

01,07

Влияние структурирования аморфных металлических сплавов $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ ($x = 0, 1, 5; y = 0, 4$) на их механические свойства

© Л. Бойчишин¹, М. Ковбуз¹, О. Герцик¹, В. Носенко², Б. Котур¹

¹ Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

² Институт металлофизики НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: lboichyshyn@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 11 мая 2012 г.)

В окончательной редакции 13 июня 2012 г.)

Исследованы аморфные металлические сплавы (АМС) $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, полученные методом спиннингования расплава на охлажденную подложку. На основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа рассчитаны энергии активации отдельных стадий кристаллизации, размеры и объемные доли нанокристаллов в аморфной матрице. Показано, что легирование АМС Y или Gd приводит на первой стадии нанокристаллизации к образованию частиц размером 9–15 нм, что обуславливает их высокую микротвердость.

1. Введение

Структура аморфных металлических сплавов (АМС) подобна структуре стекла, где прослеживается только ближний порядок и отсутствуют кристаллические структурные единицы, кристаллическая анизотропия, границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, свойственные поликристаллическим сплавам. Следствием этого являются необычные механические, электрические и антикоррозионные свойства. Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. Нагревание вызывает в сплавах структурную релаксацию, что существенно влияет на изменение их специфических свойств. Длительностью экспозиции сплавов различного элементного состава в определенных температурных пределах можно регулировать их структурные характеристики [1–4].

Нанокристаллические материалы могут быть получены разными способами [5], в частности кристаллизацией металлического стекла. Химический состав и структура нанокристаллов, в результате различных способов их синтеза из аморфных сплавов (термообработка, лазерное облучение, механические напряжения) отличаются. Известно, что механические характеристики сплавов зависят от диаметра зерна (D). Например, при уменьшении размера зерна от $10\ \mu\text{m}$ до $10\ \text{nm}$ скорость разрушения никелевых покрытий уменьшается от 1330 до $7.9\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}$. Износостойкость и твердость наноструктурированных алюминиевых сплавов колеблется в пределах $2.8\text{--}3.2\ \text{kJ/mm}^3$ и $4.5\text{--}5.5\ \text{GPa}$ соответственно и являются выше по сравнению с их значениями для аморфных сплавов: $2.4\text{--}2.6\ \text{kJ/mm}^3$ и $2.5\text{--}4.0\ \text{GPa}$ соответственно [6].

В поликристаллических материалах, как предел текучести, так и микротвердость, подчиняются закону Пэтча–Холла $\sigma_T = \sigma_0 + K_y/\sqrt{D}$, где σ_T — предел текучести, σ_0 — напряжение трения, независимое от размера зерна D , K_y — постоянная величина [2].

Ультрадисперсные металлические материалы, синтезированные контролируемой кристаллизацией путем их термообработки, обладают высокой прочностью, что объясняется сродством нанокристаллов с аморфной матрицей. Однако, в случае нанокристаллических сплавов, полученных из аморфных возможны отклонения от закона Пэтча–Холла, что обусловлено деформационным механизмом, отличным от других сплавов. В работе [7] для определения характеристики пластичности с использованием индентора Виккерса получено уравнение $\sigma_H^* = 1 - 14.3(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2)\frac{HV}{E_1}$, где HV — микротвердость по Виккерсу, ν_1 — коэффициент Пуассона, E_1 — модуль Юнга одноосного растяжения. Оценен, также, отклик на нагрузку сдвига, т.е. коэффициент Лама: $\lambda = E_1\nu_1/(1 - 2\nu_1)(1 + \nu_1)$.

По этим уравнениям можно достоверно оценивать пластичность металлических материалов со средней микротвердостью. Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе Al являются ценными конструкционными материалами. Наноразмерные структуры таких конструкционных материалов предопределяют их уникальные свойства: высокую прочность, твердость, износостойкость в сочетании с довольно высокой пластичностью и легкостью конструкций. В предыдущих работах [8,9] мы исследовали процессы структурирования аморфных сплавов Al с редкоземельными и переходными металлами Al-РЗМ-ПМ и их влияние на магнитные и электрохимические свойства. Цель данной работы — изучение влияния структурирования аморфных сплавов на их механические свойства.

2. Материалы и методика эксперимента

Исследована зависимость микротвердости аморфных и нанокристаллических сплавов на основе алюминия, легированных никелем, железом (ПМ), а также иттрием, гадолинием (РЗМ): $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ (2), $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ (3), $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (4), $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (5). Аморфные сплавы в виде ленты шириной $20\ \mu\text{m}$ и толщиной $30\ \mu\text{m}$ изготовлены методом спиннингования расплава в Институте металлофизики НАНУ, Киев. Кристаллизация аморфных сплавов исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью установки Perkin–Elmer Pyris 1. Образцы нагревались в атмосфере аргона со скоростью $20\ \text{K}/\text{min}$. Структурный состав АМС изучен на рентгеновском дифрактометре X²-Pert Philips PW 3040 (CuK_α-излучение в интервале углов $2\theta = 10\text{--}140^\circ$). Средний размер зерен определен методом Холла по ширине пиков дифрактограмм. В исходных образцах кристаллическая фаза не обнаружена.

Микротвердость образцов АМС измерена с помощью индентора ПМТ-3 при нагрузке $48.4\ \text{g}$ в течение $15\ \text{s}$. Из семи параллельных измерений определена погрешность $\sim 4\%$. Модуль Юнга для ленточных аморфных сплавов определен с помощью катетометра с оптическим измерительным устройством. Отклонение параллельных измерений составляет $5\text{--}7\%$.

3. Результаты и их обсуждение

Как установлено в предыдущей работе [10], исследованные АМС кристаллизуются в три стадии. На основе данных ДСК рассчитаны энергии активации первой, второй и третьей стадий кристаллизации исследуемых АМС. Как видно из табл. 1, первая стадия кристаллизации происходит с более низким энергетическим барьером в сравнении со второй стадией, т.е. $E_{a1} < E_{a2}$. Первая стадия кристаллизации АМС обусловлена выделением из аморфной матрицы кристаллов основного металлического элемента — Al [10].

Третья стадия полной кристаллизации образцов АМС происходит с низкой энергией активации (табл. 1), что обусловлено диффузионным перераспределением легирующих элементов и увеличением содержания кристаллической фазы без существенного изменения структуры нанокристаллов, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа [10] и высокоразрешающей микроскопии [9,10]. Аналогичное явление наблюдалось [11] при нескольких экспозициях термообработки сплава $\text{Al}_{90}\text{Ni}_4\text{Ce}_6$ ($T = 150^\circ\text{C}$). Перегруппировка атомов в нанокристаллах с различным массовым распределением увеличивает их содержание с усредненным диаметром.

В четырехкомпонентных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ($T = 503\ \text{K}$) и $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ ($T = 558\ \text{K}$) (рис. 1) высо-

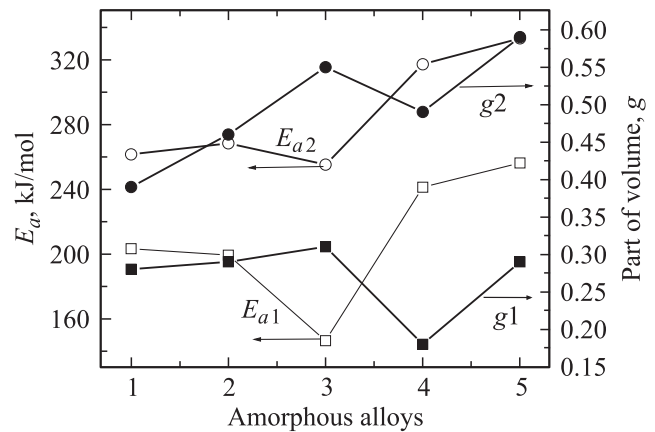


Рис. 1. Энергия активации формирования нанокристаллов в первой (E_{a1}) и второй (E_{a2}) стадиях кристаллизации и их объемная доля (g) в сплавах: 1 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, 2 — $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, 3 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, 4 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, 5 — $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$.

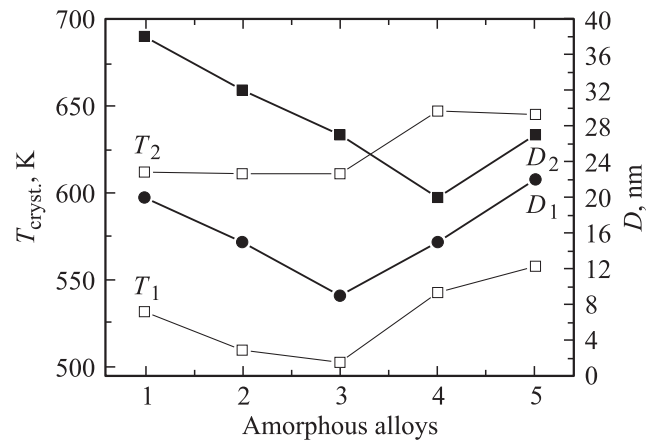


Рис. 2. Зависимость температур первой T_1 и второй T_2 стадий кристаллизации и диаметров наночастиц D_1 и D_2 от элементного состава сплавов: 1 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, 2 — $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, 3 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, 4 — $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, 5 — $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$.

кое содержание нанокристаллических фаз наблюдается после первой стадии кристаллизации. При этом диаметры нанокристаллов, как и температуры T_{cr1} , в обоих случаях разные. Наличие Fe обуславливает существенное повышение T_{cr} первой и второй стадий кристаллизации, а также увеличение D при T_{cr2} (табл. 2). В пятикомпонентном сплаве 4 после второй стадии кристаллизации количество нанокристаллов занимает половину всего объема материала, а диаметр зерен нанодисперсной фазы D в среднем увеличился от 15 до $25\ \text{nm}$. В случае АМС 1, 2, 3 (отсутствие Fe) доля и диаметр нанокристаллов после второй стадии кристаллизации существенно не изменяются. Таким образом, для кристаллизации этих сплавов характерно увеличение количества наночастиц, практически, без изменения размеров, что очень ценно для технического

Таблица 1. Энергия активации E_a трех стадий полной кристаллизации исследованных АМС

№п/п	АМС	E_{a1} , kJ/mol	E_{a2} , kJ/mol	E_{a3} , kJ/mol
1	$Al_{87}Y_5Ni_8$	203 ± 29	261 ± 24	221 ± 12
2	$Al_{87}Gd_5Ni_8$	199 ± 5	268 ± 1	213 ± 1
3	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	146 ± 5	255 ± 27	204 ± 15
4	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	241 ± 5	317 ± 5	233 ± 6
5	$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	256 ± 15	333 ± 21	227 ± 8

Таблица 2. Температура отжига (T), объемная доля кристаллической фазы (g) и диаметр (D) нанокристаллов после первой и второй стадий кристаллизации АМС

№ п/п	АМС	$T_1 \pm 1$, К	g_1	D_1 , nm	$T_2 \pm 1$, К	g_2	D_2 , nm	ΔD , nm
1	$Al_{87}Y_5Ni_8$	532	0.28	20	612	0.39	21	1
2	$Al_{87}Gd_5Ni_8$	510	0.29	15	611	0.29	15	0
3	$Al_{87}Gd_1Ni_8$	503	0.31	9	611	0.31	14	5
4	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	543	0.18	15	647	0.49	25	10
5	$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	558	0.29	22	645	0.59	35	13

Таблица 3. Механические характеристики АМС на основе Al в исходном состоянии

АМС	HV , GPa	E_1 , GPa	ν_1	HV/E_1	σ_H^*	λ , GPa
fcc-aluminum	0.16	71	0.35	0.002	0.988	61.36
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}^*$	7.43	113	0.28	0.066	0.468	63.64
$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}^*$	7.0	200	0.28	0.035	0.716	112.64
$Al_{87}Y_5Ni_8$	1.63	36	0.29	0.045	0.638	20.28
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	1.37	20	0.28	0.068	0.448	11.26
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	1.16	41	0.28	0.028	0.772	23.09
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	1.15	31	0.30	0.037	0.725	59.62
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	1.81	18	0.30	0.101	0.249	34.62

*Данные [7].

их использования. Соответствующие характеристики АМС приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Полученные зависимости $D = f(T_{cr}, E_a)$ первой и второй стадий кристаллизации (рис. 2) свидетельствуют о наличии корреляции между этими параметрами. Рост нанокристаллов происходит при более высоких значениях E_a . Если микротвердость является функцией размера наночастиц, формируемых в процессе кристаллизации [6,12], то из анализа вышеприведенных результатов можно сделать вывод об увеличении микротвердости исследуемых нами сплавов уже при температурах первой стадии кристаллизации. Авторы [11,12] пришли к выводу, что микротвердость алюминиевых АМС, независимо от соотношения компонентов $Al_xNi_yFe_2La_3$, на уровне 4 GPa несколько снижается вследствие нагревания, но после нанокристаллизации возрастает до 5.85 GPa. В нашем случае использование Y или Gd, частичное замещение Ni на Fe, а также совместное наличие легирующих элементов, заметно влияет на микротвердость и производные прочностные характеристики исследуемых АМС уже в исходном состоянии.

Максимальное значение одноосного растяжения (E_1) и пластичности (σ_H^*) характерно для четырехкомпонентного сплава $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, энергетический барьер кристаллизации которого самый низкий по сравнению с другими исследуемыми сплавами (табл. 1, рис. 1). Замена 4 ат.% Ni на Fe в этом сплаве, практически, не меняя общей микротвердости, несколько снижает способность материала к одноосному растяжению и величину общей пластичности. Очевидно, в процессе измерения микротвердости методом Виккерса в случае сплавов с низким значением E_a кристаллизации (сплав 3) под давлением индентора может происходить фазовый переход. Наличие Fe в сплаве 4 обуславливает прирост E_a первой стадии кристаллизации ≈ 100 kJ/mol. Итак, нанокристаллизация сплава 4 менее зависима от давления пирамидки при измерении HV , однако, для него характерен высокий модуль сдвига (коэффициент Лама λ , табл. 3). При более высоких значениях микротвердости и модуля Юнга сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [7], АМС 4 обладает близким значением отклика на нагружку сдвига (табл. 3).

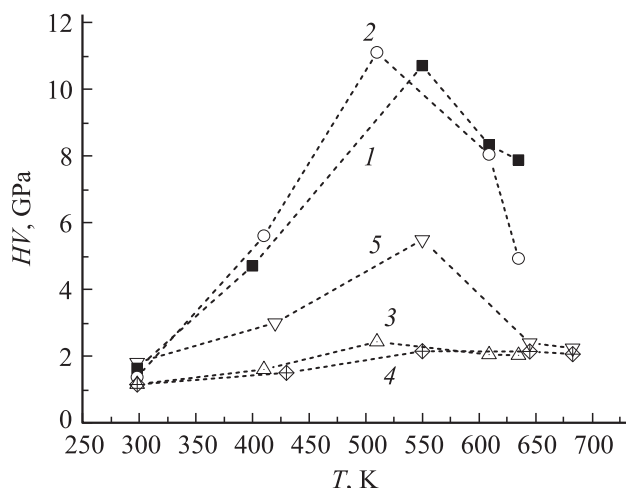


Рис. 3. Изменение микротвердости (HV) АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (1), $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (2), $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (3), $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (4), $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (5) в зависимости от их элементного состава и температур трех стадий фазовых переходов (при $T_{1,2,3}$ сплавы нагревали в течение 1 h).

Микротвердость исходных исследуемых алюминиевых аморфных сплавов невысокая и колеблется от 1 до 2 ГПа, что обусловлено жесткостью алюминия, который является базовым элементом. В результате повышения температуры отжига примерно на 100° , микротвердость АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ возрастает в 2–3 раза за счет структурного уплотнения. После выдержки АМС при температурах 1, 2 и 3-й стадий кристаллизации наблюдается заметное изменение HV . Значительный прирост микротвердости АМС оказался после первой стадии кристаллизации (рис. 3). Термообработка при $T_{ann} > T_1$ вызывает заметное снижение величины HV .

При изотермическом выдерживании происходит увеличение среднего размера нанокристаллов практически во всех исследуемых АМС, но, особенно, это заметно в случае аморфных сплавов 4 и 5. Максимальный прирост микротвердости наблюдается в трехкомпонентных сплавах $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Y_5Ni_8$. Следовательно, можно утверждать, что для данной группы АМС увеличение размера наночастиц в результате термообработки при температурах второй и третьей стадий нанокристаллизации приводит к снижению их механических характеристик.

4. Заключение

Исследовано влияние процесса наноструктурирования алюминиевых аморфных сплавов $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ в условиях термообработки при температурах трех стадий кристаллизации T_1 , T_2 , T_3 . Наивысшей микротвердостью обладают сплавы после термообработки при температуре первой стадии кристаллизации T_1 с энергией активации

200–260 kJ/mol, образуются нанокристаллы размером 15–20 nm. Для трехкомпонентных сплавов $Al_{87}Y_5Ni_8$ и $Al_{87}Gd_5Ni_8$ после первой стадии кристаллизации характерна самая высокая дисперсность нанокристаллов 9–15 nm и микротвердость, достигающая 9–11 ГПа.

Список литературы

- [1] Walter Jose Botta. Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 469 (2008).
- [2] Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer / Ed. P. Duhaj. Ninth Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials: Supplement. Proceedings. RQ9, Elsevier, Bratislava (1997). P. 244.
- [3] И.Г. Бродова, Д.В. Башлыков, И.Г. Ширинкина, Т.И. Яблонских, В.В. Столяров. Перспективные материалы. **3**, 67 (2003).
- [4] N. Petrescu, M. Petrescu, M. Calin, A.D. Jianu, M. Fecioru. J. Phys. IV (France) **03**, С. 7–243 (1993).
- [5] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, И.И. Зверькова, А.Ф. Гуров, Ю.В. Кирьянов. ФТТ **40**, 1, 10 (1998).
- [6] A.L. Greer. In: Nanostr. Mater. Sci. Technol. / Eds G.M. Chow, N.I. Noskova. Kluwer Academic Publ. Netherlands, Dordrecht (1998). P. 143.
- [7] Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова. Электронная микроскопия и прочность материалов **15**, 3 (2008).
- [8] Л. Беднарська, М. Ковбуз, О. Герцик, Б. Котур, В. Носенко. Физико-химическая механика материалов **8**, 163 (2010).
- [9] A. Chrobak, B. Kotur, T. Mika, G. Haneczok. J. Magn. Mater. **321**, 2767 (2009).
- [10] T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska, E. Łagiewka, B. Kotur. J. Non-Cryst. Solids **354**, 27, 3099 (2008).
- [11] M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, M. Gich, M.D. Baro, D.G. Morris. Acta Mater. **51** 1067 (2003).
- [12] V.A. Blagojević, D.M. Minić, T. Žak, D.M. Minić. Intermetallics **19**, 1780 (2011).
- [13] Ю.К. Ковнеристый, Н.Д. Бахтеева, О.К. Белоусов, Е.В. Попова. Металловедение и термическая обработка металлов **8**, 16 (2004).