

06.4

Плотность и электросопротивление сплавов Al–Ni–Co–Sm(Tb)

© Б.А. Русанов¹, В.Е. Сидоров^{1,2}, А.И. Мороз^{1,2}, Р. Svec, Sr.³, D. Janickovic³¹ Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия³ Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

E-mail: rusfive@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 5 мая 2021 г.

Принято к публикации 5 мая 2021 г.

Плотность и электрическое сопротивление сплавов Al–Ni–Co–Sm(Tb), склонных к формированию аморфного состояния при быстрой закалке, изучены в широком интервале температур, в том числе в жидком состоянии. Обнаружено скачкообразное увеличение плотности и уменьшение сопротивления при температуре ликвидус. Установлено, что нагрев расплавов выше определенной температуры приводит к появлению гистерезиса свойств. На основе экспериментальных данных рассчитаны коэффициент теплового расширения и температурный коэффициент сопротивления сплавов.

Ключевые слова: плотность, электрическое сопротивление, гамма-абсорбционный метод, алюминий, сплавы.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51233.18839

Аморфные сплавы на основе алюминия с переходными (ТМ) и редкоземельными металлами (R) находят все более широкое применение в промышленности в качестве защитных покрытий [1,2]. Наряду с этим аморфные сплавы Al–ТМ–R проявляют рекордные показатели микротвердости и прочности по сравнению с кристаллическими аналогами [3]. Самарий и тербий относятся к наиболее широко распространенным редкоземельным металлам в качестве добавок в сплавах Al–ТМ–R [4,5].

Сегодня широко распространены методы термического анализа (дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия), которые позволяют с высокой точностью определять характеристические температуры (солидус, ликвидус), однако в работах [6,7] показано, что расплавы Al–ТМ–R содержат значительное количество тугоплавкого интерметаллида Al₂R выше температуры ликвидус и являются в значительной степени микрогетерогенными, что может влиять на свойства сплавов в аморфном состоянии. Следовательно, для таких материалов требуется применение альтернативных методов исследования при высоких температурах, которые были бы чувствительны к структурным изменениям, происходящим в жидком состоянии. К таким методам можно отнести изучение теплофизических свойств расплавов, а именно плотности и электрического сопротивления. Однако экспериментальные исследования этих свойств для аморфизирующихся сплавов на основе алюминия практически не проводились.

В настоящей работе исследованы плотность и электрическое сопротивление сплавов Al₈₆Ni₄Co₄R₆ (R = Sm, Tb) в кристаллическом и жидком состояниях. По экспериментальным данным рассчитаны коэффи-

циенты теплового расширения и температурные коэффициенты сопротивления.

Сплавы составов Al₈₆Ni₄Co₄R₆ (R = Sm, Tb) получены в электродуговой печи путем переплавки исходных компонентов (Al — 99.99%, Ni — 99.9%, Co — 99.9%, Sm — 99.95%, Tb — 99.95%) на водоохлаждаемой медной изложнице в атмосфере аргона. Слитки переплавлялись не менее 4 раз для их гомогенизации.

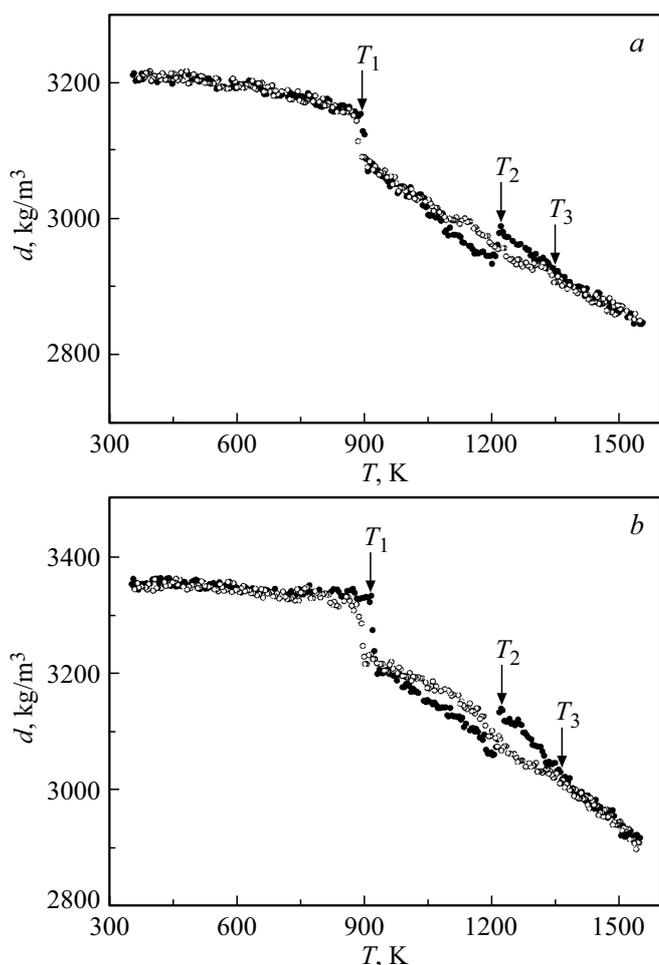
Для измерений плотности и электрического сопротивления навески сплавов повторно переплавлялись в печи сопротивления в тиглях из оксида бериллия при температуре 1700 К в течение получаса в атмосфере гелия для придания образцам формы тиглей.

Плотность сплавов (d) изучена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения, в температурном интервале $T = 300–1550$ К. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 К/мин в атмосфере высокочистого гелия. Подробное описание метода и экспериментальной установки дано в [8]. Относительная погрешность определения плотности не превышала $\pm 1\%$.

Электрическое сопротивление (ρ) сплавов измерено на автоматизированной экспериментальной установке, реализующей относительный бесконтактный метод во вращающемся магнитном поле [9]. В качестве эталонного образца использовался зонноочищенный монокристалл молибдена. Эксперименты проводились в режиме ступенчатого нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 25 К и изотермическими выдержками в течение 15 мин. Опыты выполнены в интервале 300–1550 К в атмосфере высокочистого гелия. Относительная погрешность измерений не превышала $\pm 4\%$. Отдельно отметим, что погрешность в установлении

Таблица 1. Коэффициенты линейной аппроксимации плотности сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$ ($R = \text{Sm}, \text{Tb}$) в кристаллическом и жидком состояниях

Сплав	$d_r, \text{kg/m}^3$	$d_{T_1}, \text{kg/m}^3$	$d_{T_2}, \text{kg/m}^3$	$d_{T_3}, \text{kg/m}^3$	$\alpha_S, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	$\alpha_L, 10^{-4} \text{K}^{-1}$
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$	3210 ± 10	3150 ± 10	2990 ± 20	2920 ± 10	3.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$	3360 ± 20	3330 ± 10	3140 ± 20	3020 ± 10	1.4 ± 0.1	2.1 ± 0.2

**Рис. 1.** Температурные зависимости плотности сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$ (б). Темные точки — нагрев, светлые — охлаждение. T_1 — солидус, T_2 — ликвидус, T_3 — температура гистерезиса.

вида температурных зависимостей сопротивления не превышала $\pm 1.5\%$.

Температурные зависимости плотности представлены на рис. 1, а, б.

Установлено, что в кристаллическом состоянии плотность сплавов уменьшается в процессе нагрева и может быть описана линейной зависимостью $d_S = d_r(1 - \alpha_S(T - T_r))$, где d_r — плотность при комнатной температуре, α_S — коэффициент теплового расширения, T_r — комнатная температура. При этом сплав с тбрием имеет меньший температурный коэффициент

по сравнению со сплавом, содержащим самарий. При температуре солидус (T_1) происходит резкое уменьшение плотности, вызванное началом процесса плавления алюминиевой матрицы, после которого сплавы находятся в двухфазном состоянии до температуры ликвидус $T_2 \approx 1200$ К. Окончательное плавление сплавов сопровождается резким скачком плотности вверх при температуре ликвидус (T_2), что нехарактерно для сплавов на основе алюминия и обнаружено в нашей работе впервые. В жидком состоянии четко фиксируется температура $T_3 = 1330\text{--}1350$ К, нагрев выше которой сопровождается появлением гистерезиса свойства (несовпадение значений при нагреве и охлаждении). Данный факт однозначно указывает на то, что при температуре T_3 происходит изменение структуры расплава. Выше этой температуры плотность при нагреве и охлаждении может быть аппроксимирована линейными функциями $d_L = d_{T_3}(1 - \alpha_L(T - T_3))$. Гистерезис плотности сохраняется в процессе охлаждения до температуры солидус.

Результаты линейной аппроксимации температурных зависимостей плотности исследованных сплавов в кристаллическом и жидком (выше температуры T_3) состояниях приведены в табл. 1.

Температурные зависимости электросопротивления приведены на рис. 2, а, б.

Установлено, что сопротивление сплавов линейно растет от комнатной температуры до температуры солидус, при которой наблюдается резкий скачок сопротивления вверх, что характерно для сплавов на основе алюминия. В двухфазном и жидком состояниях ход температурной зависимости электросопротивления имеет несколько аномалий, соответствующих по температурам аномалиям, обнаруженным в денситометрических опытах. При температуре ликвидус T_2 наблюдается скачкообразное уменьшение электросопротивления, аналогично с температурой T_3 (которая соответствует началу гистерезиса плотности) в сплавах. Выше температуры T_3 температурные зависимости имеют линейный вид. Результаты линейной аппроксимации электрического сопротивления в кристаллическом состоянии уравнением вида $\rho = \rho_0(1 + \beta(T - T_r))$ (где ρ_0 — электросопротивление при комнатной температуре T_r ; β — температурный коэффициент сопротивления) для изученных сплавов в кристаллическом состоянии приведены в табл. 2.

Таким образом, в работе обнаружено скачкообразное увеличение плотности и уменьшение сопротивления сплавов Al–Ni–Co–Sm(Tb) при температуре ликвидус

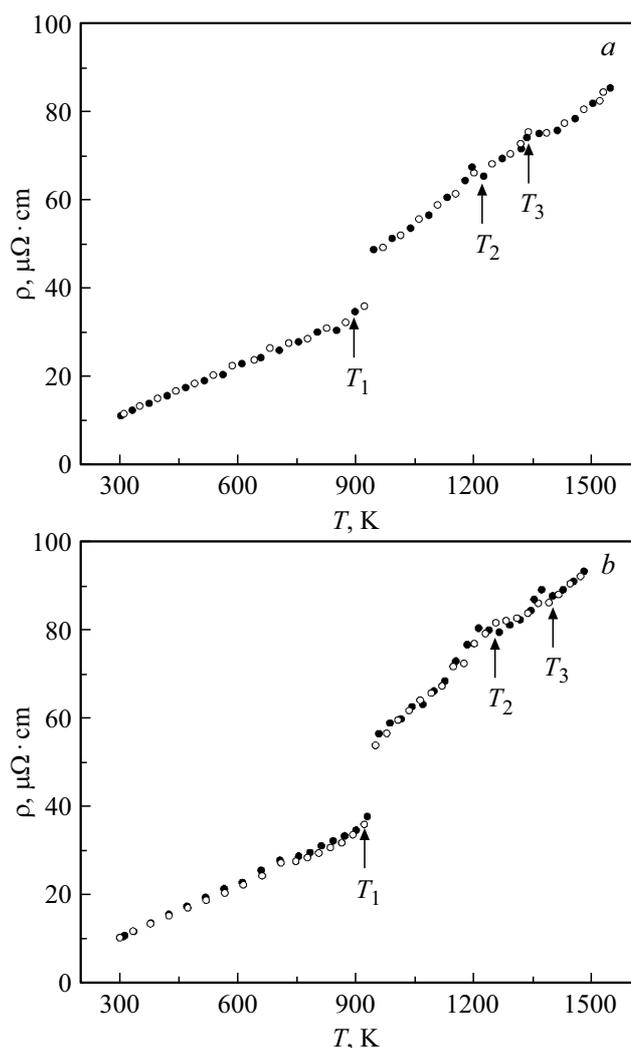


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ (a) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$ (b). Темные точки — нагрев, светлые — охлаждение. Температуры T_1 , T_2 и T_3 соответствуют температурам, обнаруженным при измерении плотности.

Таблица 2. Коэффициенты линейной аппроксимации электросопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$ ($R = \text{Sm}, \text{Tb}$) в кристаллическом состоянии

Сплав	$\rho_0, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$\beta, 10^{-4} \text{K}^{-1}$
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$	11.1 ± 0.2	33 ± 1
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$	10.5 ± 0.1	39 ± 1

при нагреве сплавов. При последующем охлаждении не было зафиксировано существенных изменений на политемах свойств. Кроме того, установлена температура нагрева расплава, выше которой изменяется его структура. Обнаруженные аномалии могут учитываться при выборе температурного режима разливки аморфных образцов с целью управления служебными свойствами.

Благодарности

Б.А. Русанов и А.И. Мороз признательны Уральскому государственному педагогическому университету за содействие в рамках программы поддержки молодых сотрудников „Мы — Университету“.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-32-90015.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.H. Gao, S.D. Zhang, B.J. Yang, S. Qiu, H.W. Wang, J.Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **530**, 147211 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147211>
- [2] Z. Zhou, Z. Zhang, Y. Chen, X. Liang, B. Shen, *Surf. Coat. Technol.*, **408**, 126800 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126800>
- [3] J. Zhang, P. Shi, A. Chang, T. Zhao, W. Li, C. Chang, J. Jia, Q. Wang, F. You, D. Feng, X. Wang, Y. Zhao, T. Li, Y. Huang, S. An, *J. Non-Cryst. Solids X*, **1**, 100005 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2018.100005>
- [4] F.G. Cuevas, S. Lozano-Perez, R.M. Aranda, E.S. Caballero, *Intermetallics*, **112**, 106537 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106537>
- [5] Y.E. Kalay, I. Kalay, J. Hwang, P.M. Voyles, M.J. Kramer, *Acta Mater.*, **60**, 994 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.008>
- [6] V. Sidorov, O. Gornov, V. Bykov, L. Son, R. Ryltsev, S. Uporov, V. Shevchenko, V. Kononenko, K. Shunyaev, N. Ilynykh, G. Moiseev, T. Kulikova, D. Sordelet, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451**, 586 (2007). DOI: 10.1016/j.msea.2006.02.437
- [7] V. Sidorov, V. Bykov, S. Uporov, V. Shevchenko, V. Kononenko, K. Shunyaev, N. Ilynykh, P. Svec, D. Janickovic, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **98**, 062037 (2008). DOI: 10.1088/1742-6596/98/6/062037
- [8] B.A. Rusanov, E.S. Baglasova, P.S. Popel, V.E. Sidorov, A.A. Sabirzyanov, *High Temp.*, **56**, 439 (2018). DOI:10.1134/S0018151X18020190
- [9] I.G. Brodova, P.S. Popel, G.I. Eskin, *Liquid metal processing: application to aluminum alloys production* (Taylor and Francis, N.Y., 2002), p. 268. <https://books.google.ru/books?id=5R4n1InIvVIC&lpg=PP1&ots=dsCamH26DB&lr&hl=ru&pg=PP1#v=onepage&q&f=false>