

ZrV₂ 金属间化合物的制备与物相分析

彭述明, 赵鹏骥, 徐志磊, 龙兴贵, 梁建华, 罗顺忠

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:经电弧熔炼数次,在优化的热处理条件下均匀化,制备出 ZrV₂ 合金样品。利用 Cerius 2.0 软件对 C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物的 X 射线衍射 (XRD) 谱的模拟结果和 ASTM 卡片,对所合成的样品进行物相分析。结果表明:未经热处理的样品,物相组成复杂;在优化的热处理条件下均匀化后的样品为纯化合物相的 ZrV₂ 合金,不含固溶体相。

关键词:ZrV₂ 合金;制备;物相分析

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2002)04/05-0436-03

Preparation and Phase Analysis of ZrV₂

PEN G Shu-ming, ZHAO Peng-ji, XU Zhi-lei, LONG Xing-gui,

LIANG Jian-hua, LUO Shun-zhong

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry,

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: ZrV₂ is prepared by arc melting and heat treatment. The phases of the alloy prepared only by arc melting and the one by both arc melting and heat treatment are analyzed according to ASTM files and the XRD spectrogram of ZrV₂ C15 type Laves-phase simulated by Cerius 2.0. It is proved that the sample prepared only by arc melting includes many phases, and the one by both processes is single ZrV₂ phase. No solid solutions phase is seen in the latter.

Key words: ZrV₂ alloy; preparation; phase analysis

迄今,有关二元 Laves 相金属间化合物 ZrM₂ 合成的报道很少。Zr-V 系平衡相图证实存在 ZrV₂ 金属间化合物,热分解温度为 1 300 。关于 ZrV₂ 的晶体结构报道不一,Shaltiel 等^[1]报道,ZrV₂ 金属间化合物晶体为 C15 型 Laves 相结构,空间群为 Fd3m,晶格常

数 $a = 0.7442 \text{ nm}$; ASTM 卡片^[2]给出 ZrV₂ 晶体为 C14 型 Laves 相结构,空间群为 P6₃/mmc,晶格常数 $a = 0.3356 \text{ nm}$, $c = 0.4762 \text{ nm}$ 。Pearson^[3]指出:形成 ZrV₂ 的同时,很容易析出固溶体相,其中,V 可固溶 $r = 5\%$ 的 Zr, -Zr 可固溶 $r = 15\%$ 的 V; ZrV₂ 的相组成较复杂,尚未获得单相的合金,仅能根据各衍射峰的指标

收稿日期:2001-08-25;修回日期:2001-11-02

基金项目:中国工程物理研究院行业重点基金资助项目(1999Z0309)

作者简介:彭述明(1968—),男,重庆长寿人,博士,副研究员,核燃料循环与材料专业

化结果来判定物相组成;该合金的退火温度在600~1400 之间。

本工作将利用 Cerius 2.0 分子模拟软件建立 C15 型 ZrV₂ Laves 相结构的晶体模型,用 Analytical 程序计算它的 X 射线衍射(XRD)谱,以得出各衍射峰的指标化结果,为物相分析提供依据。然后将结合相图,熔炼 ZrV₂ 合金,用 XRD 分析物相组成。

1 ZrV₂ 合金制备

欲获得单相合金,关键是热处理条件的选择,为此,必须对冶炼的合金进行反复热处理,直到获得最佳的热处理条件。

按化学计量比,称取锆粉和钒粉,混合均匀。金属 Zr 的纯度不低于 99.9%,金属 V 的纯度为 99.9%,金属杂质元素主要有 Fe、Al 和 Si,总含量小于 0.08%,非金属元素主要是 N、H 和 O,总含量小于 0.02%。用电弧炉将粉料熔炼成合金,再翻身熔炼 3 次,以保证合金成分均匀。将熔炼后的合金分成若干份,分别在不同的热处理条件下进行均匀化,并结合 XRD 分析热处理后的样品的物相组成。本工作仅对未经热处理和在优化的热处理条件下均匀化后的样品进行分析。在 ZrV₂ 合金的热处理过程中,压力低于 2×10^{-2} Pa,充 Ar 气保护,均匀化完毕后,随炉冷却。

XRD 分析测试在 Y-4Q 衍射仪上进行。电压 40 kV,电流 20 mA,Cu K 辐射,X 射线波长为 0.154 178 nm,扫描范围为 10°~90°,扫描方式为连续收谱,扫描步长为 0.03(°/s)。

2 结果与讨论

2.1 C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物的 XRD 模拟

C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物与 MgCu₂ 的晶体结构相同^[4],其点阵类型为面心立方,在晶胞中有 24 个原子,分别处在 6 个面心立方点阵上,其原子坐标分别为 Zr 原子 [0 0 0, 1/4 1/4 1/4],V 原子 [3/8 3/8 5/8, 3/8 5/8 3/8, 5/8 3/8 3/8, 5/8 5/8 5/8]。由此建立 C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物晶体结构模型,利用 Cerius 2.0 软件中的 Analytical 程序

计算所建模型的 XRD 谱(图 1)。X 射线波长设为 0.154 178 nm,收谱范围设为 10°~90°,与 XRD 分析测试条件一致。XRD 模拟图谱的指标化结果列于表 1。

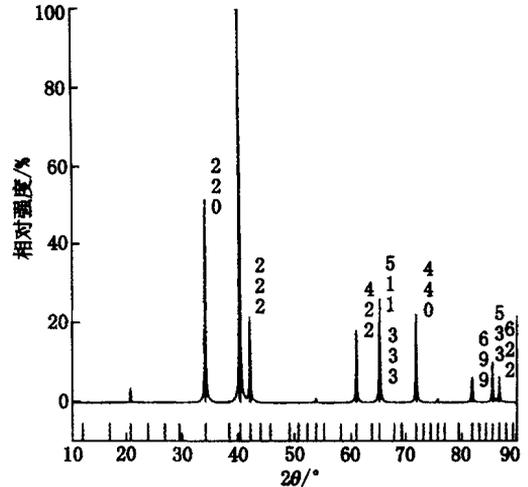


图 1 C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物的 XRD 模拟谱

Fig. 1 Simulated spectrum of ZrV₂ with C15 Laves phase

表 1 C15 型 Laves 相 ZrV₂ 金属间化合物的 XRD 模拟谱的指标化结果

Table 1 Indexing results of simulated spectrum of ZrV₂ with C15 Laves phase

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	10 <i>d</i> / nm	2 / °	相对强度 / %
1	1	1	4.296 6	20.672	2.65
2	2	0	2.631 1	34.074	51.06
3	1	1	2.243 8	40.188	100.00
2	2	2	2.148 3	42.057	21.61
4	0	0	1.860 5	48.956	0.02
3	3	1	1.707 3	53.683	0.97
4	2	2	1.519 1	60.991	18.48
3	3	3	1.432 2	65.129	7.39
5	1	1	1.432 2	65.129	22.17
4	4	0	1.315 6	71.744	22.51
5	3	1	1.257 9	75.588	0.47
5	1	3	1.257 9	75.588	0.47
6	0	2	1.176 7	81.860	4.03
6	2	0	1.176 7	81.860	4.03
5	3	3	1.134 9	85.572	10.28
6	2	2	1.121 9	86.804	6.46

2.2 翻身熔炼 3 次未经热处理样品的物相分析
翻身熔炼 3 次,未经热处理 ZrV₂ 合金样品的 XRD 分析结果示于图 2。图 2 表明,未经热

处理的合金样品的物相相当复杂。峰位在 20.170 (0.440 2)、33.430 (0.268 0)、39.365 (0.288 9)、41.785 (0.216 2)、60.730 (0.152 3) 和 64.450 (0.144 6) (括号外为 2θ 值,括号中为衍射面间距 d (nm) 值) 的衍射峰分别为 C15 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物相的 111、220、311、222、422 和 511 衍射面的衍射峰;峰位在 31.570 (0.283 4)、36.111 (0.248 7)、38.007 (0.236 7)、56.440 (0.163 0) 和 60.730 (0.152 5) 的衍射峰分别为 C14 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物相的 100、101、002、110 和 111 衍射面的衍射峰,与 ASTM^[2] 卡片给出的 C14 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物相的 100、101、002、110 和 111 衍射面的 d 值分别为 0.289 1、0.246 7、0.236 2、0.167 4 和 0.157 9 的衍射峰一致;峰位在 41.785 (0.216 2)、60.730 (0.152 5)、76.616 (0.124 4) 的衍射峰分别为 bcc 相 V 基固溶体的 100、200、211 衍射面的衍射峰^[5];28.984 (0.308 1) 的衍射峰为 -Zr 基固溶体相^[6];34.423 (0.260 5) 的衍射峰为 -Zr 基固溶体相的衍射峰^[7]。因金属 Zr 的晶体结构有^[8]、和 等相结构,其固溶体的相组成也较复杂,在此仅能作定性判断。

由上可见,翻身熔炼 3 次未经热处理的 ZrV_2 合金的物相主要由 C15 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物、C14 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物、V 基固溶体、-Zr 基固溶体和 -Zr 基固溶体构成,C15 型与 C14 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物的含量相当,V 基和 Zr 基固溶体含量较高,特别是 V 基固溶体,几乎与 ZrV_2 金属间

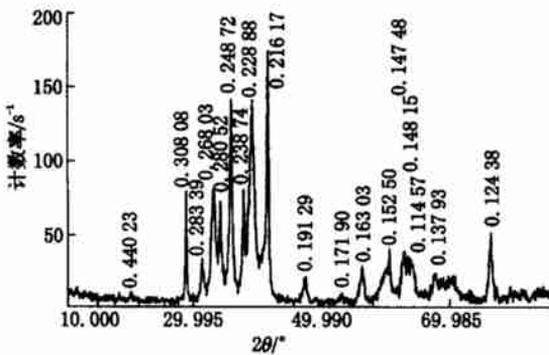


图 2 未经热处理样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of sample under unheated treatment
谱上数据为 d (nm) 值

化合物含量相当。因无从查找各物相的吸收因子,故不能准确确定各物相含量,仅能根据衍射峰的相对强度粗略判断各物相的相对含量。

2.3 翻身熔炼 3 次、在优化的热处理条件下均匀化后样品的物相分析

翻身熔炼 3 次、在优化的热处理条件下均匀化后样品的 XRD 分析结果示于图 3。物相分析结果列于表 2。显然,合金由 C15 和 C14 型 Laves 相金属间化合物组成,主化合物相是 C15 型 Laves 相金属间化合物,约占 70%,即在

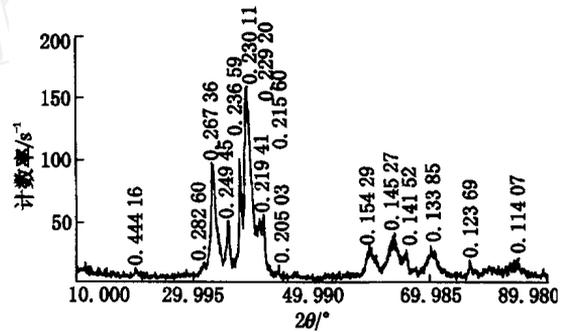


图 3 均匀化样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of sample post-uniformization
谱上数据为 d (nm) 值

表 2 经优化热处理条件制备的 ZrV_2 合金的物相组成和指标化结果以及晶格常数

Table 2 Phases composition, indexing results and cell parameters of ZrV_2 alloys after uniformization

物相	$2\theta / ^\circ$	$10 d / nm$	相对强度 / %	$h k l$	$10 a / nm$
C15	20.260	4.383 0	7.7	1 1 1	7.592
	33.640	2.664 1	58.7	2 2 0	7.535
	39.633	2.274 0	100.0	3 1 1	7.542
	41.896	2.156 2	36.1	2 2 2	7.469
	60.594	1.528 1	14.8	4 2 2	7.486
	64.600	1.442 7	26.5	5 1 1	7.496
	71.080	1.326 2	17.4	4 4 0	7.502
C14	84.670	1.144 7	9.0	5 3 3	7.506
	31.660	2.826 0	9.7	1 1 0	
	36.001	2.494 6	30.3	1 0 1	3.390
	38.032	2.365 9	62.6	0 0 2	4.732 ¹⁾

注:1) c 值, nm

(下转第 461 页)

表4 不同膜结构的性能比较

Table 4 Performances of films with different structure

项目	电子束蒸镀钛过渡层复合膜	IBED铜过渡层单质膜
工艺方法	复杂(使用多坩埚镀膜机)	简单
膜-基附着力	好	好
对光刻、腐蚀工艺影响	大	无影响
基片温度	高	一般
基片清洗	要求高	一般

5 结论

用电子束蒸镀加 IBED 过渡层在陶瓷基片上沉积铜膜,膜-基附着力有大幅度的提高,且膜层结构简单,易加工。但离子束增强沉积过渡层时,离子源参数对膜-基附着力有较大影响。

(上接第 438 页)

该热处理条件下均匀化可获得纯化合物相的 ZrV_2 合金。

表 2 给出了各衍射峰的指标化结果,并通过指标化结果计算了两种化合物相的晶格常数。根据 Bragg 衍射,由 C15 相的各衍射峰所推得的晶格常数随衍射角的增大而增大,但由于扫描步长较大,峰位所在的角度存在一定的误差,所以,表 2 中的结果存在一定的误差。

3 结论

1) 利用 Cerius 2.0 软件,建立了 C15 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物的晶体结构模型,计算了它的 XRD 谱,并给出了指标化结果,为实验合成样品的物相分析提供了依据。

2) 未经热处理的合金的物相主要由 C15 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物、C14 型 Laves 相 ZrV_2 金属间化合物、V 基固溶体、-Zr 基固溶体和 -Zr 基固溶体构成。

3) 经优化的热处理条件均匀化后,可获得纯化合物相的 ZrV_2 合金。

参考文献:

- [1] 杨杰,王晨,陶琨,等.铜薄膜与 Al_2O_3 陶瓷界面结合力的 IBAD 过渡层增加[J].真空科学与技术,1993,13(5):352~355.
- [2] 林书铨,唐敦乙,沈伯礼.真空镀膜技术中的离子束与离子源:91-320[R].西安:西安交通大学科技情报室,1991.
- [3] 刘培俊.离子源物理与技术[M].西安:西安交通大学出版社,1980.144~149.
- [4] 李恒德.材料表面与界面[M].北京:清华大学出版社,1990.145~151.
- [5] 杨邦朝,王文生.薄膜物理与技术[M].成都:成都电子科技大学出版社,1994.109~110.
- [6] 范玉殿,周志烽.薄膜应力的研究[J].真空科学与技术,1993,13(2):130~135.

参考文献:

- [1] Shaltiel D, Jacob I, Davidov D. Hydrogen Absorption and Desorption Properties of AB_2 Laves-phase Pseudobinary Compounds[J]. J Less-common Met, 1977, 53:117~131.
- [2] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 20-1387 [Z]. USA:ASTM, 1998.
- [3] Pearson WB. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys[M]. London: Pergamon Press, 1982. 884~885.
- [4] 冯端.金属物理学(第二版)[M].北京:科学出版社,1998.134~138.
- [5] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 22-1058 [Z]. USA:ASTM, 1998.
- [6] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 26-1399 [Z]. USA:ASTM, 1998.
- [7] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 34-657 [Z]. USA:ASTM, 1998.
- [8] ASTM. ASTM X-ray Diffraction Files: 5-0655 [Z]. USA:ASTM, 1998.