

УДК 621.745:669.296.794.5:620.18

EDN OJDDFI

Методы плавки и особенности структуры сплава Zr-Y

М.В. Кравцова, А.С. Цаплева

**АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
ASTsapleva@bochvar.ru**

Сплавы системы Zr-Y используются для нанесения покрытий, необходимых при создании высокотемпературных сверхпроводящих материалов в авиационной технике, в водородной энергетике. Для каждого из этих применений требуется сплав с определенным содержанием иттрия: в первом и третьем случаях – до 15 ат.%, во втором случае 7-11 мас.%. В статье рассмотрены способы плавки сплава Zr-Y, в том числе и в АО «ВНИИНМ», и особенности его микроструктуры.

Ключевые слова: цирконий, иттрий, вакуумно-индукционная плавка, сплав, вакуумная дуговая плавка, микроструктура

Methods of melting the ZR-Y alloy and features of its structure

M.V. Kravtsova, A.S. Tsapleva

**JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
ASTsapleva@bochvar.ru**

Zr-Y alloys are used for coating applications required for the creation of high-temperature superconducting materials in aviation engineering, and in hydrogen energy. Each of these applications requires an alloy with a certain content of yttrium: up to 15 at.% in the first and third cases, and 7-11 wt.% in the second case. The article discusses the methods of melting the Zr-Y alloy, including those used at JSC «VNIINM», and the features of its microstructure.

Key words: zirconium, yttrium, vacuum-induction melting, alloy, vacuum arc melting, microstructure

Введение

Сплавы системы цирконий – иттрий достаточно широко используются для создания покрытий в различных отраслях промышленности. Например, в авиационном двигателестроении с помощью различных методов покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, наносятся на лопатки турбин, которые работают в окислительной среде при высоких температурах, а также при циклических термонагрузках. Требования по твердости, теплопроводности, адгезионной прочности таких покрытий обусловлены характеристиками мощности и ресурса двигателей нового поколения.

Например, на роторные лопатки в НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ» наносят термобарьерное покрытие высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. Для этого используют процесс магнетронного среднечастотного распыления металлических

мишеней из сплавов циркония с редкоземельными элементами. Оптимальным способом стабилизации тетрагональной фазы является добавление примеси иттрия, поэтому в большинстве работ исследуется диоксид циркония, стабилизированный иттрием (так называемый стабилизированный диоксид циркония YSZ) [1,2].

В водородной энергетике топливные элементы необходимы для прямого преобразования энергии окисления водородсодержащего топлива в электричество [3-5]. Одним из направлений создания источников энергии является разработка высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Главной их частью является твердый электролит, который должен быть химически устойчивым и обладать высокой проводимостью в рабочих условиях. В качестве электролита, как правило, используется стабилизированный оксид циркония, кислород-ионная

проводимость которого становится приемлемой при температурах выше 800 °С. В качестве анода ТОТЭ рассматривается композиционный материал на основе оксида никеля и оксида циркония, допированного иттрием (NiOYSZ). Это связано с необходимым набором функциональных свойств данных материалов: высокая электропроводность и электрохимическая активность, необходимый уровень термического расширения и низкая пористость в окисленном состоянии, что благоприятно влияет на формирование пленочного электролита. Сейчас пленочный электролит изготавливают методом реактивного магнетронного распыления мишени $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ [6,7].

Еще одной сферой применения оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, является создание буферного слоя в ленточных высокотемпературных сверхпроводниках второго поколения (ВТСП-2). В известных технологиях создания таких сверхпроводящих материалов на нетекстурированную ленту-подложку из жаростойкой стали наносят последовательно буферные слои: YSZ ($ZrO_2 - 6\%Y_2O_3$) и CeO_2 . Это необходимо для формирования острой биаксиальной кубической текстуры. Высокая степень текстурированности в нормальной и параллельной к подложке плоскостях является одним из основных факторов достижения высокой плотности критического тока ВТСП-2, поскольку может быть получена только если все границы в пленке $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ являются малоугловыми [8]. Установлено, что при распылении металлической мишени с содержанием иттрия 15-16% в реактивном режиме в среде $Ar + O_2$ влияние давления кислорода на структуру пленок отсутствует. Во всем диапазоне давлений (возможном для образования оксида) происходит формирование стабилизированного кубического ZrO_2 . Уменьшение количества стабилизирующей примеси иттрия до 7 ат. % приводит к образованию тетрагональной фазы ZrO_2 [1].

Следует отметить, что для формирования слоя оксида циркония, стабилизированного иттрием, во всех вышеописанных применениях используют или керамические [9], или металлические [10] мишени.

Таким образом, для напыления слоя диоксида циркония для применения в энергетике, авиационной технике и т.д. используют мишени с различным содержанием иттрия, которые получены в том числе металлургическим путем. Для изготовления металлической мишени из этого сплава требуется выплавить

слиток и провести его исследования. Рассмотрим способы получения слитков Zr-Y и особенности их структуры.

Способы выплавки сплавов системы Zr-Y

Авторы патента [11] предлагают получать сплав на основе циркония, содержащего редкоземельный металл в количестве от 4 до 21 мас.%. На первом этапе методом вакуумной индукционной плавки в тигле из оксида циркония или иттрия получают лигатурный слиток с содержанием редкоземельного металла от 21 до 75 мас.%. Плавку производят при температуре 1450 - 1950 °С в среде аргона. Полученный лигатурный слиток подвергают одно-четырёхстадийному переделу вакуумным дуговым методом с введением йодидного циркония в количестве 15-50 мас.%. В качестве редкоземельных металлов используют иттрий, гадолиний, неодим, самарий, лантан, празеодим, диспрозий. Из полученных слитков изготавливают металлические мишени для магнетронного распыления с целью получения покрытий роторных лопаток.

В патенте [12] авторы обращают внимание на способ подготовки огнеупорного керамического тигля для проведения индукционной выплавки высокотемпературных реакционно-активных сплавов, содержащих цирконий. Ими предложен материал тигля, содержащий оксиды редкоземельных металлов (не менее двух) и оксид циркония. Одним из редкоземельных металлов является иттрий, а другой выбирают из группы: гадолиний, неодим, самарий, лантан, празеодим, диспрозий — оксиды используют в определенном соотношении компонентов.

Технология изготовления предложенного керамического огнеупорного материала является сложным многоэтапным процессом. При этом авторы отмечают, что использование такого тигля позволяет без разрушения проводить до 15 плавок слитков цирконий - иттриевого сплава.

В патенте [13] авторы рассматривают способ получения слитка цирконий-иттриевого сплава методом вакуумной индукционной плавки в медном водоохлаждаемом тигле. Предложенный способ состоит из двух этапов.

На первом этапе получают слиток цирконий-иттриевого сплава следующим образом. В тигель загружают весь цирконий и приблизительно половину требуемой массы иттрия. Печь вакуумируют до давления $2,0 \times 10^{-2}$ Па, а затем заполняют инертным газом. Температура плавки составляет 1550-1650 °С, время:

812 мин. Слиток охлаждают и снова загружают в тигель, добавляют недостающий иттрий и проводят вторую плавку. Температура плавки составляет 1400-1750°C, время рафинирования (после полного расплавления загруженной шихты) ~ 10 мин. Полученный слиток направляют на дальнейший передел для изготовления мишени методом горячей прокатки.

Авторы патента [14] предлагают получать слитки из сплава цирконий-иттрий методом плавки в вакуумной индукционной плавильной печи с холодным тиглем. При этом химический состав выплавляемых слитков следующий: Zr: 90-92%, Y: 7,5-9,5%, остальное – примеси. Выплавку слитков проводят в три этапа, для чего делят шихту (металлический цирконий и металлический иттрий) в соответствии с весовым соотношением (90-92)% / (10-8)% на три части, а именно: (30±1) % – первая часть, (30±1)% – вторая часть, (40±1)% – третья часть. Сначала выплавляют первый слиток, на втором этапе загружают в тигель первый слиток и вторую часть шихты. На третьем этапе в тигель загружают слиток, полученный на 2-м этапе плавки, и оставшуюся часть шихты.

Так называемый холодный тигель представляет из себя медный разрезной многосекционный тигель, каждая секция которого изолирована от других и охлаждается водой. Количество секций, как правило, составляет от 12 до 24. Такая конструкция делает тигель «прозрачным» для электромагнитного поля, которое проникает через зазоры между секциями, при этом отсутствует взаимодействие шихтовых материалов с тиглем за счет образования тонкого слоя (гарнисажа) на границе расплав – тигель. При таком способе возможно достигать в процессе плавки температуры более 3000°C.

Таким образом, плавка в холодном тигле, сохраняя все преимущества индукционной плавки, позволяет получать сплавы на основе тугоплавких и химически активных металлов, в том числе цирконий-иттриевый сплав. Однако этот способ используют не широко ввиду сложной конструкции тигля и его трудоемкого и дорогостоящего ремонта в случае выхода из строя.

Для осуществления процесса плавки в холодном тигле печь вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст., затем заполняют газообразным аргоном и проводят плавку. Мощность плавки постепенно увеличивают с 4 кВт до 170-300 кВт в зависимости от этапа плавки. Время плавки на разных этапах составляет от 12 до 20 минут. После охлаждения и выгрузки из печи поверхность слитка каждый раз очищают.

В работе [15] авторы предлагают получать слитки Zr-Y сплава в вакуумной индукционной печи, при этом особое внимание они уделяют подготовке тигля. Так, сначала определенным образом готовят суспензию оксида иттрия, а затем наносят эту суспензию на поверхность тигля и спекают при температуре 1200 °C ~ 1800 °C в течение 30 ~ 60 мин. Только после этого в подготовленный тигель загружают металлический иттрий, затем на иттрий металлический цирконий, после чего вакуумируют печь до 10^{-3} Па. При проведении плавки мощность увеличивают на 5 кВт каждые 5 мин. Время плавления при температуре плавки 1600 - 1850 °C составляет 35 мин. После формирования ванны расплава проводят перемешивание и повышают температуру до 1700-1950 °C.

В работе [16] описана выплавка слитка сплава химического состава Zr-12,1% Y (по массе) методом вакуумно-дугового переплава (ВДП) с графитовым катодом в среде инертного газа. Порцию шихты загружали в кристаллизатор и расплавляли. После охлаждения расплава в камеру (без извлечения металла) сверху загружали новую порцию кусковой шихты, после чего проводили процесс плавления. Цикл расплавления шихты повторяли 7-8 раз. Полученный слиток подвергали троекратному переплаву методом ВДП для усреднения химического состава сплава.

В АО «ВНИИНМ» слитки сплава Zr-Y (содержание иттрия составляет 14±1 % мас.) изготавливают способом вакуумной дуговой гарнисажной плавки с нерасходуемым электродом (ВДГПНЭ). Такой способ подходит для плавки тугоплавких и химически активных материалов и их сплавов [17].

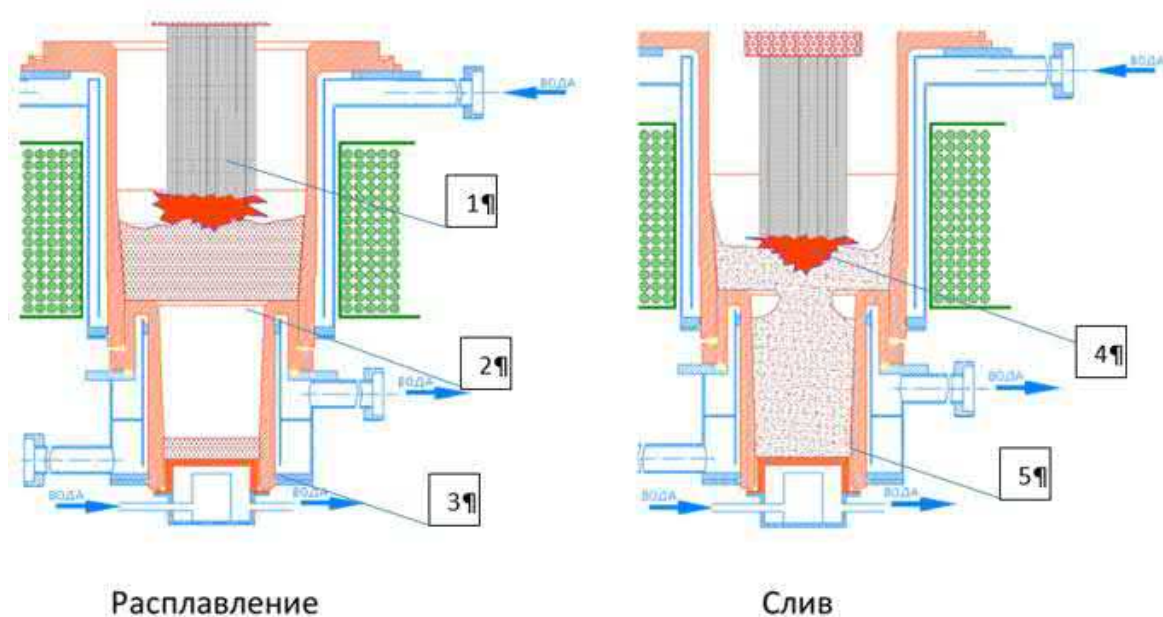


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумной дуговой гарнисажной плавки с нерасходуемым электродом (ВДГПНЭ)
1 – нерасходуемый электрод; 2- медный тигель с загруженной шихтой; 3- медная водоохлаждаемая форма;
4 – гарнисаж; 5 – слиток.

Его суть заключается в следующем: шихтовые материалы (цирконий и иттрий) загружают в медный водоохлаждаемый тигель, в котором ведется плавка нерасходуемым вольфрамовым электродом (рис. 1). Шихтовые материалы постепенно расплавляются, рафинируются, химический состав усредняется. По мере накопления необходимого количества

жидкого расплава производят слив металла в медную водоохлаждаемую изложницу путем проплавления дна гарнисажа. Масса полученных методом ВДГПНЭ слитков составляет, как правило, от 4 до 6 кг. Из полученных слитков методами горячей деформации изготавливают мишени для магнетронного напыления (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Металлические мишени из сплава Zr-Y: а– пластинчатая мишень с медной подложкой [18]; б– трубчатая мишень (диаметр 50 мм)

Структура сплава Zr-Y

Для определения возможной структуры сплава системы Zr-Y следует проанализировать диаграмму состояния сплавов этой системы (рис. 3). Из представленной диаграммы состояния можно сделать вывод, что сплавы с содержанием иттрия до 15 мас.% будут представлять собой эвтектическую смесь двух фаз: β Zr и α Y; обе фазы эвтектики имеют кристаллическую решетку гексагональной сингонии. В присутствии кислорода в качестве примеси внедрения в сплав возможно образование оксидных фаз типа β ZrO₂-x (с моноклинной сингонией) и α Y₂O₃-x (с кубической сингонией). При этом в сплавах системы ZrY при кристаллизации наиболее вероятно выделение оксидной фазы типа α Y₂O₃, поскольку растворимость кислорода в иттрии при комнатной температуре крайне мала (не превышает 0,2-0,3% (по массе)). Растворимость кислорода в цирконии при комнатной температуре во много раз больше составляет ~ 5,06,0% (по массе) [19].

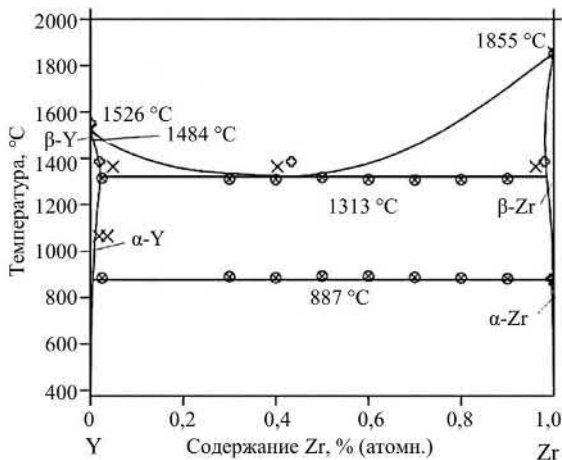


Рис. 3. Диаграмма состояния сплавов системы Zr-Y

Сделанное авторами предположение подтверждено исследованиями микроструктуры слитков (рис. 4).

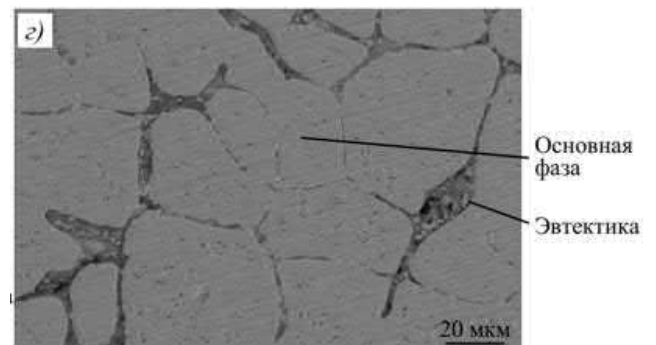
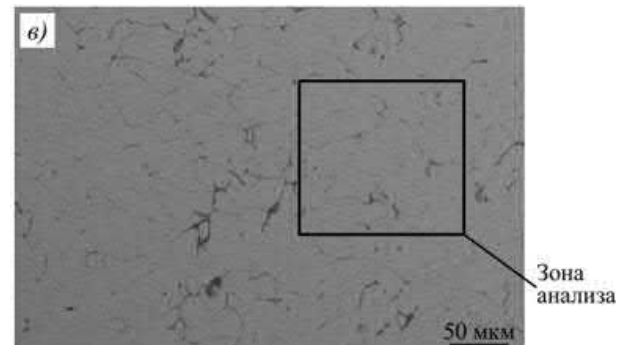
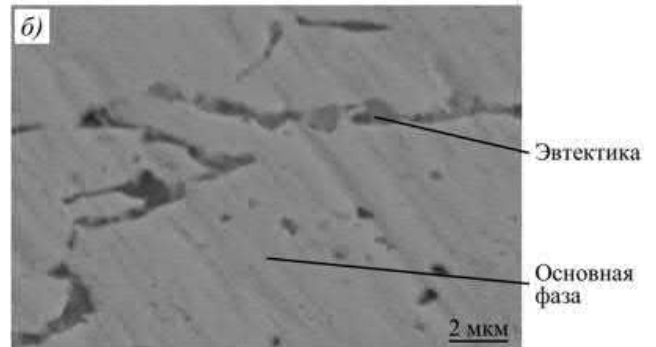
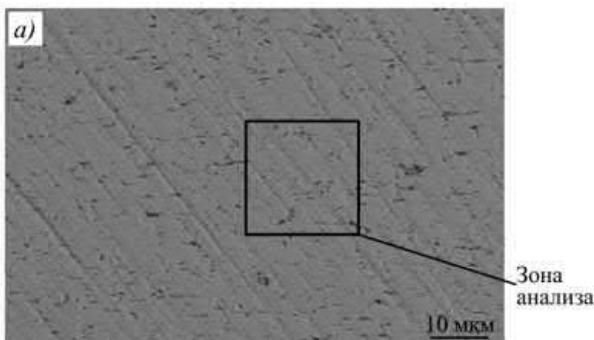


Рис. 4. Микроструктуры образцов из сплава системы Zr-Y, полученных по технологиям ВИП (а, б) и ВДП (в, г)

Видно, что изменение технологии изготовления мишеней из сплава системы Zr-Y (переход от вакуумной индукционной к вакуумной дуговой плавке) сопровождается изменениями микроструктуры. Для образца, полученного по технологии ВИП, характерно наличие значительного количества равномерно распределенных дисперсных частиц обогащенной иттрием фазы, а для микроструктуры образца, полученного по технологии ВДП, характерно присутствие в структуре небольшого количества укрупненных частиц фазы, обогащенной иттрием, локализованных по границам зерен. В микроструктуре сплава системы Zr-Y, полученного по технологии ВИП, не выявлено выраженных границ между кристаллами.

Обнаружено высокое содержание кислорода (~13% (по массе)) в иттрийсодержащих

фазах эвтектики (при использовании технологий на основе ВИП и ВДП), намного превышающее растворимость кислорода в иттрии. Это указывает на возможное присутствие оксидных фаз в сплаве, что и было подтверждено данными рентгеновского фазового анализа – обнаружена оксидная фаза $n\text{-Y}_2\text{O}_3$ в следовом количестве в обоих исследованных образцах.

Высокое содержание циркония в обогащенной иттрием области (несмотря на незначительную растворимость циркония в иттрии) можно объяснить тем обстоятельством, что основная фаза на основе $n\text{-Zr}$ при кристаллизации формирует тело зерна, а по границам зерен в межзеренном пространстве скапливается эвтектика, представляющая собой смесь двух фаз – на основе $n\text{-Zr}$ и $n\text{-Y}$. В составе эвтектической смеси также могут находиться ультрадисперсные частицы оксидной фазы $n\text{-Y}_2\text{O}_3$, а наиболее вероятная причина ее образования (согласно диаграмме состояния системы YO) – распад пересыщенного твердого раствора на

основе $n\text{-Y}$ при его охлаждении в процессе кристаллизации слитка сплава [19].

На рис. 5 показана микроструктура слитка сплава Zr-Y , полученного методом ВДГПНЭ. Она сходна с микроструктурой сплавов, рассмотренных выше.

По результатам работы [16] можно заключить, что мишень из сплава химического состава Zr-12,1\%Y (по массе), полученная с использованием метода ВДП, содержит примеси внедрения в количестве 0,101% (по массе), или 1010 ppm, а мишень из сплава химического состава Zr8,8\%Y (по массе), изготовленная с использованием метода ВИП, содержит примеси внедрения в количестве 0,405% (по массе), или 4050 ppm. Авторы делают вывод о том, что для выплавки сплавов с элементами РЗМ, предназначенных для получения мишеней для магнетронного напыления, применение метода ВДП является более перспективным. Совершенствование данной технологии позволит получать качественные сплавы с более низким содержанием примесей внедрения.



Рис. 5. Микроструктура слитка системы Zr-Y , полученная методом ВДГПНЭ

Заключение

Таким образом, сплавы системы Zr-Y используются для нанесения покрытий, необходимых при создании высокотемпературных сверхпроводящих материалов в авиационной технике, в водородной энергетике. Для каждого из этих применений требуется сплав с определенным содержанием

иттрия: в первом и третьем случаях – до 15 ат.%, во втором случае – 7-11 мас.%. Для получения сплавов системы Zr-Y чаще всего используют вакуумную индукционную плавку, при этом особое внимание технологи уделяют подготовке оснастки. Микроструктура получаемого сплава представляет собой основную фазу $n\text{-Zr}$ и эвтектику, состоящую из $n\text{-Zr}$ и $n\text{-Y}$

Список литературы

1. Влияние структурно – морфологической организации покрытий на основе ZrO_2 на теплопроводность и механические свойства Филатов М.С., автореферат диссертации, 2019. Воронеж
2. Н.В. Абраимов, В.В. Овчинников «Высокотемпературные материалы, покрытия и сварка в летательных аппаратах и двигателях», М: Наука и технологии, 2023., 636с.

3. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы, С.П. Филиппов, А.Б. Ярославцев. Успехи химии, 2021, 90(6) с. 627-643
4. «На пороге новой энергетической эры» В.В. Дударенко, Морской вестник, 2018. №4(68), с. 50-55
5. «Современные направления развития водородных энергетических технологий», Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д., Филимонов А.Г. Куличихин В.В. Надежность и безопасность энергетики. 2019. Т.12., №2, с.89-96
6. А. Н. Ковальчук, А. В. Кузьмин, Д. А. Осинкин, А. С. Фарленков, А. А. Соловьев, А. В. Шипилова, И. В. Ионов, Н. М. Богданович, С. М. Береснев, «Единый ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC – электролитом и La₂NiO_{4+n}-катодом», ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2018, том 54, № 6, с. 623–629
7. «Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов», монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.
8. В.М. Счастливец, Н.К. Архипова, И.В. Блинов, И.В. Гервасьева, Б.А. Логинов, С.А. Матвеев, В.В. Попов, Д.П. Родионов, В.А. Сазонова «Исследование пленок YSZ, нанесенных методом электронно – лучевого напыления на никелевый сплав с совершенной кубической текстурой», Физика металлов и материаловедение, 2008, т.106, №6, с.610-616.
9. Патент RU 2320772 Способ формирования керамического покрытия, мишень для осуществления этого способа и способ ее изготовления, Шапю Кристоф, Делаж Кирилл, Мали Андре, Порте Изабель, Сен-Рамон Бертран, СНЕКМА МОТОРС (Франция), опубликовано 27.03.2008, бюл., №9
10. Патент RU 2600783 Способ нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия, Каблов Е.Н., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Чубаров Д.А. ФГУП «ВИАМ» опубликовано 27.10.2016, бюл., №30
11. Патент RU 2675178 Способ получения полуфабриката из сплава на основе циркония (варианты), Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Столянков Ю.В., Валеев Р.А., Андреевков А.В., Матков Д.Н. ФГУП "ВИАМ", опубликовано: 17.12.2018 Бюл. № 35
12. Патент RU 2760814 Каблов Е.Н., Столянков Ю.В., Валеев Р.А., Королев Д.В., Ширякина Ю. М., Шитов Р.О., НИЦ «Курчатовский институт»- ВИАМ, опубликовано:30.11.2021 Бюл. № 34
13. Патент CN202010681984A·2020-07-15 Preparation method of zirconium-yttrium alloy target material, Cai XINZHI; Ran CHENGYI; Tong PEIYUN; Zhu LIU, VITAL THIN FILM MAT GUANGDONG CO LTD
14. Патент CN117431427A·2024-01-23 Preparation method of zirconium-yttrium alloy tube target material LI XIAODONG; NI HANGXING; LI JIANBING; MA JIANJUN; WANG KUN; ZHENG PENG; ZHANG ZHEN, CNMC NINGXIA ORIENT GROUP CO LTD
15. Патент CN101629276A·2010-01-20 Zirconium-yttrium alloy target preparation method QIANFU PAN; CHAOHONG LIU; MINGZHONG JIANG; CHANGGENG YIN; ZHONGLUN ZHANG; SHUHONG YAO; TAO SHEN; TIANHUA YANG, NUCLEAR POWER INST CHINA
16. С.П. Конокотин, Р.М. Назаркин «Влияние примесей внедрения в сплавах мишеней системы Zr-Y на качество теплозащитного керамического покрытия» ТРУДЫ ВИАМ №2 (96) 2021, с. 52-61
17. Неустроев А.А., Ходорковский Г.Л. «Вакуумные гарнисажные печи», М.: Металлургия, 1967г., с. 272.
18. Абдюханов И.М., Потапенко М.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С., Курилкин М.О., Зубок Е.А., Дергунова Е.А., Мареев К.А., Крылова М.В., Дробышев В.А., Карасев Ю.В., Салунин Н.И., Корпусов В.Ю., Губкин И.Н., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Котова Е.В., Кравцова М.В., Мальченков А.В. «Композиционные технические сверхпроводники», Атомная энергия, т.119, вып. 5, 2015, с. 260-265
19. Р.М. Назаркин, А.В. Платицин, Е.Б. Чабина «Исследование влияния технологии производства магнетронных мишеней на микроструктуру и фазовый состав сплава системы Zr-Y», ТРУДЫ ВИАМ № 3 (97) 2021, с. 118-127

Поступила в редакцию / Received 10.11.2025

Поступила после рецензирования / Revised 14.11.2025

Принята к публикации / Accepted 29.11.2025