

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.23

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al–Ni–Co–PЗМ

© 2020 г. Б. А. Русанов^{а, *}, В. Е. Сидоров^{а, b}, П. Шве́ц ст.^с, П. Шве́ц^с, Д. Яничкович^с

^аУральский государственный педагогический университет, пр-т Космонавтов, 26, Екатеринбург, 620017 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^сИнститут физики Академии наук Словакии, ул. Дубравная, 9, Братислава, 84511 Словакия

*e-mail: rusfive@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2019 г.

После доработки 24.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Металлические ленты композиций $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (PЗМ — редкоземельный металл — Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) получены методом спиннингования. При изучении кинетики кристаллизации получены данные о температурах стеклования и фазовых трансформаций этих сплавов. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа рассчитаны критерии стеклообразующей способности этих сплавов. Установлены редкоземельные металлы и комбинации переходных металлов, способствующие повышению их термической стабильности и стеклообразующей способности.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, аморфные сплавы, стеклообразующая способность, редкоземельные металлы, структура

DOI: 10.31857/S0044457X20050190

ВВЕДЕНИЕ

Развитие авиа-, ракето- и судостроения требует от технологов новых материалов, обладающих повышенными механическими характеристиками, коррозионной стойкостью, уникальными электрическими и магнитными свойствами. Существующие кристаллические (даже многокомпонентные) сплавы не удовлетворяют этим требованиям. Один из выходов заключается в использовании аморфных металлических сплавов (АМС). Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе алюминия с 3d-переходными и редкоземельными металлами представляют собой объекты с отличными механическими и коррозионными свойствами [1–5]. Если в качестве переходного металла используется никель, эти сплавы демонстрируют повышенную микротвердость и прочность на разрыв [1]. Сплавы с кобальтом характеризуются высокой коррозионной стойкостью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных защитных покрытий [6]. В то же время состав и способы получения АМС подбираются эмпирически, потому что на сегодняшний день не существует теории, объясняющей высокую стеклообразующую способность (glass

forming ability — GFA) сплавов алюминия с 3d-переходными и редкоземельными металлами.

В наших предыдущих работах было показано, что совместное использование никеля и кобальта позволяет получить аморфные сплавы Al–Ni–Co–PЗМ с более высокой термической стабильностью по сравнению с тройными системами [7, 8]. В настоящей работе представлены результаты термического анализа металлических стекол на основе алюминия с различным содержанием 3d-переходных металлов и разными редкоземельными металлами. По результатам опытов выполнен расчет критериев стеклообразующей способности сплавов Al–Ni–Co–PЗМ, а также проведен анализ влияния различных редкоземельных металлов на термическую стабильность и стеклообразующую способность изученных сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) были получены путем переплава чистых металлов в индукционной печи в течение получаса при 1923 К в атмосфере аргона. Химический состав

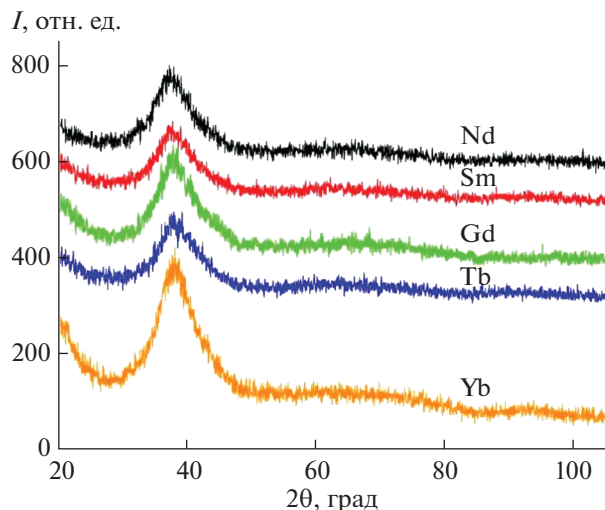


Рис. 1. Дифракционные кривые рассеяния рентгеновских лучей на лентах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{P}_3\text{M}_6$. Кривые сдвинуты вверх по вертикальной оси для наглядности.

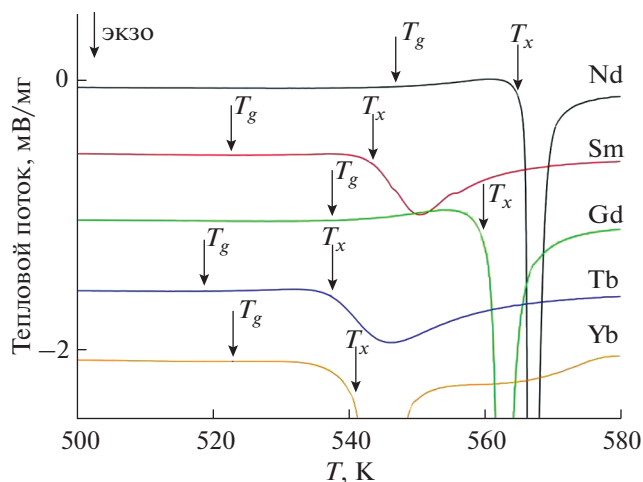


Рис. 2. ДСК-кривые для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{P}_3\text{M}_6$, полученные со скоростью нагрева 20 град/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 0.5 ед., с гадолинием на 1 ед., с тербием на 1.5 ед., с иттербием на 2 ед.).

сплавов анализировали с использованием атомно-адсорбционного спектрометра. Аморфные ленты (ширина 3 мм, толщина 39–45 мкм) получены методом спиннингования в контролируемой атмосфере инертного газа. Воздух из камеры предварительно откачивали, затем заполняли камеру аргоном до 10^3 Па. Расплав перегревали до 1500–1523 К в индукционной печи и инжектировали на водоохлаждаемый медный барабан. Аморфная структура лент была подтверждена методом дифракции рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) на дифрактометре Bruker D8 Advance.

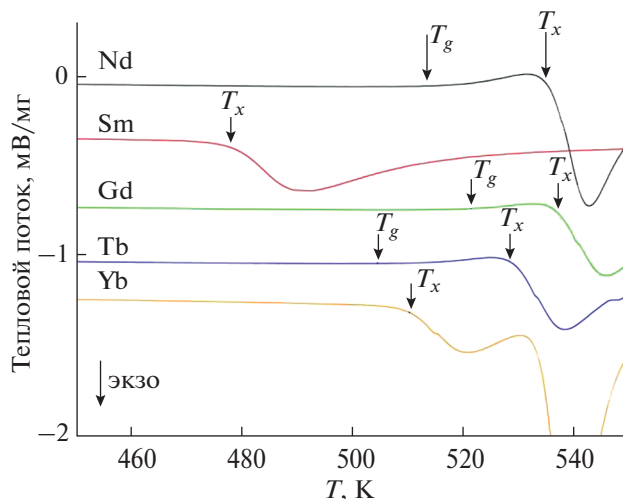


Рис. 3. ДСК-кривые для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{P}_3\text{M}_6$, полученные со скоростью нагрева 20 град/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 0.3 ед., с гадолинием на 0.7 ед., с тербием на 1 ед., с иттербием на 1.25 ед.).

Кинетика кристаллизации и термическая стабильность изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) на установках Perkin–Elmer DSC-7 и Perkin–Elmer DTA-7 соответственно. ДТА проводили в атмосфере аргона (скорость потока 20 мл/мин). Скорость нагрева в экспериментах составляла 20 град/мин. Перед ДТА была проведена калибровка установки по точкам плавления алюминия и золота. Характерные температуры определены в программе Pyris Data Analysis, предназначенной для анализа данных с приборов Perkin–Elmer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все ленты оказались рентгеноаморфными (рис. 1). Типичные ДСК-кривые представлены на рис. 2 и 3.

Установлено, что для всех сплавов, содержащих 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта, характерно наличие точки стеклования (T_g) и существование достаточно широкой области “переохлажденной жидкости” (между точкой стеклования T_g и началом кристаллизации T_x), что нехарактерно для аморфных сплавов на основе алюминия. Данный факт может свидетельствовать о том, что использованные комбинации 3d-переходных и редкоземельных металлов позволяют получать сплавы с высокой склонностью к образованию аморфного состояния.

Отметим, что для всех РЗМ значения температур T_g и T_x достаточно близки и лежат в пределах 30 К. При этом наибольшую термическую ста-

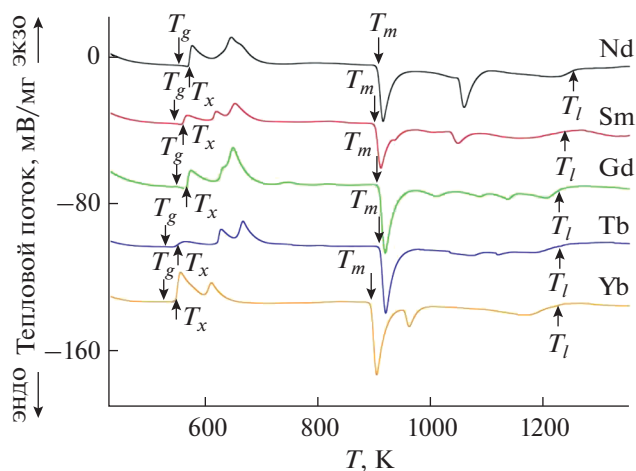


Рис. 4. ДТА-кривые, полученные для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{P}_3\text{M}_6$ со скоростью нагрева 20 град/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 37 ед., с гадолинием на 60 ед., с тербием на 100 ед., с иттербием на 130 ед.).

бильность демонстрируют сплавы с неодимом и гадолинием. Температуры T_g и T_x равны 547, 565 К для неодима и 539, 560 К для гадолиния. Сплавы с самарием, тербием и иттербием обладают меньшими значениями температур стеклования и начала кристаллизации. Возможно, это связано с тем, что в многокомпонентных сплавах редкоземельные металлы Sm, Tb, Yb проявляют переменную валентность, т.е. еще в аморфной фазе появляются прообразы интерметаллических соединений, нехарактерных для сплавов с неодимом и гадолинием. Эти соединения, как правило, метастабильные и появляются на первом этапе кристаллизации [9].

Результаты ДСК сплавов, содержащих 6 ат. % никеля и 2 ат. % кобальта, представлены на рис. 3.

Отметим два основных отличия ДСК-кривых для этих составов. Во-первых, для сплавов с самарием и иттербием не фиксируются точки стеклования даже при больших скоростях нагрева (40 град/мин). Во-вторых, увеличение содержания никеля в сплавах до 6 ат. % приводит к уменьшению температур стеклования (T_g) и начала кристаллизации (T_x) на 20–40 К для всех РЗМ. При этом наибольшей термической стабильностью обладают по-прежнему сплавы с неодимом и гадолинием, хотя в этот раз к ним приблизился и сплав с тербием.

Обобщая результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для сплавов различных композиций, отметим, что одинаковое содержание никеля и кобальта в сплавах наиболее предпочтительно с точки зрения повышения термической стабильности этих сплавов.

С целью более детального изучения процесса кристаллизации аморфных лент, идентификации температур солидуса и ликвидуса и дальнейшего

расчета параметров стеклообразующей способности нами проведена серия ДТ-анализов. Типичные результаты для сплавов, содержащих 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта, представлены на рис. 4.

Установлено, что процесс кристаллизации аморфных лент, содержащих 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта, идет, как правило, в три стадии, что хорошо согласуется с нашими предыдущими работами [7–9]. Помимо основных фаз (Al , Al_9Co_2 , Al_3Ni , Al_3R , Al_{11}R_3) здесь возможно появление тройных стабильных и метастабильных соединений типа $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{R}_3$ и $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{R}_4$, однако этот вопрос здесь не обсуждается.

Плавнение для всех составов протекает в несколько этапов и характеризуется широкой (более 300 К) двухфазной областью. Для температуры солидуса наблюдается нелинейная зависимость с максимумом в 909 К для тербия. Данная картина характерна для сплавов, в которых используются РЗМ в малых концентрациях. Как правило, характеристические температуры (в данном случае солидус) достигают экстремума в середине ряда. Отметим, что для сплавов с гадолинием солидус располагается при близкой температуре –907 К, что в пределах погрешности определения температуры методом ДТА также подтверждает это правило. Что касается температуры ликвидуса, то она монотонно уменьшается от 1257 К для сплава с неодимом до 1233 К для сплава с иттербием.

На рис. 5 представлены результаты ДТА сплавов, содержащих 6 ат. % никеля и 2 ат. % кобальта.

Процесс расстеклования в этих сплавах имеет более сложный вид, чем в сплавах 4×4 . Он сопровождается тремя или четырьмя (для сплава с самарием) экзотермическими эффектами.

Таблица 1. Характерные температуры аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ, определенные по результатам ДСК и ДТА (скорость нагрева 20 град/мин), и результаты расчета параметров стеклообразующей способности

Сплав	T_g	T_x	T_m	T_l	T_{rg}	ΔT_x	γ	δ	β	γ_m	γ_c	ξ
	K											
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Nd ₆	547	565	904	1257	0.44	18	0.31	0.80	0.09	0.46	0.48	0.47
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Sm ₆	522	543	900	1244	0.42	21	0.31	0.75	0.09	0.45	0.47	0.46
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Gd ₆	539	560	907	1236	0.44	21	0.32	0.80	0.09	0.47	0.49	0.47
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Tb ₆	518	537	909	1234	0.42	19	0.31	0.75	0.09	0.45	0.47	0.46
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Yb ₆	523	543	893	1233	0.42	20	0.31	0.77	0.09	0.46	0.47	0.46
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Nd ₆	517	535	896	1203	0.43	18	0.31	0.78	0.09	0.46	0.47	0.46
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Sm ₆	—	478	900	1188	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆	522	540	898	1212	0.43	18	0.31	0.78	0.09	0.46	0.48	0.46
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Tb ₆	512	529	908	1235	0.42	17	0.30	0.73	0.09	0.44	0.46	0.45
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Yb ₆	—	510	892	1168	—	—	—	—	—	—	—	—

В то же время в двухфазной области между солидусом и ликвидусом отсутствуют какие-либо значительные тепловые эффекты, однако эта область также имеет достаточно широкий температурный интервал (около 300 К). Сами температуры солидуса и ликвидуса хорошо коррелируют друг с другом и характеризуются максимумом для тербия и гадолиния.

Основываясь на характерных температурах для сплавов Al–Ni–Co–РЗМ, определенных из ДСК- и ДТА-кривых, мы рассчитали наиболее известные критерии стеклообразующей способности (GFA) [10–19]. Одним из самых распространенных является критерий $T_{rg} = T_g/T_l$, для расчета которого используется температура стеклования T_g и температура ликвидуса T_l [10–12].

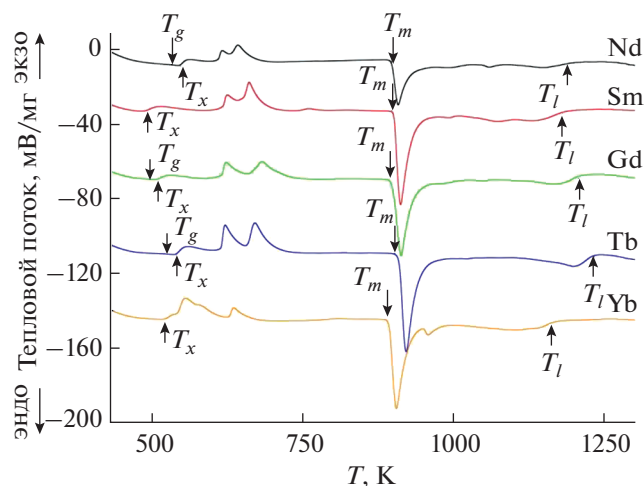


Рис. 5. ДТА-кривые, полученные для сплавов Al₈₆Ni₆Co₂РЗМ₆ со скоростью нагрева 20 град/мин. Кривые сдвинуты вниз по вертикальной оси для наглядности (для сплава с самарием на 30 ед., с гадолинием на 65 ед., с тербием на 105 ед., с иттербием на 140 ед.).

Как правило, в расчетах других критериев также необходима информация о температуре стеклования (T_g): $\Delta T_x = T_x - T_g$ [13], $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ [14], $\delta = T_x/(T_l - T_g)$ [15], $\beta = (T_g T_x)/(T_l + T_x)2$ [16], $\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$ [17], $\gamma_c = (3T_x - 2T_g)/T_l$ [18], $\xi = (T_g/T_l) + (\Delta T_x/T_x)$ [19], где T_x — температура начала кристаллизации аморфного сплава, T_l — температура плавления (ликвидус).

Характерные температуры и результаты расчетов представлены в табл. 1. Значения критериев γ , δ , β для изученных сплавов хорошо согласуются с результатами расчетов для других аморфных алюминевых сплавов на основе алюминия (например, расчеты в работе [20]).

В то же время видно, что существующие критерии никак не отражают изменение стеклообразующей способности сплавов Al–Ni–Co–РЗМ при введении различных РЗМ, хотя экспериментально нами это обнаружено. Следовательно, необходимо ввести новый критерий, устраняющий указанные недостатки, и этот критерий должен содержать информацию о состоянии расплава перед закалкой.

Однако решить вопрос можно и по-другому — исследовать физико-химические свойства расплавов Al–Ni–Co–РЗМ. В этом случае можно предсказать влияние легирующего элемента на стеклообразующую способность без получения самих аморфных лент. Например, нами показано, что хорошим критерием может быть парамагнитная температура Кюри, определенная из температурных зависимостей магнитной восприимчивости расплавов. Если добавка усиливает межатомное взаимодействие в расплаве (увеличивает значение парамагнитной температуры θ), то она будет увеличивать GFA сплавов; если уменьшает θ , то будет отрицательно влиять и на стеклообразующую способность сплавов [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования кинетики кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ с использованием различных редкоземельных металлов, показали, что для них характерно наличие области переохлажденной жидкости и точки стеклования (что не типично для аморфных сплавов на основе алюминия), а также высокой термической стабильности. Рассчитанные критерии стеклообразующей способности указывают на то, что данные сплавы демонстрируют высокую склонность к стеклообразованию. В то же время эти критерии не позволяют однозначно определить, какой из редкоземельных элементов предпочтителен.

Для получения аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ предпочтительной является комбинация из 4 ат. % никеля и 4 ат. % кобальта,

использование которой позволяет получить сплавы с высокой склонностью к аморфизации. Детальное изучение влияния различных редкоземельных металлов на характерные температуры в этих сплавах показало, что неодим, гадолиний и тербий являются наилучшими с точки зрения повышения температур стеклования, начала кристаллизации и плавления.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Б. Русанов выражает признательность Словацкому академическому информационному агентству (SAIA).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проектов VEGA 2/0082/17 и APVV-15-0049.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L479. <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.27.L479>
2. Gloriant T., Greer A.L. // Nanostruct. Mater. 1998. V. 10. P. 389. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00079-8)
3. Triveco Rios C., Suricach S., Bary M.D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 4874. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.035>
4. Ouyang Y., Zhang J., Chen H. et al. // J. Alloys. Compd. 2008. V. 454. P. 359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.088>
5. Botta W.J., Triveno Rios C., SaLisboa R.D. et al. // J. Alloys. Compd. 2009. V. 483. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.122>
6. Li C.L., Wang P., Sun S.Q. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 384. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.188>
7. Rusanov B., Sidorov V., Svec Sr.P. et al. // J. Alloys. Compd. 2019. V. 787. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
8. Rusanov B., Sidorov V., Svec P. et al. // Tech. Phys. 2019. V. 64. P. 1488. <https://doi.org/10.1134/S1063784219100190>
9. Sidorov V., Petrova S., Svec Sr.P. et al. // EPJ. Special Topics. 2017. V. 226. P. 1107. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60226-x>
10. Guo S., Lu Z.P., Liu C.T. // Intermet. 2010. V. 18. P. 883. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.025>

11. *Lu Z.P., Bei H., Liu C.T.* // *Intermet.* 2007. V. 15. P. 618.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.017>
12. *Turnbull D.* // *Contemp. Phys.* 1969. V. 10. № 5. P. 473.
<https://doi.org/10.1080/00107516908204405>
13. *Inoue A., Zhang T., Masumoto T.* // *Mater. Trans. JIM.* 1990. V. 31. P. 177.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.177>
14. *Lu Z.P., Liu C.T.* // *Acta Mater.* 2002. V. 50. № 13. P. 3501.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00166-0)
15. *Chen Q.J., Shen J., Zhang D. et al.* // *Mater. Sci. Eng., A.* 2006. V. 433. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.053>
16. *Yuan Z.Z., Bao S.L., Lu Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 459. P. 251.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.037>
17. *Du X.H., Huang J.C., Liu C.T. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 086108.
<https://doi.org/10.1063/1.2718286>
18. *Guo S., Liu C.T.* // *Intermet.* 2010. V. 18. № 11. P. 2065.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.012>
19. *Du X.H., Huang J.C.* // *Chine. Phys. B.* 2008. V. 17. P. 249.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/17/1/043>
20. *Zhang J., Shi P., Chang A.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 1. № 3. P. 100005.
<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2018.100005>
21. *Sidorov V.E., Mikhailov V.A., Sabirzyanov A.A.* // *Russ. Metall. (Metally).* 2016. № 2. P. 109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029516020166>