

РОЗДІЛ «МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО»

УДК 620.192.4: 621.78.084

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.40

ЛЫСЕНКО А.Б., д.ф.-м.н., профессор
КАЛИНИНА Т.В., к.ф.-м.н., доцент
ШУЛЕШОВА К.П., аспирант
БРУСЕНЦОВ В.Р., магистр

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ ЛАНТАНОИДОВ**

Введение. Быстрозакаленные аморфные металлические сплавы в термодинамическом отношении являются метастабильными системами. Поэтому термины «стабильность» или «устойчивость» можно применять к ним лишь условно, относя их к какому-либо состоянию [1], например, к определенным условиям нагрева. В этом случае речь должна идти о термической стабильности структуры металлических стекол.

В качестве количественной характеристики термической устойчивости обычно используют значения температур стеклования T_g или начала кристаллизации T_k , которые определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии или термографически. Величина T_k может быть определена также по началу резких необратимых изменений на температурных зависимостях структурно-чувствительных свойств, например, удельного электросопротивления (УЭС).

Следует отметить, что численные значения параметров T_g и T_k имеют относительный смысл, ибо обнаруживают тенденцию к росту с увеличением скорости нагрева исследуемых образцов [2]. Более того, точка T_g , определяемая в процессе нагрева аморфных сплавов, практически представляет собой температуру расстекловывания аморфной структуры. Вследствие существенного различия скоростей охлаждения при закалке из жидкого состояния и последующего нагрева в термических экспериментах эта величина может значительно отличаться от действительной температуры стеклования, соответствующей данному режиму закалки. Однако, несмотря на отмеченную условность величин T_g и T_k , они хорошо воспроизводятся в идентичных условиях термической обработки. Для большинства металлических стекол, полученных быстрым охлаждением жидкой фазы, температура начала кристаллизации не более чем на несколько десятков градусов превышает температуру стеклования [1-3]. В силу сказанного любой из рассматриваемых параметров можно трактовать как температурную границу устойчивости аморфного состояния.

Вопросу термической устойчивости аморфных металлических сплавов посвящено достаточно большое количество работ [4-6]. Анализ результатов выполненных исследований показывает, что повышению термической стабильности металлических стекол способствуют факторы, затрудняющие развитие диффузионных процессов, а, следовательно, и кристаллизации. К их числу относятся высокие значения вязкости расплавов и энтальпии образования полостей вакансионного типа, проявление тенденции к преимущественному взаимодействию разноименных атомов, которая находит отражение в отрицательной величине теплоты смешения. Считается также, что на термическую стабильность аморфных сплавов оказывают влияние различие атомных размеров компонентов, концентрация валентных электронов, величина объемных изменений при плавлении, степень конфигурационного или композиционного упорядочения структуры металлических стекол, состав и тип кристаллической решетки равновесных

или метастабильных фаз, являющихся наиболее конкурентоспособными при отогреве некристаллических образцов.

Несмотря на обилие анализируемых параметров и большое разнообразие предлагаемых концепций термической устойчивости аморфных металлических сплавов, к настоящему времени все еще не найдено единого критерия, опираясь на который можно было бы заранее, зная состав сплава, прогнозировать значения T_g или T_k . Это свидетельствует о необходимости дальнейших теоретических и экспериментальных исследований рассматриваемой проблемы применительно к металлическим стеклам разных классов.

Постановка задачи. В настоящей работе представлены результаты исследований термической устойчивости аморфных сплавов на основе легких редкоземельных металлов (РЗМ – La, Ce, Pr) с нормальными элементами (М – Al, Ga, Cu, Ag, Mg, Ge, In, Sn, Pb) в зависимости от состава, выполненных с целью определения факторов, влияющих на стабильность структуры металлических стекол.

Результаты работы. Методика эксперимента. Для исследования были выбраны быстроохлажденные аморфные сплавы на основе редкоземельных металлов цериевой группы [7, 8]. В работе использовали двойные и многокомпонентные сплавы, которые полностью аморфизируются при закалке из жидкого состояния со скоростями охлаждения $\sim 5 \cdot 10^4 - 10^7$ К/с. Многокомпонентные композиции получали сплавлением нескольких двойных сплавов, составы которых характеризуются наибольшей склонностью к некристаллическому затвердеванию. Температуру начала кристаллизации определяли по политермам УЭС, полученным в процессе нагрева исходно-аморфных образцов в вакууме со скоростью $v_+ = 0,017$ К/с.

Анализ экспериментальных данных. Результаты выполненных исследований приведены в табл.1 и на рис.1. Анализ представленных экспериментальных данных показывает, что минимальной термической устойчивостью обладают аморфные сплавы РЗМ–Cu, кристаллизация которых начинается уже при температурах 333-363 К (табл.1).

Таблица 1 – Термическая устойчивость бинарных и многокомпонентных аморфных сплавов на основе РЗМ

Сплав	T_k, K	$\frac{T_k}{T_l}$	Сплав	T_k, K	$\frac{T_k}{T_l}$
La ₇₅ Ag ₂₅	403	0,46	La ₇₄ Cu ₂₆	348	0,47
Ce ₇₉ Ag ₂₁	368	0,45	Ce ₇₂ Cu ₂₈	333	0,48
La _{82,5} Al _{17,5}	428	0,45	Pr ₆₈ Cu ₃₂	363	0,49
La ₈₀ Al ₂₀	458	0,51	La ₈₅ Ga ₁₅	373	0,40
La ₇₅ Al ₂₅	463	0,45	La ₈₃ Ga ₁₇	393	0,45
La ₇₀ Al ₃₀	478	0,45	La ₈₀ Ga ₂₀	413	0,50
La _{67,5} Al _{32,5}	518	0,46	La ₇₅ Ga ₂₅	443	0,45
La ₆₅ Al ₃₅	538	0,44	La ₇₀ Ga ₃₀	458	0,47
La ₆₀ Al ₄₀	558	0,41	La ₄₄ Pr ₃₀ Al ₁₆ Ga ₁₀	473	-
Ce ₇₀ Al ₃₀	463	0,50	La ₇₃ Al ₁₀ Cu ₇ Ag ₆ Ga ₄	453	-
Ce ₆₅ Al ₃₅	543	0,53	La ₃₅ Ce ₁₈ Pr ₁₇ Cu ₂₁ Al ₉	383	-

Для сплавов РЗМ–Ag область сохранения аморфного состояния расширяется до 368-403 К. Термически наиболее стабильными являются аморфизирующиеся в широких концентрационных интервалах сплавы РЗМ–Al и РЗМ–Ga. По мере увеличения содержания второго компонента устойчивость аморфной структуры в этих сплавах за-

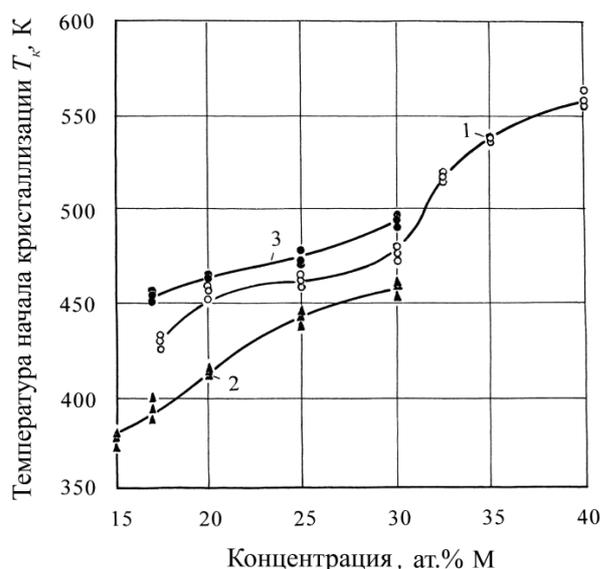


Рисунок 1 – Зависимость температуры начала кристаллизации T_k от концентрации Al(1), Ga(2) и суммарного содержания Al и Ga(3) для аморфных сплавов на основе La

метно повышается: от 428 до 558 К – для сплавов La–Al и от 373 до 458 К – для сплавов La–Ga.

Повышение термической устойчивости аморфного состояния с ростом концентрации второго компонента наблюдали также для ряда сплавов переходных и благородных металлов [9, 10]. При этом наиболее высокие значения T_g и T_k были зафиксированы не для сплавов эвтектических составов, а для сплавов, по концентрации близких к равновесным интерметаллидам, что может быть объяснено тонкими изменениями в композиционном ближнем порядке металлических стекол, которые, в свою очередь, являются отражением тенденции к образованию химических соединений и усилению межатомного взаимодействия.

Интересно, что как относительная стабильность бинарных аморфных сплавов разных систем, так и зависимости величины T_k от состава сплавов La–Al и La–Ga (рис.1) коррелируют с температурой равновесного ликвидуса T_l . Действительно, как видно из табл.1, для всех исследованных аморфных сплавов отношение T_k/T_l практически не зависит от состава и изменяется в пределах 0,40–0,53. Это позволяет использовать в качестве оценочной характеристики термической устойчивости структуры аморфных сплавов рассматриваемого класса значение $T_k \approx 0,46 T_l$, полученное усреднением представленных в табл.1 данных.

Как отмечалось выше, термическая стабильность металлических стекол определяется множеством факторов. В частности, согласно результатам исследований многокомпонентных аморфных сплавов переходных металлов с металлоидами изменение величины T_k при легировании определенным образом коррелирует с разницей электроотрицательностей основного металла и легирующего элемента, которая служит критерием предрасположенности компонентов к образованию химических связей (цит. по [2]). Не менее важным фактором считается также электронная концентрация, соответствующая составу аморфного сплава. О возможности вовлечения этого параметра в сферу анализа термической стабильности аморфных сплавов на основе РЗМ свидетельствуют концентрационные зависимости T_k для систем La–Al, La–Ga и La–Al–Ga, приведенные на рис.1. Во всех рассматриваемых сплавах с увеличением содержания легирующих элементов, которые относятся к трехвалентным металлам, растет число валентных электронов, приходящихся на один атом, поскольку у основного компонента (La) имеется приблизительно один электрон *s*-типа, который ведет себя как электрон проводимости [11]. Учитывая сказанное, при создании композиций, предназначенных для анализа предполагаемой взаимосвязи термической стабильности аморфных структур с фактором электронной концентрации, базовые двухкомпонентные сплавы La–Al и La–Ga легировали элементами, имеющими валентность от 1 до 4 (табл.2).

Анализ представленных в табл.2 значений T_k и ΔT_k показывает, что при уменьшении отношения числа валентных электронов к числу атомов e/a за счет введения в состав базовых сплавов одновалентных элементов (Cu, Ag) термическая устойчивость

аморфных структур либо не изменяется (для комбинации La–Al–Ag), либо во всех иных вариантах уменьшается на 15-80 К. Замена части алюминия или галлия двухвалентным магнием вызывает снижение T_k на 20-25 К. Эти примеры склоняют к заключению, что уменьшение электронной концентрации негативно сказывается на термической стабильности аморфных сплавов на основе систем La–Al и La–Ga.

Таблица 2 – Влияние электронной концентрации на термическую устойчивость металлических стекол на основе систем La–Al и La–Ga

Сплав	Легирующий элемент		e/a	$\Delta(e/a)$	T_k , К	ΔT_k , К
	М	x				
La ₈₀ Al _(20-x) M _x	Ge	5	1,45	+0,05	473	+15
	In	5	1,40	0	423	-35
	Pb	5	1,45	+0,05	463	+5
	Sn	5	1,45	+0,05	413	-45
La ₇₅ Al _(25-x) M _x	Ag	5	1,40	-0,10	463	0
	Cu	10	1,30	-0,20	383	-80
	Mg	5	1,45	-0,05	443	-20
La ₇₀ Al _(30-x) M _x	Cu	5	1,50	-0,10	453	-25
	Ga	10	1,60	0	493	+15
	Ge	10	1,70	+0,10	488	+10
La ₆₀ Al _(40-x) M _x	Ag	10	1,60	-0,20	543	-15
	Mg	10	1,70	-0,10	533	-25
La ₈₅ Ga _(15-x) M _x	In	5	1,30	0	363	-10
	Sn	5	1,35	+0,05	373	0
La ₈₃ Ga _(17-x) M _x	Al	7	1,34	0	453	+60
	Cu	7	1,20	-0,14	373	-20
La ₈₀ Ga _(20-x) M _x	Ag	10	1,20	-20	383	-30
	Al	5	1,40	0	463	+50
	Cu	5	1,30	-0,10	383	-30
	Mg	5	1,35	-0,05	393	-20
La ₇₅ Ga _(25-x) M _x	Al	6	1,50	0	473	+30
	Ge	12,5	1,625	+0,125	453	+10

$\Delta(e/a)$ и ΔT_k – разности электронных концентраций и температур начала кристаллизации металлических стекол для легированных и базовых бинарных сплавов соответственно

С другой стороны, легирование компонентами (In, Ga, Al), которые не изменяют величину e/a , сопровождается противоположными изменениями температуры начала кристаллизации аморфных сплавов: добавка индия снижает T_k на 10-35 К, в то время как взаимная замена алюминия и галлия проявляется в заметном (на 15-60 К) росте T_k . Неоднозначно влияют на величину T_k и четырехвалентные элементы (Ge, Pb, Sn), вызывающие рост значений e/a . Первые два из них приводят к незначительному (на 5-15 К) повышению термической стабильности аморфных сплавов La–Al и La–Ga, а последний относится к элементам, которые не расширяют температурный интервал устойчивости аморфного состояния.

Обобщая результаты выполненных исследований, можно сделать вывод, что все отраженные в табл.2 вариации значений ΔT_k , обусловленные легированием базовых аморфных сплавов La–Al и La–Ga третьим компонентом, не могут быть объяснены изменениями единственного параметра – электронной концентрации. Это свидетельству-

ет о необходимости дальнейшего комплексного анализа термической стабильности металлических стекол рассматриваемого класса с привлечением нескольких различных критериев, коррелирующих с величиной T_k .

Выводы.

1. Методом построения политерм УЭС исследована термическая устойчивость структуры широкого круга быстрозакаленных аморфных сплавов на основе легких РЗМ с нормальными металлами. Установлено, что минимальной термической устойчивостью структуры обладают аморфные сплавы систем РЗМ–Cu, а термически наиболее стойкими являются сплавы РЗМ с Al и Ga.

2. Показано, что как относительная стабильность бинарных аморфных сплавов разных систем, так и характер концентрационных изменений величины T_k коррелируют с температурой равновесного ликвидуса T_l , а именно, для всех исследованных сплавов отношение T_k/T_l принимает значение в пределах 0,4-0,53.

3. Обработкой полного массива экспериментальных данных получено соотношение $T_k \approx 0,46T_l$, позволяющее оценивать предельную температуру устойчивости аморфной структуры по значениям температуры T_l для сплавов заданного состава, которую определяют по диаграммам состояния систем РЗМ – М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 176с.
2. Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов в аморфном. *Итоги науки и техники. Серия: Металловедение и термическая обработка.* М.: ВИНТИ, 1982. Т.16. С.3-68.
3. Chen H.S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurg*, 1974. Vol.22, №12. P.1505-1511.
4. Хафнер Ю. Теория структуры, стабильности и динамических свойств стекол, образованных простыми металлами. *Металлические стекла.* М.: Мир, 1983. С.141-206.
5. Чен Х.С., Джексон К.А. Влияние состава на аморфизацию и свойства сплавов. *Металлические стекла.* М.: Металлургия, 1984. С.66-82.
6. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол. *Итоги науки и техники. Серия: Металловедение и термическая обработка.* М.: ВИНТИ, 1980. Т.13. С.3-78.
7. Лысенко А.Б., Калинина Т.В., Борисова Г.В. Сравнительный анализ склонности сплавов к некристаллическому затвердеванию и термической устойчивости металлических стекол. *HighMatTech: тезисы докладов III Международной конференции, г. Киев, 3-7 октября 2011 г.* Киев: НАНУ, 2011. С.113.
8. Борисова Г.В., Калініна Т.В., Тімченко І.М. Термічна стійкість металевих стекол на основі легких лантанодів. *Еврика – 2011: тези доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, м. Львів, 18-20 травня 2011 р.* Львів: ЛНУ, 2011. С.37.
9. Chen H.S. Glassy metals. *Reports on Progress in Physics*, 1980. Vol.43. P.353-432.
10. Buschow K.H., Beekmans N.M Formation, decomposition and electrical properties of amorphous Hf– Ni and Hf– Co alloys. *J. Appl. Phys*, 1979. Vol.50. P.6348-6352.
11. Гюнтеродт Г.Й., Хаузер Э., Кюнц Х.У. Электросопротивление жидких редкоземельных металлов и их сплавов. *Жидкие металлы.* М.: Металлургия, 1980. С.226-239.

Поступила в редколлегию 06.11.2019.