01,07,11

Влияние высоких давлений на формирование новых соединений в сплаве Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆^{*}

© С.Г. Меньшикова¹, В.В. Бражкин²

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия ² Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Троицк, Россия E-mail: svetImensh@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г. В окончательной редакции 13 июля 2021 г. Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы структура, элементный и фазовый состав эвтектического сплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ (здесь и далее по тексту at.%) при затвердевании расплава от 1500°C со скоростью 1000°C/s под высоким давлением 3 и 7 GPa. Затвердевание расплава под высоким давлением приводит к изменению фазового состава сплава и формированию аномально пересыщенного твердого раствора α -Al(Gd). При давлении 7 GPa синтезированы новые фазы: Al₃Gd* (по типу Al₃U), содержащей Со и Ni, со структурой примитивного куба (cP4/2) с параметром решетки $a = 4.285 \pm 0.002$ Å и $Al_8Co_4Gd^*$ (по типу Al₈Cr₄Gd) с тетрагональной структурой (tl26/1) с параметрами $a = 8.906 \pm 0.003$ Å и $c = 5.150 \pm 0.003$ Å. Структура всех полученных образцов однородная, плотная, мелкодисперсная, без усадочных раковин и пор. Средняя микротвердость образцов высокая за счет твердорастворного и дисперсионного упрочнения.

Ключевые слова: высокое давление, микроструктура, фаза, микротвердость, расплав.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51924.32s

1. Введение

Получение материалов с заданными структурой и свойствами при известных термодинамических параметрах (температуре, давлении, химическом составе) является одной из основных и наиболее актуальных задач физики и химии конденсированного состояния. Многокомпонентные стеклообразующие сплавы на основе алюминия типа АІ-ПМ-РЗМ (ПМ-переходный металл, РЗМ-редкоземельный металл) имеют перспективы практического применения как конструкционные материалы. Такие сплавы, содержащие РЗМ в комплексе с 3d-металлами, обладают высокими механическими свойствами и высокой термической стабильностью. Сочетание различных экстремальных воздействий (сверхбыстрое и быстрое охлаждение из расплава, сверхвысокие и высокие давления и температуры, сверхсильные и сильные электрические и магнитные поля и т.п.) позволяет расширить области метастабильных состояний, получать новые соединения, новые модификации известных соединений, модифицировать структуру дефектов на микрои наноуровнях, т.е. получать материалы с разнообразной структурой: аморфной, квази- и нанокристалической и, соответственно, с разными свойствами [1,2]. Высокое давление (несколько GPa) в сочетании с быстрым охлаждением (10³-10⁵°C/s) способствует синтезу новых структур, а также является универсальным параметром исследования природы химической связи и атомных взаимодействий. Известно, что под воздействием высоких давлений в структуре сплавов, в зависимости от их исходного состояния, могут происходить различные изменения: расслоение исходно однородной аморфной фазы, формирование стабильных и метастабильных фаз [3-5]. Давление в процессе затвердевания влияет на структуру металлов и сплавов, улучшая их свойства благодаря увеличению центров кристаллизации и уменьшению микропор, а также способствует подавлению образования усадочных раковин. При быстром затвердевании расплава под высоким давлением можно ожидать увеличения взаимной растворимости компонентов, дробления и измельчения зерна, изменение механизмов кристаллизации и т.п. [6,7].

В сплавах типа Al-ПМ-РЗМ возможно формирование нескольких фаз-стеклообразователей [1,8,9], конкуренция между которыми при зарождении приводит к образованию метастабильных фаз, а также способствует повышению аморфизующей способности сплавов. Цель настоящей работы — изучить возможность формирования новых фаз в сплаве Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆ при быстром затвердевании его высокотемпературного расплава под высоким давлением.

2. Материалы и методы исследования

Слиток состава Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆ получали сплавлением металлов в корундовых тиглях в печи Таммана. Исход-

^{*} Доклад на XXI Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18-25 марта 2021 г.





Рис. 1. Камера типа "тороид". *1* — твердый сплав, *2* — тор, *3* — центральная часть в виде чечевицы, *4* — нагреватель и образец, *5* — стальные кольца, *6* — опорные плиты.

ными компонентами служили элементы с содержанием основного металла: алюминий — 99.999, никель — 99.93, кобальт — 99.99 гадолиний — 99.9 масс.%.

Технология приготовления сплава: нагрев Al до 800° C \rightarrow введение Ni, Co (повышение до 1050° C в течение 50 min) \rightarrow при 1050° C перемешивание корундовым стержнем;

 \rightarrow охлаждение до 850°С, \rightarrow ввод всего Gd (нагрев в течение 15 min до 1020°С) \rightarrow перемешивание корундовым стержнем \rightarrow выпуск в чугунную изложницу $d\sim21$ mm.

Далее слиток 2 раза переплавляли в вакуумной печи для повышения однородности распределения легирующих элементов. Химический анализ слитка показал, что содержание основных компонентов соответствовало заданному составу в пределах $\pm 0.25\%$ от номинального. Полученный слиток рассматривали как исходный образец.

Образцы для исследований получали под высоким давлением 3 и 7 GPa в камере высокого давления типа "тороид" [10] (рис. 1). Камера представляла собой запрессованные в стальные кольца плоские наковальни из твердого сплава. Средой, передающей давление, являлся катленит (алгетский камень). Основной принцип создания высокого давления в камере такой конструкции состоит в чередовании процессов сжатия и истечения среды, передающей давление. Сжатие исследуемых образцов осуществлялось пуансонами из твердого сплава. Истечение твердого вещества происходило через кольцевой зазор между пунсонами. Истечение вещества прекращается после достижения равновесия между силами давления в центральной части камеры и трения в кольцевом зазоре. Последующее увеличение нагрузки приводит к повышению давления только за счет сжатия твердой среды. Применение твердых материалов, а не жидких и газообразных, в качестве среды, передающей давление, позволяет повысить не только давление, но и температуру синтеза в эксперименте. Значения давления выбирали с учетом ранее выполненных работ для других сплавов такого же типа, Al-ПМ-РЗМ (80–90 at.% Al) [11–13].

Охлаждение расплавов проводили со скоростью 1000°C/s, температура расплава перед закалкой состав-

ляла 1500°С. Нагрев и плавление проводили пропусканием переменного тока через образец, помещенный в тигель из гексагонального нитрида бора. Токоподводами служили пуансоны высокого давления. Значение температуры рассчитывали на основе показаний тиристора (тока, пропускаемого через образец). Давление было постоянным в ходе всего эксперимента. После охлаждения образца до комнатной температуры давление снимали до атмосферного. Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа на установках Дрон-6 в Си*К*_а и Дрон-3 в Со*К*_а-излучении. Диапазон съемки 2θ составлял от 20 до 120° , шаг по углу 0.05° , время экспозиции 20 s. Выбор режимов съемки производился исходя из необходимости достижения достаточной точности для определения углового положения дифракционных максимумов и интегральной интенсивности. Для обработки рентгенограмм (определения фазового состава, параметров решеток, пространственной группы фаз) использовали программу PHAN из пакета MIS&A, а также программу "Топаз". В программы вводили профили рентгенограмм исследуемых образцов, проводили их обработку и анализ. Для определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали систему Quattro S — Сканирующий Электронный Микроскоп (СЭМ) со стандартным детектором DBS (детектор направленного обратного рассеяния) ABS/CBS. Ошибка в определении процентного содержания элементов в образцах не более 5%. Анализ структуры проводили как в высоком, так и низком вакууме. Режим высокого вакуума — это обычный режим работы, традиционный для СЭМ. Режим низкого вакуума — режим естественной среды. Использовали трехступенчатую вакуумную систему: черновой вакуум обеспечивали форвакуумным насосом (Pre-Vacuum Pump, PVP), вакуум в камере поддерживали турбо-молекулярным насосом (Turbo Molecular Pump, TMP), а вакуум в области источника обеспечивал ионно-геттерный насос (Ion Getter Pump, IGP). В режиме среды низкого вакуума электронная колонна находилась под высоким вакуумом, а в камере образца — вспомогательный газ под давлением. Сходи-

N₂	Условия получения	Фазовый состав
1	Исходный образец	α-Al(Gd) (куб., cF4/1), Al ₉ Co ₂ (мнкл., mP22/1), Al ₃ Gd (гекс., hP8/3), Al ₃ Ni (ортр., oP16/2)
2	3 GPa (1500°C)	α-Al(Gd) (куб., cF4/1), Al₄CoNi2 (куб., cI112/1)
3	7 GPa (1500°C)	α-Al(Gd) (куб., cF4/1), Al ₃ Gd*(Ni/Co) (по типу Al ₃ U) (куб., cP4/2), Al ₈ Co ₄ Gd** (по типу Al ₈ Cr ₄ Gd) (тетр., tI26/1)

Таблица 1. Условия получения и фазовый состав образцов Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆

мость системы СЭМ и рентгеновского детектирования (в частности, EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) на коротком рабочем расстоянии позволила провести высокоточный химический анализ при высоком разрешении поверхностных и подповерхностных характеристик. Дюраметрические измерения (твердость по Виккерсу, H_v) выполняли на микротвердомере ПМТ-3М, нагрузка 50 g, выдержка 10 s. Значения H_v усредняли по 20 измерениям.

3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены условия получения и фазовый состав исходного и полученных под высоким давлением образцов исследуемого сплава, определенный рентгеноструктурным анализом. На рис. 2 — представлена микроструктура (при различных увеличениях) и концентрационные карты распределения легирующих элементов (Ni, Co, Gd) в образцах. В табл. 2–4 представлен полуколичественный элементный анализ структурных составляющих образцов.

На рис. 2, *а* представлена микроструктура исходного слитка Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆. В структуре присутствуют крупные первичные кристаллы фазы Al₃Gd в виде пластин толщиной более 20 μ m разной длины (белые кристаллы на рис. 2, *a*), твердый раствор α -Al(Gd) с содержанием Gd 0.51% (черные области на рис. 2, *a*) размером порядка 5 μ m, фаза Al₉Co₂ (серая фаза на рис. 2, *a*) и в небольшом количестве фаза Al₃Ni (светло-серые тонкие иглоподобные кристаллы на рис. 2, *a*) длиной порядка 10 μ m. Остальное пространство заполнено нерегулярной дисперсной пластинчато-стерженьковой эвтектикой с элементным составом: Al_{80.41%}Ni_{3.16%}Co_{14.78%}Gd_{1.65%} (см. табл. 2). Эвтектика располагается преимущественно в объеме фаз Al₃Gd и Al₉Co₂ (рис. 2, *a*).

При затвердевании под давлением 3 GPa фазовый состав сплава меняется. Сплав кристаллизуется с формированием двух равновесных фаз: α -Al(Gd) и Al₄CoNi₂ (см. табл. 1). Первоначально формируются тонкие стержневидные кристаллы фазы Al₄CoNi₂ длиной ~ 100 μ m и толщиной менее 5 μ m (рис. 2, *b*), в состав которых входят элементы сплава: Al_{70.33}Ni_{22.96}Co_{6.71} (см. табл. 3). От первичных кристаллов берут начало своего роста дендриты фазы α -Al (рис. 2, *b*). В сос

Таблица 2. Элементный анализ исходного образца Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆

Элемент	at.%			
	Al ₃ Gd	α -Al(Gd)	Al ₉ Co ₂	эвтектика
Al	76.12	99.49	82.12	80.41
Ni	_		-	3.16
Co	_	—	17.88	14.78
Gd	23.88	0.51	_	1.65

Таблица 3. Элементный анализ образца Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆ (3 GPa, 1500°C)

	at.%			
Элемент	Al ₄ CoNi ₂	α -Al(Gd)	эвтектика	
Al	70.33	98.50	91.21	
Ni	22.96	_	1.40	
Co	6.71	—	3.14	
Gd	—	1.50	4.24	

Таблица 4. Элементный анализ образца $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ $(7\,GPa,\,1500^\circC)$

Элемент	at.%			
	Al ₃ Gd*(Ni/Co)	α -Al(Gd)	крупная эвтектика	мелкая эвтектика
Al	75.38	98.90	90.95	91.66
Ni	2.47	_	1.39	_
Со	15.62	_	5.22	1.73
Gd	6.17	1.10	2.45	6.61

став α -Al входит Gd в количестве 1.5%, это почти в 3 раза больше, чем в исходном образце. Редкоземельные металлы отличаются сравнительно крупными размерами атомов, и поэтому не образуют больших областей растворимости с другими металлами в твердом состоянии, растворимость не сильно повышается и с увеличением температуры. Между собой РЗМ неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом виде. Можем предположить, что основную роль в формировании аномально пересыщенного раствора здесь



Рис. 2. Микроструктура образцов Al₈₆Ni₂Co₆Gd₆ при различных увеличениях и концентрационные карты распределения элементов в образцах: исходный (*a*), 3 GPa (*b*), 7 GPa (*c*).

играет высокое давление. Далее формируется нерегулярная пластинчато-стерженьковая эвтектика (α -Al(Gd)+ и Al₄CoNi₂) (рис. 2, *b*). По сравнению с исходным образцом структура, в целом, существенно мельче. Исследования образца, полученного при охлаждении расплава под давлением 7 GPa показали, что фазовый состав сплава, также как и в случае 3 GPa, меняется (см. табл. 1), однако формируются новые фазы, об-



Рис. 3. Рентгенограмма сплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ (7 GPa, 1500°C).

разования сложной геометрической формы. Структура сформированного слитка кристаллическая, мелкодисперсная. По сравнению с исходным образцом структура измельчается так, что размеры первичных кристаллов становятся соизмеримыми с размерами эвтектики. На рис. З представлена рентгенограмма образца. Расплав кристаллизуется в несколько стадий. На первом этапе формируется фаза на основе соединения Al₃Gd (белые кристаллы на рис. 2, c) по типу Al₃U, в состав которой, помимо Gd, входят Ni и Co — фаза Al₃Gd*(Ni, Co). Процентное содержание элементов в фазе: Al_{75,38%}Ni_{2,47%}Co_{15,62%}Gd_{6,17%}. Исследования показали, что данная фаза обладает структурой примитивного куба (cP4/2) с параметром решетки $a = 4.285 \pm 0.002$ Å. Известная равновесная фаза Al₃Gd имеет гексагональную решетку, близкая к ней равновесная фаза Al₂Gd кубическую, но она никак не проявляется на дифрактограмме. По-видимому, получен неравновесный вариант фазы Al₃Gd. В благоприятных для роста условиях кристаллы данной фазы стремятся сформироваться в компактные правильные, однородные и изотропные гексагональные шестиугольники размером ~ 5 µm или приобрести форму симметричного изотропного дендрита с хорошо развитыми ветвями, образующими лепестки (рис. 2, с). В месте роста кристаллов могут быть немного различающиеся температурные режимы, а также режимы течения питающего раствора и т.п. Поэтому, в зависимости от состояния расплава, вследствие концентрационной, температурной и химической неоднородности кристаллы растут как в длину, так и в ширину, принимая разнообразную форму: форму, близкую к квазикристаллу с осью симметрии пятого порядка, а также форму слегка вытянутых столбиков с шестилучевой симметрией в основе, когда рост происходит преимущественно вдоль оси кристалла. В случае роста в направлениях, перпендикулярных к оси кристалла, образуются шестиугольные пластинки или шестиугольные звездочки. Грани растущего кристалла покрыты тонкой жидкой пленкой так называемого квазижидкого слоя. Это явление связано с поверхностным "таянием", которое наблюдается на поверхности многих кристаллических материалов и является разновидностью фазового перехода первого рода. Поверхностное "таяние" имеет место при температуре ниже точки плавления сплава благодаря менее прочным связям атомов на поверхности кристалла, чем в его глубине. Этот эффект определяет химические взаимодействия между атомами расплава на поверхности кристалла и процессы его роста. Расположение атомов в структуре расплава перед закалкой предопределяет форму роста кристалла и его симметрию. Разумно предположить, что под воздействием высокого давления имеется тенденция возникновения в расплаве кластеров с более плотной упаковкой, чем при атмосферном давлении. Далее формируется аномально пересыщенный твердый раствор α -Al(Gd) (черные области на рис. 2, *c*). Содержание Gd в твердом растворе в два раза больше, чем в исходном образце. Фаза α -Al(Gd) представляет собой тонко разветвленные дендриты, растущие в радиальном направлении от первичных кристаллов, на рис. 2, с отчетливо видны оси первого и второго порядков с ярко выраженной анизотропией скоростью их роста. На рентгенограмме линии данной фазы в спектре немного смещены в область меньших углов 20. После первичных кристаллов и α-фазы формируется сферолитная эвтектика: на рис. 2, с отчетливо видно веерное расщепление пластинчатого пакета. Причиной формирования таких неравновесных форм роста, как сферолиты или глобулы, является высокое переохлаждение на фронте кристаллизации расплава [14]. В состав эвтектики входят все элементы сплава (см. табл. 4). Таким образом, есть основания предполагать, что эвтектика представляет собой смесь фаз, состоящую из фазы α -Al(Gd) и неравновесной фазы Al₃Gd*(Ni, Co). Каждая эвтектическая колония растет из своего центра. Зарождение колонии инициирует базовая фаза, характеризующаяся большей долей направленных межатомных связей, т.е. фаза Al₃Gd^{*}(Ni, Co). Вторая фаза эвтектики, α -Al(Gd), растет на базовой как на подложке. В оставшемся пространстве формируется нерегулярная пластинчато-стерженьковая эвтектика (рис. 2, c), в состав которой входят Al, Co и Gd, формируя смесь фаз $(\alpha$ -Al(Gd) + Al₈Co₄Gd^{*}). Фаза Al₈Co₄Gd* упорядочена по типу известной фазы Al₈Cr₄Gd, но на рентгенограмме линии полученной фазы немного смещены в область больших углов 20. Фаза Al₈Co₄Gd* обладает тетрагональной структурой (tI26/1) с параметрами решетки $a = 8.906 \pm 0.003$ и $c = 5.150 \pm 0.003$ Å. Таким образом, выбранные условия задают такую кинетику зарождения и роста фаз центров кристаллизации, при которых образуется дисперсная структура, содержащая метастабильные образования.

Структура полученных под давлением образцов однородная, плотная, не обнаружено усадочных раковин и пор. Исследования показали, что средняя микротвердость образца, полученного, в частности, под давлением 7 GPa, высокая (\sim 1700 MPa) за счет твердорастворного и дисперсионного упрочнения. Это почти в 2 раза выше, чем в исходном образце.

4. Заключение

Сочетание высокой скорости затвердевания и механического уплотнения под высоким давлением определило возможность получения сплавов с измельченной структурой и высокой плотностью. Средняя микротвердость образцов, полученных под давлением, высокая за счет твердорастворного и дисперсионного упрочнения. При давлении 7 GPa формируются новые кристаллические фазы: Al₃Gd* (по типу Al₃U), содержащая Со и Ni, со структурой примитивного куба (сР4/2) и Al₈(Ni/Co)₄Gd* (по типу Al₈Cr₄Gd) с тетрагональной структурой (tI26/1) и аномально пересыщенный твердый раствор *α*-Al(Gd). Т.о. получены новые фазы – фазы высокого давления, область термодинамической устойчивости которых соответствует области высоких давлений. В тех же условиях фазы высокого давления типа Al₃P3M* синтезировали ранее в сплавах Al₉₀Y₁₀, Al₈₇Ni₈Y₅, Al₈₆Ni₆Gd₄Tb₂Er₂ [11–13]. Ясно, что для подробного изучения полученных новых фаз интересно провести дополнительные исследования.

Представленные результаты показывают принципиальную возможность использования метода затвердевания под давлением для изменения уровня свойств алюминиевых сплавов, применяемых в промышленности, без изменения их химического состава за счет модифицирования структуры и изменения химического состава структурных составляющих образца.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск.

Авторы выражают искреннюю благодарность И.К. Аверкиеву за помощь в выполнении элементного анализа образцов, а также к.ф.-м.н. В.А. Волкову за помощь в выполнении рентгеноструктурного анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 121030100001-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Inoue. Prog. Mater. Sci. 43, 365 (1998).
- [2] А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина. Аморфно-нанокристаллические сплавы. Физматлит, М. (2014). 42 с.
- [3] Г.Е. Абросимов, А.С. Аронин. ФТТ 59, 11, 2227 (2017).
- [4] С.М. Стишов, Л.Г. Хвостанцев, В.Н. Слесарев, С.В. Попова, В.В. Бражкин и др. УФН 178, 10, 1095 (2008).
- [5] С.В. Попова, В.В. Бражкин, Т.И. Дюжева. УФН 178, 10, 1104 (2008).
- [6] С.М. Стишов. Фазовые переходы для начинающих. Тровант, М. (2014). 90 с.
- [7] В.Ф. Дегтярева. Дисс. докт. физ.-мат. наук. "Структура и устойчивость фаз высокого давления в бинарных сплавах *sp*-металлов". Черноголовка (2002). 205 с.
- [8] С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, В.К. Носенко, И.В. Жихарев, Д.В. Матвеев, Е.А. Першина, В.И. Ткач. Металлофиз. нов. технол. 37, 8, 1089 (2015).
- [9] А.П. Шпак, В.В. Маслов, А.Б. Мельник, А.Н. Тимошевский. Металлофиз. нов. технол. 25, 111, 1461 (2003).
- [10] В.В. Бражкин. Дисс. канд. физ-мат. наук. "Влияние высокого давления на затвердевание металлических расплавов (Pb, In, Cu, двойные сплавы на основе меди)". М. (1996). 150 с.
- [11] S.G. Menshikova, V.V. Brazhkin, V.I. Lad'yanov, B.E. Pushkarev, A.A. Suslov. Lett. Mater. 10, 4, 433 (2020).
- [12] S.G. Menshikova, V.V. Brazhkin, V.I. Lad'yanov, B.E. Pushkarev. Crystal Growth 524, 125164 (2019).
- [13] S.G. Menshikova, I.G. Shirinkina, I.G. Brodova, V.V. Brazhkin, V.I. Lad'yanov, B.E. Pushkarev. J. Crystal Growth 525, 125206 (2019).
- [14] И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин. Исходные расплавы как основа формирования структурных свойств алюминиевых сплавов. УрО РАН, Екатеринбург (2005). 369 с.

Редактор Т.Н. Василевская