

УДК 538.91

СТРУКТУРА СПЛАВА $Al_{90}Y_{10}$ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2019 г. С. Г. Меньшикова^a*, И. Г. Ширинкина^b, И. Г. Бродова^b, В. В. Бражкин^c

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
"Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН",
426067 Россия, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

^bИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^cИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
108840 Россия, Москва, Калужское шоссе, 14

*e-mail: svetlmensh@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2018

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии проведено сравнительное исследование структуры сплава $Al_{90}Y_{10}$, полученного под воздействием высоких давлений, в зависимости от температуры и скорости охлаждения расплава. Показано, что при всех рассмотренных условиях кристаллизации в сплаве $Al_{90}Y_{10}$ формируются только кристаллические фазы: α -Al и Al_3Y . Установлено влияние температуры, скорости охлаждения расплава и давления на морфологию, размер и микротвердость структурных составляющих сплава — первичных кристаллов алюминидов иттрия и эвтектики.

Ключевые слова: сплав на основе алюминия, температура расплава, охлаждение расплава, давление, фаза, микротвердость, микроструктура, электронная микроскопия.

DOI: 10.1134/S0235010619010110

ВВЕДЕНИЕ

Система Al–Y является одной из базовых при получении многокомпонентных ультрадисперсных и аморфно-нанокристаллических композитов на основе алюминия, сочетающих высокие технологические свойства [1]. Установлено, что максимальная склонность к аморфизации наблюдается вблизи эвтектических составов. В области, богатой алюминием, в системе Al–Y эвтектическая точка соответствует ~3 ат. % иттрия, но по данным [1], для получения аморфного состояния наиболее удачным является интервал составов, содержащих 9–13 ат. % иттрия в алюминии. На основании этих данных, в качестве материала для исследований был выбран состав из этого промежутка, сплав с 10 ат. % иттрия. Ранее, методом спиннингования расплава при охлаждении от температуры 1000°C была получена лента сплава $Al_{90}Y_{10}$ ¹ толщиной ~50 мкм в аморфно-кристаллическом состоянии. При термическом воздействии исследована ее стабильность [2]. Однако для практического применения (в микроэлектронике, хирургии, биомедицине, химии и др.) аморфным образцам желательно иметь не лентообразную с малой толщиной форму, а объемную. Можно предположить, что частично решить проблему получения объемных металлических стекол возможно при использовании высоких давлений (несколько ГПа), которые оказывают влияние на термодинамику и кинетику затвердевания расплава. Известно, что при высоких давлениях в структуре сплавов могут происходить различные изменения: расслоение исходно однородной аморфной фазы и образование наностекла (гетерогенная аморфная струк-

¹Получены в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины.

Таблица 1

Параметры получения образцов и характеристики их структурных составляющих

№ образца	Параметры получения образцов	Размер первичного интерметаллида, мкм	Микротвердость эвтектики, МПа
1	Исходный слиток	75.0 ± 0.1	530 ± 20
2	0.8 ГПа, 3 мин, 1050°C , 5 град/с (камера “поршень–цилиндр”)	12.0 ± 0.1	560 ± 20
3	5.0 ГПа, 10 с, 1500°C , 1000 град/с (камера “тороид”)	5.0 ± 0.1	2000 ± 20

тура) или образование нанокристаллов [3]. Диапазон высоких давлений, успешно освоенный промышленностью, составляет порядка 3–8 ГПа [4]. Для сплава выбранной системы влияние высокого давления на процессы затвердевания расплавов детально не изучалось ни при малых (~ 1 град/с), ни при больших (10^3 – 10^8 град/с) скоростях охлаждения. В развитие этих работ, целью настоящих исследований является изучение влияния высоких давлений на структуру сплава $Al_{90}Y_{10}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходный слиток $Al_{90}Y_{10}$ получали сплавлением металлов (алюминий-99.999, итрий-99.99 (мас. %)) в корундовых тиглях в печи Таммана. Для создания высокого давления использовали две установки: камера “поршень–цилиндр” и камера типа “тороид” [5]. В камере “поршень–цилиндр” сжатие образцов в замкнутом объеме контейнера высокого давления (КВД) производили за счет повышения осевого усилия пресса при нагружении одного подвижного и второго неподвижного поршней. Для создания надежного уплотнения и электроизоляции подвижного поршня применяли тепло-электроизолирующую оболочку из прессованного кальцита. После создания необходимого давления в КВД, проводили разогрев зоны спекания до заданной температуры. Образцы получали в форме цилиндров диаметром ~ 10 мм и высотой ~ 8 мм. В камере типа “тороид”, представляющей собой запрессованные в стальные кольца плоские наковальни из твердого сплава, средой, передающей давление, являлся катленит. Такая среда создавала всестороннее сжатие исследуемого образца. Нагрев образца и его плавление осуществляли пропусканием переменного тока непосредственно через образец, помещенный в катленит. Охлаждение расплавленного образца осуществляли выключением тока. Образцы для исследований представляли собой цилиндры диаметром и высотой $\sim 2 \times 2$ мм. Температуру в обоих экспериментах измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Применение таких разных установок позволило варьировать значения теплофизических параметров кристаллизации сплава в широких пределах. Значения температуры и давления при проведении опытов, а также скорости охлаждения расплава приведены в табл. 1. Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа на установке Bruker Advance в медном K_{α} излучении. Для определения химического состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) “Quanta-200” с приставкой EDAX. Дюраметрические измерения выполняли на микротвердомере ПМТ-3М.

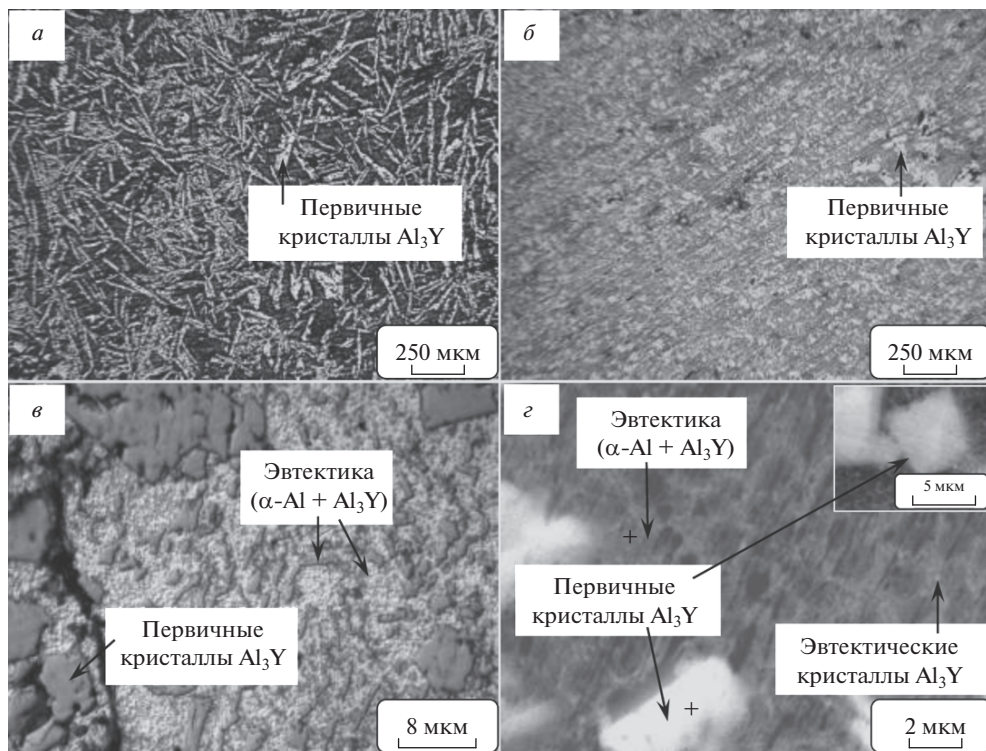


Рис. 1. Микроструктуры исходного образца $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а), образца № 2 (б, в), образца № 3 (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 в сравнении представлены структуры исходного слитка (рис. 1а) и образца, полученного в камере “поршень–цилиндр” (рис. 1б, в). Структуры соответствуют заэвтектическому составу $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$: образованы первичными интерметаллидами Al_3Y и двойной эвтектикой ($\alpha\text{-Al} + \text{Al}_3\text{Y}$). Структурные характеристики составляющих сплава представлены в табл. 1. Выдержка 3 мин при 1050°C в камере “поршень–цилиндр” при давлении 0.8 ГПа, не меняя фазовый состав, влияет на форму и размеры структурных составляющих. Наблюдается дробление дендритообразных первичных кристаллов алюминида иттрия, уменьшение их толщины и длины примерно в 6 раз. Исследования показали, что внутри кристаллов присутствуют дефекты и трещины. Пластинчато-стерженьковая эвтектика при той же морфологии становится дисперснее, однако, оценить масштаб ее измельчения достаточно трудно, т.к. в зависимости от сечения эвтектических колоний, кристаллы эвтектических алюминидов иттрия имеют разную толщину, длину и форму (рис. 1в). Микротвердость эвтектики изменяется незначительно (табл. 1).

При кристаллизации в камере типа “тороид” сплав также имеет заэвтектический состав, но структура сплава претерпевает значительные изменения. Во-первых, резко меняется форма роста первичной фазы: кристаллы алюминида иттрия приобретают компактную кубическую форму размером ~ 5 мкм (рис. 1г). Внутри кристаллов отсутствуют дефекты и трещины. Во-вторых, наблюдается модифицирование эвтектической составляющей сплава. Размер эвтектических кристаллов Al_3Y глобулярной формы в модифицированной эвтектике, определенный по данным СЭМ, составляет 0.2–0.4 мкм (рис. 1г). Такая эвтектика имеет очень высокую микротвердость, в среднем ~ 2000 МПа, что \sim в 4 раза больше, чем микротвердость эвтектики исходного образца.

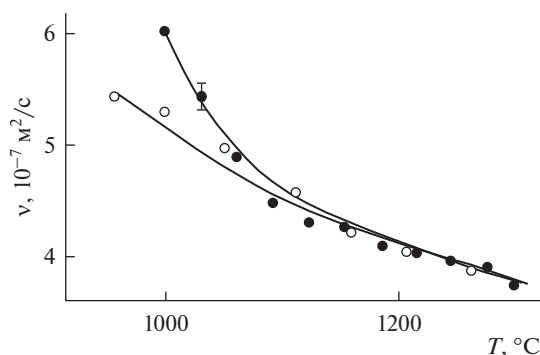


Рис. 2. Политермы вязкости расплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ ● — нагрев, ○ — последующее охлаждение [6].

Данные локального рентгеноспектрального анализа подтвердили, что состав первичных кристаллов соответствует стехиометрии Al_3Y (Al 72.05, Y 27.95 ат. %), а количество иттрия в матрице не превышает 8 ат. %.

Результаты структурных исследований были подтверждены фазовым рентгеноструктурным анализом, согласно которому, при всех рассмотренных выше условиях кристаллизации расплава в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ формируются только кристаллические фазы — $\alpha\text{-Al}$ и Al_3Y .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследованы микроструктура и микротвердость сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, полученного в условиях скоростей охлаждения расплава 5 град/мин и 1000 град/с, в зависимости от температуры закалки (1050 и 1500°C) и высокого давления (0.8 и 5 ГПа). Во всех образцах формируется кристаллическая структура с фазами $\alpha\text{-Al}$ и Al_3Y . Предполагаемых аморфных фаз при выбранных условиях кристаллизации в сплаве не обнаружено. Учитывая взаимосвязь жидкого и твердого состояний, обратимся к рис. 2, который демонстрирует изменение вязкости расплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ с температурой [6]. В условиях близкого к атмосферному давления, обнаружено несовпадение температурных зависимостей вязкости расплава, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения (гистерезис значений вязкости). В рамках динамической теории молекулярного поля [7], учитывающей возникновение в системе ультраметрии времен релаксации [8], предполагаем существование в расплаве остаточной неоднородности-микрогруппировок на основе соединения Al_3Y , концентрация которых оказывает влияние на вязкость расплава. С повышением температуры расплав становится более однородным за счет разрушения вышеуказанных группировок, на рис. 2 это область температур выше ~1200°C. Исходя из этого анализа, можно предположить, что, несмотря на очень высокие скорости охлаждения ~10⁶ град/с, при температуре 1000°C (при которой были получены ленты данного состава в [2]), расплав остается неоднородным, что затрудняет получение даже тонкой аморфной ленты. Подобные исследования по влиянию температуры закалки проводились в [9]: установлено, что без гомогенизирующей обработки расплавов не удавалось получить аморфные сплавы систем Al–Ni–Ce и Al–Ni–La с содержанием алюминия более 80–85 ат. %. В наших исследованиях повышение температуры расплава до 1500°C, при которой расплав должен находиться в гомогенном состоянии, и давления до 5 ГПа в камере типа “тороид” не улучшило ситуацию в плане аморфизации, но привело к изменению структуры составляющих сплава. Механизм воздействия высокого давления на структуру и свойства сплавов в разных системах различен [4, 10, 11], в настоящей работе он связан с влиянием на кинетику процесса кристаллизации стабильных фаз.

В связи с вышеизложенным, предполагаем, что в нашем случае наибольшее “разупорядочение” (аморфизация) структуры сплава при закалке под давлением будет наблюдаться в другом диапазоне давлений и времен выдержек в жидком состоянии, смещенных в область более высоких значений.

Авторы выражают искреннюю признательность В.И. Бугакову за получение образцов в камере “поршень—цилиндр”, Т.И. Яблонских за помощь в проведении металлографических исследований и В.И. Ладьянову за ценные советы в ходе выполнения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00643а. Структурные исследования проведены в ЦКП ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Структура” Гр. № АААА-А18118020190116-6. В.В. Бражкин выражает благодарность фонду РНФ (проект № 14-22-00093) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue I. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based // *Progress in Materials Science*. 1998. **43**. P. 365–520.
2. Стерхова И.В., Мухгалин В.В., Печина Е.А. и др. Структурно-фазовые переходы в быстрозакаленных лентах $Al_{90}Y_{10}$ при термическом и деформационном воздействии // *ВКТУ*. 2014. **14**. № 22. С. 155–157.
3. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Изменение структуры аморфных сплавов под действием высокого давления // *ФТТ*. 2017. **59**. № 11. С. 2227–2234.
4. Бражкин В.В. Фазовые превращения в неупорядоченных конденсированных средах при высоком давлении. Дис. доктора физ.-мат. наук в форме научного доклада. М. 1996. 81 с.
5. Стишов С.М., Хвостанцев Л.Г., Слесарев В.Н. и др. Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления // *УФН*. 2008. **178**. № 10. С. 1095–1124.
6. Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г., Бельтюков А.Л. и др. Влияние температуры и времени изотермической выдержки на вязкость и процессы кристаллизации расплавов Al–Y вблизи эвтектического состава // *Известия РАН. Серия физическая*. 2010. **74**. № 8. С. 1226–1228.
7. Vasin M.G., Ladyanov V.I. Description of anomalous features in viscosity polytherms of melts as “sol-weak gel” – like transition in terms of ultrametric dynamic theory of molecular field // *Thirteenth International Conference on Liquid and Amorphous Metal. Book of Abstracts*. 2007. Ekaterinburg. P. 147.
8. Стенли Х. Статистическая механика и фазовые переходы, “Синергетика”, сборник статей под ред. Кадомцева Б.Б. М.: Мир. 1984. 250 с.
9. Manov V., Rubstein A., Voronel A. et al. Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of $Al_{91}Ce_5Ni_4$ and $Al_{91}La_5Ni_4$ amorphous alloys // *Mater. Sci. Eng.* 1994. № 5. P. 91.
10. Dedyeva E.V., Akopyan T.K., Pedalko A.G. et al. High-pressure phase transitions and structure of Al–20 at % Si hypereutectic alloy // *Inorganic Materials*. 2016. **52**. № 10. P. 1077–1084.
11. Попова С.В., Бражкин В.В., Дюжева Т.И. Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления // *УФН*. 2008. **178**. № 10. С. 1104–1106.

Structure of $Al_{90}Y_{10}$ Alloy during Crystallization under Pressure

S. G. Menshikova¹, I. G. Shirinkina², I. G. Brodova², V. V. Brazhkin³

¹Federal State Budgetary Institution of Science “Udmurt Federal Research Center UB RAS”,
426067 Russia, Izhevsk, st. T. Baramzina, 34

²Institute of Physics of Metals. M.N. Mikheeva UB RAS,
620108 Russia, Yekaterinburg, st. S. Kovalevskaya, 18

³Institute of High Pressure Physics. L.F. Vereshchagin RAS,
108840 Russia, Moscow, Kaluga highway, 14

X-ray diffraction analysis, optical and electron microscopy made a comparative study of the structure of the $Al_{90}Y_{10}$ alloy, nanotechnology and cooling technology, depending on the temperature and cooling rate of the melt. It is shown that under all considered crystallization conditions in the $Al_{90}Y_{10}$ alloy only crystalline phases are formed: α -Al and Al_3Y . The influence of temperature, cooling rate and pressure on the morphology, size and microhardness of the structural constituents of the alloy-primary yttrium aluminide and eutectic crystals was established.

Keywords: aluminum-based alloy, melt temperature, melt cooling, pressure, phase, microhardness, microstructure, electron microscopy

REFERENCES

1. Inoue I. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based // Progress in Materials Science. 1998. **43**. P. 365–520.
2. Sterkhova I.V., Mukhgalin V.V., Pechina Ye.A. Structural-phase transitions in rapidly quenched $Al_{90}Y_{10}$ tapes under thermal and deformation influence [*Strukturno-fazovyye perekhody v bystrozakaennykh lentakh $Al_{90}Y_{10}$ pri termicheskom i deformatsionnom vozdeystvii*] // VKTU. 2014. **14**. № 22. P. 155–157. [In Rus.].
3. Abrosimova G.Ye., Aronin A.S. Change in the structure of amorphous alloys under the action of high pressure [*Izmeneniye struktury amorfnykh splavov pod deystviyem vysokogo davleniya*] // FTT. 2017. **59**. № 11. P. 2227–2234.
4. Brazhkin V.V. Phase transformations in disordered condensed media at high pressure [*Fazovyye prevrashcheniya v neuporyadchennykh kondensirovannykh sredakh pri vysokom davlenii*]. Dis. Doctor of Phys.-Math. sciences in the form of a scientific report. M. 1996. 81 p. [In Rus.].
5. Stishov S.M., Khvostantsev L.G., Slesarev V.N. Structural phase transitions in highly compressed matter and the synthesis of high-pressure phases [*Strukturnyye fazovyye perekhody v sil'no szhatom veshchestve i sintez faz vysokogo davleniya*] // UFN. 2008. **178**. № 10. P. 1095–1124. [In Rus.].
6. Lad'yanov V.I., Men'shikova S.G., Bel'tyukov A.L. Influence of temperature and time of isothermal aging on the viscosity and crystallization processes of Al–Y melts near the eutectic composition [*Vliyaniye temperatury i vremeni izotermicheskoy vyderzhki na vyazkost' i protsessy kristallizatsii rasplavov Al–Y vblizi evtekticheskogo sostava*] // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. 2010. **74**. № 8. P. 1226–1228. [In Rus.].
7. Vasin M.G., Ladyanov V.I. Description of anomalous features in viscosity polytherms of melts as “sol-weak gel” – like transition in terms of ultrametric dynamic theory of molecular field // Thirteenth International Conference on Liquid and Amorphous Metal. Book of Abstracts. 2007. Ekaterinburg. P. 147.
8. Stenli K.H. Statistical mechanics and phase transitions, “Synergetics”, collection of articles, [*Statisticheskaya mekhanika i fazovyye perekhody, “Sinergetika”, sbornik statey*] Ed. Kadomtsev B.B. M.: Mir. 1984. 250 p. [In Rus.].
9. Manov V., Rubstein A., Voronel A. et al. Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of $Al_{91}Ce_5Ni_4$ and $Al_{91}La_5Ni_4$ amorphous alloys // Mater. Sci. Eng. 1994. № 5. P. 91.
10. Dedyeva E.V., Akopyan T.K., Pedalko A.G. et al. High-pressure phase transitions and structure of Al-20 at. % Si hypereutectic alloy // Inorganic Materials. 2016. **52**. № 10. P. 1077–1084.
11. Popova S.V., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I. Structural phase transitions in highly compressed matter and synthesis of high-pressure phases [*Strukturnyye fazovyye perekhody v sil'no szhatom veshchestve i sintez faz vysokogo davleniya*] // UFN. 2008. **178**. № 10. P. 1104–1106. [In Rus.].