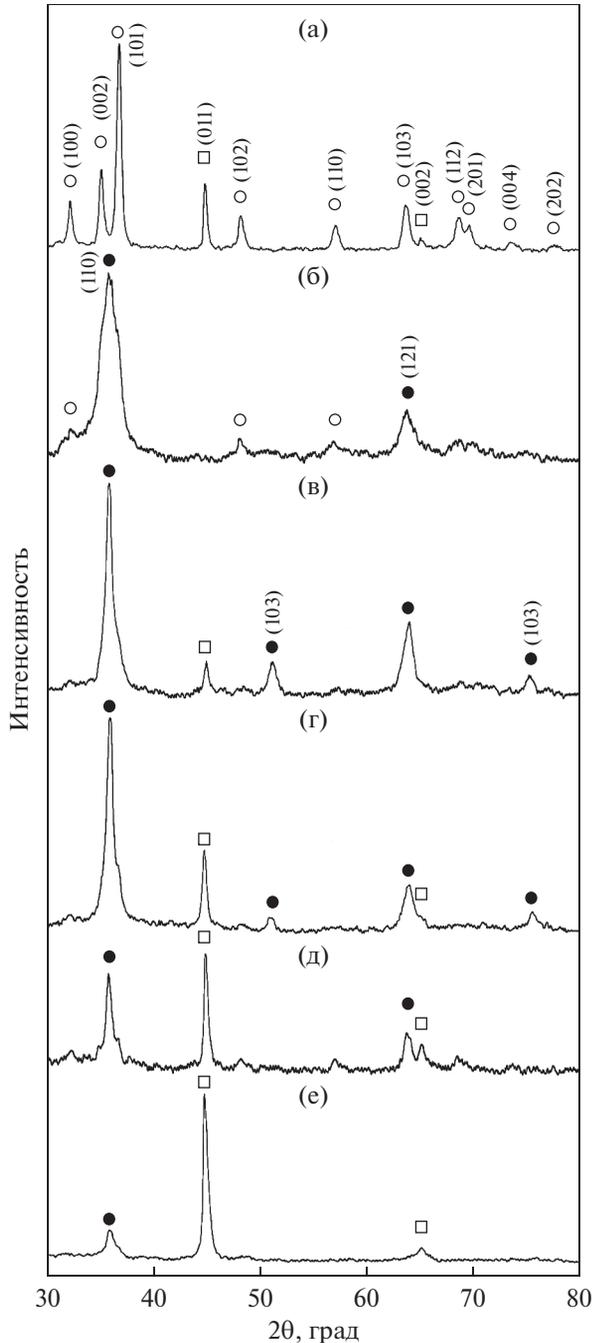


Рис. 1. Дифрактограммы от исходной смеси порошков для состава Zr–30 ат. % Fe (а) и от сплавов с различным содержанием железа, синтезированных путем интенсивной деформации под давлением 8 ГПа на $n = 30$ (б–е): б – Zr–10 ат. % Fe; в – Zr–30 ат. % Fe; г – Zr–50 ат. % Fe; д – Zr–70 ат. % Fe, е – Zr–90 ат. % Fe; ○ – дифракционные максимумы α -Zr; ● – дифракционные максимумы ω -Zr; □ – дифракционные максимумы α -Fe.

Ранее результаты по изучению структуры и магнитного состояния некоторых синтезированных сплавов этой системы были опубликованы в работе [10].

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления сплавов были взяты порошок циркония, полученный из иодидного циркония (99.9 мас. %), и порошок железа (99.96 мас. %). Размер частиц порошков составлял 10–30 мкм. Синтез сплавов осуществляли деформацией кручением смеси элементных порошков между наковальными Бриджмена при давлении 8 ГПа. Количество порошка для приготовления образца определяется размером площадки пуансона. В работе применяли наковальни с пуансонами из сплава ВК-6, диаметр площадок которых составлял 5.0 мм. Образующаяся из порошка после осадки таблетка имеет следующие размеры: диаметр 5 мм и толщина 0.10–0.13 мм. Число оборотов наковальни n составляло 10 и 30. Скорость вращения наковальни была 1 оборот в минуту. После деформации образцы имели следующие размеры: диаметр 5 мм, толщина 0.04–0.05 мм. В работе был скомпактирован порошок чистого циркония и были синтезированы сплавы с содержанием железа 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 ат. %.

Структура образцов была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и графитового кристалл-монокроматора. Съемку осуществляли со всей поверхности образца. В некоторых случаях, когда дифракционные пики были очень слабые, рентгеновский фазовый анализ проводили одновременно с несколькими образцов (в основном с трех образцов). Для электронно-микроскопического исследования использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-200СХ. Фольги готовили из средней по радиусу части образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что во всех синтезированных сплавах происходит образование ω -фазы (рис. 1). Дифракционные пики α -фазы циркония на дифрактограммах также присутствуют, однако их интенсивность существенно меньше, чем интенсивность дифракционных пиков ω -фазы; в большинстве случаев наблюдаются только их следы. Фазовый состав синтезированных сплавов зависит от содержания железа и от степени пластической деформации.

Цирконий и сплав Zr–5 ат. % Fe являются однофазными и состоят только из ω -фазы. На дифрактограммах сплава Zr–10 ат. % Fe после деформации на 10 оборотов наблюдается слабый дифракционный пик (011) α -фазы железа, который исчезает после деформации на 30 оборотов (рис. 1б). На дифрактограммах сплавов с боль-

шим содержанием железа дифракционные пики α -фазы железа присутствуют. Поэтому можно предположить, что максимальная растворимость железа в цирконии составляет примерно 10 ат. %. О растворении атомов железа в кристаллической решетке циркония свидетельствует также смещение дифракционных пиков ω -фазы в сторону больших углов θ по сравнению с их положением на дифрактограммах чистого циркония (параметры решетки ω -фазы уменьшаются, поскольку атомный радиус железа меньше атомного радиуса циркония). Кроме того, из сравнения дифрактограмм исходной смеси порошков состава Zr–30 ат. % Fe и синтезированного сплава Zr–30 ат. % Fe видно, что интенсивность дифракционных пиков железа в сплаве меньше, чем в исходной смеси, что также указывает на то, что железо частично входит в кристаллическую решетку циркония (рис. 1а, 1в).

С увеличением содержания железа в сплаве интенсивность дифракционных пиков железа повышается, а дифракционных пиков ω -фазы постепенно уменьшается, и на дифрактограммах сплава Zr–90 ат. % Fe остается только один слабый дифракционный пик $(110)_\omega$ (рис. 1г–1е).

На дифрактограммах от всех синтезированных сплавов при использованных степенях деформации ширина дифракционных пиков возрастает по сравнению с их шириной на дифрактограммах от исходных смесей порошков, однако переход к аморфному состоянию не происходит.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что структура синтезированных сплавов зависит как от содержания железа в исходной смеси порошков, так и от степени деформации. При просмотре фольг было обнаружено, что структура каждого образца слабо изменялась при переходе от одного участка к другому.

Структура чистого циркония, скомпактированного из порошка при $P = 8$ ГПа и $n = 10$, во многом аналогична структуре скомпактированного порошка титана [11]. На изображениях ω -фазы также наблюдается полосчатый контраст, связанный с присутствием в ней дефектов упаковки по плоскостям $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. В отличие от титана, структура циркония более однородна, что связано с большей степенью деформации (титан деформировали при $P = 5$ ГПа и $n = 5$). Кроме того, цирконий является однофазным (на микроэлектроннограммах наблюдаются дифракционные кольца, относящиеся только к ω -фазе), в то время как в структуре титана сохранилось небольшое количество α -фазы. Размер зерна в этом образце колеблется в пределах от 50 до 100 нм.

На микроэлектроннограммах сплава Zr–5 ат. % Fe после деформации на $n = 10$ наблюдаются дифракционные кольца, относящиеся к ω -фазе, с хорошо выраженными текстурными максимумами (рис. 2а). Присутствие таких текстурных мак-

симумов свидетельствует о том, что пластическая деформация сплава протекала главным образом в ω -фазе. При получении темнопольных изображений с помощью рефлексов ω -фазы наблюдаются зерна различной формы (рис. 2б). Средний размер зерна в этом образце составляет 34 нм. Гистограммы распределения зерен по размеру для этого сплава и для сплава с 10 ат. % железа приведены в [10]. При увеличении степени деформации до $n = 30$ дисперсность структуры возрастает, на дифракционных кольцах наблюдается уширение текстурных максимумов (рис. 2в), в некоторых случаях вплоть до их полного исчезновения. Средний размер зерна уменьшается до 23 нм (рис. 2г).

К такому же и даже более сильному изменению дисперсности структуры приводит повышение в сплаве содержания железа. На рис. 3 приведена структура сплава Zr–10 ат. % Fe. В этом сплаве средний размер зерна после деформации на $n = 10$ составляет 24 нм, т.е. совпадает со средним размером зерна в сплаве Zr–5 ат. % Fe после деформации на 30 оборотов. При увеличении n до 30 средний размер зерна уменьшается до 16 нм. Ширина текстурных максимумов на микроэлектроннограммах в этом сплаве больше, чем в сплаве Zr–5 ат. % Fe (рис. 3а, 3в).

Уширение текстурных максимумов и их полное исчезновение при больших степенях деформации связано с преобладанием ротационных мод в механизме деформации.

При дальнейшем увеличении содержания железа в сплаве дисперсность структуры продолжает увеличиваться, однако не так существенно. Самое мелкое зерно наблюдается в сплаве Zr–50 ат. % Fe после деформации на $n = 30$ (рис. 4). Средний размер зерна в этом образце составляет 13 нм, что не намного меньше, чем в образце сплава Zr–10 ат. % Fe после такой же степени деформации. На микроэлектроннограммах присутствуют дифракционные кольца от ω -фазы циркония и α -фазы железа (рис. 4б). Видно, что текстурные максимумы не наблюдаются. Интенсивность дифракционных колец α -фазы железа меньше, чем колец ω -фазы. Это может быть связано как с частичным растворением железа в цирконии, так и с тем, что измельчение железа происходит сильнее, чем циркония. Необходимо отметить, что данная микроэлектроннограмма получена при меньшем диаметре селекторной диафрагмы, чем приведенные на рис. 2 и 3, поэтому дифракционные кольца более узкие и состоят из отдельных рефлексов.

При построении гистограмм распределения зерен по размерам было обнаружено, что при увеличении степени деформации размер зерен изменяется в более узком интервале.

Таким образом, из полученных результатов следует, что с увеличением содержания железа до

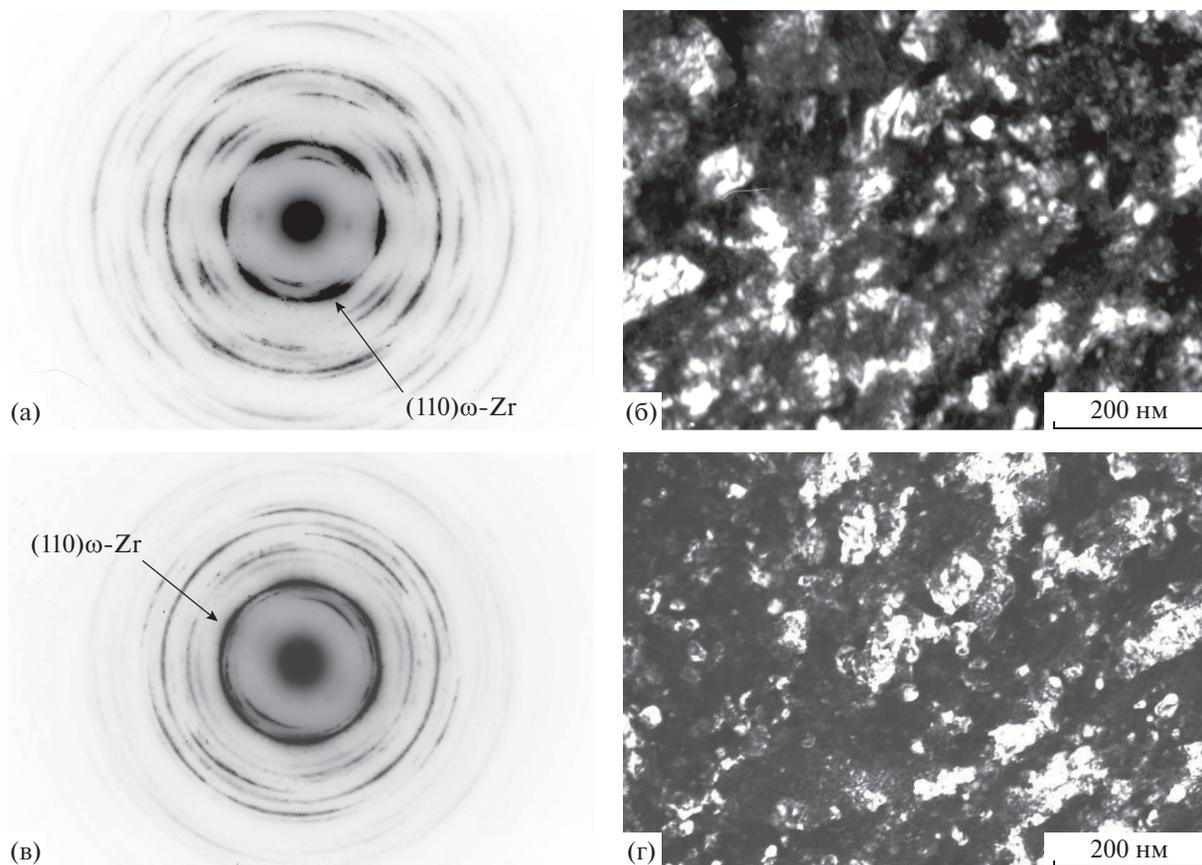


Рис. 2. Микроструктура сплава Zr–5 ат. % Fe, синтезированного путем интенсивной деформации под давлением 8 ГПа на $n = 10$ (а, б) и $n = 30$ (в, г): а, в – микроэлектронogramмы; б, г – темнопольные изображения в рефлексах типа (110) ω -Zr.

экваторного состава в сплавах системы Zr–Fe, синтезированных из элементных порошков путем интенсивной пластической деформации под давлением, происходит уменьшение размера зерна. Однако в отличие от работ по механическому легированию в планетарных мельницах нами не было обнаружено образование в сплавах аморфного состояния.

Характерным отличием структуры синтезированных нами сплавов от сплавов, полученных путем механосплавления в планетарных мельницах, является образование в них фазы высокого давления циркония, которая после снятия давления сохраняется в метастабильном состоянии.

В процессе синтеза сплавов происходит повышение растворимости железа в цирконии. При обычных условиях она очень низкая и при эвтектической температуре не превышает 0.033 ат. %. Под воздействием пластической деформации под давлением растворимость железа в цирконии увеличивается до ≈ 10 ат. %.

Ранее нами наблюдалось образование интерметаллида FeAl в сплавах системы Al–Fe, полученных из порошков путем интенсивной пластической деформации под давлением [12]. Однако в

данном случае так же, как и в сплавах системы Ti–Fe [11] присутствие интерметаллидов не обнаруживается.

Сравнение наших результатов можно провести также с результатами, полученными при изучении фазового состава и структуры сплавов аналогичных систем после их быстрой закалки из жидкого состояния.

В наиболее широком диапазоне концентраций фазовый состав и структура сплавов систем Zr–Fe и Ti–Fe были изучены в работе [24]. Авторы установили, что в то время как в системах Zr–Ni и Ti–Ni аморфная фаза образуется в достаточно широком интервале концентраций, при переходе к системам Zr–Fe и Ti–Fe склонность к образованию аморфной фазы практически исчезает. В сплавах обеих этих систем образование аморфного состояния происходит только в очень небольшом интервале концентраций (23–25 ат. % Fe для системы Zr–Fe и 28–30 ат. % Fe для системы Ti–Fe).

Аналогичная тенденция в образовании аморфного состояния в титановых сплавах, синтезированных из элементных порошков под давлением, нами была установлена для систем Ti–Ni и Ti–Fe.

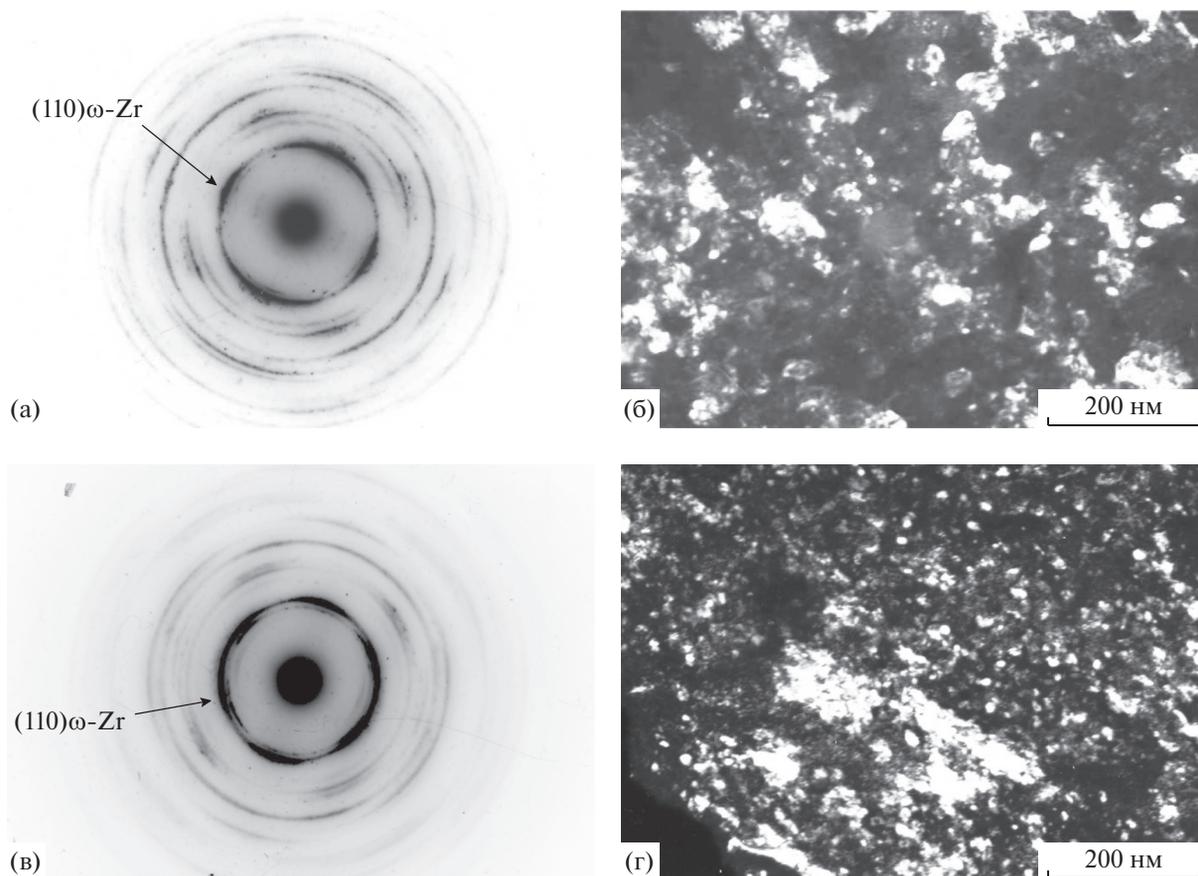


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr–10 ат. % Fe, синтезированного путем интенсивной деформации под давлением 8 ГПа на $n = 10$ (а, б) и $n = 30$ (в, г): а, в – микроэлектронogramмы; б, г – темнопольные изображения в рефлексах типа $(110)\omega\text{-Zr}$.

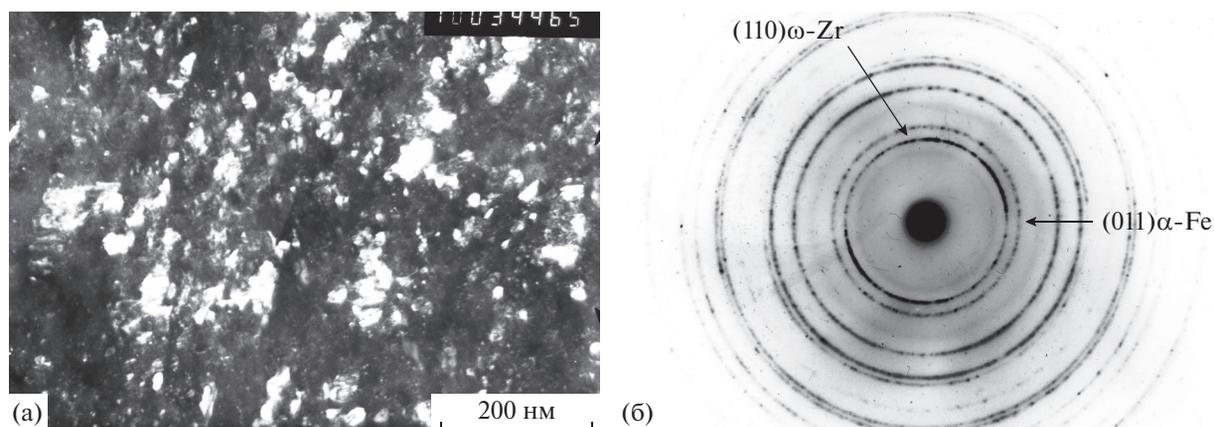


Рис. 4. Микроструктура сплава Zr–50 ат. % Fe, синтезированного путем интенсивной деформации под давлением 8 ГПа на $n = 30$: а – темнопольное изображение в рефлексе типа $(110)\omega\text{-Zr}$; б – микроэлектронogramма.

В сплавах системы Ti–Ni образование аморфного состояния происходит в широкой области составов [9]. При переходе к системе Ti–Fe склонность к образованию аморфного состояния полностью исчезает [11].

Такое же поведение мы имеем и для сплавов системы Zr–Me с d -металлами различных групп.

В то время как в сплавах циркония с металлами 11 и 12 группы (Zr–Cu и Zr–Zn) аморфное состояние обнаруживается [13, 25], в сплавах системы Zr–Fe оно отсутствует.

Таким образом, отсутствие аморфного состояния (или возможное формирование его в очень небольшом диапазоне концентраций) однознач-

но указывает на то, что с понижением номера группы легирующего d -металла склонность к образованию аморфного состояния в циркониевых и титановых сплавах уменьшается. В пользу такого утверждения также свидетельствуют данные о том, что как в сплавах системы Ti–Nb, полученных механическим сплавлением в высокоэнергетической шаровой мельнице [26], так и в сплавах системы Zr–Nb, синтезированных из элементных порошков путем пластической деформации под давлением [13], аморфное состояние не образуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение фазового состава и структуры сплавов системы Zr–Fe, синтезированных из элементных порошков циркония и железа путем интенсивной пластической деформации под давлением.

Обнаружено, что под действием давления в цирконии и всех синтезированных сплавах протекает $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение. На основе ω -фазы циркония происходит образование пересыщенного твердого раствора с содержанием железа не более 10 ат. %.

Установлено, что структура сплавов зависит как от содержания железа, так и от степени пластической деформации. При увеличении в сплаве содержания железа до эквиатомного состава дисперсность структуры возрастает. Увеличение степени деформации приводит только к уменьшению размера зерна и повышению однородности структуры, но не приводит к переходу в аморфное состояние.

Сделано заключение, что склонность сплавов систем Zr–Me к аморфизации понижается с уменьшением номера группы легирующего металла. Максимальное значение наблюдается в системе Zr–Zn, а при переходе к металлам, имеющим номер группы 8 или меньше, аморфное состояние не формируется.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” № АААА-А18-118020190104-3.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Копанец И.Е., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Ружицкий В.В., Свиаренко А.П., Толстолицкая Г.Д., Пальцевич А.П., Походня И.К., Степанюк С.Н., Швачко В.И. Накопление и удержание водорода и дейтерия в сплавах циркония и низколегированных сталях с добавками геттерных сплавов на основе циркония // *Вопр. атом-*
2. Fox K.M. Mechanical alloying and thermal treatments for productions zirconium-iron hydrogen isotope getters // *J. Ceramic Proces. Research*. 2009. V. 10. P. 705–709.
3. Michaelsen C., Hellstern E. Mössbauer effect on mechanically alloyed Fe–Zr glasses // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 117–119.
4. Hellstern E., Schultz L. Formation and properties of mechanically alloyed amorphous Fe–Zr // *Mater. Sci. Eng.* 1988. V. 97. P. 39–42.
5. Peña Rodríguez V.A., Medina J.M., Marcatoma J.Q., Ayala Ch.R., Landauro C.V., Baggio-Saitovitch E.M., Passamani E.C. Nanocrystalline Fe/Zr alloys: preparation by using mechanical alloying and mechanical milling processes // *Hyperfine Interact.* 2011. V. 202. P. 145–151.
6. Mishra D., Perumal A., Srinivasan A. Magnetic properties of mechanically alloyed Fe_{100-x}Zr_x (20 ≤ x ≤ 35) powder // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 215003 (8pp).
7. Ennas G., Magini M., Padella F., Susini P., Boffitto G., Licheri G. Preparation of amorphous Fe–Zr alloys by mechanical alloying and melt spinning methods // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 3053–3058.
8. Burgio N., Iasonna A., Magini M., Padella F. Mechanical alloying of the Fe–Zr system in different milling conditions // *J. Phys. Colloques*. 1990. V. 51(C4). P. C4-265–C4-271.
9. Dobromyslov A.V., Churbaev R.V., Elkin V.A., Trenogina T.L. Mechanical alloying of Ti–Ni alloys under high pressure // *Scr. Mater.* 1999. V. 41. P. 1015–1021.
10. Талуц Н.И., Добромыслов А.В., Завалишин В.А. Получение сплавов Al–Fe и Zr–Fe из элементных порошков путем интенсивной пластической деформации // *Деформация и разрушение материалов*. 2017. № 4. С. 30–37.
11. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Механосплавление в системе Ti–Fe путем интенсивной пластической деформации под давлением // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 11. С. 1186–1192.
12. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Пилюгин В.П., Толмачев Т.П. Механическое легирование сплавов системы Al–Fe путем интенсивной пластической деформации под // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 9. С. 992–1000.
13. Dobromyslov A.V., Churbaev R.V. Synthesis of nanostructural and amorphous alloys from elementary powders by intensive plastic deformation under high pressure // *Int. J. Mod. Phys. B*. 2010. V. 24. P. 722–729.
14. Добромыслов А.В., Чурбаев Р.В., Елькин В.А. Механическое легирование сплавов системы титан-медь под высоким давлением // *ФММ*. 1999. Т. 87. № 2. С. 59–64.
15. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 2127–2135.

16. *Sauvage X., Pippan R.* Nanoscaled structure of a Cu–Fe composite processed by high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 410–411. P. 345–347.
17. *Cubero-Sessin J.M., Horita Z.* Mechanical properties and microstructures of Al–Fe alloys processed by high-pressure torsion // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43A. P. 5182–5192.
18. *Bachmaier A., Kerber M., Setman D., Pippan R.* The formation of supersaturated solid solutions in Fe–Cu alloys deformed by high-pressure torsion // *Acta Mater.* 2012 V. 60. P. 860–871.
19. *Edwards D., Sabirov I., Sigle W., Pippan R.* Microstructure and thermostability of a W–Cu nanocomposite produced via high-pressure torsion // *Phil. Mag.* 2012. V. 92. P. 4151–4166.
20. *Bachmaier A., Aboulfadl H., Pfaff M., Mücklich F., Motz C.* Structural evolution and strain induced mixing in Cu–Co composites studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography // *Mater. Charact.* 2015. V. 100. P. 178–191.
21. *Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Анчаров А.И., Чернышев Е.Г., Пацелов А.М.* Образование, структура и свойства сплавов системы Au–Co, полученных интенсивной пластической деформацией под давлением // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 2. С. 154–162.
22. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура сплавов системы Al–Fe, изготовленных разными методами, после интенсивной пластической деформации под давлением // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 6. С. 595–602.
23. *Kormout K.S., Ghosh P., Maier-Kiener V., Pippan R.* Deformation mechanisms during severe plastic deformation of a Cu–Ag composite // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 2285–2294.
24. *Полеся А.Ф., Слипченко Л.С.* Образование аморфных фаз и метастабильных твердых растворов в двойных сплавах Ti и Zr с Fe, Ni и Cu // *Известия академии наук СССР (металлы).* 1973. № 6. С. 173–178.
25. *Dobromyslov A.V., Taluts N.I.* Synthesis of Zr–Zn alloys from elemental powders by severe plastic deformation under pressure // *Mater. Charact.* 2019. V. 156.
26. *Kovalevskaya Zh.G., Sharkeev Yu. P., Khimich M.A., Glukhov I.A.* Thermal stability of Ti–45Nb mechanically alloyed powder // *Letters on Mater.* 2018. V. 8. P. 443–447.