

НАНОРОЗМІРНА СТАБІЛІЗАЦІЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ФАЗ

О.М. Заславський*, доктор хімічних наук

Т.А. Великанова**, кандидат хімічних наук

*Національний університет біоресурсів і природокористування України

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Методами рентгенівської дифрактометрії та трансмісійної електронної мікроскопії досліджено структуру матеріалів, одержаних надшвидким охолодженням з рідкої фази — лазерних вакуумних конденсатів діоксиду цирконію, а також спінінгованих стрічок системи Fe-Mo. В обох типах матеріалів експериментально зафіксовано існування наноструктурних високотемпературних фаз — кубічної поліморфної модифікації в індивідуальній сполуці ZrO_2 та кубічної типу β -поліморфної модифікації мангану в спінінгованих стрічках подвійної системи Fe-Mo. Вставновлено високу кінетичну стійкість вказаних фаз за кімнатної температури. Їх стабілізацію пояснено високим ступенем дисперсності кристалітів, який є наслідком надшвидкої кристалізації фаз безпосередньо з вихідного розплаву.

Актуальність та сучасний стан проблеми. В рамках класичної матеріалознавчої триади "склад—структура—властивості" складовою структури в ряді випадків виступають високотемпературні поліморфні модифікації фаз, присутність яких призводить до розвитку унікальних корисних властивостей експлуатаційних матеріалів, які не можливо досягнути в присутності низькотемпературних модифікацій сполук того ж хімічного складу. Відтак, актуальним є пошук умов одержання саме високотемпературних модифікацій деяких фазових складових реальних матеріалів та стабілізації їх структур у широкому інтервалі температур, починаючи від кімнатної.

Одним з найвідоміших прикладів вказаних матеріалів є так звана стабілізована кераміка на основі діоксиду цирконію. Як відомо [1], індивідуальна сполука ZrO_2 існує в трьох поліморфних модифікаціях. Низькотемпературна моноклинна модифікація з підвищенням температури перетворюється у тетрагональну, а та, в свою чергу, при 2300 °С — в кубічну. З практичної точки зору, — високий коефіцієнт заломлення, низький коефіцієнт термічного розширення та інше, а саме кубічна модифікація ZrO_2 є найбільш цікавою. Одним із відомих способів її стабілізації за кімнатних температур є утворення кубічних твердих розчинів заміщення з ізоморфними оксидами рідкісноземельних металів, катіонний радіус яких більший за радіус Zr^{4+} [2].

Іншим прикладом обговорюваних матеріалів є швидкозагартовані високолегот-



вані інструментальні сталі, які містять складні кубічні, так звані манганоподібні фази. З фізико-хімічної точки зору сталі являють собою багатокомпонентні системи на основі Fe—C, в яких манганоподібні фази в кристало-структурному аспекті є аналогами δ -, γ -, α - та β -поліморфних модифікацій елементарного мангану. З практичної точки зору, наприклад, висока в'язкість руйнування, підвищена міцність при перегині, надпластичність при в'язкому високотемпературному стіканні та ін., в сукупності зі здатністю суттєво модифікувати структуру сплавів без її укрупнення та зберігатися при підвищенні температури — присутність саме β -манганоподібної фази (в літературі π -фаза) в матеріалі метало-оброблювальних інструментів є важливою. Одним із відомих способів стабілізації манганоподібних структур в багатокомпонентних сплавах на основі феруму є утворення твердих розчинів заміщення та/або втілення на основі бінарних π -та χ -інтерметалідів (фаза типу α -Mn) системи Fe—Mo. При цьому виникає додаткова складова хімічного зв'язку метал—карбон,

переважним чином між атомами Mo та C, за рахунок чого багатокомпонентні манганоподібні фази можуть вважатися карбоінтерметалідами [3].

У відомому в літературі [4] варіанті діаграми стану системи Fe—Mo стабільні манганоподібні фази відсутні (рис. 1 а). Методом термодинамічного розрахунку [5] встановлено можливість їх реалізації тільки в метастабільному стані (рис. 1 б) — як в поодинокому існуванні (наприклад, рис. 1, б), так і в співіснуванні з іншими (стабільними та метастабільними) фазами системи Fe—Mo.

В усіх розрахованих варіантах подвійний метастабільний π -інтерметалід типу β -Mn в системі Fe—Mo є найбільш високотемпературною фазою.

Мета даної роботи — встановлення додаткових факторів, що сприяють стабілізації високотемпературних фаз — кубічної поліморфної модифікації в індивідуальній сполучі діоксид цирконію та фази зі структурою типу β -поліморфної модифікації елементарного мангану в бінарних ферум-молібденових сплавах.

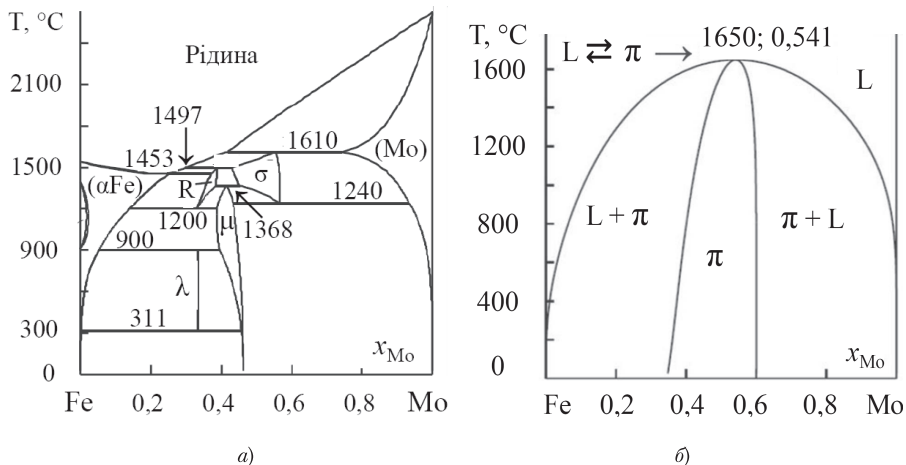


Рис. 1. Взаємодія в подвійній металічній системі Fe—Mo:

чинна діаграма згідно [4] (а); термодинамічний розрахунок одного з варіантів діаграми метастабільних станів системі Fe—Mo за участю π - та L-рідина фаз згідно [5] (б)

Отримання зразків. Зразками для дослідження слугували: плівки лазерних вакуумних конденсатів діоксиду цирконію, порошок литих сплавів подвійної металічної системи Fe–Mo, а також вільна та контактна поверхні швидкозагартованих стрічок системи Fe–Mo.

Вакуумні конденсати одержували методом лазерного випаровування. Вихідний порошок діоксиду цирконію кваліфікації "о.с.ч." ретельно диспергували, відпалювали на повітрі за температури 300 °С для вилучення вологи та пресували в таблетки, які для надання механічної міцності відпалювалися на повітрі впродовж 5 год за температури 900 °С. Випаровування таблеток проводили в вакуумованій камері з залишковим тиском 10^{-3} Па. Джерелом енергії слугував оптичний квантовий генератор з енергією в імпульсі 300 Дж, який працював у режимі вільної генерації. Конденсація парової фази відбувалася на підкладках з полікристалічної молібденової фольги. Підкладки підігрівали в інтервалі температур 200–1500 °С безінерційним танталовим нагрівачем. Нагрівач вимикали в момент лазерного імпульсу. Нанесення плівок відбувалось за один лазерний імпульс. Досліджували конденсати товщиною ~0,5 мкм. Розраховане [6] значення швидкості остигання рідкої фази становило порядку 10^7 К/с.

Швидкозагартовані стрічки одержували методом спінігування. Вихідними компонентами слугували прутковий Мо (99,96%) та залізо зонного переплаву. Литі сплави у вигляді зливків масою 100 г виготовляли методом дугової плавки на мідному водоохолоджуваному поді дугової печі в гетерованій розплавленим титаном атмосфері аргону з використанням невитратного вольфрамового електроду. Спінігування проводили на установці для надшвидкого гартування з використанням методу плоского литва на

мідний барабан-холодильник, що швидко обертається. Попередньо отримані дуговим плавленням вихідні литі сплави системи Fe–Mo розплавляли у кварцовому тиглі в середовищі аргону струмами високої частоти. Розплав перегрівали на ~200 К відносно температури ліквідусу сплаву і під дією надлишкового тиску інертного газу ~20 КПа виливали на бічну поверхню мідного диску, що обертався з лінійною швидкістю ~27 м/с при постійному обдуві інертним газом зони контакту розплаву з барабаном-холодильником. Досліджували спінігтовані стрічки товщиною 30 мкм. Температуру перегріву визначали за допомогою оптичного пірометра. Швидкість охолодження вихідного розплаву оцінено згідно [7] порядку 10^5 К/с для вільної поверхні та 10^6 К/с для контактної поверхні спінігтованих стрічок.

Методи дослідження. Структуру досліджуваних матеріалів вивчали дифракційними методами. Фазовий склад встановлювали повнопрофільним аналізом картин рентгенівської дифракції, одержаних з використанням дифрактометра ДРОН-4 у фільтрованому Cu-K α -випромінюванні (на зразках лазерних вакуумних конденсатів ZrO₂) та дифрактометра ДРОН УМ1 у Cu-K α -випромінюванні з монохроматором, встановленим на вторинному пучку (на зразках литих сплавів та спінігтованих стрічок системи Fe–Mo). Мікроструктуру досліджуваних матеріалів у відповідності до їх фазового складу, морфологічні особливості та можливі способи утворення високодисперсних структурних складових встановлювали в результаті аналізу картин дифракції електронного випромінювання, одержаних методом трансмісійної електронної мікроскопії з використанням апаратного комплексу SELMI ПЭМ-125К при прискорюючій напрузі 100 кВ (для



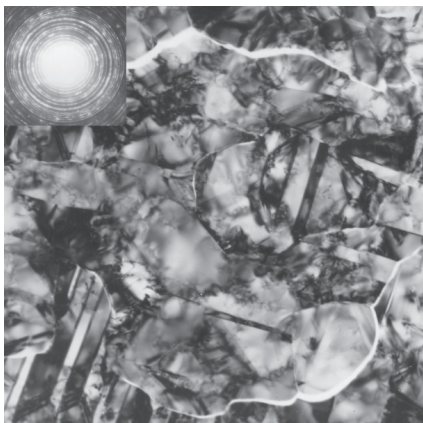
лазерних вакуумних конденсатів ZrO_2) та приборного комплексу JEM-100 (для спінінгованих стрічок системи Fe-Mo; кут нахилу зразка від фіксованої осі $\pm 45^\circ$, стала приладу 22,5 та 32,3). Для електронно-мікроскопічних досліджень півки вакуумних конденсатів оксиду цирконію відокремлювали від молібденових підкладок у селективному травнику; спінінговані металічні стрічки ферум-молібденових сплавів потоншували йонним травленням.

Результати дослідження. Рентгенографічно у вакуумних конденсатах діоксиду цирконію за всіх температур осадження зафіксовано утворення його моноклінної модифікації. За даними електронної мікроскопії, зі зниженням температури осадження розміри кристалітів в конденсатах зменшуються з 400 нм при $1300^\circ C$ до 20 нм при $500^\circ C$ (рис. 2). Методом дифракції електронів у конденсатах, отриманих при всіх температурах, також встановлено утворення моноклінної модифікації ZrO_2 . Натомість, при температурах осадження, нижчих за $750^\circ C$, поряд з моноклінною утворюєть-

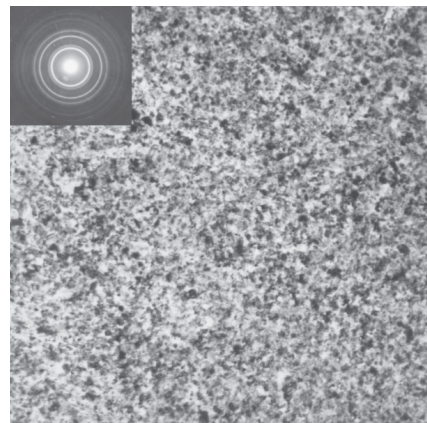
ся і кубічна модифікація діоксиду цирконію. Відсутність відбиттів кубічної фази на дифрактограмах зразків свідчить про її високу дисперсність.

У литому сплаві складу $Fe_{63}Mo_{37}$ рентгенографічно зафіксовано утворення двох фаз – σ - та μ -стабільних подвійних інтерметалідів на основі стехіометрій FeMo та Fe_7Mo_6 , відповідно (рис. 1 а). Манганоподібні фази дифракційними методами не виявлено. Мікроструктура зразків литих сплавів являє собою добре сформовані кристали середнього лінійного розміру порядку 10 мкм.

Результати рентгенографічного дослідження спінінгованих стрічок того ж самого хімічного складу свідчать, що збільшення швидкості охолодження вихідного розплаву з 10^2 (литі сплави) до 10^5 – 10^6 К/с (вільно-контактна поверхня спінінгованих стрічок, відповідно) докорінно змінює умови фазоутворення у зразках. Поряд з σ - та μ -фазами, формування яких встановлено в литих зливках, зафіксовано дифракційні максимуми, що віднесені до ОЦК-твердих розчинів на основі феруму і молібдену.



а)



б)

Рис. 2. Мікроструктура зразків лазерних вакуумних конденсатів діоксиду цирконію: ($\times 30000$) та електронна дифракція (прискорююча напруга 100 кВ), одержані при температурах осадження $1300^\circ C$ (а) та $500^\circ C$ (б)

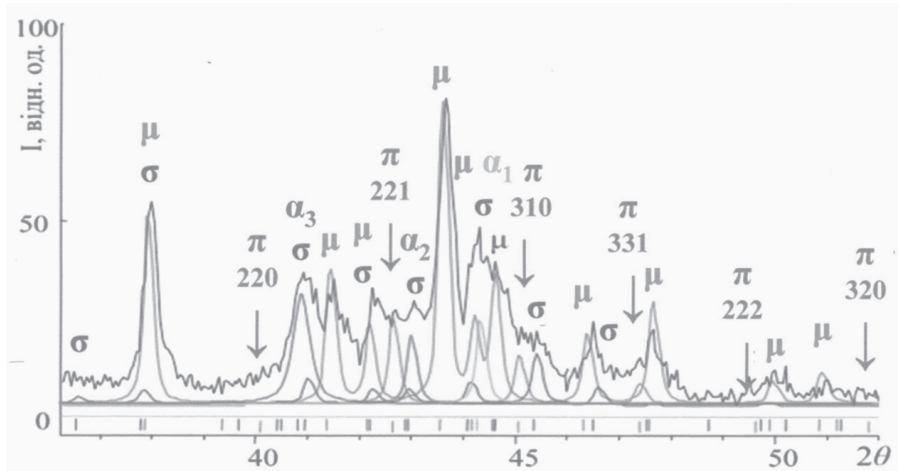


Рис. 3. Ідентифікація фаз методом повнопрофільного Рітвельд-аналізу картини рентгенівської дифракції від вільної поверхні спінінгованих стрічок складу $Fe_{63}Mo_{37}$.

Верхня крива - експеримент, під нею - теоретичні спектри ідентифікованих фаз

На рис. 3 їх позначено як α_1 -, α_2 - та α_3 -фази. Головною ж відмінністю фазового складу спінінгованих стрічок від литих сплавів Fe—Mo є наявність у них за кімнатних температур високотемпературної метастабільної манганоподібної π -фази.

Відзначимо, що відмінність швидкостей охолодження на контактній і вільній поверхнях спінінгованих стрічок призводить тільки до зміни відносної кількості фаз. Якісна зміна фазового складу спінінгованого сплаву, та помітна зміна хімічного складу фаз, судячи з проведеного порівняння періодів їх кристалічних ґраток, не відбувається.

Електронно-мікроскопічне дослідження зразків спінінгованих стрічок Fe—Mo (рис. 4) свідчить про формування нанодисперсних кристалітів середніх лінійних розмірів порядку 60 нм, електронна дифракція від яких підтверджує факт утворення π -фази.

Хаотичне розміщення довільної форми частинок π -фази та відсутність закономірної орієнтації ґратки π -фази відносно матричних фаз свідчить про те, що фаза типу β -Mn у спінінгованих стріч-

ках Fe—Mo кристалізується безпосередньо з розплаву.

Обговорення отриманих результатів. При високошвидкісному лазерному випаровуванні конденсація парової фази відбувається за механізмом Пар→Рідина→Кристал. На підкладці, що підігрі-

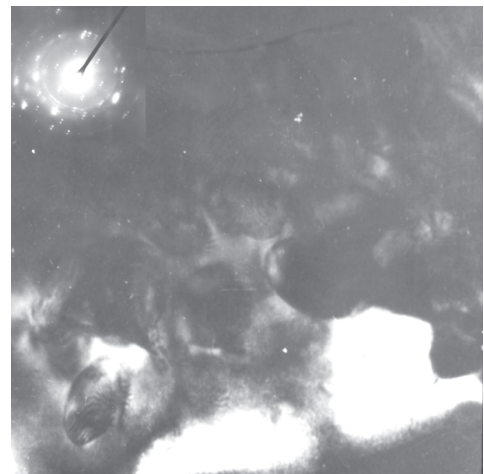


Рис. 4. Мікроструктура зразків спінінгованих стрічок складу $Fe_{63}Mo_{37}$ товщиною 30 мкм: світле поле ($\times 140.000$)

та мікродифракція (при прискорюючій напрузі 100 кВ) від ділянки локального існування π -фази



вається, утворюється тонкий шар розплаву. Швидкість його остигання і кристалізації тим вища, чим більша різниця між температурою розплаву і температурою підкладки. При низьких температурах підкладки швидкість остигання розплаву досягає 10^7 К/с. Як було зазначено вище, методика спінінгування забезпечує досягнення швидкості кристалізації вихідного розплаву при формуванні контактної поверхні стрічки порядку 10^6 К/с (в умовах примусового охолодження на масивному мідному барабані), вільної поверхні – порядку 10^5 К/с (в умовах вільного охолодження в оточуючу атмосферу).

В обох випадках кристалізація розплаву відбувається за подібними механізмами. На перших етапах умови кристалізації далекі від термодинамічно рівноважних. При цьому відбувається утворення кристалітів високотемпературних первинно-кристалізуючихся фаз – кубічної поліморфної модифікації в індивідуальній сполуці ZrO_2 та складної кубічної типу β -поліморфної модифікації мангану в спінінгованих стрічках подвійної системи Fe–Mo. На подальших стадіях структуроутворення зразків температура залишкового розплаву стрімко падає, наближаючись до температури молібденової підкладки (у випадку лазерних вакуумних конденсатів) чи масивного мідного барабану (у випадку спінінгованих стрічок). На наступному етапі розплав починає розігріватися за рахунок виділення теплоти кристалізації вказаних вище первинних фаз. У результаті процес остигання розплаву і вже викристалізованих, твердих фаз уповільнюється, а умови фазоутворення в матеріалі в цілому наближаються до рівноважних. Проте, за таких температур (за приблизними розрахунками ~ 1200 – 1300 К) дифузійні процеси упорядкування складних структур вже не відбуваються. В резуль-

таті фазовий склад зразків обох типів являє собою суперпозицію вихідних компонентів або продуктів (кінцевих чи проміжних) конкуруючих та/або послідовно протікаючих перетворень в матеріалах певного складу при їх швидкісному охолодженні.

Порівняльним аналізом встановлено сімбатну залежність кількості високотемпературних фаз від швидкості охолодження вихідного розплаву як у вакуумних конденсатах ZrO_2 , так і в спінінгованих стрічках системи Fe–Mo. При цьому ступінь дисперсності високотемпературних фаз в обох типах матеріалів – кубічної модифікації діоксиду цирконію, та метастабільної подвійної π -фази складу Fe_xMo_{100-x} – є найвищою серед інших структурних складових. Таким чином, в досліджених матеріалах фазові складові, які кристалізувалися першими, охолоджуються з найвищим швидкостями і є більш високодисперсними. Такі фази виявилися кінетично стійкими – вони можуть існувати у зразках досить довго (в наших експериментах час спостереження становив кілька років). Проте зрозуміло, що з точки зору традиційних діаграм стану, при кімнатних температурах ці фази не є термодинамічно рівноважними.

Високу кінетичну стійкість досліджених високотемпературних нанодисперсних фаз можна пояснити так. Відомо, що фазову рівновагу обумовлено тотожністю хімічних потенціалів, які є похідним від ізобарно-ізотермічного потенціалу. Вважаємо, що в наших експериментах зміни хімічного складу фаз при їх кристалізації не відбувається: діоксид цирконію – це індивідуальна сполука, а метастабільна π -фаза при високих швидкостях охолодження кристалізується з відкритим максимумом (рис. 1 б), тому ізобарно-ізотермічний потенціал можна умовно розглядати як міру фазової рівноваги.

При підвищенні температури величина ізобарно-ізотермічного потенціалу збільшується. Тобто, для рівноважного стану потенціал високотемпературної фази більший, ніж потенціал низькотемпературної фази. При зростанні ступеня дисперсності кристалітів збільшується їх загальна питома поверхня, а відтак зростає величина поверхневої енергії як складової ізобарно-ізотермічного потенціалу [8]. Тобто, внаслідок суттєвого зменшення розмірів кристалітів потенціал високодисперсних фаз набуває значень потенціалу високотемпературних фаз при температурах їх існування в стабільному (кубічний ZrO_2) чи метастабільному (π -фаза в системі Fe-Mo) станах. Таким чином, при розгляді фазових перетворень підвищення дисперсності фази еквівалентне підвищенню температури. Ця обставина пояснює той факт, що високодисперсні високотемпературні фази можуть довго існувати за кімнатних температур. Можна вважати, що при низьких температурах нанорозмірна високотемпературна β -манганоподібна π -фаза є не тільки кінетично стійкою, а й термодинамічно стабільною.

В досліджених зразках кристаліти (розміри яких становлять порядку десятків нм) високотемпературних фаз співіснують за низьких температур поряд з "великими" за розмірами кристалітами (порядку 10 мкм) стабільних низькотемпературних фаз. Низькотемпературна стабільність високотемпературних фаз в

досліджених швидкоохолоджених матеріалах при підвищенні температури знижується з ростом розміру їх кристалітів, за рахунок розвитку більш-менш значної дифузії компонентів, яка стає помітною при досягненні температури Таммана – 1200–1300 К. У межах від кімнатної до цієї температури в зразках можуть існувати високотемпературні фази, якщо вони стабілізовані розмірним ефектом. Методи надшвидкісного охолодження розплавів дозволяють отримувати високодисперсні структури, тобто стабілізувати високотемпературні стани, і в такий спосіб докорінно змінювати властивості матеріалів.

Висновки

Структурні дослідження різних за своєю хімічною природою об'єктів, одержаних в різний спосіб, показали можливість утворення і стабілізації за низьких температур високотемпературних фаз – кубічної поліморфної модифікації ZrO_2 та π -фази типу β -поліморфної модифікації елементарного мангану. Спільними чинниками структуроутворення зразків, що містять вказані фази, є висока швидкість охолодження вихідної рідкої фази та спосіб формування таких фаз – безпосередньо з розплаву. В результаті формуються високодисперсні кристаліти високотемпературних фаз, тобто спостерігається суттєвий вплив розмірного ефекту на фазові співвідношення.

Література

1. Сухаревский Б.Я. Алапин Б.Г., Гавриш А.М. Кинетика и механизм полиморфного превращения двуокиси циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – 1, №9. – С. 1537–1544.
2. Рентгенографическое исследование распада твёрдых растворов на основе двуокиси циркония / А.М. Гавриш, Б.Я. Сухаревский, Е.И. Зоз и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – 5, №9. – С. 1584–1588.
3. Фазовые состояния спиннигованных сплавов системы Fe-Mo-C при высоких температурах / Т. А. Великанова, М. В. Карпец, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин // Порошковая металлургия. – 2010. – № 9/10. – С. 142–153.



4. Binary Alloy Phase Diagrams / Т.В. Massalski, Н. Okamoto, Р.Р. Subramanian, L. Kasprzak. — Ohio: ASM International, Materials Park, 3 vols. — 1990. — 3589 p.
5. Марганцеподобные метастабильные фазы в системе Fe-Mo: экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование. II. Термодинамическое моделирование метастабильных состояний в системе Fe-Mo / Т. А. Великанова, М. В. Карпец, М. А. Турчанин и др. // Порошковая металлургия. — 2010. — № 3/4. — С. 102–112.
6. Даниленко В. М. Заславский А.М. Моделирование кристаллизации оксидной плёнки при лазерном распылении // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1999. — Вып. 34. — С. 49–52.
7. А.с. 1474528 СССР, ГКИО А 1 G 01 N 23/20 Способ определения скорости охлаждения быстрозакристаллизованных вольфрамо-молибденовых сталей / Л. Л. Кулак, С. Я. Голуб, Б. В. Хаенко, А. С. Фомичёв — № 4251430 / 31–25; заявл. 20.04.87; опубл. 23.04.89 г., Бюл. № 15. — 4 с.
8. Русанов А.И. Нанотермодинамика // Журн. физич. химии. — 2003. — 77, № 10. — С. 1736–1741.

АННОТАЦІЯ

Заславський А.М., Великанова Т.А. Нанорозмірна стабілізація високотемпературних фаз // Біоресурси і природопольовання. — 2014. — 6, № 3–4. — С. 36–43.

Исследована структура матеріалів, полученных сверхбыстрым охлаждением исходной жидкой фазы — лазерных вакуумных конденсатов диоксида циркония и спиннингованных лент двойной металлической системы Fe–Mo. В обоих типах материалов экспериментально обнаружены наноструктурные высокотемпературные фазы — кубическая полиморфная модификация индивидуального соединения ZrO₂ и кубическая двойная фаза типа β-поллиморфной модификации марганца в спиннингованных лентах Fe–Mo. Наблюдали высокую кинетическую стойкость указанных фаз при комнатной температуре. Стабилизация фаз объяснена высокой степенью дисперсности кристаллитов, которая является следствием скоростной кристаллизации фаз непосредственно из исходного расплава.

SUMMARY

A. M. Zaslavsky, T.A. Velikanova. Nanosized stabilization of the high-temperature phases // Biological Resources and Nature Management. — 2014. — 6, № 3–4. — P. 36–43.

By means of X-Ray diffraction and transmission electron microscopy the structure of materials, which obtained on ultrarapid cooling of initial liquid phase, have been determined. Laser vacuum condensates of zirconium dioxide, and spinning ribbons of the binary metalline Fe–Mo system were investigated. The nanosized high-temperature phases were detected in the both types of materials. It was cubic polymorphic modification of ZrO₂ individual compound and cubic binary phase with structure of the β-Mn-polymorphic modification in the spinning Fe–Mo ribbons. The high kinetic stability of above mentioned phases at room temperatures was observed. The phases stabilization is explained of high level of the crystalline dispersion, which is the result of rapid crystallization of initial liquid.