

01,12

## Кристаллизация аморфных сплавов Zr–Be

© Е.А. Головкова, А.В. Сурков, Г.Ф. Сырых

НИЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

E-mail: amorphous2014@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 августа 2014 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракции нейтронов исследованы термическая стабильность и структура бинарных аморфных сплавов  $Zr_{100-x}Be_x$  в широком интервале концентраций ( $30 \leq x \leq 65$ ). Аморфные сплавы получены методом быстрой закалки из расплава. Исследуемая аморфная система охватывает область составов вокруг эвтектического с граничными фазами  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ . Установлено, что при малом содержании бериллия („доэвтектические“ сплавы с  $x \leq 40$ ) кристаллизация протекает в два этапа. Нейтронная дифракция показала, что на первом этапе кристаллизуется  $\alpha$ -Zr, а оставшаяся аморфная фаза обогащается до эвтектического состава и на втором этапе кристаллизуется в фазы  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ . При большем содержании бериллия („послеэвтектические“ сплавы) наблюдается один фазовый переход аморфной фазы в смесь фаз  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ . Обнаружена концентрационная зависимость температуры и энергии активации процессов кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00705-а).

### 1. Введение

Физические и технологические свойства аморфных металлических сплавов Zr–Be по-прежнему остаются в поле зрения исследователей. Эти свойства интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Металлические стекла Zr–Be состоят из несоизмерных по атомным радиусам и массам компонентов и могут быть получены в широком интервале концентраций, что облегчает исследование их атомной структуры и динамики, в частности, акустических и оптических мод [1–4].

Аморфные ленты сплава Zr–Be толщиной несколько десятков микрометров могут использоваться в качестве припоя при диффузионной сварке изделий из Zr для нужд атомной промышленности, что может служить альтернативой дорогостоящему и вредному для окружающей среды методу напыления бериллия на поверхность циркониевой детали [5].

В работе [6] термическая стабильность аморфных сплавов  $Zr_{100-x}Be_x$  была исследована в ограниченном интервале концентраций  $30 < x < 50$  методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеновской дифракции. Результаты ДСК для образцов с  $x \leq 40$  выявили два экзотермических пика. Методом рентгеновской дифракции было показано, что на первом этапе кристаллизации образуется фаза  $\alpha$ -Zr. В этой работе было высказано предположение, что оставшаяся аморфная фаза обогащается цирконием до состава  $ZrBe_2$ , кристаллизующегося на втором этапе. Для образцов с  $x > 40$  происходит одновременно кристаллизация фаз  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ . Для температур кристаллизации и энергий активации этих реакций не выявлено зависимости от концентрации бериллия.

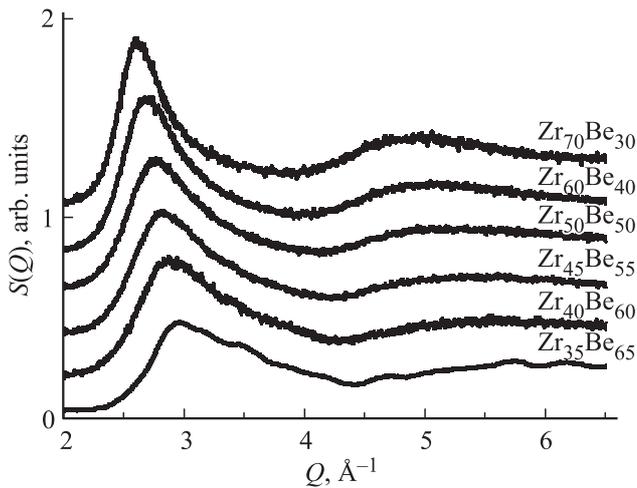
Методами ДСК и рентгеновской дифракции исследована также термическая стабильность ряда аморфных

сплавов металл–металлоид вблизи эвтектического состава [7,8]. „Доэвтектические“ аморфные сплавы кристаллизуются в два этапа. Были сделаны аналогичные выводы о том, что вначале кристаллизуется чистый металл, а обогащение оставшейся аморфной фазы идет до состава метастабильного кристаллического соединения (система Ni–B) [7] или до состава стабильного кристаллического соединения, т.е. второй граничной фазы (система Co–B,Si) [8].

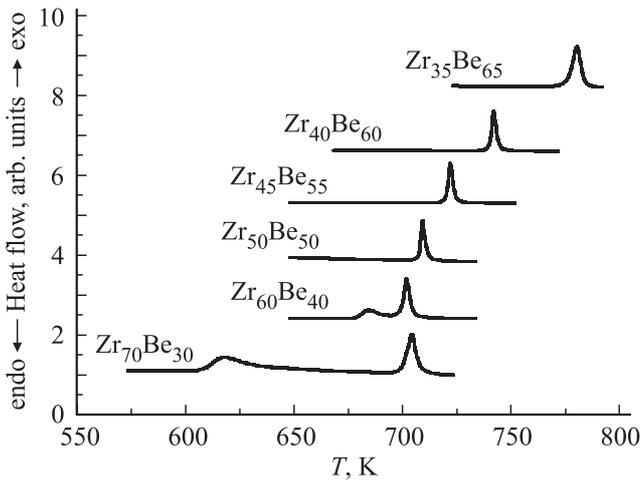
С целью дальнейшего прояснения процессов кристаллизации металлических стекол мы исследовали систему  $Zr_{100-x}Be_x$  в более широком интервале концентраций ( $30 \leq x \leq 65$ ) методами ДСК и дифракции нейтронов. В отличие от рентгеновских лучей амплитуды рассеяния нейтронов на Zr и Be примерно одинаковы, что облегчает проведение фазового анализа образца после первого этапа кристаллизации.

### 2. Эксперимент

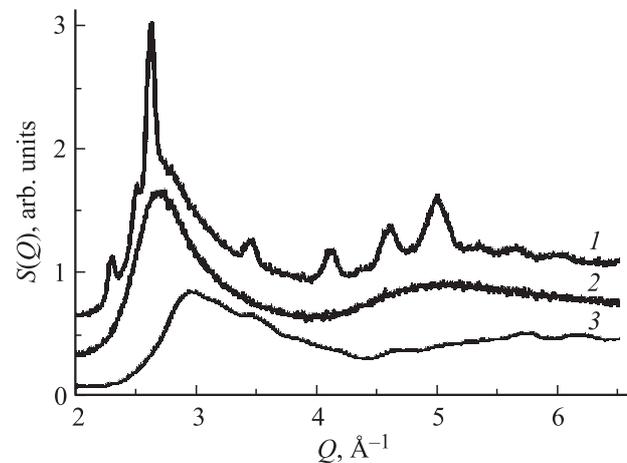
Образцы аморфных сплавов  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 30, 40, 50, 55, 60$  и  $65$ ) были приготовлены методом быстрой закалки из расплава на вращающемся медном диске в атмосфере очищенного аргона. Аморфное состояние было подтверждено методом нейтронной дифракции на установке ДИСК, расположенной на реакторе ИР-8 в НИЦ „Курчатовский институт“. Полученные структурные факторы  $S(Q)$  показаны на рис. 1. Наблюдается систематическое смещение пиков в сторону увеличения переданного импульса с увеличением концентрации бериллия. Это является следствием того, что парциальные структурные факторы  $S(Q)_{Zr-Zr}$ ,  $S(Q)_{Zr-Be}$  и  $S(Q)_{Be-Be}$  заметно различаются в связи с большой разницей ионных радиусов циркония и бериллия [1,2]. Таким образом, нейтронные дифракционные данные



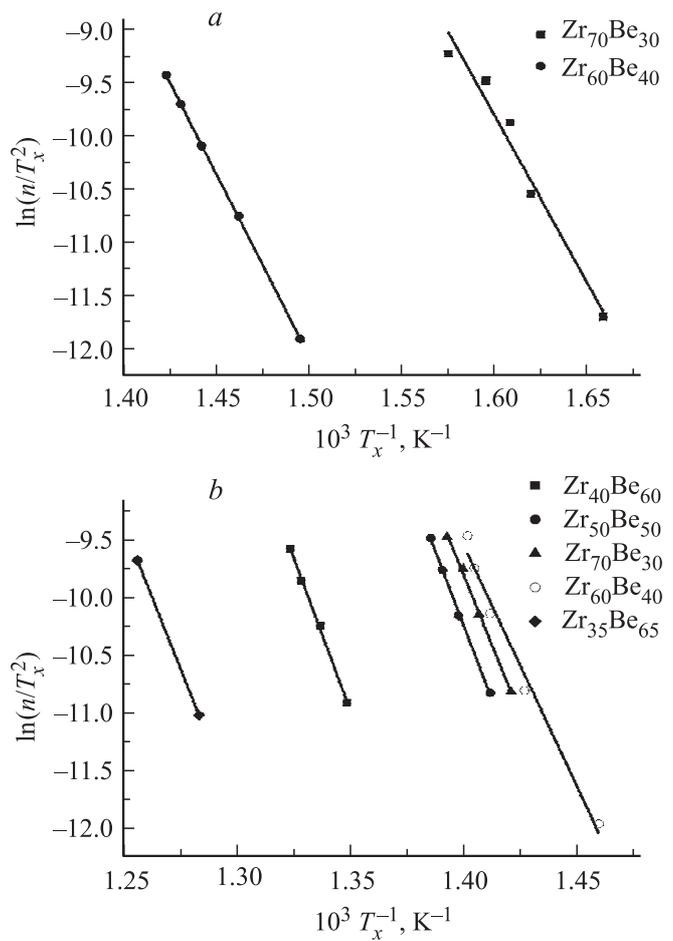
**Рис. 1.** Структурные факторы  $S(Q)$  аморфной системы  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 30, 40, 50, 55, 60, 65$ ). Для удобства кривые смещены по оси ординат.



**Рис. 2.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для аморфной системы  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 30, 40, 50, 55, 60, 65$ ). Для удобства кривые смещены по оси ординат.



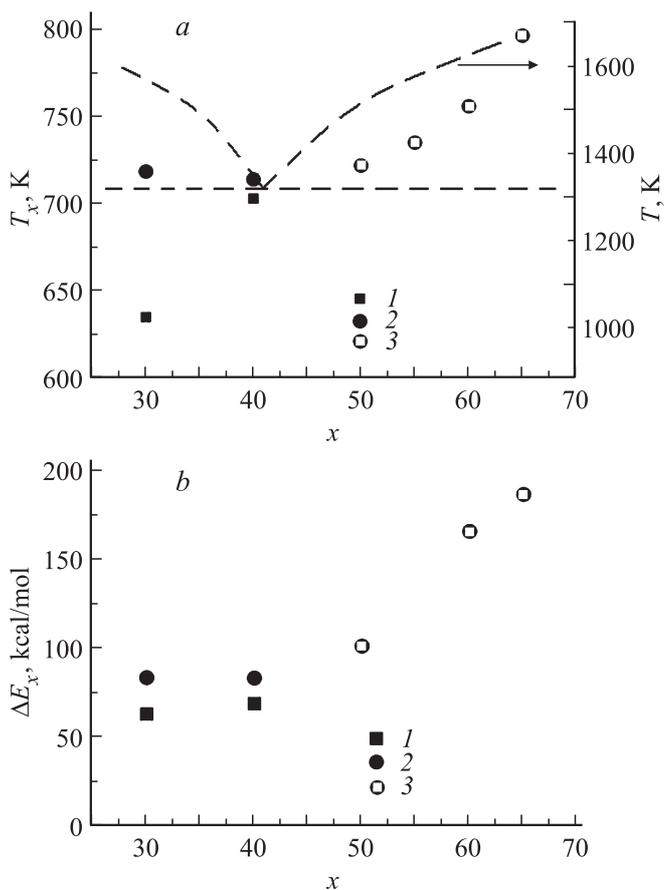
**Рис. 3.** Структурные факторы  $S(Q)$ . 1 — образец  $Zr_{70}Be_{30}$  после первого этапа кристаллизации, 2 — исходный аморфный образец  $Zr_{60}Be_{40}$ , 3 — исходный аморфный образец  $Zr_{35}Be_{65}$ . Для удобства кривые смещены по оси ординат.



**Рис. 4.** Графики Киссинджера для аморфной системы  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 30, 40, 50, 60, 65$ ). *a* — первый этап кристаллизации, *b* — второй этап кристаллизации.

весьма чувствительны к составу образца. Следует отметить, что рентгеновские дифракционные данные для этих образцов слабо зависят от концентрации в силу преимущественного рассеяния рентгеновских лучей на цирконии.

Процессы кристаллизации этих образцов были исследованы методом ДСК на приборе STA 449 С фирмы NETZSCH. Измерения проводились при четырех скоростях нагрева: 10, 20, 30 и 40 К/мин. На рис. 2 показаны результаты для образцов при скорости нагрева 20 К/мин. Для образцов  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 30$  и  $40$ ) наблюдаются два экзотермических пика, а для образцов  $Zr_{100-x}Be_x$  ( $x = 50, 55, 60$  и  $65$ ) — один экзотермический пик, причем положения этих пиков систематически меняются с концентрацией бериллия. Мы провели измерение структурного фактора для образца  $Zr_{70}Be_{30}$ , который был быстро охлажден после первого этапа кристаллизации (рис. 3). Наблюдаются пики, отвечающие кристаллическому состоянию циркония и обогащенной цирконием аморфной фазе. Для оценки ее состава на рис. 3 приведены также структурные факторы образцов  $Zr_{60}Be_{40}$  и  $Zr_{35}Be_{65}$ .



**Рис. 5.** *a*) Концентрационная зависимость температуры кристаллизации первого (1) и второго (2) этапов „доэвтектических“ и „послеэвтектических“ (3) составов. Штриховыми линиями показана условная фазовая диаграмма Zr–Be. *b*) Концентрационная зависимость энергии активации кристаллизации первого (1) и второго (2) этапов „доэвтектических“ и „послеэвтектических“ (3) составов.  $x$  — концентрация Be.

Энергии активации ( $\Delta E_x$ ) реакций кристаллизации определены по методу Киссинджера [9]

$$d \ln(n/T_x)/d(1/T_x) = -\Delta E_x/R,$$

где  $n$  — скорость нагрева,  $T_x$  — температура пика на кривой ДСК,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Графики Киссинджера для первой и второй реакций кристаллизации показаны на рис. 4.

На рис. 5, *a* представлены зависимости температуры кристаллизации (там же штриховыми линиями схематически показана часть фазовой диаграммы системы Zr–Be [10]), а на рис. 5, *b* приведены энергии активации в зависимости от содержания  $x$  бериллия в сплаве.

### 3. Обсуждение результатов

Согласно [11], кристаллизация аморфной фазы в зависимости от концентрации может происходить по одному из следующих сценариев: преимущественная кристаллизация одной из фаз и обогащение оставшейся аморфной

фазы; полиморфная (без всякого изменения концентрации) кристаллизация; эвтектическая (одновременная) кристаллизация двух фаз.

Как следует из рис. 3, на первом этапе идет преимущественная кристаллизация фазы  $\alpha$ -Zr, а состав обогащенной аморфной фазы ближе к эвтектическому составу ( $Zr_{60}Be_{40}$ ), нежели к составу второй граничной фазы  $ZrBe_2$ , как это утверждалось в работе [6]. Обогащенная аморфная фаза на втором этапе кристаллизуется в фазы  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$  по эвтектическому типу.

Анализ концентрационной зависимости энергии активации кристаллизации (рис. 5, *b*) показывает, что для „доэвтектических“ сплавов энергия активации кристаллизации фазы  $\alpha$ -Zr меньше (первый этап), чем энергия активации кристаллизации аморфной фазы эвтектического состава (второй этап): 63.1 и 83.5 kcal/mol соответственно. При этом температура и энергия активации кристаллизации фазы  $\alpha$ -Zr растут при приближении к эвтектическому составу, что можно объяснить уменьшением числа замороженных центров кристаллизации фазы  $\alpha$ -Zr. Аморфный образец  $Zr_{35}Be_{65}$  близок по составу к кристаллической фазе  $ZrBe_2$ . Следовательно, кристаллизация этого образца является полиморфной с высокой энергией активации и температурой кристаллизации (187.1 kcal/mol и 796 K соответственно) по сравнению с аналогичными величинами для эвтектического состава (83.5 kcal/mol и 714 K). Эти параметры для сплавов  $Zr_{50}Be_{50}$  и  $Zr_{40}Be_{60}$  имеют промежуточные значения, что можно объяснить количественным соотношением в них эвтектики и фазы  $ZrBe_2$ . Обращает на себя внимание „зеркальная корреляция“ температуры кристаллизации аморфной системы и температуры кристаллизации жидкой фазы для „доэвтектических“ сплавов (рис. 5, *a*). И в том и в другом случае вначале кристаллизуется чистый металл, при этом аморфная и жидкая фазы обогащаются до эвтектического состава, который кристаллизуется на втором этапе.

### 4. Заключение

Таким образом, при использовании метода нейтронной дифракции показано, что на первом этапе кристаллизации „доэвтектических“ аморфных сплавов Zr–Be происходит преимущественная кристаллизация с выделением фазы  $\alpha$ -Zr и обогащением оставшейся аморфной фазы до эвтектического состава. На втором этапе обогащенная аморфная фаза кристаллизуется в фазы  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ .

Для „послеэвтектических“ сплавов преимущественная кристаллизация второй граничной фазы  $ZrBe_2$  не наблюдается, поскольку она может существовать в аморфном состоянии с высокой энергией активации процесса кристаллизации. Поэтому кристаллизация этих сплавов протекает одновременно в смеси граничных фаз  $\alpha$ -Zr и  $ZrBe_2$ .

Можно предположить, что аналогичный характер кристаллизации присущ и системам металл–металлоид.

**Список литературы**

- [1] А.М. Братковский, С.Л. Исаков, С.Н. Ишмаев, И.П. Садиков, А.В. Смирнов, Г.Ф. Сырых, М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков. *ЖЭТФ* **100**, 1392 (1991).
- [2] M. Maret, C.N.J. Wagner, G. Etherington, A. Soper, L.E. Tanner. *J. de Phys.* **47**, 863 (1986).
- [3] G.F. Syrykh, A.S. Ivanov, N.A. Klimenko, Yu.V. Lisichkin, H. Mutka, J.A. Stride. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 104 241 (2008).
- [4] Г.Ф. Сырых, Н.В. Сигуха, Н.А. Клименко, Дж.А. Страйд. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **5**, 3 (2011).
- [5] J. Amato, F. Baudrocco, M. Ravizza. *Welding J.* **51**, 341 (1972).
- [6] C.H. Park, Y.S. Han, Y.K. Kim, K.J. Jang, J.Y. Lee, C.B. Choi, K.S. Sim. *J. Nucl. Mater.* **254**, 34 (1998).
- [7] M. Vatsuura. *Solid State Commun.* **30**, 231 (1979).
- [8] E. Jakubczyk, Z. Mandecki, M. Jakubczyk. *J. Non-Cryst. Solids* **232–234**, 453 (1998).
- [9] H.E. Kissinger. *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- [10] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Металлургиздат, М. (1962). С. 324.
- [11] U. Koster, P. Weiss. *J. Non-Cryst. Solids* **17**, 359 (1975).