

05

Роль переходных металлов в кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–Yb

© Б.А. Русанов,¹ В.Е. Сидоров,¹ P. Svec,² P. Svec Sr.,² D. Janickovic²

¹ Уральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

² Institute of Physics Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia
e-mail: rusfive@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2019 г.

Принято к публикации 29 апреля 2019 г.

Методом спиннингования получены металлические ленты составов $Al_{86}Ni_4Co_4Yb_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Yb_6$. По результатам дифракционных исследований ленты оказались рентгеноаморфными. Изучены кинетика их кристаллизации при различных скоростях нагрева и электрическое сопротивление. Исследованные сплавы имеют широкий интервал существования аморфной фазы, а различные комбинации переходных металлов существенно влияют на процесс их кристаллизации.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, аморфные ленты, кристаллизация, дифференциальная сканирующая калориметрия, электрическое сопротивление.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48174.71-19

Введение

Металлические стекла на основе алюминия представляют собой объекты с уникальными механическими и коррозионными свойствами, которые активно применяются в аэрокосмической отрасли. Как правило, для получения этих сплавов в аморфном состоянии в качестве добавок используются *3d*-переходные металлы (Ni или Co) и редкоземельные металлы (РЗМ) [1–5]. Тройные сплавы с никелем, Al–Ni–РЗМ, характеризуются высоким показателем прочности на разрыв (до 1000 МПа) [1], а при использовании кобальта в системах Al–Co–РЗМ обнаружена высокая коррозионная стойкость [6]. В работе [7] показано, что добавки иттербия к сплаву Al–Ni позволяют получать рекордные значения микротвердости до 4 GPa. Можно предположить, что аморфные сплавы Al–Ni–Co–Yb с различным соотношением переходных металлов будут обладать не только хорошими механическими свойствами, но и высокой коррозионной стойкостью.

В настоящей работе мы получили аморфные сплавы $Al_{86}Ni_4Co_4Yb_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Yb_6$ и исследовали кинетику их кристаллизации с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и электросопротивления.

Методика эксперимента

Заготовки $Al_{86}Ni_4Co_4Yb_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Yb_6$ для аморфных лент получены путем переплава исходных компонентов в индукционной печи в течение 30 min при 1823 K в атмосфере аргона. Химический со-

став сплавов анализировали с использованием атомно-адсорбционного спектрометра. Аморфные ленты (ширина 2 mm, толщина 36–45 μ m) указанных композиций были получены методом спиннингования в контролируемой атмосфере инертного газа (аргона) после перегрева расплавов до 1500–1523 K в индукционной печи и последующего инжектирования на вращающийся водоохлаждаемый медный барабан [8–10].

Структура образцов изучена методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение). ДСК-анализ был проведен на установке PerkinElmer DSC 7 со скоростями нагрева 10, 20, 40 K/min. Электросопротивление лент измерено стандартным четырехзондовым методом при скорости нагрева 10 K/min.

Результаты и обсуждение

Согласно рентгеноструктурному анализу, ленты имеют аморфную структуру (рис. 1), брэгговских пиков на рентгенограмме зафиксировано не было.

Положение основного пика для лент зафиксировано при $2\theta = 38^{\circ} - 39^{\circ}$ вне зависимости от их химического состава. Препик (наплыв на левом плече основного пика), характерный для лент Al–Ni–РЗМ [11], не был обнаружен в наших опытах. По-видимому, он сдвинулся в область малых углов.

С помощью ДСК исследована кинетика кристаллизации аморфных образцов. Типичные кривые, полученные с разными скоростями нагрева, представлены на рис. 2.

Для сплава, содержащего 4 at.% никеля и 4 at.% кобальта при скорости нагрева 10 K/min, зафиксировано

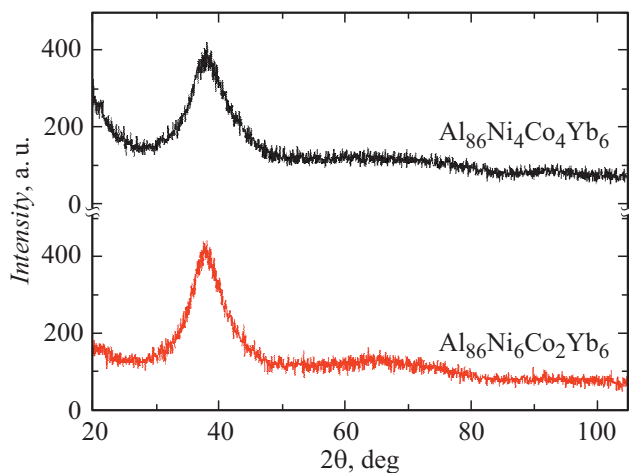


Рис. 1. Спектры дифракции рентгеновских лучей на аморфных лентах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$.

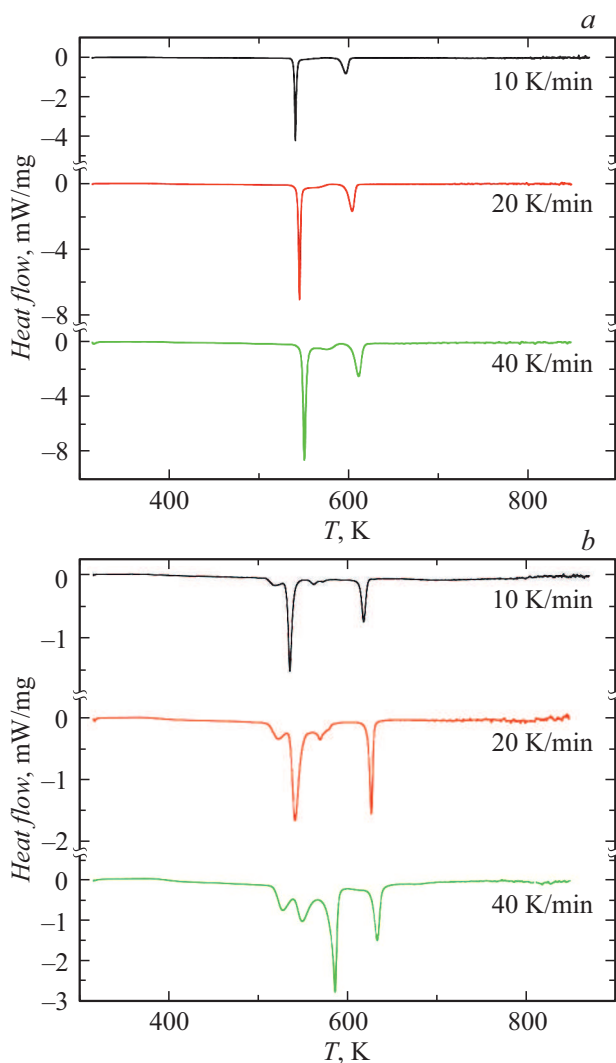


Рис. 2. Зависимости теплового потока от температуры, построенные по результатам ДСК для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ (a) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ (b) при разных скоростях нагрева.

Таблица 1. Температуры пиков кристаллизации для аморфных сплавов Al–Ni–Co–Yb

Композиция	Скорость нагрева, K/min	T_{P1} , K	T_{P2} , K	T_{P3} , K	T_{P4} , K
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$	10	540.8	–	597.1	–
	20	545.1	562.8	604.1	–
	40	550.3	575.9	610.9	–
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$	10	516.5	533.8	560.4	616.5
	20	521.1	539.5	567.6	625.1
	40	525.7	547.8	584.2	631.7

Таблица 2. Энергии активации для различных стадий кристаллизации в аморфных сплавах Al–Ni–Co–Yb

Композиция	E_1 , kJ/mol	E_2 , kJ/mol	E_3 , kJ/mol	E_4 , kJ/mol
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$	348	133	293	–
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$	350	232	141	284

2 экзотермических пика, однако при повышении скорости нагрева до 20 и 40 K/min начинает наблюдаться еще один пик с небольшим тепловым эффектом, расположенный между первым и вторым.

В то же время в сплаве, который содержит 2 at.% кобальта было зафиксировано 4 экзотермических пика даже при скорости нагрева 10 K/min.

Температуры пиков представлены в табл. 1.

Установлено, что увеличение содержания никеля до 6 at.% уменьшает температуры всех зафиксированных стадий кристаллизации (в среднем на 30 K). При этом в сплавах не была зафиксирована точка стеклования, что характерно для аморфных сплавов на основе алюминия.

В сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ фазовые переходы расположены очень близко по температуре. Особо отметим, что с увеличением скорости нагрева происходит уменьшение теплового эффекта для второй стадии кристаллизации и его увеличение на первой и третьей стадиях (величина теплового эффекта на этих стадиях увеличивается почти в 10 раз при увеличении скорости нагрева с 10 до 40 K/min). Наряду с этим, характер четвертой стадии кристаллизации остается неизменным даже при высокой скорости нагрева. Вероятно, сочетание 6 at.% никеля, 2 at.% кобальта и 6 at.% иттербия не только значительно уменьшает термическую стабильность аморфного состояния, но и способствует появлению новых стадий кристаллизации. Состав фаз, выделяющихся на этих стадиях, нуждается в дополнительной интерпретации.

Для определения энергии активации (EP) на каждой стадии кристаллизации был использован метод Киссин-

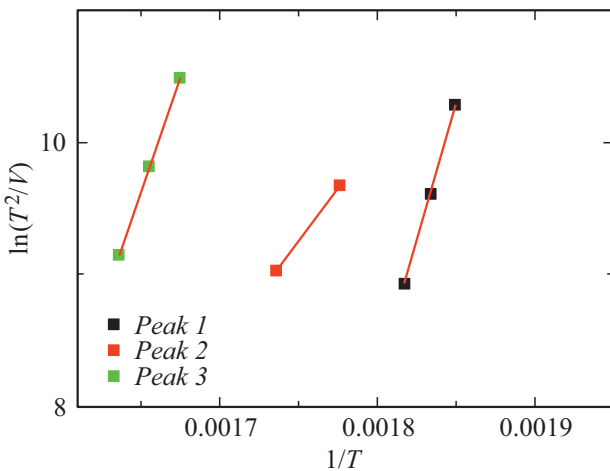


Рис. 3. Зависимость $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$.

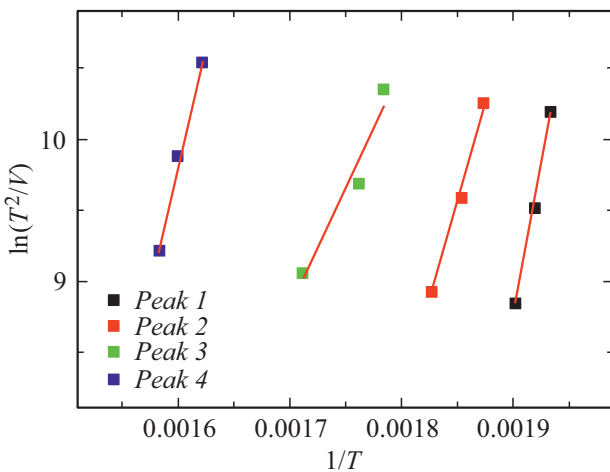


Рис. 4. Зависимость $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$.

джера [12], согласно которому

$$\ln(T_p^2/V) = E_p/RT_p + \text{const}, \quad (1)$$

где T_p — температура пика, V — скорость нагрева, R — универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Увеличение содержания никеля до 6 at.% в сплаве незначительно увеличивает энергию активации первой стадии до $E_1 = 350 \text{ kJ/mol}$. Одновременно с этим наблюдается увеличение энергии активации второй стадии почти на 100 kJ/mol и уменьшение энергии третьей стадии на 150 kJ/mol . Энергия активации четвертой стадии кристаллизации составила $E_4 = 284 \text{ kJ/mol}$.

Графики зависимостей $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ приведены на рис. 3, 4. То, что они являются прямыми линиями, доказывает справедливость использования формулы (1) и метода Киссинджера [12].

Анализируя полученные результаты, нельзя однозначно предположить какие соединения выделяются на

каждой из стадий, однако характер первого пика кристаллизации для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ может свидетельствовать о выделении интерметаллида. В то же время сложная форма первого пика кристаллизации в сплаве с 6 at.% никеля, позволяет предположить, что в аморфной матрице выделяются наночастицы ГЦК–Al. Эта ситуация хорошо известна для аморфных сплавов Al–Ni–PЗМ [13].

Таким образом, полученные значения температуры начала кристаллизации и энергии ее активации однозначно свидетельствуют о том, что сплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ имеет более широкий интервал существования аморфной фазы и является более термически стабильным по сравнению со сплавом, содержащим 6 at.% никеля и 2 at.% кобальта. Комбинация 4% Ni + 4% Co является предпочтительной по сравнению с комбинацией 6% Ni + 2% Co для стабилизации аморфной фазы.

Кривые удельного сопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ приведены на рис. 5.

Установлено, что в аморфном состоянии удельное сопротивление сплавов довольно высокое на уровне $120 \mu\Omega \times \text{cm}$. Оно слабо зависит от температуры, но для всех исследованных составов имеет отрицательный температурный коэффициент (K^{-1}).

Фазовым разделением в аморфных сплавах Al–ПМ–PЗМ, которое происходит задолго до кристаллизации, можно объяснить уменьшение электросопротивления с ростом температуры в аморфной фазе. Этот эффект был обнаружен в [14] и после этого многократно подтвержден для различных сплавов (см., например, [15] и ссылки в нем, и [16]). Появление в неупорядоченной аморфной матрице микрообластей практически чистого алюминия (для образца с 6 at.% никеля и 2 at.% кобальта), существенно превышающих по размерам межатомные расстояния и с низким удельным сопротивлением, приводит к уменьшению общего сопротивления сплава. Чем больше объемная доля таких микрообластей, тем

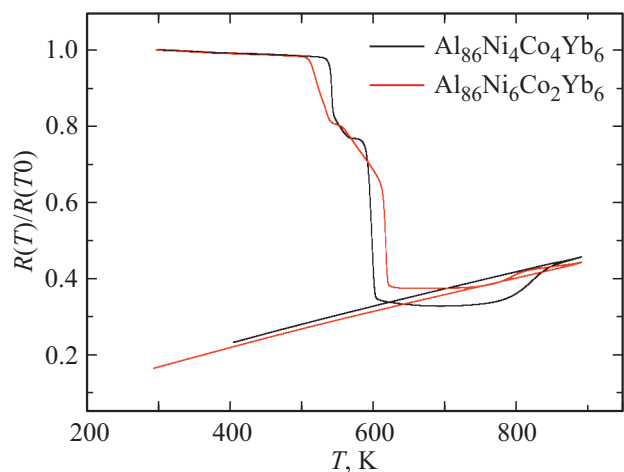


Рис. 5. Относительное удельное электросопротивление для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$ (скорость нагрева — 10 K/min).

ниже удельное сопротивление. Когда лента полностью кристаллизуется, удельное сопротивление достигает своего минимума и затем начинает расти с ростом температуры, что характерно для кристаллических сплавов. Этот вопрос подробно обсуждается в [11].

Во время кристаллизации удельное сопротивление уменьшается более чем в 2 раза, проходя через несколько этапов (их температуры совпадают с данными ДСК в пределах ± 3 К). При изучении электросопротивления также обнаружено, что увеличение содержания никеля до 6 ат.% уменьшает интервал аморфного состояния на 30 К (сдвиг T_{x1} с 524 до 503 К).

В наших экспериментах зафиксировано аномальное поведение сопротивления при температуре выше 600 К для ленты, содержащей 4 ат.% никеля и 4 ат.% кобальта. Плавное уменьшение и последующее увеличение сопротивления, продолжающееся до 845 К, может быть связано с трансформацией интерметаллического соединения Al_3R от кубической к ромбоэдрической структуре. Такие полиморфные превращения не сопровождаются, как правило, значительными тепловыми эффектами, но проявляют себя на политермах электронно-чувствительных свойств. Подобное поведение электросопротивления можно отметить и для ленты, содержащей 6 ат.% никеля и 2 ат.% кобальта, однако это превращение заканчивается при температуре на 40 К ниже.

Таким образом, данные по электросопротивлению подтверждают тот факт, что комбинация 4% Ni + 4% Co в аморфных сплавах с иттербием является предпочтительной по сравнению с комбинацией 6% Ni + 2% Co для стабилизации аморфной фазы.

Выводы

Проведенные исследования ДСК и электросопротивления металлических стекол на основе алюминия, содержащих различные комбинации переходных металлов и 6 ат.% иттербия, показали, что эти объекты имеют довольно широкую область существования аморфного состояния, а кристаллизация этих сплавов идет сложным путем, проходя через несколько стадий. Для повышения стеклообразующей способности комбинация 4 ат.% никеля и 4 ат.% кобальта более предпочтительна, вследствие более высокой термической стабильности аморфного состояния.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. P. L479–L482.
- [2] Gloriant T., Greer A.L. // Nanostruct. Mater. 1998. Vol. 10. P. 389–396.
- [3] Triveco Rios C., Suricach S., Bary M.D. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 2008. Vol. 354. P. 4874–4877.
- [4] Ouyang Y., Zhang J., Chen H., Liao S., Zhong X. // J. Alloy. Compd. 2008. Vol. 454. P. 359–363.
- [5] Botta W.L., Triveno Rios C., SaLisboa R.D. et al. // J. Alloy. Compd. 2009. Vol. 483. P. 89–93.
- [6] Li C.L., Wang P., Sun S.Q., Voisey K.T., McCartney D.G. // App. Surf. Sci. 2016. Vol. 384. P. 116–124.
- [7] Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kirjanov Yu.Y., Gloriant T.F., Greer A.L. // Acta Met. 1999. Vol. 12. P. 617–620.
- [8] Heinemann W.A. Rapid solidification–Process Technology for new Materials and Products. Rapidly Quenched Metals, Elsevier, 1985. P. 27–34.
- [9] Данилова И.И., Маркин В.В., Смолякова О.В., Роцин В.Е., Ильин С.И., Гойхенберг Ю.Н. // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. 2008. Т. 109. № 9. С. 16–20.
- [10] Rusanov B., Sidorov V., Svec Sr.P., Svec P., Janickovic D., Moroz A., Son L., Ushakova O. // J. Alloy. Compd. 2019. Vol. 787. P. 448–451.
- [11] Sidorov V., Svec P., Svec Sr.P., Janickovic D., Mikhailov V., Sidorova E., Son L. // J. Mag. Mag. Mat. 2016. Vol. 408. P. 35–40.
- [12] Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. P. 1702–1706.
- [13] Sidorov V., Petrova S., Svec Sr.P. et al. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2017. Vol. 226. P. 1107–1113.
- [14] Gangopadhyay A.K., Croat T.K., Kelton K.F. // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 4035–4043.
- [15] Radiguet B., Blavette D., Wanderka N., Banhart J., Sahoo K.L. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 103126.
- [16] Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // Mat.Lett. 2015. Vol. 139. P. 194–196.