

XI Міжнародна науково-технічна конференція. Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2019  
програма контролю підготовлена на паскалеподібній алгоритмічній мові ST. Підготовлена програма дозволяє контролювати струм, напруги і активну, реактивну, повну потужності і коефіцієнти потужності окремо по кожній фазі. Розраховуються загальні підсумкові і поточні активна, реактивна, повна потужності і загальний коефіцієнт потужності всієї трьохфазної системи.

Можливе використання інших SCADA-систем: GENESYS, InTouch, Step7, TraceMode, EnLogic, MasterScada і інших.

**Сергиенко Р.А.<sup>1,2</sup>, Верховлюк А.М.<sup>1</sup>, Щерецкий А.А.<sup>1</sup>, Потрух О.Г.<sup>1</sup>, Науменко М.И.<sup>1</sup>**

**(<sup>1</sup>ФТИМС НАН України, г. Киев; <sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)**

### **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ**

**E-mail: rsruslan17@gmail.com**

Развитие современной техники требует использования новых литых металлических материалов с высокими физико-механическими и специальными свойствами. Для получения таких материалов необходимо создание принципиально новых процессов и технологий, которые позволяют формировать метастабильное состояние вещества, что и обеспечивает необходимый уровень свойств. Такие материалы, возможно, получить путем термообработки объёмноаморфных сплавов. Для объёмноаморфных сплавов температура кристаллизации находится значительно выше температуры стеклования, поэтому можно говорить, что при нагревании они сначала переходят в псевдожидкое состояние, а потом кристаллизуются. При этом их вязкость резко возрастает, при дальнейшем нагревании они переходят в жидкое состояние при температуре плавления. В районе температуры стеклования сильно увеличивается диффузионная подвижность атомов, что приводит к изменению физических свойств аморфных сплавов в зависимости от режимов термической обработки.

Основными методами воздействия на структурообразование объёмноаморфизованных и наноструктурных сплавов могут быть: выбор оптимального состава многокомпонентных сплавов, термовременная обработка в жидком состоянии, скорость охлаждения, скорость нагрева при термообработке аморфных сплавов, время нагрева и изотермической выдержки. Таким образом, управляя режимами термообработки аморфных сплавов, можно получить целую гамму материалов от наноструктурных до мелкокристаллических. На сегодняшний день композиционные материалы получают всё большее распространение,

так как они способны сочетать в себе, в оптимальном соотношении, требуемый комплекс эксплуатационных свойств. Создание материалов с двухфазной аморфно-кристаллической структурой является перспективным направлением. Аморфные сплавы обладают уникально высокими показателями прочности, а кристаллические сплавы обладают высокими показателями пластичности, поэтому такая двухфазная структура может обладать повышенной прочностью и пластичностью.

По данным А. Иноуэ [1], металлические системы, которые могут быть получены в аморфном состоянии при низких скоростях охлаждения, должны удовлетворять трем эмпирическим правилам: 1) системы должны быть многокомпонентные, содержать три и более компонентов; 2) размеры атомов компонентов сплава должны отличаться между собой более чем на 12%; 3) величина теплоты смешивания легирующего и основного компонентов должна быть отрицательной.

Легче будут аморфизоваться сплавы, в которых интервал между температурой плавления  $T_m$  и стеклования  $T_g$  будет минимальным, так как возрастает вероятность преодоления этого интервала при охлаждении без появления кристаллической фазы, а скорость охлаждения может быть уменьшена. На основе использования характеристических температур, разработано большинство критериев (параметров) оценки способности сплавов к аморфизации (табл. 1). Характеристиками склонности металлических систем к аморфизации являются следующие параметры:  $T_{rg} = T_g/T_l$  (отношение температуры стеклования  $T_g$  к температуре ликвидус  $T_l$ ),  $\alpha = T_x/T_l$  (отношение температуры кристаллизации к температуре ликвидус) и  $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ . В сплавах на основе циркония параметр  $T_{rg}$  возрастает при увеличении концентрации легирующих элементов. Склонность к аморфизации коррелирует также с энтальпией смешения компонентов аморфных сплавов ( $\Delta H_{смеш.}$ ).

Исходя из экспериментального опыта, нами было установлено, что легче получить аморфное состояние в тех областях диаграммы состояния соответствующей системы, где небольшая доля твердых растворов на основе чистых компонентов, и могут образовываться несколько интерметаллических соединений, этот вывод косвенно подтверждается другими авторами [9, 10]. Также было установлено, что измельчение структуры базового сплава ухудшает способность к аморфизации.

На основе этих эмпирических правил были разработаны основные подходы к выбору состава сплавов, перспективных к объемной аморфизации. За основу была выбрана система Zr-Cu-Ni-Al. Учет указанных условий указывает, что для данной системы перспективно вводить следующие легирующие элементы: Ti, Pt, Pd, Au, Ag, Y, Nb, Mg.

Таблица 1. Характеристические температуры и параметры аморфизации сплавов на основе циркония [2-8]

Сплав	$T_g$ , К	$T_x$ , К	$T_m$ , К	$T_l$ , К	$\Delta T_x$ , К	$T_{rg}$	$\gamma$	$\alpha$	$\Delta H_{смеш.}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Co <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> Al <sub>12</sub>	673	788	–	1217	115	0,55	0,416	0,65	–47,61
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Co <sub>4</sub> Ag <sub>4</sub> Al <sub>12</sub>	679	761	–	1183	82	0,57	0,408	0,64	–44,74
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Co <sub>2</sub> Ag <sub>6</sub> Al <sub>12</sub>	675	751	–	1227	76	0,55	0,395	0,61	–43,09
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Ag <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> Al <sub>12</sub>	675	757	–	1205	82	0,56	0,403	0,63	–39,84
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Ag <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>12</sub>	676	748	–	1227	72	0,55	0,393	0,61	–40,47
Zr <sub>58</sub> Cu <sub>22</sub> Fe <sub>8</sub> Al <sub>12</sub>	677	761	–	1192	84	0,57	0,407	0,64	–43,15
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub>	612	741	1103	1123	129	0,54	0,427	0,66	–
(Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub> ) <sub>98</sub> Y <sub>2</sub>	603	689	1062	1104	86	0,55	0,403	0,62	–
(Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub> ) <sub>98</sub> Ti <sub>2</sub>	616	735	1064	1100	119	0,56	0,429	0,66	–
(Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub> ) <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub>	616	737	1110	1116	121	0,55	0,425	0,66	–
(Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub> ) <sub>98</sub> Er <sub>2</sub>	611	730	1077	1107	119	0,55	0,425	0,66	–
(Zr <sub>65</sub> Cu <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Al <sub>8</sub> ) <sub>98</sub> W <sub>2</sub>	616	719	1101	1124	103	0,55	0,413	0,64	–
Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub>	–	–	–	–	–	0,59	0,409	–	–
(Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> ) <sub>99,98</sub> Sc <sub>0,02</sub>	–	742	–	–	–	0,60	0,411	–	–
Zr <sub>60,7</sub> Al <sub>15,5</sub> Ni <sub>15,5</sub> Fe <sub>8,3</sub>	710	770	1170	1285	60	0,55	0,362	0,60	–
Zr <sub>60</sub> Cu <sub>17,5</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>7,5</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>1</sub>	674	754	–	1087	80	0,62	0,43	0,69	–
Zr <sub>51</sub> Cu <sub>28</sub> Al <sub>21</sub>	694	755	–	–	61	–	–	–	–
Zr <sub>65</sub> Cu <sub>17,5</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>7,5</sub>	639	695	–	–	56	–	–	–	–
Zr <sub>57</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>8</sub> Al <sub>10</sub> Ti <sub>5</sub>	648	712	–	–	64	–	–	–	–
Zr <sub>41,2</sub> Ti <sub>13,8</sub> Cu <sub>12,5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22,5</sub>	626	772	–	–	145	–	–	–	–

Для дальнейшего уточнения и выбора состава сплавов проводили расчет соответствующих фазовых технологических диаграмм, для этого использовали программное обеспечение фирмы «Thermo-Calc» и базу термодинамических данных «COST2».

Сплавы на основе циркония системы Zr-Cu-Ni-Al в аморфном состоянии получали в виде ленты шириной 3...6 мм и толщиной 45...55 мкм, также сплавы получали в объемно-аморфном состоянии методом выжимания расплава аргоном в медный кокиль, толщина образца – 0,3 мм, ширина – 4 мм, длина – 50 мм. Температуру и теплоту кристаллизации из аморфного состояния определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449F1 немецкой фирмы NETZSCH.

Было выявлено, что на способность сплавов аморфизоваться влияет целый ряд свойств, главным среди которых является стойкость сплава в жидком состоянии, то есть – переохлаждение. Сплав Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17,5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7,5</sub> является общепризнанно пригодным для получения массивных аморфных заготовок. Легирование базового сплава Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17,5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7,5</sub> магнием в количестве 1%, ат. доли позволяет увеличить переохлаждение при кристаллизации. Температура краткосрочной термовременной обработки в жидком состоянии, тако-

го сплава (т.е. температура перегрева выше линии ликвидус) должна составлять 100...200 °С. Легирование иттрием не влечет к повышению устойчивости сплава в жидком состоянии, поэтому его применение для данного сплава не рекомендуется.

Для получения наноструктурного состояния путем термической обработки исследованных аморфных сплавов на основе циркония есть три перспективных области:

- 1) при температуре ниже температуры стеклования  $T_g$ ;
- 2) в интервале температур  $T_g - T_x$ ;
- 3) при температурах для аморфных сплавов, которые кристаллизуются в несколько стадий, между стадиями кристаллизации.

Срок выдержки сплавов при заданной температуре для первого варианта термической обработки должен быть значительным (несколько часов), так как диффузная подвижность атомов при этой температуре достаточно низкая. Термообработка в интервале температур  $T_g - T_x$  должна происходить несколько минут (от 10 до 20 минут), из-за возможной частичной кристаллизации сплава. Термообработка выше температуры кристаллизации должна длиться не более минуты, а скорость нагрева и охлаждения образца должны быть максимальными, чтобы дисперсные частицы, которые выделяются при кристаллизации, были минимальных размеров.

Исследование аморфного сплава  $Zr_{62,5}Cu_{19}Ni_9Al_7Nb_{2,5}$  позволило выявить две перспективные температурные области его термической обработки с целью получения наноструктурных материалов. Для обработки с целью повышения прочности на 250...300 МПа и сохранения максимального модуля упругости требуется продолжительная изотермическая выдержка, оптимальной является температура 380 °С. Кратковременная обработка в интервале температур  $T_{x1}...T_{x2}$ , т.е. между пиками кристаллизации на кривой ДСК ( $\approx 450$  °С) обеспечивает повышение прочности на 500 МПа, но модуль упругости при этом несколько уменьшается. Полученные результаты показывают возможность получения наноматериалов с высокими механическими характеристиками путем термообработки аморфного сплава  $Zr_{62,5}Cu_{19}Ni_9Al_7Nb_{2,5}$ .

#### Литература:

1. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta materialia* – 2000. – V. 48 – P. 279–306.
2. Mondal K., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. Glass forming ability and mechanical properties of quinary Zr-based bulk metallic glasses // *Materials Transactions*. – 2007. – Vol. 48. – № 6. – P. 1322-1326.

3. Смирнов О. М., Портной В. К., Пустовалова И. В., Шматков М. В. Реологическое поведение объемно-аморфных сплавов на основе циркония // Цветные металлы. – 2005. – № 1. – С. 78-80.
4. Wang S. H., Kuo P. H., Tsang H. T., Jeng R. R., Lin Y.L. The influence of Sc addition on the welding microstructure of Zr-based bulk metallic glass: The stability of the amorphous phase // Applied physics letters. – 2007. – 91. – P. 171902.
5. Fu X. L., Li Y., Schuh C. A. Temperature, strain rate and reinforcement volume fraction dependence of plastic deformation in metallic glass matrix composites // Acta Materialia. – 2007. – 55. – P. 3059-3071.
6. Iqbal M., Sun W. S., Zhang H. F., Akhter J. I., Hu Z. Q. Effect of additional elements on mechanical properties of a specially constituted Zr-based alloy // Materials Science and Engineering. – 2007. – A 447. – P. 167-173.
7. Weirong C., Zhou W., Guang H. Разработка и оптимизация составов массивных аморфных сплавов Zr-Al-Ni-Fe // Rare Metal Mater and Eng. – 2006. – 35. – № 7. – P. 1017-1020.
8. Jang J. S. C., Chang L. J., Hung T. H., Huang J. C., Liu C. T. Thermal stability and crystallization of Zr-Al-Cu-Ni based amorphous alloy added with boron and silicon // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – № 8-9. – P. 951-956.
9. Inoue A. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid // Mater. Sci. Eng. – 1999. – A267. – P. 171 – 183.
10. Abe T., Onodera H., Shimono M., Ode M. Thermodynamic Modeling of the Undercooled Liquid in the Ni-Zr System. Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46. – №. 12. – P. 2838 – 2843.

**Сиропоршнєв Л.М.**

*(КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ)*

### **СТАБІЛІЗАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ЕКВІВАЛЕНТА В ПРОЦЕСІ ВИПЛАВЛЕННЯ ЧАВУНУ В ДУГОВІЙ ПЕЧІ З КИСЛОЮ ФУТЕРІВКОЮ**

Під час плавлення й витримування чавуну в дуговій печі з кислою футерівкою відбуваються складні фізико-металургійні процеси. Для зручності аналізу цих процесів весь період плавлення і витримування металу можна розділити на три періоди.

У першому періоді відбуваються нагрівання та розплавлення металеві шихти. Зниження вуглецевого еквівалента у цьому періоді залежить в основному від вмісту в ши-