

УДК 669.018:549.2:666.7

**А. М. Верховлюк, Г. С. Фирстов*, П. А. Верховлюк*,
Г. З. Затульский***

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Институт металлофизики им. В. Г. Курдюмова НАН Украины, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf) С ОГНЕУПОРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Методом лежащей капли исследованы межфазные свойства расплавов системы Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf) – огнеупоры (алунд, кварцевое стекло, оксид иттрия). Представлены температурные зависимости поверхностного натяжения, плотности данных расплавов, а также контактные углы смачивания и энергии адгезии оксидных соединений. Показано, что для плавки данного класса сплавов и их разливки можно использовать кварцевое стекло и алунд до температуры 1473 К, а оксид иттрия – до 1523 К.

Ключевые слова: сплавы, память формы, межфазное взаимодействие, смачивание, огнеупоры.

Методом лежачої краплі досліджено міжфазні властивості розплавів системи Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf) – вогнетривкі матеріали (алунд, кварцове скло, оксид ітрію). Представлено температурні залежності поверхневого натягу, густини даних розплавів, а також контактні кути змочування та енергії адгезії оксидних сполук. Показано, що для виплавки сплавів даного класу та їх розливання можна використовувати кварцове скло і алунд до температури 1473 К, а оксид ітрію – до 1523 К.

Ключові слова: сплави, пам'ять форми, міжфазна взаємодія, змочування, вогнетривкі матеріали.

Situated drop method investigated the interfacial properties of the melts in the Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf) its are refractories (alundum, fused silica, yttrium oxide). There are presented temperature dependences of the surface tension, given melts density, as well as the contact angles of wetting and energy of oxide compounds adhesion. It is shown that for this class of alloys and pouring can be used fused silica and alundum to temperature 1473 K, and yttrium oxide – 1523 K.

Keywords: alloys, shape memory, interfacial interaction, wetting, refractories.

Сплавы с эффектом памяти формы часто относят к так называемым интеллектуальным материалам, позволяющим создавать принципиально новые конструкции и технологии в различных отраслях машиностроения, авиакосмической и ракетной технике, медицине и др. В медицине их широко применяют для вытяжки костей и лечения переломов, соединения костных фрагментов, при лечении сколиоза и кровеносных сосудов и т. д. [1-2]. Если использовать способность металла к проявлению многократно обратимой памяти формы, тогда легко изготовить трансформируемые конструкции, которые будут совершать саморазвёртывание

и самосборку, а отдельные исполнительные элементы, например пружины, будут многократно повторять движения самых разнообразных траекторий. Такие элементы аппаратуры применяют в системах регулирования температуры, расхода теплоносителя, в устройствах автоматического пожаротушения и т. д. Особый интерес связывают со способностью металлов рассматриваемого класса создавать значительные реактивные усилия. Например, стержень диаметром 100 мм, который изготовлен из легированного цирконием никелида титана, развивает усилие до тысячи тонн, что может быть использовано для разработки нового типа двигателей.

Подавляющее большинство материалов с памятью формы представляют собой интерметаллиды или сплавы с их присутствием. Они характеризуются высоким уровнем межатомных связей, которые определяют их низкую деформационную способность при различных температурах. До недавнего времени неупругую деформацию рассматривали как пластическую и считали её необратимой. Известно, что пластическая деформация кристаллов происходит за счёт движения дефектов кристаллической решётки, то есть элементарных носителей деформации. В основном в качестве таких носителей выступают точечные дефекты и дислокации. В некоторых случаях при наложении нагрузки и после её снятия система может перейти в новое стабильное состояние. Следствием этого является практически полная необратимость неупругой деформации.

В технологию получения материалов, обладающих памятью формы, существенный вклад вносит процесс протекания мартенситного превращения. Мартенситные превращения свойственны широкому классу веществ. Например, к ним относятся системы Au-Cd, Cu-Al-Zn, Cu-Zr, Ag-Cd, Ni-Ti и др. Известно, что высокотемпературная обработка сплавов выше представленных систем приводит к образованию в структуре аустенита, а низкотемпературная – мартенсита. Аустенит имеет симметричную элементарную ячейку. Мартенсит обладает повышенной склонностью к механическому двойникованию. Температура мартенситных превращений сильно зависит от чистоты исходных компонентов, химического состава сплава, технологии плавки, термической и механической обработки. Например, для никелида титана характеристические температуры лежат в пределах от 30 до 80 К. При этом добавка железа в количестве до 3,0 % снижает их примерно на 150-200 К, то есть до температур от -170 до -70 К. Добавки золота, палладия и платины в данную систему существенно повышают температуры превращений. Наряду с этим механическая обработка сплавов систем Ti-Ni и Cu-Al-Ni приводит также к повышению этих характеристик (приблизительно на 100 К), а для сплава Cu-Mn увеличение составляет несколько градусов. Выходя из выше представленных данных можно заключить, что температуры мартенситных превращений имеют различные значения и существенно зависят от химических и термомеханических факторов [3-4].

Расплавы на основе меди, содержащими титан, цирконий и гафний, даже при их низком содержании (до 2,5 %) смачивают большинство твёрдых веществ (высокотемпературные оксиды, карбиды, нитриды) [5-8]. Это связано с их высокой склонностью взаимодействия с кислородом, углеродом, азотом и некоторыми другими неметаллами. Значения контактных углов смачивания (θ) бинарными Cu-Ti, Cu-Zr и другими подобными расплавами большинства такого типа материалов при температуре 1373 К начинают уменьшаться. Ещё более существенное уменьшение θ происходит при содержании в сплавах титана, циркония и гафния больше 30 %. Известно, что материалы с памятью формы можно получить из сплавов Cu-Zr, Cu-Zr-Ni через аморфное состояние. Процесс их получения в аморфном состоянии требует контроля состава и чистоты, которые существенно зависят от химической активности исходных компонентов. Например, сильная реакционная способность данных расплавов приводит к активному взаимодействию с огнеупорными материалами. Это является причиной быстрого износа материала плавильного тигля, металлопровода, изменения химического состава и загрязнения сплава и др.

В связи с этим актуальной является проблема получения материалов заданной чистоты, выбор материалов тигля и режимов плавки сплавов системы Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf). Исходные сплавы получали с помощью вакуумно-дуговой плавки. В качестве компонентов для приготовления сплавов служили иодидные цирконий и гафний, медь марки М0 (99, 95 % Cu), никель Н0 (99, 99 % Ni) и кобальт К0 (99, 98 % Co). Диаграммы состояния данных систем представлены на рис. 1, 2 [9-14].

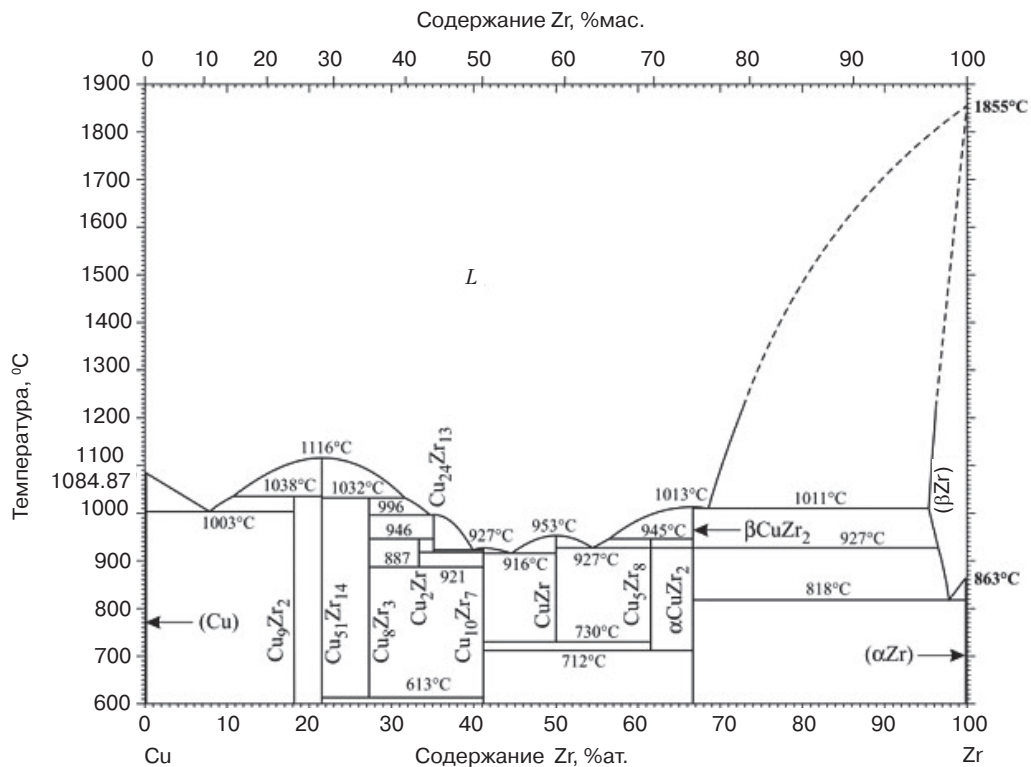


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu-Zr

Исследование межфазного взаимодействия между этими расплавами и некоторыми огнеупорными материалами проводили методом лежащей капли [15-17]. Опыты проводили в вакууме ($P = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Па) в интервале температур от 1323 до 1673 К с постоянной выдержкой 10 минут. Материалами подложек были выбраны: кварцевое стекло (аморфный SiO_2), алунд ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) и кристаллический оксид иттрия (Y_2O_3).

Аналитические уравнения поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{жг}}$) и плотности ($\rho_{\text{жг}}$) от температуры представлены в табл. 1. Из их анализа видно, что при повышении температуры наблюдаются незначительные уменьшения как $\sigma_{\text{жг}}$, так и $\rho_{\text{жг}}$. Необходимо отметить, что абсолютные значения поверхностного натяжения и плотности для близких по химическому составу систем почти не отличаются. Вероятнее всего добавки третьих и четвёртых элементов влияют только на объёмные свойства. Наряду с этим увеличение температуры привело к уменьшению контактных углов смачивания (табл. 2) и увеличению энергии адгезии (W_a) (рис. 3). Причём переход от несмачивания к смачиванию изученных огнеупоров наблюдается при разных температурах. Известно, что процесс смачивания зависит от химического взаимодействия. В нашем случае исследуемые сплавы в своём составе содержат кислород, что в итоге может приводить к увеличению процессов смачивания оксидных систем. Это одна из причин снижения контактных углов смачивания и увеличения работы

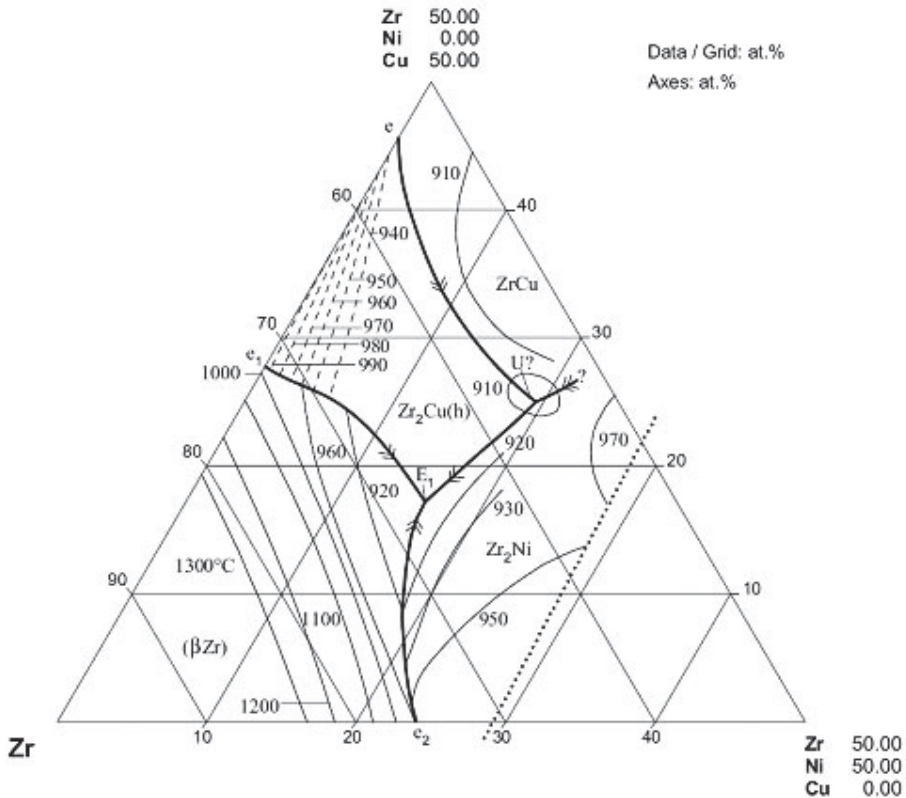


Рис. 2. Диаграмма состояния тройной системы Cu-Zr-Ni

адгезии. Подтверждением этого факта может быть изменение цвета огнеупоров за счёт их металлизации. Внешне это представляется таким образом, что прилежащий к расплаву слой из оксидов меняет цвет. Например, алунд и оксид иттрия изменяет цвет из светлого на темный. Кроме изменения цвета огнеупоров при повышенных температурах наблюдается их пропитка, что приводит к некоторым изменениям химического состава расплавов и их загрязнению. Эти процессы также зависят от условий плавки, а именно – вакуумная плавка приводит к увеличению температур кипения как расплавов, так и огнеупоров.

Таблица 1. Зависимости поверхностного натяжения и плотности от температуры сплавов системы Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf)

Состав сплава	$\sigma_{жг} = f(T)$	$\rho_{жг} = f(T)$
50% Cu – 50% Zr	$\sigma_{жг} = 1390 - 0,24 (T - 1273)$	$\rho_{жг} = 6,70 - 0,68 (T - 1273)$
60% Cu – 40% Zr	$\sigma_{жг} = 1380 - 0,21 (T - 1273)$	$\rho_{жг} = 6,94 - 0,49 (T - 1273)$
25% Cu – 50% Zr – 25% Ni	$\sigma_{жг} = 1505 - 0,15 (T - 1273)$	$\rho_{жг} = 6,67 - 0,43 (T - 1273)$
50% Cu – 42% Zr – 8% Hf	$\sigma_{жг} = 1395 - 0,15 (T - 1273)$	$\rho_{жг} = 7,22 - 0,57 (T - 1273)$
25% Cu – 50% Zr – 20% Ni – 5% Co	$\sigma_{жг} = 1510 - 0,17 (T - 1273)$	$\rho_{жг} = 6,25 - 44 (T - 1273)$

Таким образом, проведённые исследования показали, что для плавки сплавов системы Cu-Zr-X (X = Ni, Co, Hf) и их разливки можно использовать кварцевое стекло и алунд до температуры 1473 К, а оксид иттрия – до 1523 К. Кроме того, для этой цели можно рекомендовать способ плавки с применением водоохлаждаемых из-

Таблица 2. Взаимосвязь между контактными углами смачивания расплавами на основе меди различных огнеупоров и температурой

Состав сплава	Температура, К	Контактный угол смачивания, град.		
		Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂
50%Cu-50%Zr	1273	117±2	124±3	118±3
50%Cu-50%Zr	1323	110±2	117±2	109±2
50%Cu-50%Zr	1373	103±3	108±3	100±2
50%Cu-50%Zr	1423	98±2	100±2	93±2
50%Cu-50%Zr	1473	90±3	92±2	87±3
50%Cu-50%Zr	1523	85±1	89±3	83±2
50%Cu-50%Zr	1573	75±2	78±2	71±2
50%Cu-50%Zr	1623	67±1	72±1	64±1
50%Cu-50%Zr	1673	57±3	65±3	62±3
60%Cu-40%Zr	1273	121±1	127±1	120±2
60%Cu-40%Zr	1323	118±2	121±2	119±2
60%Cu-40%Zr	1373	115±1	112±1	109±2
60%Cu-40%Zr	1423	105±2	109±2	104±1
60%Cu-40%Zr	1473	93±3	98±3	93±3
60%Cu-40%Zr	1523	87±3	91±3	89±2
60%Cu-40%Zr	1573	78±2	83±2	81±3
60%Cu-40%Zr	1623	67±3	78±3	69±2
60%Cu-40%Zr	1673	59±3	63±2	57±3
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1273	118±3	121±1	120±2
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1323	110±2	117±2	119±2
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1373	105±3	113±1	109±2
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1423	98±2	105±2	104±1
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1473	91±2	97±3	93±3
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1523	83±3	89±3	89±2
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1573	78±2	81±2	81±3
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1623	69±1	73±3	69±2
25%Cu-50%Zr-25%Ni	1673	57±3	62±3	57±3
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1273	116±3	122±3	115±3
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1323	111±3	117±2	113±2
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1373	105±2	109±1	107±2
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1423	98±2	103±2	100±1
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1473	91±3	94±3	90±3
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1523	83±1	89±3	88±3
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1573	78±2	81±1	79±2
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1623	67±2	72±2	68±1
50%Cu-42%Zr-8%Ni	1673	57±2	68±2	61±2
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1273	120±3	123±3	121±3
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1323	112±1	119±1	112±1
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1373	107±2	115±1	106±2
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1423	100±1	107±2	101±2
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1473	93±3	99±2	95±2
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1523	85±2	91±3	87±3
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1573	80±3	83±3	82±3
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1623	71±2	75±1	72±2
25%Cu-50%Zr-20%Ni-5%Co	1673	59±3	64±3	66±3

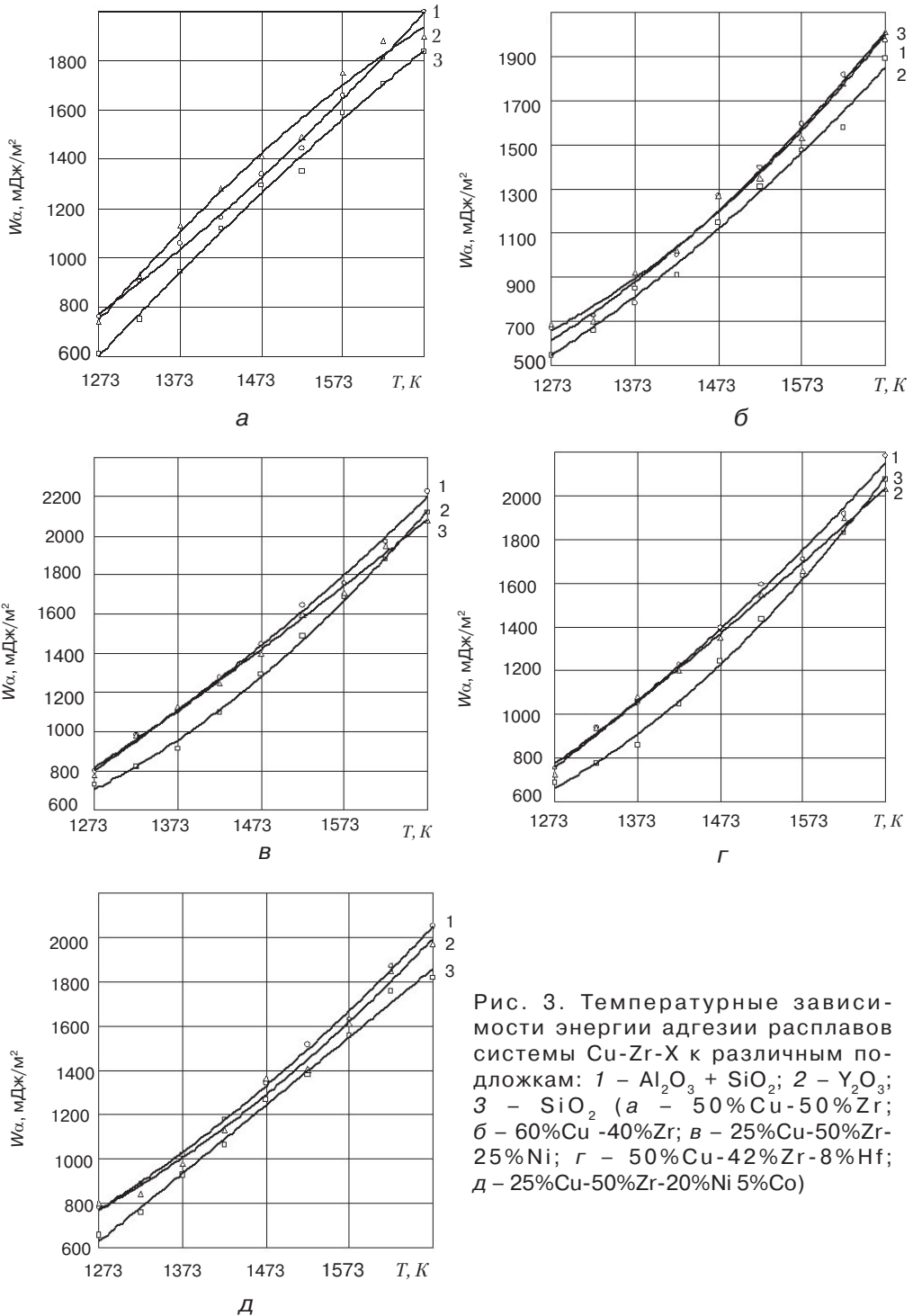


Рис. 3. Температурные зависимости энергии адгезии расплавов системы Cu-Zr-X к различным подложкам: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$; 2 – Y_2O_3 ; 3 – SiO_2 (а – 50%Cu-50%Zr; б – 60%Cu-40%Zr; в – 25%Cu-50%Zr-25%Ni; г – 50%Cu-42%Zr-8%Hf; д – 25%Cu-50%Zr-20%Ni 5%Co)

ложниц – кристаллизаторов, которые одновременно являются плавильным тиглем. В данных агрегатах отсутствуют огнеупорные материалы, а расплав контактирует с металлической поверхностью (в основном медью), которая с противоположной стороны охлаждается водой.



Список литературы

1. Гюнтер В. Э., Котенко В. В., Миргазизов М. З., Паленичкин В. К., Витюгов И. А., Итин В. И., Зиганшин Р. В., Темерханов Ф. Т. / Сплавы с памятью формы в медицине. – Томск, 1986. – 267 с.
2. Гюнтер В. Э., Итин В. И., Монасевич Л. А., Паскаль Ю. И. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. – Новосибирск: Наука, 1992. – 742 с.
3. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. – Л.: Из-во ЛГУ. – 1987. – 218 с.
4. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы: / Под ред. Х. Фунакубо. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Найдич Ю. В. Закономерности адгезии и смачиваемости неметаллических тел жидкими металлами. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз. Кабардино-Балкарское книжное издательство. Нальчик. – 1965. – С. 30-38.
6. Найдич Ю. В. О термодинамических и физико-химических закономерностях явлений смачиваемости твердых тел жидкими металлами. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова думка. – 1972. – С. 7-12.
7. Красовский В. П., Красовская Н. А. Огнеупоры для плавки, литья и гомогенизации химически агрессивных сплавов на основе титана, циркония, гафния // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2004. – Вып. 37. – С. 103-108.
8. Красовская Н. А., Красовский В. П., Найдич Ю. В., Ниженко В. И. / Термодинамические свойства поверхностного слоя расплавов системы Ti-Cu и Zr-Cu // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – Вып. 40. – С. 3-19.
9. Okamoto H. Cu-Zr (Copper-Zirconium) // J. of Phase Equilibration and Diffusion. – 2012. – Vol. 33. – № 5. – P. 417-418.
10. Gupta K. P. The Cu-Ni-Zr System (Copper – Nickel – Zirconium) // J. of Phase Equilibria. – 2000. Vol. 21. – № 6. – P. 555-561.
11. Chih-Hua Liu, Wei-Ren Chiang, Ker-Chang Hsieh, Y. Austin Chang. Phase Equilibrium in the Cu-Ni-Zr System at 800 0C // Intermetallics. – 2006. – 14. – P. 1011-1013.
12. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographie and Thermodynamic Data // Materials Science International Team (MSTI). – 2007. – Vol. 11. – part 2. -458 p.
13. Kalmykov K. B., Zvereva N. L., Dmitrieva N. E., Dunaev S. F., Kondratyev D. M. Investigation of the Phase Diagram and the Determination of Synthesis Conditions of Volume Amorphous Alloys in the Cu – Ni – Zr System at 1123 K // Moscow university chemistry bulletin. – 2011. – Vol. 66. – No 4. – P. 247-252.
14. Schwars B., Mattern N., Shuleshova O., Eckert J. Liquid – liquid demixing and microstructure of Co-Cu-Zr alloys with low Zr content // Intermetallics. – 2013. – 32. – P. 250-258.
15. Верховлюк А. М., Беспалый А. А., Шумихин В. С., Верховлюк П. А. Межфазное взаимодействие в системе огнеупор-расплав Al86Ni6Y8 // Сб. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т. 6. – Вып. 1. – С. 251-256.
16. Верховлюк А. М., Беспалый А. А., Шумихин В. С., Верховлюк П. А. Влияние Mg, Y и La на смачивание кварцевого стекла расплавом Zr65Cu17,5Ni10Al7,5. В кн.: Первая Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина». - Минск, 22-25 апреля 2008. – 2008. – С. 219-220.
17. Верховлюк А. М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах. Киев, Наукова думка. 2014. – 167 с.



References

1. Giunter V. Ye., Kotenko V. V., Mirgazizov M. Z., Palenichkin V. K., Vitiugov I. A., Itin V. I., Zigan'shin R. V., Temerkhanov F. T. (1986). Splyavy s pamiatiu formy v medicine. [Shape memory alloys in medicine]. Tomsk. [in Russian].

2. Giunter V. Ye., Itin V. I., Monasevich L. A., Paskal Yu. I. et al. (1992). Effekty pamiati formy i ikh primeneniie v meditsine [*The shape memory effect and their application in medicine*]. Novosibirsk: Nauka. [in Russian].
3. Likhachev V. A., Kuzmin S. L., Kamentseva Z. P. (1987). Effekt pamiati formy. [The shape memory effect]. L.: Iz-vo LGU, 1987, [in Russian].
4. Ootsuka K., Simidzu K., Sudzuki Yu. (1990). Splavy s efektom pamiati formy [*Alloys with shape memory*]. Trans. from jap. / Pod red. Funakubo H. (Ed.). Moscow: Metallurgiya. [in Russian].
5. Naidich Yu. V. (1965). Zakonomernosti adgezii i smachivaiemosti nemetallicheskih tel zhidkimi metallami. [*Laws of adhesion and wettability nonmetallic bodies by liquid metals*]. In: Poverhnostnye iavleniia v rasplavakh i voznikaiushhikh iz nikh tverdykh faz. (pp. 30-38). Kabardino-Balkarskoe knizhnoie izdatelstvo, Nalchik. [in Russian].
6. Naidich Yu. V. (1972). O termodinamicheskikh i fiziko-khimicheskikh zakonomernostiah iavlenii smachivaiemosti tverdykh tel zhidkimi metallami. [*On the thermodynamic and physical and chemical laws of the phenomena of wettability of solids liquid metals*]. In: Smachivaiemost i poverkhnostnye svoistva rasplavov i tverdykh tel. (pp. 7-12). Kiev: Naukova dumka. [in Russian].
7. Krasovskii V. P., Krasovskaia N. A. (2004). Ogneupory dlia plavki, lit'ia i gomogenizacii himicheski agresivnykh splavov na osnove titana, cirkoniia, gafniia [*Refractories for melting, casting and homogenization chemically aggressive alloys based on titanium, zirconium, hafnium*]. Adgeziiia rasplavov i paika materialov, issue 37, pp. 103-108. [in Russian].
8. Krasovskaia N. A., Krasovskii V. P., Naidich Yu. V., Nizhenko V. I. (2007). Termodinamicheskie svoistva poverkhnostnogo sloia rasplavov sistemy Ti-Cu i Zr-Cu [*Thermodynamic properties of the surface layer melts in the Ti-Cu and Zn-Cu*]. Adgeziiia rasplavov i paika materialov, issue 40, pp. 3-19. [in Russian].
9. Okamoto H. (2012). Cu-Zr (Copper-Zirconium). J. of Phase Equilibration and Diffusion, vol. 33, № 5, pp. 417-418.
10. Gupta K. P. (2000). The Cu-Ni-Zr System (Copper-Nickel-Zirconium). J. of Phase Equilibria, vol. 21, № 6, pp. 555-561.
11. Chih-Hua Liu, Wei-Ren Chiang, Ker-Chang Hsieh, Y. Austin Chang. (2006). Phase Equilibrium in the Cu-Ni-Zr System at 800 OC. Intermetallics, 14, pp. 1011-1013.
12. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographie and Thermodynamic Data. Materials Science International Team (MSTI). 2007, vol. 11, part 2, 458 p.
13. Kalmykov K. B., Zvereva N. L., Dmitrieva N. E., Dunaev S. F., Kondratyev D. M. (2011). Investigation of the Phase Diagram and the Determination of Synthesis Conditions of Volume Amorphous Alloys in the Cu-Ni-Zr System at 1123 K // Moscow university chemistry bulletin. Vol. 66, № 4, pp. 247-252.
14. Schwars B., Mattern N., Shuleshova O., Eckert J. (2013). Liquid – liquid demixing and microstructure of Co-Cu-Zr alloys with low Zr content. Intermetallics, 32, pp. 250-258.
15. Verkhovliuk A. M., Bepalyi A. A., Shumikhin V. S., Verkhovliuk P. A. (2008). Mezhfaznoie vzaimodeistviie v sisteme ogneupor-rasplav Al86Ni6Y8. [*The interfacial interaction in the refractory-melt system Al86Ni6Y8*]. Nanosistemy, nanomaterialy, nanotehnologii. Vol. 6, issue 1, pp. 251-256. [in Russian].
16. Verkhovliuk A. M., Bepalyi A. A., Shumikhin V. S., Verkhovliuk P. A. (2008). Vliianie Mg, Y i La na smachivaniie kvarceвого stekla rasplavom Zr65Cu17,5Ni10Al7,5. [*Effect of Mg, Y and La on wetting quartz glass by melt of Zr65Cu17,5Ni10Al7,5*]. In: Pervaia Mezhdunarodnaia nauchnaia konferenciia «Nanostrukturnye materialy – 2008: Belarus' - Rossiia - Ukraina». Minsk, 22-25 April 2008. Pp. 219-220. [in Russian].
17. Verkhovliuk A. M. (2014). Vzaimodeistviie zhidkikh i tverdykh faz v metallurgicheskikh procesakh. [*The interaction of the liquid and solid phases in metallurgical processes*]. Kiev, Naukova dumka, 167 p. [in Russian].

Поступила 07.06.2016