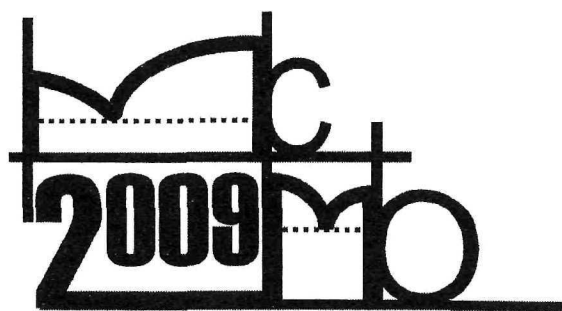


Proceedings of the International meeting



Melting and Crystallization of Metals and Oxydes II

5-9 of September 2009
Rostov-on-Don - Loo, Russia

Плавление и кристаллизация
металлов и оксидов

5-9 сентября 2009
г.Ростов-на-Дону - пос.Лео, Россия

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ НА ВЯЗКОСТЬ И ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ Al-Y В БЛИЗИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

В.И. Ладьянов¹, С.Г. Меньшикова², А.Л. Бельтюков¹, В.В. Маслов³

¹Физико-Технический Институт УрО РАН, Россия, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132, las@pti.udm.ru,

²УдГУ, НИИ Термофизики новых материалов, Россия, 426034, г. Ижевск, Университетская, 1, svetlmenh@mail.ru,

³Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова, Украина, 252680, г. Киев-142, б-р Академика Вернадского, 36, maslov@imp.kiev.ua

Исследованы температурные и временные зависимости вязкости расплавов $Al_{99}Y_1$, $Al_{97}Y_3$, $Al_{95}Y_5$ в температурном интервале от ликвидуса до $1300^{\circ}C$. Обнаружены необратимые изменения вязкости при небольших перегревах выше температуры ликвидуса, обусловленные распадом неравновесного микронеоднородного состояния расплавов, унаследованного от многофазного твердого образца. Показано, что в сплаве $Al_{97}Y_3$ увеличение скорости охлаждения от 100 град/мин до ~ 100 град/с, приводит к переходу от пластинчатых к сферолитным формам роста эвтектики. В сплавах $Al_{99}Y_1$ и $Al_{95}Y_5$, полученных закалкой в воду, увеличение времени выдержки при заданной температуре расплава приводит к измельчению первичных кристаллов.

Бинарная система Al-Y представляет интерес как одна из базовых при получении многокомпонентных аморфных сплавов на основе алюминия (80-90 ат. % Al) в сочетании с переходными и редкоземельными металлами, прочность, пластичность, сопротивление коррозии которых выше свойств их кристаллических аналогов [1]. Температурно-временная обработка расплавов (т.е. направленное воздействие на их структуру) с учетом возможных структурных превращений и релаксационных процессов в них, позволяет управлять практическими свойствами сплавов [2]. Известно, что после плавления расплавы, особенно многокомпонентные, являются микронеоднородными [3] и, в ряде случаев, неравновесными [4,5]. Неравновесное состояние расплава после плавления может быть обусловлено необратимыми процессами растворения неоднородностей, унаследованных от исходных твердых образцов [4].

В настоящей работе изучены температурные и временные зависимости вязкости расплавов Al-Y с содержанием иттрия 1, 3, 5 ат.%, а также исследовано влияние температуры максимального нагрева и времени изотермической выдержки на формирование микроструктуры слитков.

Измерения вязкости проводили на автоматизированной установке [6] методом затухающих крутильных колебаний [7]. Общая среднеквадратичная ошибка измерения ν не превышает 4% при ошибке единичного измерения не более 2,5 %. Перед проведением измерений сплавы переплавляли непосредственно в вискозиметре в течение 1 часа при температуре на $300-400^{\circ}C$ превышающей их температуры плавления. Измерения проводили в атмосфере высокочистого гелия в цилиндрических тиглях из Al_2O_3 внутренним диаметром 16 мм и высотой 40 мм. С целью исключения неконтролируемого влияния образующейся на поверхности сплава оксидной пленки в тигель поверх образца помещали крышку из Al_2O_3 , выполняющую роль второй торцевой поверхности. Конструкция крышки позволяла ей свободно двигаться вдоль вертикальной оси тигля и при совершении крутильных колебаний вращаться вместе с ним.

На политермах вязкости всех исследованных расплавов наблюдается гистерезис: значения ν , полученные в режиме ступенчатого нагрева с изотермическими выдержками на каждой температуре 20 минут, выше значений, полученных при последующем охлаждении. Температура начала гистерезиса повышается с увеличением содержания Y в сплаве (см. рис.1).

Значения вязкости и характер зависимости $\nu(t)$, полученные в режиме нагрева, хорошо воспроизводятся при повторном нагреве образца.

Все временные зависимости получены после нагрева от комнатной температуры и имеют немонотонный характер (рис.2). Равновесие в расплавах устанавливается в течение длительного времени (τ_r), которое уменьшается с увеличением температуры расплава. В частности, для состава $Al_{99}Y_1$ при $730^\circ C$ τ_r составляет ~ 150 минут, существенно уменьшается при $900^\circ C$ и составляет ~ 40 минут. С увеличением содержания Y в расплаве τ_r увеличивается: для состава $Al_{95}Y_5$ при $870^\circ C$ τ_r составляет ~ 200 минут, при $1070^\circ C$ ~ 120 минут. Следует отметить, что для состава $Al_{95}Y_5$ после достижения температуры $870^\circ C$ в течение ~ 60 минут происходит доплавление твердой фазы.

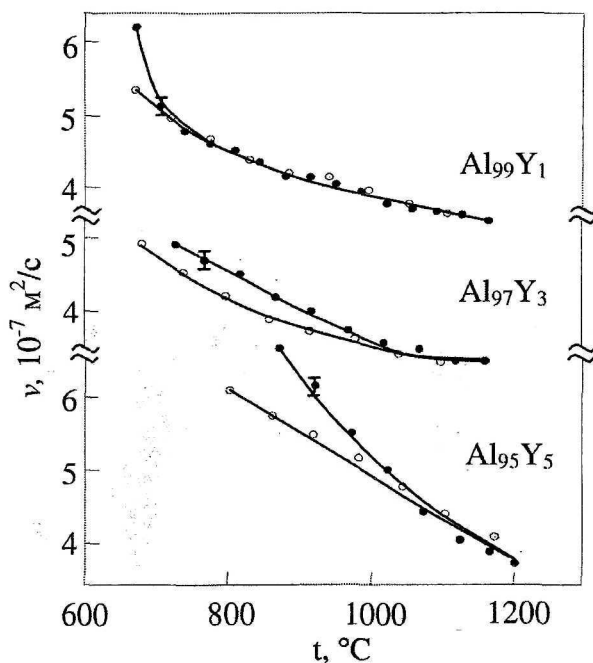


Рис.1. Политермы кинематической вязкости расплавов Al-Y. 1-нагрев, 2-охлаждение

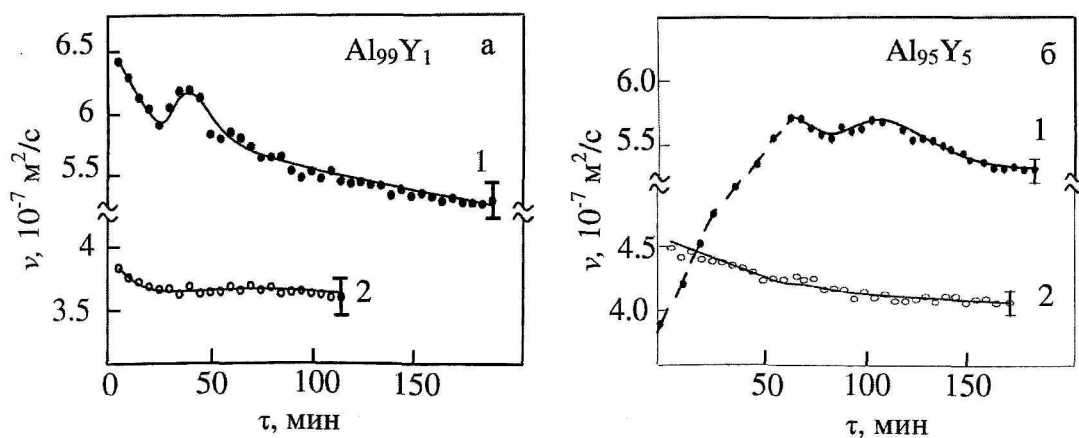


Рис.2. Временные зависимости вязкости расплавов: $Al_{99}Y_1$ при $730^\circ C$ (1) и $900^\circ C$ (2) (а); $Al_{95}Y_5$ при $870^\circ C$ (1) и $1070^\circ C$ (2) (б)

На основании характера временных зависимостей v , были получены твердые образцы $Al_{99}Y_1$, $Al_{97}Y_3$, $Al_{95}Y_5$ при скоростях охлаждения 20-100 град/мин в установке ВТА-983 после их термического анализа и закалкой в воду. Скорость охлаждения при закалке в воду составляла ~ 100 град/с. Охлаждение проводили после выдержек 5, 30, 60, 120 минут при заданной температуре (730, 800, 870°C). Образцы для закалки в воду запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы (остаточное давление 10^{-2} мм.рт.ст.).

Рентгенофазовый анализ кристаллических образцов, полученных из расплавов Al-Y всех исследованных составов, указывает на наличие фаз Al и Al_3Y . При изменении состава их соотношение меняется в соответствии с равновесной диаграммой состояния [8].

На термограммах ДТА образцов $Al_{99}Y_1$, полученных при охлаждении со скоростью 100 град/мин зафиксированы два пика тепловыделения, что соответствует диаграмме фазовых равновесий [8]. Все образцы $Al_{99}Y_1$, полученные при охлаждении со скоростью 100 град/мин, независимо от времени изотермической выдержки при заданной температуре, кристаллизуются по однотипному механизму в две стадии: кристаллизация начинается с образования и роста первичных кристаллов Al, чему соответствует первый пик на термограмме охлаждения. Второй пик на термограмме охлаждения соответствует кристаллизации эвтектики, составляющими которой, согласно рентгенофазовому анализу, являются фазы Al и Al_3Y . Эвтектика в данном случае имеет нормальную ячеистую структуру. При увеличении скорости охлаждения расплава $Al_{99}Y_1$ в результате закалки образцов воду, слиток после 5-и минутной изотермической выдержки, отличается от слитков с большим временем выдержки (30, 60, 120 минут) при 730°C более крупной структурой первичных кристаллов Al (рис.3).

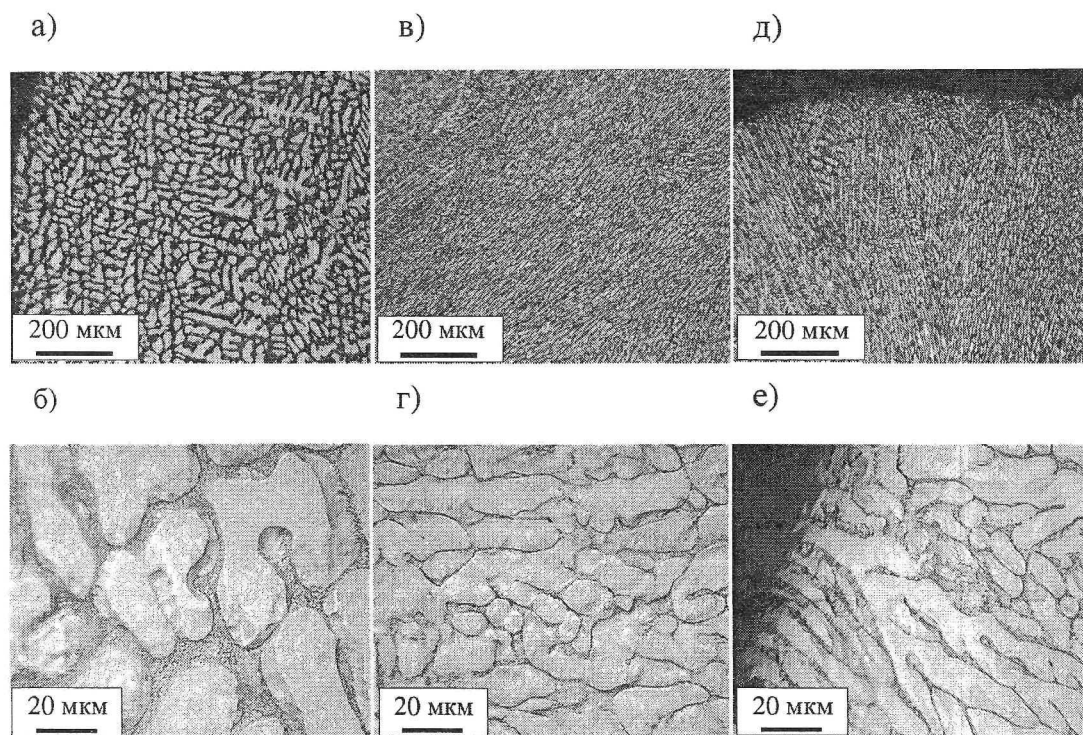


Рис.3. Микроструктуры слитков $Al_{99}Y_1$ после 5-и (а,б), 30 (в,г) и 60 (д,е) минут выдержки при 730°C с последующей закалкой в воду

Слиток эвтектического состава $Al_{97}Y_3$ кристаллизуется с одним явно выраженным пиком тепловыделения. При закалке образцов $Al_{97}Y_3$ в воду наблюдается переход от пластинчатых (при скорости охлаждения 100 град/мин, см. рис.4а) к сферолитным формам роста эвтектики (при скорости охлаждения ~ 100 град/с, рис.4б,в). В структуре после 30-минут выдержки при охлаждении от 730°C наблюдается промежуточная сферолитоподобная структура (рис.4б), тогда как после 60-и минут в структуре присутствуют сферолиты с радиально-лучистым секториальным строением (рис.4в). Наблюдаемое различие в микроструктурах обусловлено,

по-видимому, различными переохлаждениями расплавов после 30-и и 60-и минут выдержки, что связано с различием состояний расплавов перед кристаллизацией. Увеличение переохлаждения после 60-и минут обусловлено увеличением степени однородности расплава в результате длительной изотермической выдержки.

Для состава $Al_{95}Y_5$ закалка в воду также позволила зафиксировать изменения в структуре расплава с течением времени изотермической выдержки при заданной температуре, обусловленные повышением степени однородности расплава.

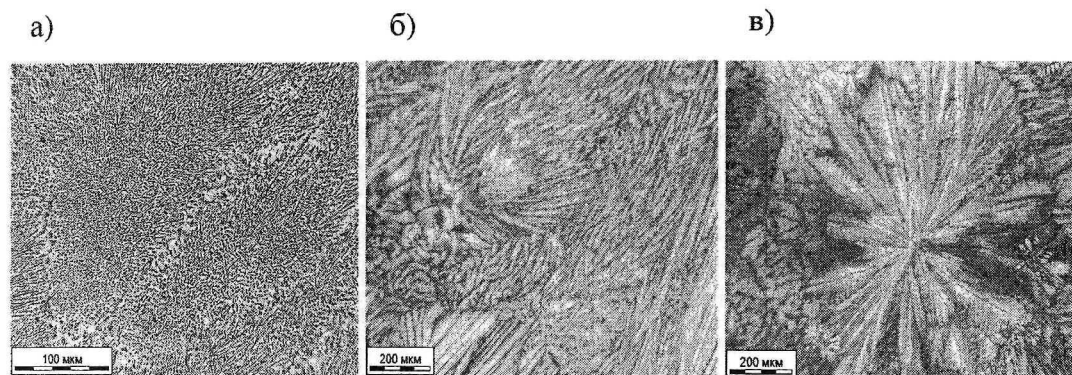


Рис.4. Микроструктуры сплава $Al_{97}Y_3$, охлажденные от $730^{\circ}C$ после 120 минут (а), $V_{охл}=100$ град/мин;
30 минут (б) (закалка в воду);
60 минут (в) (закалка в воду)

Полученные в результате кристаллизации расплавов, нагретых до разных температур (от ликвидуса до $1000^{\circ}C$) и охлажденные с разной скоростью (от 100 град/мин до 100 град/с) структуры бинарной системы Al-Y, соответствуют по фазовому составу равновесной диаграмме состояний [2]. Не смотря на то, что фазовый состав слитков остается неизменным, морфология формирующихся эвтектических структур зависит от скорости охлаждения и определяется структурой переохлажденной жидкости.

По-видимому, неравновесное микронеоднородное состояние расплавов обусловлено наличием в них после плавления микрогруппировок атомов на основе тугоплавкого химического соединения Al_3Y . Разрушение неравновесного состояния расплавов под действием температуры и времени выдержки отражается на необратимом изменении вязкости расплавов и формировании микроструктур сплавов.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность направленного воздействия на формирование микроструктуры сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-90415-Укр_а.

Литература

- [1] I. Inoue, Progress in Materials Science, V. 43, p.365-520, (1998).
- [2] Бродова И.Г., Башлыков Д.В., Ширинкина И.Г. и др. Перспективные материалы, №3, С. 67-72, (2003).
- [3] С.И. Попель, М.А. Спиридонов, Л.А. Жукова Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах, Екатеринбург: Изд-во УГТУ, (1997).
- [4] Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь, М.: Metallurgy, (1984).
- [5] Вертман А.А., Самарин А.М., Свойства расплавов железа. – М.: Наука, (1969).
- [6] А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, Приборы и техника эксперимента, №2, С.155-161, (2008).
- [7] Е.Г. Швидковский Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, М.: Гостехиздат, (1955).
- [8] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общей ред. Н.П. Лакишева, М.: Машиностроение, (1996).

ISSN 1001-0521
CODEN RARME 8

RARE METALS

Volume 28, Spec. Issue

October 2009

Administrated by

China Nonferrous Metals Industry Association

Sponsored by

The Nonferrous Metals Society of China

General Research Institute for Nonferrous Metals

ISSN 1001-0521



9 771001 052091

Honorary Editor-in-Chief

XU Kuangdi (徐匡迪)

Editor-in-Chief

TU Hailing (屠海令)

Executive Editor-in-Chief

XIE Jianxin (谢建新)

Associate Editors-in-Chief

CHEN Liqun (陈立泉)

FAN Shoushan (范守善)

CHOU Kuochih (周国治)

ZHANG Shaoming (张少明)

DOU Shixue (窦士学)

ZUO Tiejong (左铁镛)

Members of Editorial Board

BAI Bingzhe (白秉哲)

DU Jun (杜 军)

GU Jialin (顾家琳)

HUANG Xiaowei (黄小卫)

LI Xueshun (李学舜)

PAN Feng (潘 峰)

SUN Dongbo (孙冬柏)

WANG Jiyang (王继扬)

YU Jimmy C. (余济美)

ZHANG Guoqing (张国庆)

ZHOU Shaoxiong (周少雄)

ZUO Liang (左 良)

DENG Tong (邓 彤)

FAN Zhongyun (樊中云)

HAN Gaorong (韩高荣)

LI Jinmin (李晋闽)

LIU Guoquan (刘国权)

QU Xuanhui (曲选辉)

TIAN Zhiling (田志凌)

XIONG Baiqing (熊柏青)

YU Jiaguo (余家国)

ZHANG Tongyi (张统一)

ZHU Hongmin (朱鸿民)

DING Wenjiang (丁文江)

GU Hongwei (古宏伟)

HUANG Zhuo (黄 倬)

LI Weijun (李文军)

MI Xujun (米绪军)

SHI Likai (石力开)

WANG Fuming (王福明)

YI Xiaosu (益小苏)

ZENG Yiping (曾一平)

ZHOU Yu (周 玉)

ZHUANG Weidong (庄卫东)

Executive Editor

QIAN Jiuhong (钱九红)

WANG Jingxin (王敬欣)

RARE METALS

稀有金属(英文版) XIYOU JINSHU YINGWENBAN

(Bimonthly, Started in 1982)

Volume 28, Spec. Issue, October 2009

Administrated by

China Nonferrous Metals Industry Association

Sponsored by

The Nonferrous Metals Society of China

General Research Institute for Nonferrous Metals

Edited and Published by

Editorial Office of *Rare Metals*

Printed by

Beilin Printing House, Beijing, China

ISSN 1000-0521 CN 11-2112/TF

On viscosity peculiarities of the Al-(Ni/Y) (up to 5 at.% Ni/Y) and the glassforming melts of the system Al-Tm-REM

V. I. Lad'yanov^a, S. G. Menshikova^b, A. L. Bel'tyukov^a, and V. V. Maslov^c

^a Physical-Technical Institute, Ural Division, RAS, 132 Kirov Str., Izhevsk, 426000, Russia

^b Udmurt State University, Science Research Institute Thermophysics of New Materials

^c G. V. Kurdyumov Institute of Metal Physics N. A. S.

Received 5 July 2009; received in revised form 1 August 2009; accepted 10 August 2009

Recently most attention has been concentrated on the Al-based (80 at. % – 90 at. %) alloys with transition and rare-earth metals used as admixtures [1]. Increasing stability of physical-mechanical characteristics may be reached by optimizing technological regimes, i. e., temperature and exposure time of the melt. Structural-sensitive properties (in particular, viscosity) of the Al-Ni-REM system of the melts have been investigated to only a small extent.

The subject of the present work is investigation of temperature, time and concentration dependences of kinematic viscosity (ν) of the Al-Ni and Al-Y binary system, with second element content being less than 5 at. %, as well as studying the polytherms and time dependences ν of the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Tb}_2$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Y}_2$ liquid alloys over the range of liquidus up to 1300 °C.

The samples under study were melt in an arc furnace in the atmosphere of purified argon after preliminary vacuum pumping of the working chamber up to 10 – 5 mm of the mercury column. The initial components for melting the alloys were the elements with the content of the basic metal: aluminium 99.99; lanthanum 99.99; yttrium 99.8; cerium 99.9; gadolinium 99.9; terbium 99.9; electrolytical nickel 99.96 and cobalt 99.96 wt. %.

Measuring the kinematic viscosity (ν) of the liquid alloys was carried out by the method of damped torsional vibrations of the cylindrical crucible with the melt [2]. The determination of the logarithmic decrement (δ) and period of vibrations of the suspended system of viscosimeter (τ) was carried out by the optical method using helium-neon laser and a precision photosensor.

Calculating the viscosity with the help of numerical methods, equation [3] was solved:

$$f(\nu) = \text{Re}(L) + \frac{\delta}{2\pi} \text{Im}(L) - 2I\left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0}\right) = 0 \quad (1)$$

where I – the inertia moment of the suspended system, δ_0 и τ_0 – the decrement of damping and period of vibrations of the suspended system without a sample, $\text{Re}(L)$ и $\text{Im}(L)$ – real and imaginary parts of the friction function L [2].

From equation (1) viscosity cannot be expressed explicitly, which complicates the error estimation in its calculation. To calculate the error, a relative change of viscosity caused by the error of each experimentally determined value, while other parameters were unchanged, was determined. In particular, a mean square error in the calculation of the temperature dependence of viscosity due to the change of δ и τ , is calculated by:

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_T = \left[\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\Delta\delta}^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\Delta\tau}^2\right]^{1/2} \quad (2)$$

where $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\Delta\delta}$ и $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\Delta\tau}$ – are relative deviations of viscosity on changing δ и τ within their errors. A total mean square error in the viscosity calculation was estimated according to the formula:

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_\Sigma = \left[\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_T^2 + \sum_n \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\Delta n}^2\right]^{1/2} \quad (3)$$

where n are all the values in calculation equation (1) and friction function: the moment of inertia of the suspended system, mass, radius and height of the sample. The total mean square error in the measurement of ν does not exceed 4% with the error in a single measurement being not higher than 2.5%.

Prior to measuring the alloys were re-melted directly in the viscosimeter for not less than 1 h at the temperatures by 300 – 400 °C increasing their temperatures of melting. All the measurements were carried out in the atmosphere of high purity helium. Cylindrical Al_2O_3

crucibles with an inner diameter of 16 mm and height of 40 mm were used. To eliminate the effect of the oxide film formed on the alloy surface, an Al_2O_3 cover was placed above the sample, which was used as a second face surface. The construction of the cover allowed it to move freely along the vertical crucible axis and rotate during torsional vibrations together with it. The temperature in the viscosimeter furnace was determined with the W-Rh(5%) - W-Rh(20%) thermocouple with the precision of $\pm 10^\circ\text{C}$ and it was maintained on the same level with the help of a high-precision temperature control (HTR) with the precision of $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

The polyterms of viscosity of liquid aluminium do not differ features. As the temperature changes the viscosity of aluminium is changed, too, according to the Arrhenius equation [2]:

$$\nu = A \cdot \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \quad (4)$$

where A is a constant value, E_v is the energy of the viscous flow activation, R is the molar gas constant, T is the absolute temperature.

Time dependences of ν of the melts of the Al-Ni system are generally devoid of peculiarities and the equilibrium in the melts established rather quickly (5 – 10 min). The viscosity minimum has been observed in the concentration curve and the curves of equal overheating close to of the eutectic composition (~ 2.7 at. %). Also the viscosity maximum has been observed in the concentration curve close to 1.5 at. %. For alloys with the contents from 2.5 up to 5 at. % Ni the break has been observed on temperature dependences of viscosity. The break is accompanied by change of value of energy of activation of viscous flow.

When the melts of the Al-Y system are heated nonmonotone irreversible changing of viscosity is observed. If they are further cooled hysteresis is found in the polytherms of viscosity. In case if the melts are held for a long time at high temperatures being liquid the non-

monotone changing of viscosity is also revealed. As the melt temperature increases the time of the viscosity stability (the relaxation time) decreases. Viscosity temperature and time dependences, obtained for $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8(\text{La/Ce})_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y/Tb})_2$ are of the same character. In the concentration curve of the Al-Y the viscosity minimum has been observed close to of the eutectic composition (~ 3 at. % Y).

Apparently, nonmonotonic concentration dependence of viscosity of the Al-Y and Al-Ni melts is caused by competing influence of various types of composite near ordering at change of composition.

Taking into account a model of microinhomogeneous liquid structure the viscosity changing of the Al-Y and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8(\text{La/Ce})_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y/Tb})_2$ melts with time is caused by the microheterogeneous state decay which, in its turn, is determined by the presence of atomic groups based aluminides containing REM (Y). Non-monotonicity of time dependences of the melts viscosity is due evidently, to non-uniform dissolution and dispersion of that non-equilibrium microgroups.

Acknowledgement

The work has been carried out with financial support of grant RFFI No. 08-03-90415-Ukr_a.

References

- [1] Y. He, S. J. Poon, G. J. Shiflet Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminium, *Science*, 1988, **241**: 1640.
- [2] Ye. G. Shvidkovsky, Some problems of viscosity in melted metals, M.: Gostekhizdat. 1955. 206.
- [3] V. P. Beskachko, G. P. Vyatkin, Ye. A. Utkin, and A. I. Shcheka, Modelling of experiments on measuring metals viscosity by the method of Shvidkovsky, *Melts*, 1990, 2: 57.