

ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Al–PЗМ–Ni ТА Al–PЗМ–Ni–Fe З НАНОКРИСТАЛІЧНОЮ ФАЗОЮ

Л. М. БОЙЧИШИН, О. М. ГЕРЦИК, М. О. КОВБУЗ,
Т. Г. ПЕРЕВЕРЗЄВА, Б. Я. КОТУР

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Досліджено вплив відпалу на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів на основі алюмінію. Встановлено, що після відпалу при температурі першої стадії кристалізації формується рентгеноаморфна структура з невеликою об'ємною часткою неупорядкованої нанокристалічної фази. Опір поляризації поверхні сплавів у 0,5 М водному розчині NaOH тут суттєво зростає, значення вільного потенціалу зсуваються в анодний бік. Під час структурних перетворень за цих умов максимально підвищується їх мікротвердість.

Ключові слова: *аморфні металеві сплави, нанокристалізація, мікротвердість, електроопір, корозія.*

Кристалізація аморфних металевих сплавів (АМС) починається виділенням з аморфної матриці нанокристалів твердого розчину. Відомо [1, 2], що через гранично малий розмір зерен суттєво підвищуються міцнісні характеристики, що вкрай важливо для АМС на основі Al, для застосування яких в космічній, авіаційній та інших областях техніки необхідно поєднати екстремально високу міцність, пластичність, а також корозійну тривкість. Такі сплави можна синтезувати, вибираючи відповідні легувальні добавки, а також оптимізуючи їх структуру. Аморфні сплави на основі алюмінію, леговані рідкісноземельними елементами (РЗМ), володіють унікальною корозійною тривкістю та підвищеною механічною міцністю [3–6]. Нижче вивчено зв'язок між структурою і властивостями АМС системи Al–PЗМ, легованих Ni і Fe.

Об'єкти та методика. Досліджували вплив структурування на мікротвердість, електричний опір та корозію АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, виготовлених методом швидкісного охолодження в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України у вигляді стрічок шириною 20 mm та товщиною 35 μm .

Ступінь термоструктурування визначали за результатами диференціальної сканівної калориметрії (ДСК), одержаними на калориметрі Perkin-Elmer Pyris 1 зі швидкістю нагрівання 20 K/min. Дифрактограми вихідних та відпалених сплавів отримували на приладі X'-Pert Philips PW 3040 (CuK_{α} -випромінювання в інтервалі кутів $2\theta = 10^{\circ} \dots 140^{\circ}$, крок сканування $0,04^{\circ}$, час сканування в точці 1 s). За дифракційними даними визначали вміст кристалічної фази та розмір нанокристалів після термічної обробки методом Холла [7]. Електроопір АМС вимірювали чотиризондовим методом з автоматичним реєструванням параметрів: $\rho = (U_x \cdot S) / (I_x \cdot l)$, де U_x – падіння потенціалу зразка з поперечним перерізом S , довжиною l (відстань між зондами); I_x – струм, що проходить крізь зразок.

Механічні властивості сплавів до та після відпалу оцінювали за мікротвердістю (H_{μ}), яку визначали приладом ПМТ-3. Корозійну їх поведінку досліджували в

0,3%-му водному розчині NaCl, використовуючи потенціостат IPM 88 PC-R, швидкість сканування потенціалу $\Delta E/\Delta t = 20$ mV/s. Електрохімічні характеристики корозії сплавів реєстрували відносно насиченого каломелевого електрода. Початкове (E_0) і стаціонарне (E_{st}) значення вільних потенціалів визначали за розмікнутого зовнішнього поля [8].

Результати та їх обговорення. У вихідному стані всі алюмінієві сплави аморфні, про що свідчать гало на дифрактограмах за кутів $35^\circ \dots 40^\circ$ (див. рисунок, графік *a*). Температурну залежність кристалізації вивчали методом ДСК в інтервалі 150...725 К. Під час нагрівання в азоті зразки поступово кристалізуються в декілька стадій (графік *b*). Перші повільні екзотермічні низькокалорійні процеси суттєво залежать від елементного складу сплаву (графік *c*). Початковому періоду характерні розмиті низькі максимуми з несиметричною формою висхідної та низхідної гілок піка. Тут в аморфній матриці виділяються наночастки твердого розчину Al(PЗМ) (графік *a*) [9]. З подальшим нагріванням утворюється сполука Al₃PЗМ. З підвищенням температури нанокристалізації сплави розташовуються в такій послідовності: Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ < Al₈₇Gd₅Ni₈ < Al₈₇Y₅Ni₈ < Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ < Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ (графік *c*). Після заміни 4% Ni на Fe суттєво підвищується температура екзопіка на (60÷90) К, що, очевидно, пов'язано з фізичними властивостями цих елементів.

Таблиця 1. Вміст кристалічної фази після двох етапів кристалізації сплавів

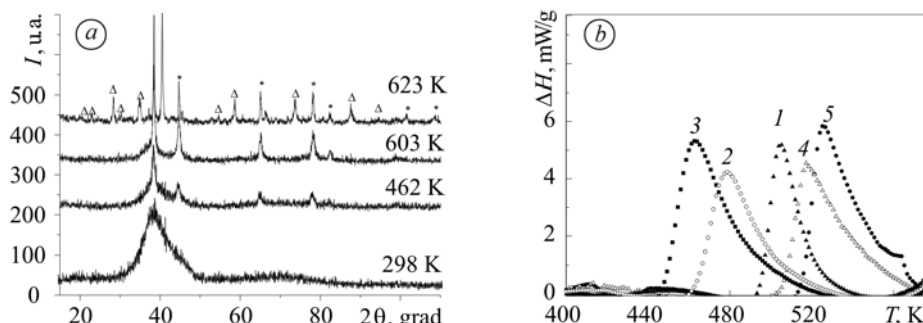
Сплав	Вміст Al(PЗМ), (vol. fraction $\pm 0,05$)		Приріст вмісту Al(PЗМ)	H_{μ} , GPa	ρ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
	I етап	II етап			
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	0,28	0,39	0,11	1,63	0,838
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	0,29	0,46	0,17	1,37	0,665
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₈	0,31	0,55	0,24	1,16	0,762
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₄ Fe ₄	0,18	0,49	0,31	1,15	0,921
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₄ Fe ₄	0,29	0,59	0,30	1,81	1,197

Температурний інтервал другої та третьої стадій кристалізації також зсунутий до вищих температур, причому екзопік повної кристалізації пологіший (межі 25 К) і симетричний (табл. 1). Мікротвердість сплавів слабо залежить від їх хімічного складу та коливається в межах (1,15÷1,81) GPa, однак, чітко узгоджується з температурними межами нанокристалізації і електричним опором (табл. 1). Найнижчі значення H_{μ} має сплав з Gd та Y. Після заміни Ni на Fe вони підвищуються [10, 11]. За нагріву зразків до температури першої стадії кристалізації виділяються нанокристали твердого розчину Al(PЗМ), зменшується вільний об'єм в аморфній матриці, тому мікротвердість всіх сплавів збільшується (табл. 2).

Таблиця 2. Мікротвердість сплавів до (H_{μ_1}) і після (H_{μ_2}) одногодинного відпалу при температурі першої стадії кристалізації

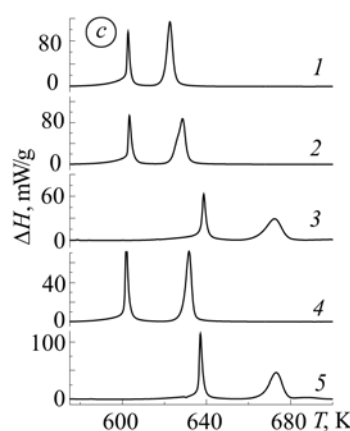
Сплав	H_{μ_1} , GPa	$T_{\text{ann.}}$, К	H_{μ_2} , GPa	H_{μ_2} / H_{μ_1}
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	1,63	532	10,70	6,56
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	1,37	510	11,10	8,10
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₈	1,16	510	2,43	2,10
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₄ Fe ₄	1,15	550	2,13	1,80
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₄ Fe ₄	1,81	550	5,49	3,03

З формуванням нанокристалічної структури у сплавах $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ приріст мікротвердості найвищий [10]. Після термообробки до температури нанокристалізації (табл. 2) він зменшується зі збільшенням кількості компонентів сплаву.



Дифрактограми АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ до та після відпалу при температурах трьох стадій кристалізації (а: \circ – Al; $*$ – Al(RE); Δ – $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{RE}_3$), ДСК криві першої (b) та другої і третьої (c) стадій кристалізації: 1 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$; 2 – $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$; 3 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$; 4 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$; 5 – $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$.

Diffractograms of AMA $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ before and after annealing at the temperatures of three crystallisation stages (a: \circ – Al; $*$ – Al(RE); Δ – $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{RE}_3$), DSC curves of the first (b), the second and the third stages (c) of crystallization: 1 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$; 2 – $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$; 3 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$; 4 – $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$; 5 – $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$.



Мікротвердість нанокристалічного сплаву $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, отриманого з вихідного АМС, залежить від стабільності аморфної матриці у міжкристалітному просторі [12]. Очевидно, суттєвий її приріст пов'язаний із міжатомною взаємодією і зміною вільних об'ємів у квазікристалічній структурі. Після відпалу зразків при температурі першої стадії нанокристалізації підвищується пасивувальна здатність поверхні АМС, про що свідчить зсув вільних потенціалів в анодний бік (табл. 3). Опір поляризації, тобто корозійна тривкість нанокристалічних зразків, зростає, що корелює зі змінами мікротвердості та електроопору.

Таблиця 3. Початкове (E_0) і стаціонарне (E_{st}) значення вільного потенціалу та опору поляризації (R_p) у 0,5 М водному розчині NaOH до і після відпалу сплавів

Сплав	Вихідний зразок			T, K	Після першої стадії кристалізації			ΔR_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	$-E_0$	$-E_s$	R_p		$-E_0$	$-E_{st}$	R_p	
	V		$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$		V		$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	
$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	1,345	1,211	14,0	522	0,950	1,052	51,8	37,8
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	1,282	1,212	14,3	506	1,000	1,188	46,8	32,5
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	1,265	1,225	15,9	489	1,107	1,210	69,0	53,1
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	1,200	1,230	14,8	550	0,855	1,152	52,3	37,5
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	1,208	1,188	14,3	518	1,143	1,144	46,8	32,5

ВИСНОВКИ

Виявлено, що аморфні сплави $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ кристалізуються у три стадії. Після першої утво-

рюються нанокристали твердого розчину Al(PЗМ) в аморфній матриці, що підвищує опір корозії сплавів в 0,5 М водному розчині NaOH на 32,5...37,8 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Для сплаву $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, який містить 31% нанокристалічної фази, опір корозії підвищується на 69 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Найвищі електроопір та мікротвердість мають вихідні сплави $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, однак, після відпалу при температурі першої стадії кристалізації максимальна мікротвердість притаманна трикомпонентним сплавам $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ і $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние отжига на физико-химические свойства аморфных алюминиевых сплавов. Установлено, что в результате отжига при температуре первой стадии кристаллизации формируется рентгеноаморфная структура с небольшой объемной долей неупорядоченной нанокристаллической фазы. Сопротивление поляризации поверхности сплавов в 0,5 М водном растворе NaOH при этом существенно возрастает, значения свободного потенциала сдвигаются в анодную область. Вследствие структурных превращений в этих условиях максимально повышается микротвердость сплавов.

SUMMARY. The influence of annealing on the physical-chemical properties of the amorphous aluminium alloys is investigated. It is shown, that as a result of annealing at the first stage of crystallization temperature the amorphous structure with the small volume fraction of unregulated nanocrystalline phase is formed. Polarization resistance of the surface of the investigated alloys in the 0.5 M NaOH aqueous solution after the first stage of nanocrystallization considerably increases. The values of free potentials shift to the anodic area. As a result of structural transformations in these conditions the microhardness of the alloys increases maximally.

1. Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T. Ductile Al-Ni-Zr amorphous alloys with high mechanical strength // J. of Mat. Sci. Letters. – 1988. – 7. – P. 805–807.
2. Лариков Л. Н. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – 11, № 1. – С. 69–72.
3. Temperatures changes of structure in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ amorphous alloy / S. Mudry, L. Bednarska, B. Kotur, and O. Herstyk // Archives of Mat. Sci. – 2004. – 25, № 4. – P. 373–378.
4. Basu J. and Ranganathan S. Crystallisation in Al-ETM-LTM-La metallic glasses // Intermetallics. – 2004. – 12, № 10–11. – P. 1045–1050.
5. Inoue A. New aluminum base alloys // Advances in Physical Metallurgy. – Amsterdam: Gordon & Breach Publishers, 1996. – P. 127–134.
6. Corrosion and corrosion inhibition of alumina particulate/aluminium alloys metal matrix composites in neutral chloride solutions / C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. Trabaneli // J. Appl. Electrochem. – 1997. – 27. – P. 325–334.
7. Оцінка об'ємної частки кристалічної фази в аморфних сплавах / С. І. Мудрий, А. В. Королишин, Б. Я. Котур та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – 41, № 3. – С. 126–128. (Mudryi S. I., Korolyshyn A. V., Kotur B. Ya., Bednars'ka L. M., Hertsyk O. M., and Kovbuz M. O. Evaluation of the Volume Fraction of the Crystalline Phase in Amorphous Alloys // Materials Science. – 2005. – 41, № 3. – P. 427–432.)
8. Вплив рН середовища на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Т. Переверзева // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – 51. – С. 329–334.
9. Influence of Gd and Fe on crystallization of $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok et al. // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. – 354, № 27. – P. 3099–3106.
10. Crystallization of a Al-4Ni-6Ce glass and its influence on mechanical properties / M. Muñoz-Morris, S. Suriñach, M. Gich, et al. // Acta Mat. – 2003. – 51. – P. 1067–1077.
11. Influence of Iron Additives on Semiconduction Properties of Al-based Amorphous Metallic Alloys / L. Bednarska, M. Kovbuz, A. Budniok et al // Joint Conferences on Advanced Materials, 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials, Italy. – 27–30 September, 2009. – P. 139.
12. Образование, структура и микротвердость нанокристаллических сплавов Ni-Mo-W / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, И. И. Зверькова и др. // Физика твердого тела. – 1998. – 40, № 1. – С. 10–16.

Одержано 05.10.2011