

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.23

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al–Ni–Co – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

© 2024 г. Б.А. Русанов^{a, b, *}, В.Е. Сидоров^{a, b, c}

^a Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^b Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

^c Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: rusanov@uspu.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023

После доработки 26.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

В работе исследованы процессы кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–PЗМ (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) с различным соотношением переходных металлов. Из экспериментальных данных рассчитаны значения энергии активации различных стадий кристаллизации. Показано, что сплавы с большим содержанием кобальта являются более термически стабильными и предпочтительными для дальнейшего практического использования.

Ключевые слова: аморфные сплавы, алюминиевые сплавы, редкоземельные металлы, кристаллизация, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.31857/S0044453724030139, **EDN:** QPFFES

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе алюминия, особенно композиции алюминий – переходный металл – редкоземельный металл, активно исследуются в последние годы благодаря повышенным эксплуатационным свойствам: механической прочности, пластичности, твердости и коррозионной стойкости [1–4]. Частичная кристаллизация аморфной фазы в этих сплавах приводит к еще большему повышению эксплуатационных характеристик, а выделение на первой стадии кристаллизации наночастиц ГЦК–Al позволяет повысить прочность и твердость сплавов почти в 10 раз [5]. Наиболее распространенными способами активации процесса формирования центров кристаллизации в аморфных сплавах являются их нагрев, прокатка и воздействие высокого давления до 10 ГПа. Среди данных способов частичная кристаллизация при нагреве

аморфных образцов является менее трудоемкой по сравнению с другими методами [6, 7].

В настоящей работе изучен процесс кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–PЗМ (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Сплавы составов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (PЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) получены методом электродуговой плавки исходных компонентов (Al–99.999%, Ni–99.98%, Co–99.98%, PЗМ–98.5%) в атмосфере аргона. Образцы переплавляли не менее 5 раз для гомогенизации. Аморфные сплавы получены в виде лент после быстрой закалки исходных слитков методом спиннингования в защитной атмосфере аргона. Толщина полученных лент составила 40–45 мкм, ширина – 3 мм. Структура полученных быстрозакаленных

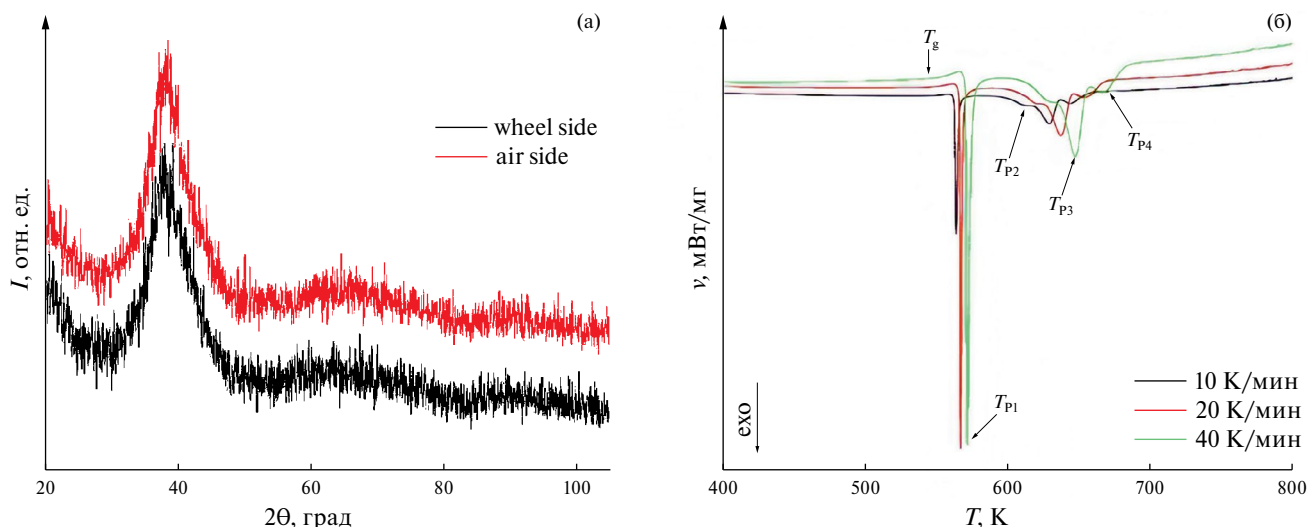


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и термограммы (б), полученные при различных скоростях нагрева, быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$. Стрелками показаны температура стеклования (T_g) и температуры пиков различных стадий кристаллизации (T_{p1-4}).

лент изучена методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$). Процесс кристаллизации лент исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием анализатора Perkin Elmer DSC-7 в потоке аргона со скоростями нагрева от 10 до 40 К/мин. Анализатор был предварительно откалиброван по точкам плавления чистого алюминия и золота.

На рис. 1 приведен типичный вид дифрактограмм (а) и термограмм ДСК (б), полученных для быстрозакаленных лент Al-Ni-Co-P3M , на примере сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$.

По результатам рентгеновской дифракции все полученные ленты оказались рентгеноаморфными (рис. 1). Установлено, что дифрактограммы, полученные с разных сторон лент (со стороны большего теплоотвода — прилегания ленты к водоохлаждаемому медному диску и со стороны защитной атмосферы), практически не отличаются. Данные результаты согласуются с нашими предыдущими исследованиями аморфных лент Al-Ni-Co-P3M [8].

Из термограмм следует, что ленты имеют от трех до пяти экзотермических реакций. При этом для составов с неодимом, самарием, гадолинием и тербием были обнаружены температуры стеклования (T_g). Температуры стеклования и пиков экзотермических реакций приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных рассчитаны значения энергии активации для всех стадий кристаллизации. Для определения энергии активации (E) использован метод Киссинджера [9], согласно которому

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT_p} + \text{const},$$

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

Результаты расчетов представлены в табл. 2, а на рис. 2 приведены типичные зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1/T$ на примере сплавов с неодимом и тербием с различным соотношением Ni/Co . Установлено, что добавка кобальта в качестве дополнительного переходного металла значительно увеличивает энергию для первой и второй стадий по сравнению со значениями, найденными для тройного сплава $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{Sm}_5$ в работе [10]. Замена 4 ат.% Co на 2 ат.% уменьшает энергию активации первой стадии кристаллизации, в то же время энергии активации для второй и третьей стадий, наоборот, увеличиваются.

Увеличение концентрации никеля в самарийсодержащей композиции уменьшает энергию активации первой стадии кристаллизации почти в 1.5 раза, одновременно с этим энергия активации второй стадии увеличивается

Таблица 1. Температуры стеклования (T_g) и пиков (T_p) кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-РЗМ

Сплав	β , К/мин	T_g , К	T_{p1} , К	T_{p2} , К	T_{p3} , К	T_{p4} , К	T_{p5} , К
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Nd ₆	10	541±1	564±1	613±1	629±1	644±1	-
	20	543±1	567±1	621±1	637±1	654±1	-
	40	544±1	572±1	629±1	648±1	667±1	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Nd ₆	10	-	539±1	601±1	622±1	-	-
	20	515±1	543±1	606±1	631±1	-	-
	40	516±1	549±1	613±1	642±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Sm ₆	10	-	547±1	606±1	638±1	-	-
	20	524±1	551±1	611±1	645±1	-	-
	40	530±1	555±1	618±1	655±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Sm ₆	10	-	483±1	612±1	643±1	737±1	-
	20	-	490±1	615±1	654±1	749±1	-
	40	-	496±1	621±1	662±1	761±1	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Gd ₆	10	531±1	560±1	616±1	630±1	723±1	-
	20	534±1	563±1	621±1	639±1	735±1	-
	40	539±1	568±1	630±1	649±1	750±1	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆	10	-	505±1	607±1	654±1	662±1	687±1
	20	-	511±1	613±1	664±1	672±1	697±1
	40	-	516±1	619±1	675±1	682±1	711±1
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Tb ₆	10	-	542±1	614±1	651±1	-	-
	20	522±1	546±1	619±1	658±1	-	-
	40	524±1	553±1	627±1	667±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Tb ₆	10	-	535±1	605±1	647±1	-	-
	20	513±1	538±1	610±1	657±1	-	-
	40	514±1	545±1	617±1	669±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Yb ₆	10	-	541±1	-	597±1	-	-
	20	-	545±1	563±1	604±1	-	-
	40	-	550±1	576±1	611±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Yb ₆	10	-	517±1	534±1	560±1	617±1	-
	20	-	521±1	540±1	568±1	625±1	-
	40	-	526±1	548±1	584±1	632±1	-

Обозначения: β – скорость нагрева.

до 454 кДж/моль. Энергия активации третьей стадии уменьшается почти на 40 кДж/моль.

Энергия активации для самарийсодержащего сплава с 6 ат.% Ni и 2 ат.% Co существенно меньше (более чем на 90 кДж/моль для первой стадии кристаллизации), чем для неодимсодержащего сплава.

Таким образом, использование различных редкоземельных металлов из начала, середины и конца ряда лантаноидов приводит

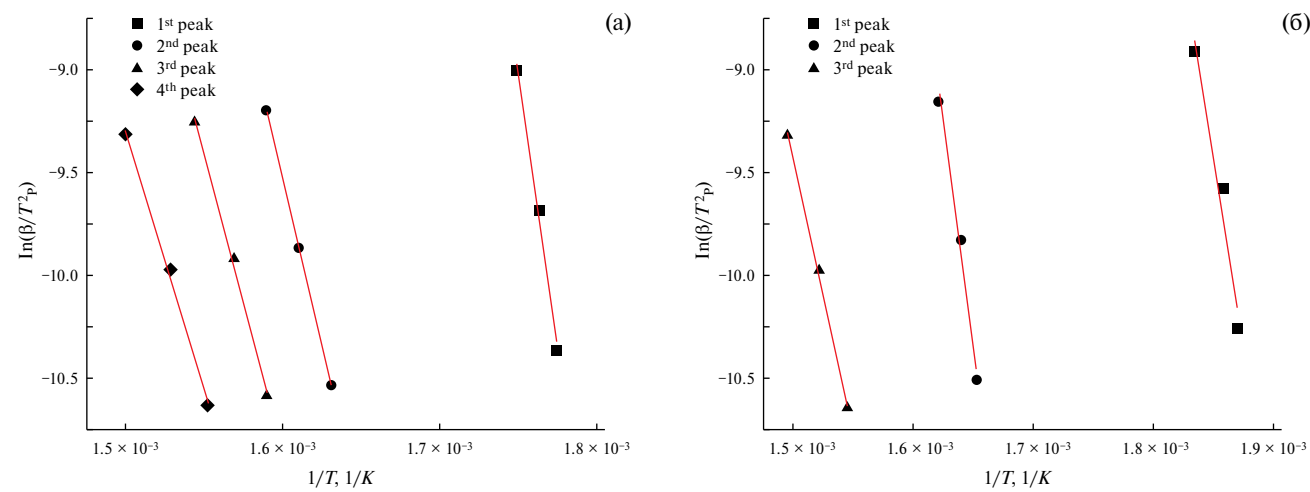


Рис. 2. Зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1/T$ аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$ (б). Линии – линейная аппроксимация.

Таблица 2. Энергии активации (кДж/моль) стадий кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb)

Сплав	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$	439	240	208	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$	353	339	216	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$	408	351	273	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$	262	454	239	259	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$	434	303	233	226	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	263	345	230	248	219
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$	349	341	286	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$	308	352	220	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$	348	133	293	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$	350	232	141	284	-

к нелинейному изменению значений энергии активации при равных соотношениях переходных металлов. Так, наибольшие значения энергии активации первой стадии кристаллизации для сплавов, содержащих 4 ат.% никеля + 4 ат.% кобальта, соответствуют добавкам неодима и гадолиния.

Как было отмечено выше, для повышения эксплуатационных свойств аморфных сплавов на основе алюминия требуется их частичная кристаллизация, которая оказывает упрочняющий эффект. В работах [11, 12] установлено, что на первой стадии кристаллизации изучаемых

составов выделяются наночастицы алюминия, а на второй стадии происходит образование тройных интерметаллидов $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{R}_3$ и $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{R}_4$. Эти соединения возникают на границах наночастиц алюминия и затормаживают их дальнейший рост, что и приводит к стабилизации нанокристаллического состояния. В результате для получения качественных нанокристаллических лент сплав должен иметь большую энергию активации первой стадии кристаллизации и малую энергию активации второй стадии. Из изученных нами композиций данным требованиям лучше всего удовлетворяет состав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные значения температур начала кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ и энергии активации различных стадий кристаллизации свидетельствуют о том, что сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{РЗМ}_6$ имеют более широкий интервал существования аморфной фазы и являются более термически стабильными по сравнению со сплавами, содержащим 6 ат.% никеля и 2 ат.% кобальта, а из всех изученных редкоземельных металлов предпочтительным является неодим.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–23–00177.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Y., Perepezko J.H. // J. of Alloy and Comp. 2017. V. 707. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.079>
2. Mousavi S.A., Hashemi S.H., Ashrafi A. et al. // J. of Rare Earths. 2023. V. 41. Iss. 5. P. 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.016>
3. Yi J.J., Kong L.T., Ferry M. et al. // Mater. Character. 2021. V. 178. 111199. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111199>
4. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L. et al. // J. of Mater. Sci. and Tech. 2019. V. 35. Iss. 7. P. 1378–1387. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>
5. Jin Y., Inoue A., Kong F.L. et al. // J. of Alloy. and Comp. 2020. V. 832. 154997. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154997>
6. Bi H.W., Inoue A., Han F.F. et al. // Acta Mater. 2018. V. 147. P. 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.016>
7. Cuevas F.G., Lozano–Perez S., Aranda R.M., Caballero E.S. // Intermet. 2019. V. 112. 106537. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106537>
8. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Svec P., Janickovic D. // Russ. J. of Inorg. Chem. 2020. V. 65. Iss. 5. P. 663. DOI: 10.1134/S0036023620050198
9. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
10. Sun F., Gloriant T. // J. of Alloy and Comp. 2009. V. 477. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.021>
11. Rusanov B., Sidorov V., Svec P. et al. // J. of Alloy. and Comp. 2019. V. 787. P. 448–451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
12. Svec P., Rusanov B., Moroz A. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2021. V. 876. 160109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>