

Особенности перехода аморфных сплавов на основе алюминия в кристаллическое состояние при термическом и механическом воздействиях

А. А. Щерецкий, В. Л. Лахненко, В. С. Шумихин,
В. А. Соловьева

Методами ДСК и ДМА исследовано влияние условий получения и дополнительного легирования La и Co на особенности кристаллизации аморфного сплава $Al_{88}Y_8Ni_6$. Установлено, что частичная замена иттрия лантаном (50/50) либо никеля кобальтом (50/50) способствует повышению термической устойчивости аморфного состояния за счет увеличения температуры и энергии активации кристаллизации. Установленные зависимости изменения свойств аморфных сплавов от режимов термической обработки объяснены в рамках поликластерной модели аморфного состояния.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, аморфное состояние, легирование, термическая устойчивость, динамический механический анализ.*

Большой интерес к аморфному состоянию металлических систем обусловлен уникальными свойствами аморфных сплавов (высокие физико-механические, магнитные и коррозионные характеристики). В настоящее время эти сплавы используются в основном в качестве магнитных материалов (сплавы на основе железа). С каждым годом сфера их применения расширяется.

С разработкой объемно-аморфных сплавов, толщина которых достигает нескольких сантиметров, аморфные металлические сплавы начали использоваться в качестве конструкционных материалов (корпуса мобильных телефонов и часов, спортивный инвентарь). Но широкого применения эти материалы пока не нашли, что объясняется сложностью технологии их получения и нестабильностью характеристик, особенно при повышенных температурах. Поэтому исследование термической стабильности этих материалов — важная и актуальная задача.

В последнее время наблюдается рост публикаций, посвященных изучению свойств аморфных сплавов в зависимости от температуры. Необходимо учитывать, что аморфные сплавы относятся к неравновесным системам, поэтому они термически неустойчивы, а их свойства могут заметно изменяться с ростом температуры. Известно, что аморфные сплавы при нагревании переходят в кристаллическое состояние при температуре кристаллизации T_x , при этом в большинстве случаев они теряют свои уникальные свойства, становятся хрупкими и имеют низкие физико-механические свойства.

Для сплавов, способных к объемной аморфизации, легко определяется температура стеклования T_g — температура, при которой наблюдается резкое изменение теплоемкости, обусловленное значительным изменением динамической вязкости и переходом сплава в сверхпластичное

(псевдожидкое) состояние. Температура стеклования для этих сплавов на 20—100 °С ниже температуры кристаллизации.

Считается установленным, что аморфные сплавы интенсивно теряют свою стабильность при температурах, близких к температуре стеклования. При более низких температурах происходят незначительные изменения свойств, которые трудно исследовать, поскольку при этом структура, теплоемкость и другие физические параметры изменяются несущественно. Подавляющее большинство известных публикаций посвящено изучению характеристик аморфных сплавов в области температур стеклования и кристаллизации, где эти изменения более заметны и могут быть исследованы известными методами. Изменения характеристик аморфных сплавов ниже температуры стеклования принято называть структурной релаксацией. Необходимо отметить, что эти процессы недостаточно изучены и теоретически не объяснены. Интерес к процессам, происходящим в аморфных сплавах при их нагреве, вызван также возможностью получения наноматериалов термической обработкой аморфных сплавов [1—3].

Цель данной работы — исследование влияния термической обработки аморфных сплавов в широком температурном диапазоне, включая область структурной релаксации, на их структуру и свойства. Для исследования применили параллельно два различных метода: динамический механический анализ (ДМА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

Основы метода ДМА разработаны К. П. Менардом в 1990—2000 годах [4]. Динамический механический анализ заключается в регистрации реакции материала (деформации, сдвига фаз, амплитуды) на действие небольших периодических, как правило, синусоидальных, динамических нагрузок в зависимости от температуры, времени и частоты. В настоящее время несколько фирм освоили производство ДМА-анализаторов. В данной работе использован анализатор DMA 242 С немецкой фирмы NETZSCH — пионера и одного из лидеров в производстве таких приборов.

Основные технические характеристики анализатора DMA 242 С фирмы “NETZSCH”:

температурный диапазон	—	от –170 до +600 °С;
диапазон частот	—	0,01—100 Гц;
диапазон нагрузок, макс.	—	±8 Н стат. и ±8 Н динам.;
диапазон амплитуд деформации, макс.	—	240 мкм;
чувствительность по величине деформации	—	0,5 нм.

Методом ДМА определяли такие параметры: комплексный динамический модуль E ; модуль упругости E^I , который характеризует упругие свойства материала; модуль потерь E^{II} , показывает превращение механической энергии в другие виды энергии, например в тепло, является мерой невозвращенной, потерянной энергии колебаний, характеризует пластичные свойства материала; коэффициент потерь, или тангенс угла потерь $\text{tg}\alpha$, характеризует механическое демпфирование или внутреннее трение системы. Высокое значение $\text{tg}\alpha$ характерно для материалов с большой долей пластической деформации.

Исследование методом ДСК проводили на приборе STA 449 F1 также немецкой фирмы “NETZSCH”. Эксперименты осуществляли в динамичес-

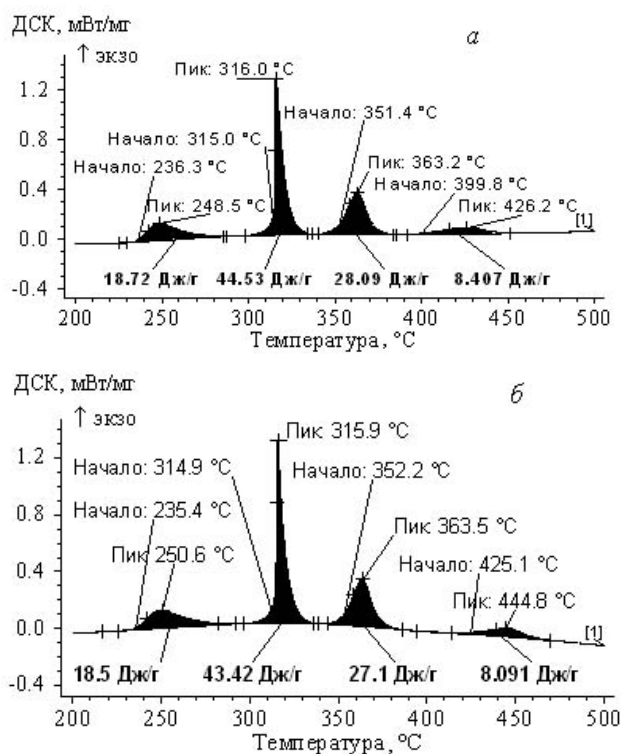


Рис. 1. Термограммы кристаллизации аморфного сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$ в виде ленты (а) и фибры (б). Скорость нагрева — 10 град/мин.

кой (40 мл/мин) атмосфере высокочистого аргона. Все сплавы исследовали при скоростях нагрева 1, 2, 5, 10 и 20 град/мин.

Методами ДМА и ДСК исследовали аморфный сплав $Al_{86}Y_8Ni_6$, который получен спиннингованием на двух установках: в виде ленты шириной 12 мм и толщиной 50 мкм и в виде фибры шириной 1,6 мм и толщиной 40 мкм. Результаты ДСК исследований представлены на рис. 1. Процесс кристаллизации сплава состоит из четырех стадий. Форма кривых, полученных ДСК, аналогична для ленты и фибры, теплоты кристаллизации сплава в виде ленты (99,75 Дж/г) и фибры (97,11 Дж/г) практически одинаковы.

Характер ДСК-кривых, отражающих многостадийную кристаллизацию сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$, таков, что каждую из стадий кристаллизации можно исследовать отдельно. Для каждой стадии были определены температура начала кристаллизации, теплота ΔH_x и энергия активации кристаллизации E_a . Энергию активации определяли по методу Киссинджера [5]. Полученные результаты для ленты и фибры близки (табл. 1). Энергия активации кристаллизации фибры несколько выше, чем ленты, теплоты кристаллизации соответствующих фаз практически одинаковы. Температура начала кристаллизации на четвертой (последней) стадии у фибры значительно (на 25 °C) выше, чем у ленты, температуры кристаллизации на остальных стадиях совпадают.

Кривые, полученные ДМА, для процесса кристаллизации сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$ приведены на рис. 2. Форма кривых ДМА аналогична для ленты и

Т а б л и ц а 1. Термофизические параметры кристаллизации аморфного сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$

Форма изготовления сплава	Стадия кристаллизации	$T_x, ^\circ C$ ($V_{нагр.} = 10$ град/мин)	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta H_x,$ Дж/г
Лента	1	236	245	19
	2	315	294	45
	3	351	190	28
	4	400	344	8,4
Фибра	1	235	305	19
	2	315	282	43
	3	352	209	27
	4	425	391	8,1

фибры. В процессе нагревания на первом этапе модуль упругости растёт и достигает максимального значения для ленты при температуре $149^\circ C$, а для фибры — при $174^\circ C$. На втором этапе модуль резко падает, а внутреннее трение увеличивается и достигает своего максимума для ленты и фибры при температуре $222^\circ C$. Эта температура отвечает температуре стеклования и начала кристаллизации сплава (первый пик на кривой ДСК). Дальше сплав кристаллизуется, что сопровождается заметным ростом модуля упругости, максимумы которого для ленты и фибры несколько отличаются, но достаточно близкие и отвечают второму пику на кривой ДСК.

Необходимо обратить внимание на то, что при сопоставлении данных ДМА и ДСК следует учитывать скорость нагрева, поскольку она существенно влияет на температуры всех стадий кристаллизации аморфных сплавов (рис. 3). Уменьшение скорости нагрева приводит к смещению характеристических точек сплава в сторону более низких температур, что наглядно продемонстрировано на рисунке. Для ДСК оптимальна скорость нагрева 10 град/мин, поэтому калибровки прибора проводили именно при этой скорости. Следовательно, только при этой скорости обеспечивается достоверность количественного определения теплоты кристаллизации сплавов. Для исследования методом ДМА оптимальной является скорость нагрева 2 град/мин, поэтому температуры пиков на приведенных кривых ДМА смещены относительно соответствующих пиков ДСК-кривых в сторону более низких температур.

Третья и четвертая стадии кристаллизации сплава на кривой ДМА не отображаются, поскольку сплав при этих температурах теряет упругие свойства и разрушается даже при незначительных нагрузках. Длина образца на первом этапе растёт мало (кривая 3 на рис. 2), но при температуре на 25 град ниже температуры стеклования начинается резкое увеличение его длины, которое заканчивается в начале кристаллизации следующей фазы.

Контроль структуры сплавов в аморфном состоянии и после кристаллизации выполняли рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматическом FeK_α -излучении. Исследование структуры образцов проводили на просвечивающем электронном микро-

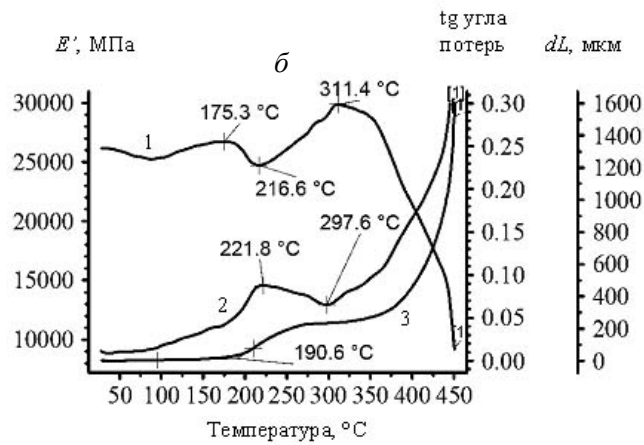
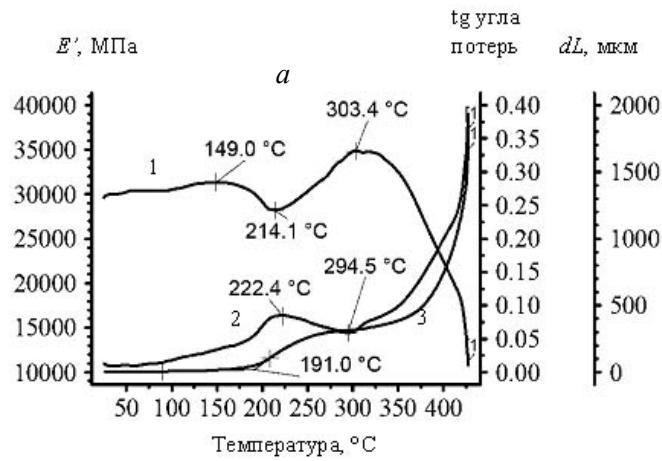


Рис. 2. Кривые ДМА процесса кристаллизации аморфного сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$ в виде ленты (а) и фибры (б).

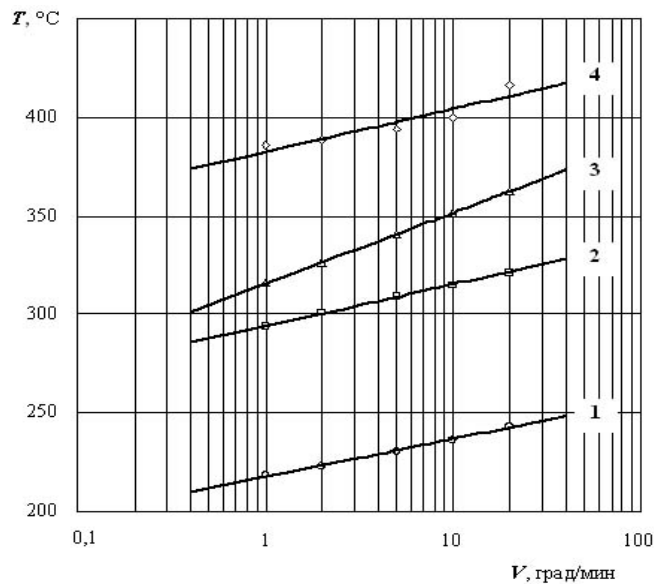


Рис. 3. Влияние скорости нагрева сплава $Al_{86}Y_8Ni_6$ на температуры фазовых переходов сплава: 1—4 — температуры соответствующих стадий кристаллизации.

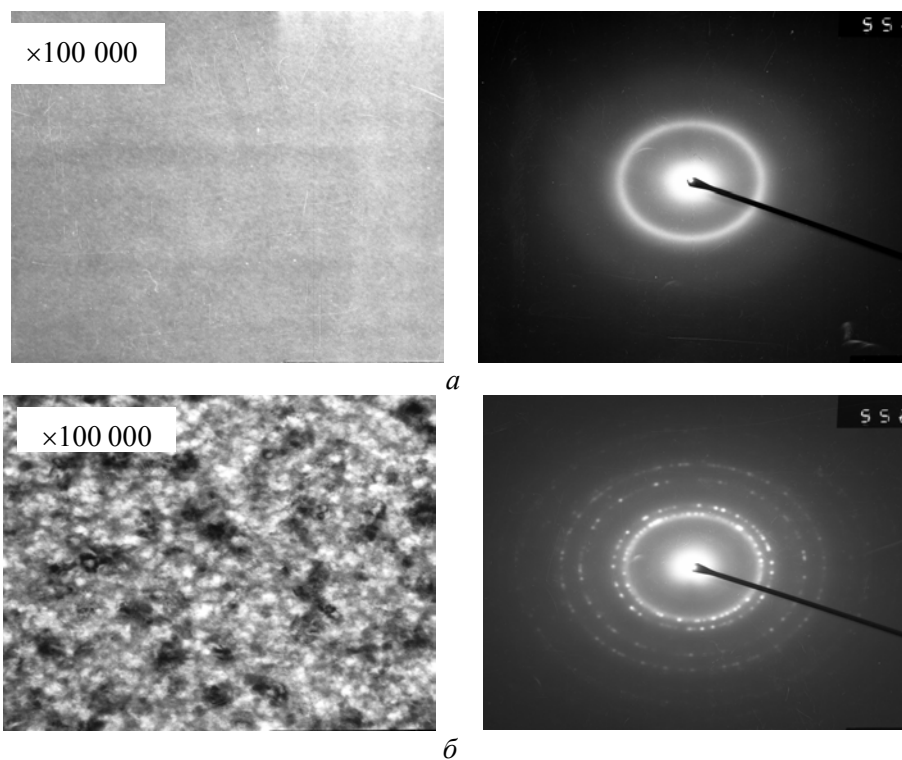


Рис. 4. Микроструктура и дифрактограмма сплава $\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Ni}_6$ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях.

скопе (ПЭМ) JEM-100СХ. Микроструктуры и дифрактограммы исследованных сплавов представлены на рис. 4.

По аналогичной методике исследовали сплавы, легированные лантаном и кобальтом. Опытные сплавы были получены в аморфном состоянии в виде фибры. Результаты исследований методами ДСК и ДМК представлены на рис. 5 и 6 соответственно.

Как видно из термограмм ДСК, частичная замена в сплаве иттрия лантаном существенно меняет характер кристаллизации сплава (рис. 5, а). Первые три пика на кривой ДСК, соответствующие первым трем стадиям кристаллизации, сосредоточены в довольно узком температурном интервале и частично перекрываются, что не дает возможности исследовать отдельно каждую из соответствующих им стадий кристаллизации. Достоверно определяется температура начала первой стадии кристаллизации, а теплоту кристаллизации можно установить только суммарно для трех стадий. Четвертая стадия кристаллизации сплава $\text{Al}_{86}\text{Y}_4\text{La}_4\text{Ni}_6$ проходит при значительно более высокой температуре и может быть исследована отдельно. Суммарная теплота, выделяющаяся при переходе сплава $\text{Al}_{86}\text{Y}_4\text{La}_4\text{Ni}_6$ из аморфного в кристаллическое состояние, немного меньше, чем у базового сплава.

Частичная замена в базовом сплаве никеля кобальтом приводит к заметному сужению температурного интервала кристаллизации сплава и слиянию всех четырех пиков на ДСК кривой в один пик сложной конфигурации (рис. 5, б). Суммарная теплота кристаллизации сплава $\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Ni}_3\text{Co}_3$ также несколько меньше, чем у базового.

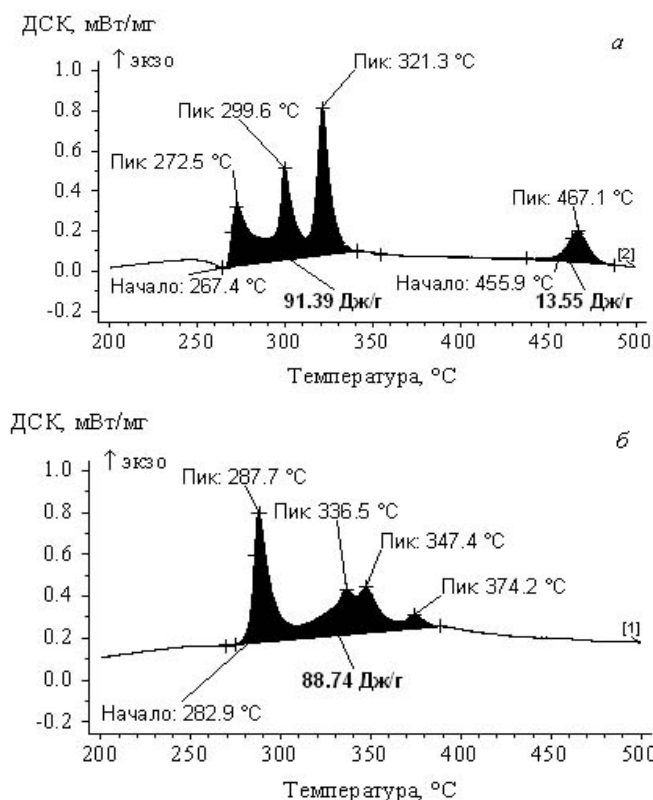


Рис. 5. Термограммы кристаллизации аморфной фибры из сплавов $Al_{86}Y_4La_4Ni_6$ (а) и $Al_{86}Y_8Ni_3Co_3$ (б). Скорость нагрева — 10 град/мин.

Т а б л и ц а 2. Термофизические характеристики аморфной фибры из базового и легированных сплавов

Сплав	$T_g, ^\circ C$	$T_x, ^\circ C$ ($V_{нагр} = 10$ град/мин)	$\Delta T_x, ^\circ C$ ($T_x - T_g$)	$E_a,$ кДж/моль	$\Sigma \Delta H_x,$ Дж/г
$Al_{86}Y_8Ni_6$	235	235	0	305	97
$Al_{86}Y_4La_4Ni_6$	242	267	25	366	105
$Al_{86}Y_8Ni_3Co_3$	246	283	37	381	89

Исследование методом ДМА показывает, что дополнительное легирование лантаном и кобальтом приводит к смещению максимума упругости и температуры стеклования в область более высоких температур (рис. 6).

Сопоставление термофизических характеристик базового и легированных сплавов (табл. 2) показывает, что легированные сплавы имеют более высокую температуру кристаллизации, температура стеклования у них не совпадает с температурой кристаллизации, как у базового сплава, а находится значительно ниже. Таким образом, у легированных сплавов появляется зона сверхпластичности ($\Delta T_x = 25 ^\circ C$ для $Al_{86}Y_4La_4Ni_6$ и $\Delta T_x = 37 ^\circ C$ для $Al_{86}Y_8Ni_3Co_3$). Энергия активации у легированных выше, чем у базового (на 20% у $Al_{86}Y_4La_4Ni_6$ и на 25% у $Al_{86}Y_8Ni_3Co_3$). Теплота кристаллизации при легировании лантаном увеличивается, а при легировании кобальтом — уменьшается.

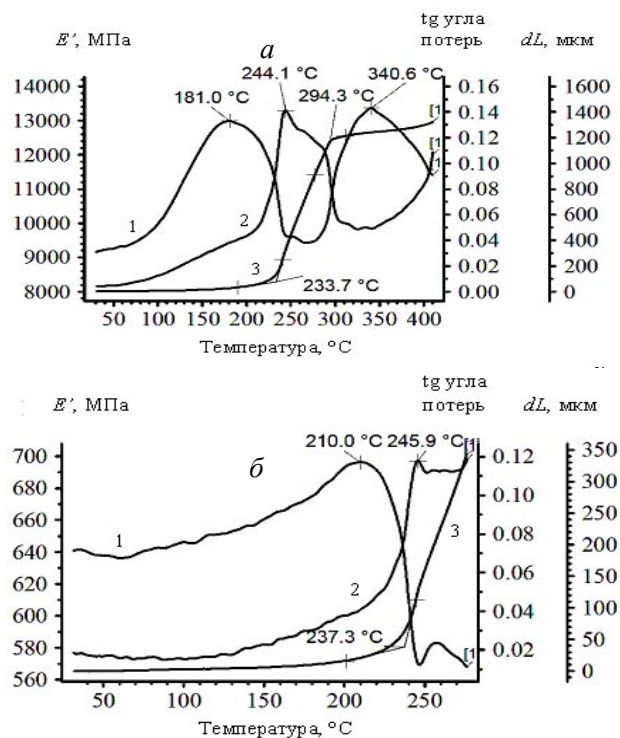


Рис. 6. Кривые ДМА процесса кристаллизации аморфной фибры из сплавов $Al_{86}Y_4La_4Ni_6$ (а) и $Al_{86}Y_8Ni_3Co_3$ (б).

На основании полученных результатов можно заключить, что в аморфном сплаве $Al_{86}Y_8Ni_6$ частичная замена иттрия лантаном (50/50) либо никеля кобальтом (50/50) способствует повышению термической устойчивости за счет более высокой температуры кристаллизации и большей энергии активации кристаллизации. С точки зрения возможности получения наноматериалов такое легирование, с одной стороны, позволяет провести термическую обработку сплавов в интервале температур T_g-T_x , что невозможно для базового сплава, у которого эти температуры совпадают, а с другой — затрудняет термическую обработку в интервале температур между стадиями кристаллизации из-за сужения интервала кристаллизации легированных сплавов.

Установленные зависимости свойств аморфного сплава от режимов термической обработки могут быть объяснены в рамках поликластерной модели аморфного состояния, предложенной О. С. Бакаем в работе [6]. Согласно модели, структура аморфного сплава состоит из соответствующего набора кластеров разной формы и внутреннего строения. Структура части кластеров близка к структуре кристаллических материалов и такие кластеры могут кристаллизоваться без значительных структурных перестроек (кристаллизуемые кластеры). Другая часть кластеров имеет квазикристаллическое строение и поэтому не может кристаллизоваться без значительных структурных перестроек (некристаллизуемые кластеры). Каждый кластер имеет свою внутреннюю энергию, которая, в свою очередь, зависит от температуры. Причем эта зависимость различна для разных кластеров, поэтому при изменении температуры происходит и изменение кластерного строения аморфного сплава: одни кластеры исчезают, другие появляются. Такое изменение кластерного строения аморфного сплава и приводит к изменению физических и

механических свойств материала в процессе его термической обработки. Необходимо отметить, что кластерное строение аморфного сплава определяется не только его химическим составом, но и условиями его получения и режимами термической обработки. Это объясняет значительные различия свойств аморфных сплавов одного химического состава, но полученных при разных условиях.

1. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2005. — № 7. — С. 14—16.
2. Xing L. Q., Eckert J., Loser W., Schultz L. High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr—Ti—Cu—Ni—Al amorphous alloys // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — 74, No. 5. — P. 664—666.
3. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles // *Sci. and Techn. of Adv. Mater.* — 2000. — 1. — P. 73—86.
4. Menard Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis*. — CRC Press LLC, 1999.
5. Kissinger H. E. Variation of peak temperature with rate // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* — 1956—1957. — No. 4. — P. 217—220.
6. Бакай А. С. *Поликластерные аморфные тела*. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 192 с.

Особливості переходу аморфних сплавів на основі алюмінію в кристалічний стан при термічному та механічному впливах

О. А. Щерецький, В. Л. Лахненко, В. С. Шуміхін, А. В. Соловійова

Методами ДСК і ДМА досліджений вплив умов одержання та додаткового легування La і Co на особливості кристалізації аморфного сплаву $Al_{86}Y_8Ni_6$. Встановлено, що часткова заміна ітрію лантаном (50/50) або нікелю кобальтом (50/50) сприяє підвищенню термічної стійкості аморфного стану за рахунок збільшення температури та енергії активації кристалізації. Встановлені залежності зміни властивостей аморфних сплавів від режимів термічної обробки пояснені у рамках полікластерної моделі аморфного стану.

Ключові слова: алюмінієві сплави, аморфний стан, легування, термічна стійкість, динамічний механічний аналіз.

Crystalline state transition features of aluminum-based amorphous alloys at thermal and mechanical treatment

A. A. Shcheretsky, V. L. Lahnenko, V. S. Shumihin, A. V. Soloviova

The influence of obtaining conditions and additional alloying La and Co on features of amorphous alloy $Al_{86}Y_8Ni_6$ crystallization was investigated by DSC and DMA techniques. It is defined that partial replacement of yttrium by a lanthanum (50/50) or partial replacement of nickel by cobalt (50/50) contributes to thermal stability promotion of amorphous state due to increasing of the crystallization temperature and magnification of the crystallization activation energy. The defined dependences for properties evolution of amorphous alloys in consequence of thermal treatment modes are explained in the frameworks of the amorphous state polycluster model.

Keywords: aluminum alloys, amorphous state, alloying, thermal stability, dynamical mechanical analysis.