

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет»
Институт физики, технологии и экономики
Кафедра физики и математического моделирования

**Исследование кинетики кристаллизации аморфных сплавов
на основе алюминия.**

Выпускная квалификационная работа

Квалификационная работа
допущена к защите
Зав. кафедрой:
профессор, доктор физико-математических
наук,
Сидоров Валерий Евгеньевич

дата подпись

Руководитель основной
образовательной программы:
Щербакова Вера Борисовна

подпись

Исполнитель:
Палицына Анастасия Александровна,
обучающийся группы БФ-43

подпись

Научный руководитель:
Сидоров Валерий Евгеньевич,
профессор, доктор физико-
математических наук

подпись

Екатеринбург 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ	6
1.1 Способы получения аморфных лент	6
1.2 Кристаллизация аморфных сплавов	12
1.3 Методы термического анализа	18
1.4 Метод ДСК	21
ГЛАВА 2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ	27
Al-Co-Dy(Ho)	27
2.1 Результаты измерений	27
2.2 Расчет энергии активации	33
2.3 Анализ результатов	38
2.4 Результаты исследования электросопротивления и структуры аморфных лент Al-Co-Dy(Ho).	40
2.5 Применение в педагогике	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	49

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XX века помимо кристаллической структуры стало активно развиваться получение и изучение металлов в нанокристаллическом и аморфном состояниях.

В последнее десятилетие в физике твердого тела быстрыми темпами развивается направление, связанное с получением и использованием аморфных металлических сплавов (АМС).

Сразу же после получения аморфных металлических сплавов (АМС) возникли вопросы, связанные с их атомной структурой. До настоящего времени нет прямых экспериментальных методов, которые могли бы дать однозначный ответ о структуре аморфных сплавов. Тем не менее с помощью рентгеновской, нейтронной, электронной дифракции было показано, что в таких системах имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух-трех соседних атомов так называемый ближний порядок.

Особенности структуры АМС сказались и на многих физических свойствах. Плотность аморфных сплавов на 1-2% ниже плотности кристаллических аналогов, прочность их выше в 5-10 раз. Более высокая прочность связана с тем, что в АМС отсутствуют дефекты, присущие кристаллам. Беспорядок расположения атомов в виде ближнего порядка оказывает сильное влияние на электропроводность металлических стекол. Их удельное электрическое сопротивление в 3-5 раз выше, чем у кристаллических аналогов. Это связано с тем, что при движении через нерегулярную структуру электроны испытывают гораздо больше столкновений с ионами, чем в кристаллической решетке [12].

Материалы с неупорядоченной структурой обладают исключительными физико-техническими свойствами, что позволяет без преувеличения говорить о том, что их широкое применение в технике должно привести к су-

щественному скачку в повышении качества и надежности изделий и к значительной экономии энергетических и материальных ресурсов.

Аморфное состояние металлов метастабильно. При нагреве, когда подвижность атомов возрастает, протекает процесс кристаллизации, что постепенно приводит металл (сплав) через ряд метастабильных в стабильное кристаллическое состояние. Механические, магнитные, электрические и другие структурно-чувствительные свойства аморфных сплавов значительно отличаются от свойств кристаллических сплавов. Характерной особенностью аморфных сплавов являются высокий предел упругости и предел текучести при почти полном отсутствии деформационного упрочнения [13].

Аморфные сплавы нередко хрупки при растяжении, но сравнительно пластичны при изгибе и сжатии [14-18]. Так же они имеют высокую прочность на разрыв и низкую вероятность микротрещин. Такие сплавы могут подвергаться холодной прокатке.

Тема данной дипломной работы в настоящее время является актуальной, так как аморфные и нанокристаллические сплавы Al-ПМ-РЗМ в последние годы активно используются в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения (корпуса ракет и спутников, подводные лодки), а также рассматриваются как перспективные материалы для анодов в литиево-ионных перезаряжаемых батареях [19,20].

Дальнейшее улучшение механических свойств была достигнута частичная кристаллизация аморфных структур, образующих осадков наноразмерных фаз с ГЦК-Al в аморфной матрице [21,22].

Объект исследования: аморфные ленты Al-Co-Dy(Ho), содержащие 8 ат.% кобальта, 6 и 10 ат.% редкоземельного металла.

Предмет исследования: процесс кристаллизации аморфных лент.

Цель дипломной работы: исследование кинетики кристаллизации аморфных лент Al-Co-Dy и Al-Co-No, содержащих 8 ат.% кобальта, 6 и 10 ат.% редкоземельного металла.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выяснить какие существуют методы исследования кристаллизации аморфных сплавов;
- подробно рассмотреть метод дифференциальной сканирующей калориметрии;
- изучить ДСК кривые аморфных лент Al-Co-Dy и Al-Co-No, содержащих 8 ат.% кобальта, 6 и 10 ат.% редкоземельного металла, с различными скоростями нагрева (10, 20 и 40 К/мин);
- произвести расчеты энергии активации кристаллизации лент Al-Co-Dy и Al-Co-No;
- предложить рекомендации по содержанию для изучения материала в школьном курсе физики на тему «Аморфное состояние вещества».

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

1.1 Способы получения аморфных лент

В настоящее время известно множество классификаций методов и способов получения аморфных сплавов. Ниже приведены наиболее распространенные способы (рис. 1):

- катапультирования капли на холодную пластину;
- распыление струи газом или жидкостью;
- центрифугирование капли или струи;
- расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла;
- сверхбыстрое охлаждение из газовой среды;
- спиннингование.

Наиболее эффективными способами получения аморфной ленты является охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными дисками. При этом температура плавления вращающихся дисков ниже температуры расплавленного металла [3,25].

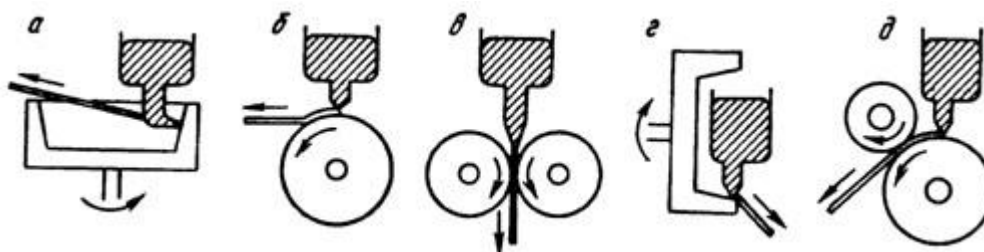


Рис. 1. Методы получения тонкой ленты путем закалки: а - центробежная закалка; б - закалка на диске; в - прокатка расплава; г - центробежная закалка; д - планетарная закалка на диске.

Расплав, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Обычно в таких случаях в качестве холодильника используют вращающиеся диски или барабаны. Различие состоит том, что в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником.

Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи.

Метод закалки на диске [24], для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты шириной 0,1 - 0,2 мм, так и широкие - до 100 мм, причем точность поддержания ширины может быть ± 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Во всех установках для закалки из жидкого состояния металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности вращающегося охлажденного диска (холодильника). При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника [24]. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, то есть зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Большое значение имеет правильный выбор угла подачи расплава на диск, позволяющий увеличить длительность контакта металла с холодильником. Скорость охлаждения зависит также от свойств самого расплава: теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности.

Увеличение длительности контакта затвердевающего металла с диском может быть достигнуто с помощью специальных приспособлений: газовых струй, прижимающих ленту к диску или движущегося с одинаковой скоростью с диском ремня из сплава меди с бериллием. Таким образом, максимальная толщина аморфной ленты зависит от критической скорости охлаждения сплава и возможностей установки для закалки.

Такие изобретения относятся к металлургии, в частности к производству аморфных лент при сверхбыстрой закалке жидких сплавов. Способ получения аморфной ленты из металлических сплавов включает плавление сплава в тигле и слив его на поверхность охлаждающего диска. Через струю расплава, и охлаждающий диск пропускается постоянный электрический ток. Плотность и полярность тока выбираются из условия обеспечения максимального охлаждающего эффекта Пельтье. Техническим результатом является увеличение толщины аморфного слоя ленты [8].

Существует несколько главных условий, выполнение которых позволяет получить ленту аморфных сплавов с помощью закалки из жидкого состояния при комнатной температуре и обычном давлении окружающей атмосферы.

1. Объемная скорость течения расплава через отверстие на поверхность вращающегося диска должна быть постоянной в течение всего времени формирования ленты.

2. Течение расплавленной струи должно быть стабильным и защищено от воздействия мелких частиц пыли и неконтролируемых потоков воздуха.

3. Образующая поверхность должна быть хорошо отполирована и должна иметь хороший тепловой и механический контакт с расплавленной струей.

Кроме этого, на качество, а также ширину получаемой аморфной ленты большое влияние оказывает газовая среда, в которой происходит формирование фольги из расплава. Относительно узкая (до 1 мм) лента может быть получена при обычных давлениях окружающей газовой среды. При получении более широкой ленты в этих же условиях часто готовая лента имеет зазубренные края, неравномерность по толщине, шероховатость и сквозные отверстия. Как показывает практика, большую роль в качестве изготовленных лент АМС играет граничный слой на поверхности вращающегося диска. Скорость движения молекул газа вблизи поверхности диска, благодаря наличию сил трения, может быть та же самая, что и скорость диска. Получение АМС в вакууме является более предпочтительным технологическим процессом, поскольку позволяет формировать материал лучшего качества, что должно обеспечить широкое применение аморфных металлических материалов в промышленности. Тигель с соплом, через которое вытекает расплав, являются важными деталями при получении аморфных лент. Обычно их изготавливают из кварца. Диаметр отверстия сопла может меняться от 0.4 до 2 мм. Конец отверстия сопла располагается на достаточно близком расстоянии от поверхности вращающегося диска. Вообще отмечено, что чем ближе к поверхности барабана или диска расположено отверстие сопла, тем меньше турбулентность вытекающей струи.

Поверхность медных дисков имеет низкую твердость, и перед каждым получением ленты её нужно полировать и очищать. С целью увеличения твердости поверхность дисков можно хромировать. Опыты показали, что диаметр охлаждающих дисков или барабанов должен быть больше или около 200 мм. При этом достигается большая линейная скорость при меньших оборотах, тем самым уменьшается вибрация диска при работе.

Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов. Если при центробежной закалке ширина ленты

составляет до 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более [7].

Способ, с помощью которого получили данные аморфные ленты на основе алюминия, известен как способ спиннингования (рис. 2).

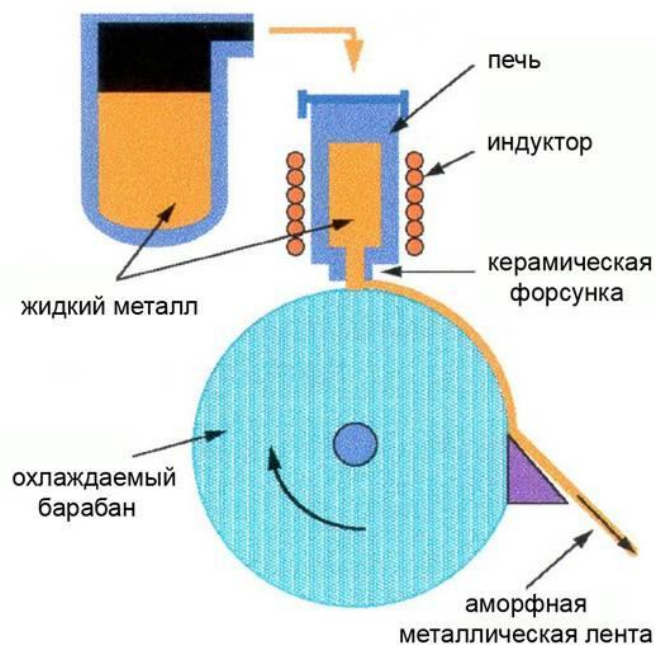


Рис. 2. Схема установки для получения аморфной металлической ленты способом спиннингования.

Спиннингование — способ получения аморфных металлических сплавов в виде тонких лент путем сверхбыстрого (со скоростью $> 10^6$ К/сек) охлаждения расплава на поверхности вращающегося холодного диска или барабана [5].



Рис. 3. Фотография установки для получения аморфной металлической ленты способом спиннингования.

Способ, при котором расплавленный в высокочастотном индукторе металл выливается из резервуара через прорезь сопла на поверхность охлаждающей транспортной ленты, движущейся на двух роликах [23]. Применение транспортера в этом способе приводит к увеличению протяженности контакта затвердевающего металла с охлаждающей подложкой, в результате чего достигается увеличение толщины получаемых аморфных лент.

Суть способа заключается в выдавливании расплава избыточным давлением газа через сопло на вращающийся холодный диск. При получении лент сопло имеет форму щели вдоль оси вращения диска. При этом расстояние между щелью и диском равно $0,2 \dots 1$ мм.

Плавление аморфного сплава осуществляется в медном тигле, который нагревается с помощью индуктора, имеющий форму перевернутого усеченного конуса. Такая форма позволила обеспечить жесткость конструкции и накопление достаточного объема расплава. Сопло обычно изготавливают из прессованной кварцевой керамики, но так же могут использоваться различ-

ные виды огнеупоров и композитов в зависимости от состава сплава. Сменное керамическое сопло позволяет сократить площадь контакта с расплавом.

Закалка расплава осуществляется на медный вращающийся диск-холодильник, представляющий собой полый цилиндр, внутрь которого заливается вода и удерживается с помощью центробежной силы при вращении [6].

Структура и свойства полученных аморфных лент зависят от его состава охлаждаемого барабана, скорости закалки расплава, условий инъекции и разнице температур в тигле и на поверхности барабана [5].

Однако этим способом можно получать аморфные ленты толщиной не более 0,1 мм. Это объясняется тем, что сверхбыстрое охлаждение (со скоростью, большей 10^6 К/с), приводящее к получению аморфной структуры, происходит только со стороны ленты, прилегающей к диску. При этом с увеличением слоя металла при его затвердевании скорость охлаждения снижается из-за повышения теплового сопротивления и уменьшения плотности теплового потока от расплава к диску. По достижении некоторой толщины слоя (не более 0,1 мм) скорость охлаждения снижается настолько, что металл начинает кристаллизоваться [8].

Образцы для исследований в виде лент шириной 6 мм и толщиной 28-45 мкм были получены на установке в Институте физики Словацкой АН, г. Братислава.

1.2 Кристаллизация аморфных сплавов

Поскольку АМС находятся в неравновесном состоянии, при нагревании, как только атомы их компонентов приобретают достаточную подвижность, в них происходят превращения, связанные с переходом в более устойчивое состояние. Критерием стабильности АМС является температура, при которой становится заметным изменение каких-либо свойств.

Различают два типа изменений в АМС, происходящих при их нагревании. Первому соответствуют изменения при сохранении аморфного состояния – структурная релаксация. При втором происходит распад аморфной фазы с образованием кристаллических фаз – кристаллизация. Протекание релаксации связано с тремя основными процессами:

- 1) уменьшением свободных промежутков в структуре (выход свободного объема);
- 2) установлением геометрического ближнего порядка;
- 3) установлением химического ближнего порядка.

Релаксация первого и, по-видимому, второго типов необратима и протекает при более низких температурах, а третьего типа может быть обратной. Именно релаксационные процессы являются основой термической и термомагнитной обработки АМС.

Кристаллизация происходит вслед за релаксацией или одновременно с ней и может протекать в несколько стадий. Принципиальное отличие кристаллизации АМС при их нагреве от кристаллизации расплавов заключается в том, что первая происходит в условиях больших отклонений от равновесия и при низких температурах, в условиях малой подвижности атомов, в то время как кристаллизация жидкости происходит при сравнительно высоких температурах при их высокой подвижности. Кроме того, при кристаллизации происходит не просто переход аморфной фазы в кристаллическую того же состава, а имеют место химические реакции с образованием различных фаз, как стабильных, так и метастабильных, зачастую сложного химического состава. Заканчивается кристаллизация образованием равновесных фаз в соответствии с диаграммой состояния [29].

Последовательный и непрерывный процесс перестроения аморфной структуры в кристаллическую (при нагревании), идет в несколько стадий, определяемых, в основном, составом АМС. При нагревании в процессе кристаллизации происходит выделение нескольких метастабильных фаз.

Перестроение атомов в начале кристаллизации приводит к изменению химического (композиционного) ближнего порядка, т.е. атомы металла группируются вокруг металлоида, но структура пока аморфная.

Затем наступает стадия MS-I – образование первичной кристаллической метастабильной фазы в аморфной фазе путем гомогенного зарождения и роста, сопровождаемое выделением тепла (рис. 1.9), при этом сохраняется некоторое количество аморфной фазы. Фаза MS-I представляет собой мелкие кристаллы, часто, основного металла.

Затем такая смешанная структура полностью переходит в кристаллическую метастабильную фазу MS-II, которая и превращается при высокой температуре в стабильную равновесную фазу (рис.1.9), которая может иметь сверхструктуру. Вторичная фаза зарождается в остаточной аморфной фазе и растет очень быстро, в результате чего аморфная фаза полностью исчезает. Образуется однородное состояние, но сложная структура.

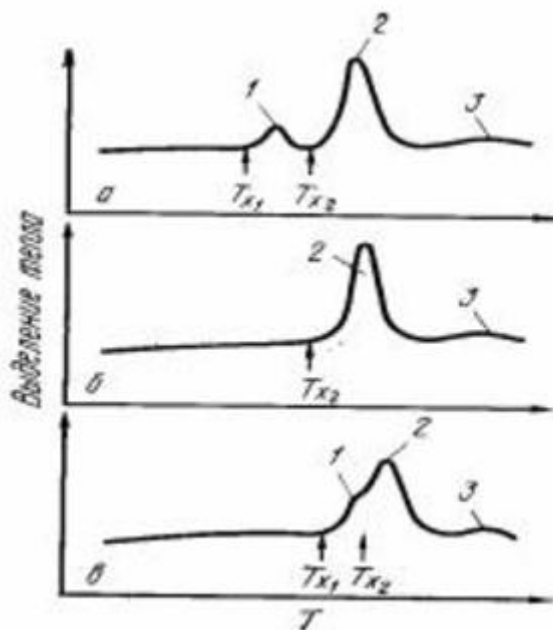


Рис. 8. Схема, поясняющая влияние металлоидов на кривые дифференциальной калориметрии для сплавов типа ТМ-М при суммарном содержании металлоидов (ат %): а) до 25; б) около 25; в) более 25 1-выделение фазы MS-I; 2-выделение фазы MS-II; 3-стабильная фаза.

Структура этой фазы при низкой температуры образования однородна, а при высокой температуре представляет собой структуру типа эвтектоидной.

Кроме этого механизма кристаллизации, при длительном отжиге при низких температурах образуется микрокристаллическая фаза SS, представляющая собой пересыщенный раствор металлоида в основном металле. При низких температурах дальнейший рост микрокристаллитов не происходит вследствие их пересыщения атомами металлоида, которые при этих температурах еще не выделяются из твердого раствора. Далее, при продолжении отжига ниже определенной температуры, после того, как из аморфной фазы выделяется дисперсная кристаллическая фаза MS-I, содержащая основной металл и почти не содержащая металлоидов, из оставшейся аморфной матрицы выделяется небольшое количество фазы MS-II, быстрый рост которой приводит к исчезновению аморфной фазы.

Таким образом, в сплавах типа ТМ-М развитие процесса кристаллизации зависит от температуры отжига АМС и, что весьма важно, зависит от содержания металлоидов. Это показано на рис. 1.9. В области концентраций металлоида до 25% обнаруживается расщепление экзотермического пика. При этом низкотемпературный максимум соответствует выделению фазы MS-I, а высокотемпературный максимум – фазы MS-II (рис.1.9а). При повышении концентрации металлоида приблизительно до 25% первый максимум исчезает и остается только один пик, соответствующий температуре выделения фазы MS-II (рис. 1.9б). На рис. 1.9в видно, что в сплавах со значительной концентрацией металлоида фазы MS-I и MS-II выделяются почти одновременно (наложение пиков).

Состав выделяющихся фаз также зависит от концентрации в АМС металлоида. Фаза MS-I, как показано выше, обычно состоит из атомов основного металла, но может выделяться и в виде химического соединения. Состав фазы MS-II тоже близок к химическому соединению M_3X (М-металл, Х-металлоид). Например, в двойных сплавах Fe-B первый максимум на кривых

дифференциальной сканирующей калориметрии (T_{x1}) обнаруживается до концентрации бора $\sim 17\%$ (ат.), а выше этой концентрации остается только пик T_{x2} . При содержании бора 20% (ат.) фаза MS-II представляет собой эвтектоидную смесь кристаллов α -Fe и Fe_3B , а при 25% (ат.) бора в фазе MS-II остаются только кристаллы Fe_3B .

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе составляет величины (145...250) кДж/моль. Для сравнения укажем, что энергия активации самодиффузии металлических атомов равна ~ 250 кДж/моль, а энергия активации диффузии углерода равна (125...145) кДж/моль. На основе анализа диффузионной подвижности атомов можно предположить, что энергия активации диффузии атомов в аморфной фазе несколько ниже, чем в кристаллической. Однако, хорошо известно, что диффузионные подвижности атомов металлов и металлоидов в аморфных сплавах отличаются между собой значительно меньше, чем в кристаллических аналогах. При этом, если металлы диффундируют в АМС при одних и тех же температурах намного быстрее, чем в кристаллах, то металлоиды, наоборот, - медленнее. Энергия активации диффузии металлов в АМС обычно в 2-3 раза меньше по сравнению с таковой в кристаллах. Однако, в случае атомов металлоидов она или одного уровня, или даже выше, чем в кристаллических аналогах. Для процесса диффузии металлов в АМС характерным является низкое значение предэкспоненциального (D_0) множителя (на 6-10 порядков меньше, чем в кристаллах). Кроме того, диффузионная подвижность атомов в аморфной фазе сильно зависит от степени структурной релаксации, что, по-видимому, что оказывает большое влияние на диффузию атомов.

Механизмы кристаллизации различных сплавов. В зависимости от состава АМС кристаллизация может проходить по различным механизмам.

Полиморфная кристаллизация, кристаллизация без изменения состава, когда аморфная фаза переходит в одну кристаллическую. В этом случае возникает один пик T_x на кривой ДТА (рис. 1.9).

Эвтектическая кристаллизация. При кристаллизации формируются две эвтектические фазы, которые растут во взаимодействии. На кривой ДТА присутствуют два пика при температурах T_{x1} и T_{x2} , как показано на рис.1.9.

Последовательная кристаллизация с выделением первой кристаллической фазы, например MS-1, состав которой существенно отличается от состава матрицы, перестроение матрицы и её превращение в кристаллическую. На кривых ДТА и ДСК (рис.1.9) будут присутствовать два пика кристаллизации. В других случаях последовательная кристаллизация протекает через процесс разделения АМС на фазы и их отдельную кристаллизацию. В этом случае на кривой ДТА будут присутствовать несколько пиков.

Процесс кристаллизации протекает во времени в соответствии со следующим кинетическим уравнением, описывающим долю кристаллической фазы - $x(t)$:

$$x(\tau)=1-e^{-K\tau^n}, \quad (1.7)$$

где t – время кристаллизации, K – константа, показатель степени $n=1,5-4,0$.

Стабилизация аморфного состояния. С точки зрения практического использования АМС наиболее важным обстоятельством является неравновесность аморфной фазы. В связи с этим необходимо изыскивать методы повышения стабильности структуры. Наиболее эффективным способом стабилизации является повышение температуры кристаллизации (T_x) путем выбора состава сплавов.

Если путем легирования увеличить концентрацию s- и d- электронов, дающих вклад в связь атомов металла, то температура кристаллизации повысится. При этом усиливается связь между атомами металла и металлоидов (Р, С).

Таким образом, увеличение силы межуатомной связи приводит к снижению подвижности атомов (диффузии), что, в свою очередь, выражается в повышении температуры кристаллизации АМС.

В процессе структурной релаксации и кристаллизации свободная энергия сплава постоянно уменьшается, что свидетельствует о переходе структурно-фазового состояния сплава в более стабильное состояние по сравнению с исходным, закаленным состоянием. В результате создается новое структурно-фазовое состояние, существенно изменяющее свойства материала [30].

1.3 Методы термического анализа

Существует множество различных методов исследования кинетики кристаллизации. Рассмотрим их:

1. Дилатометрия – измерение изменений линейных и объемных размеров материалов в результате программируемого изменения температуры во времени (рис. 4).



Рис. 4. Схема установки дилатометра.

2. Термомеханический анализ (ТМА)/ динамический механический анализ (ДМА) – измерение деформации образца как функции температуры, времени и приложенной силы. В ДМА проводится измерение сигнала механического возбуждения, прошедшего через специально закрепленный образец. В ТМА определяется механический отклик образца при программируемом изменении температуры без механического возбуждения.

3. Термогравиметрический анализ (ТГА) – определение величины и характера изменения массы образца в задаваемой газовой атмосфере в результате программируемого изменения температуры (рис. 5).

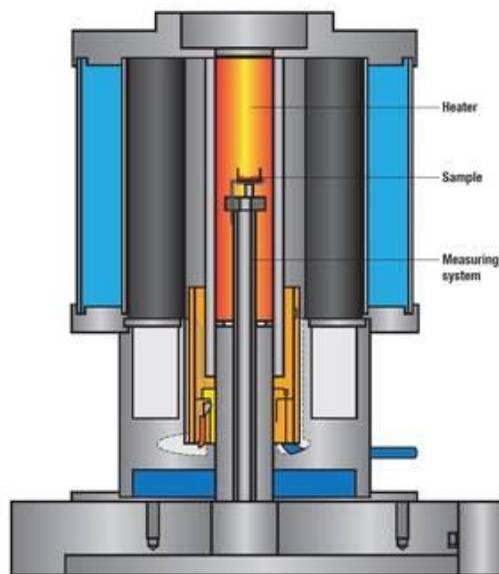


Рис. 5. Схема термогравиметрического анализатора.

4. Синхронный термический анализ (СТА) – одновременное использование термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА / ДСК) или термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГА / ДТА)

5. Анализ выделяющихся газов – разработана возможность совмещения приборов термического анализа с ИК - Фурье и масс-спектрометрами для определения состава газов, выделяющихся при термической деструкции исследуемого образца (рис. 6).

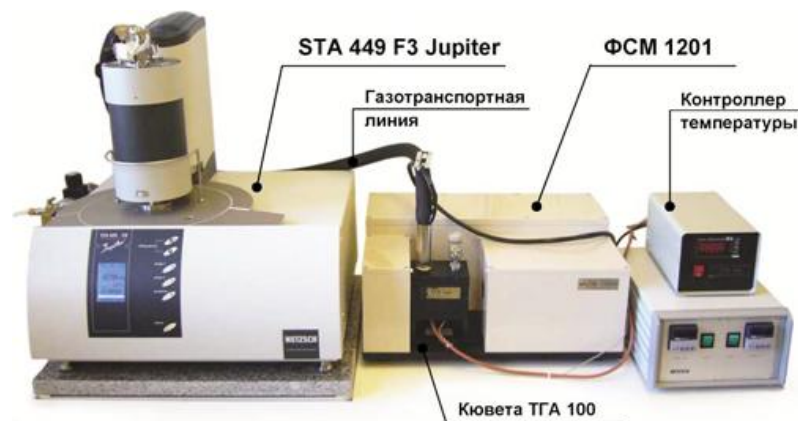


Рис. 6. Термоанализатор синхронный с возможностью ИК-анализа выделяющихся газов.

6. Дифференциальный термический анализ (ДТА) – определение разности температур между образцом и эталоном при программируемом изменении температуры во времени.

7. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – количественное измерение величины тепловых потоков, возникающих при одновременном программированном нагреве образца и эталона, позволяет изучать процессы, связанные с химическими и фазовыми переходами в системе, производить высокоточное определение зависимости теплоемкости от температуры или времени при изотермическом анализе.

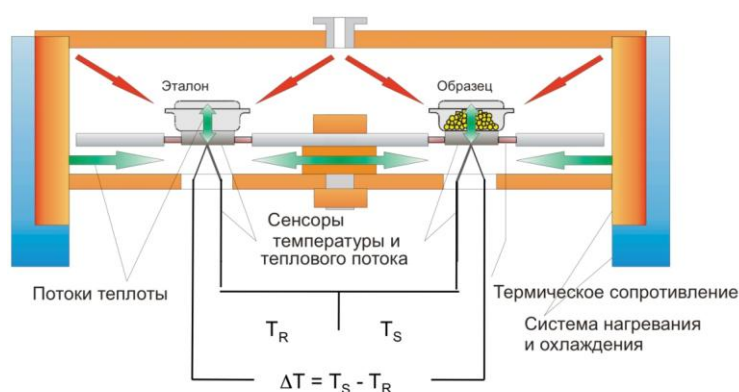


Рис. 7. Схема установки дифференциального сканирующего калориметра.

Нами были рассмотрены некоторые методы исследования и выбран один – метод ДСК. Он позволит определить тепловой эффект кристаллизации данных аморфных сплавов на основе алюминия.

1.4 Метод ДСК

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) начинается с нагрева образца.

В устройстве имеется два тигля (рис. 8). В один тигель помещается исследуемый образец, другой является эталонным (пустой тигель для сравнения). Оба тигля ставятся на нагреватель. Затем через компьютер подается команда для включения нагревателя. Через компьютер включается нагрев с заданной скоростью, обычно где-то в районе 10^0C в минуту. Компьютер следит за тем, чтобы скорость нагревания оставалась абсолютно одинаковой в течение всего эксперимента.

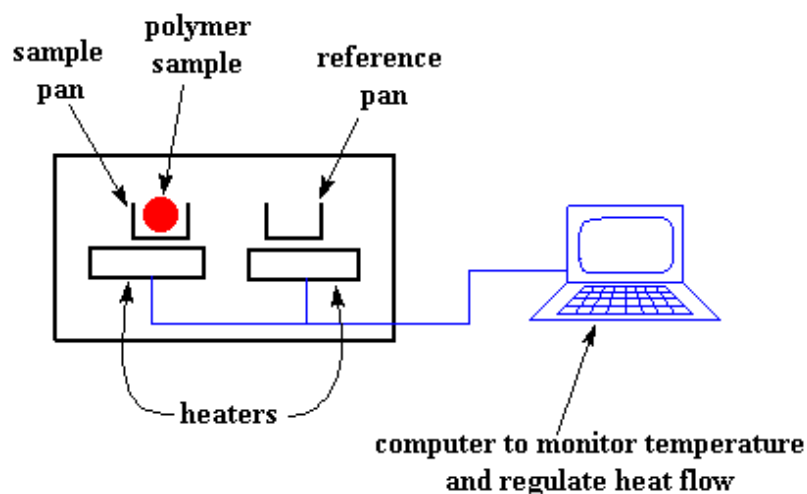


Рис. 9. Общая схема ДСК.

Но что еще более важно, он следит за тем, чтобы два разных тигля с их соответствующими двумя нагревателями грелись точно с одинаковой скоростью.

Наличие в одном из тиглей образца означает, что в этом тигле присутствует немного больше вещества. А наличие дополнительного вещества оз-

начает, что потребуется больше тепла для того, чтобы температура тигля с образцом увеличивалась точно с той же скоростью, что и в эталонном тигле.

Поэтому нагреватель под тиглем с образцом должен выделять больше тепла. И именно насколько больше тепла он должен выделять, мы измеряем в эксперименте.

В итоге компьютер строит график зависимости выделяемого тепла с повышением температуры. По оси ОХ откладывается температура, а по оси ОУ - разница в количестве теплоты, выделяемой двумя нагревателями при данной температуре.

Ниже перечислены основные требования к образцам, для исследования на ДСК:

1. Исследуемый материал не должен взаимодействовать с материалом измерительной ячейки и средой, в которой проводятся измерения;
2. Нельзя допускать переход образцов в газовую фазу. Когда образец нагревают до высоких температур (выше 100 - 150) в крышке тигля делается малое отверстие, чтобы избежать деформации ячейки;
3. Необходимо создать хороший тепловой контакт между образцом и сенсором. Для этого используют ячейки с плоским недеформированным дном и плотно разместить образец на дне;
4. Масса образца подбирается в соответствии с поставленной задачей. Взвешивать образец необходимо с точностью не менее $\pm 10^{-2}$ мг [9].

Кристаллизация сплавов

При достижении определенной температуры, аморфные металлические сплавы (АМС) набирают достаточно энергии, чтобы переместиться в весьма упорядоченные структуры, которые называются кристаллами.

Когда аморфные металлические сплавы попадают в такие кристаллические структуры, они отдают тепло. Когда это тепло рассеивается, нагревателю уже не приходится выдавать много тепла, чтобы поддерживать рост температуры образца. Вы можете увидеть этот спад в потоке теплоты как большой провал на графике зависимости потока теплоты от температуры (рис. 9):

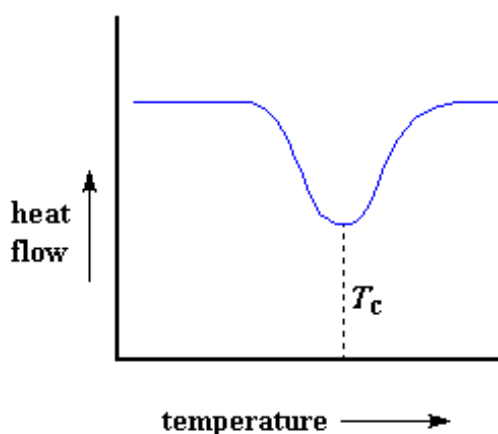


Рис. 10. Пример кристаллизации сплава на графике зависимости потока теплоты от температуры.

Этот провал нам может рассказать о многом. Температура в самой нижней точке провала обычно считается температурой с максимальной скоростью кристаллизации, или T_c , а начало кристаллизации соответствует началу отклонения от базовой линии. Также возможно измерить площадь провала - скрытую теплоту кристаллизации аморфного металлического сплава. Но важнее всего то, что этот провал говорит нам о том, что полимер может действительно кристаллизоваться. Если вы исследовали 100% аморфный полимер, как например атактический полистирол, вы не получите такой провал, поскольку такие материалы не кристаллизуются.

А поскольку АМС отдает тепло при кристаллизации, мы называем кристаллизацию экзотермическим переходом [11].

Плавление

Тепло может способствовать образованию кристаллов в полимере, но слишком большое нагревание может все погубить. Если нагреть полимер выше его T_c , можно достичь еще одного фазового перехода, называемого плавлением. Когда достигается температура плавления, или T_m , эти полимерные кристаллы начнут разваливаться, то есть плавиться. Макромолекулы покидают свои места в упорядоченной структуре и начинают свободно двигаться.

Существует скрытая теплота плавления, также как существует и скрытая теплота кристаллизации. Когда полимерные кристаллы плавятся, они для этого поглощают тепло. Как вы помните, плавление - это переход первого рода. Это значит, что когда вы достигаете температуры плавления, температура полимера не будет подниматься, пока весь кристалл не расплавится. Это значит, что маленький нагреватель под тиглем с образцом должен будет передать полимеру большое количество теплоты, чтобы расплавить кристаллы, и поддерживать такую же скорость роста температуры, что и в пробном тигле. Этот дополнительный поток теплоты при плавлении выглядит как большой пик на нашем графике ДСК (рис. 10), вот так:

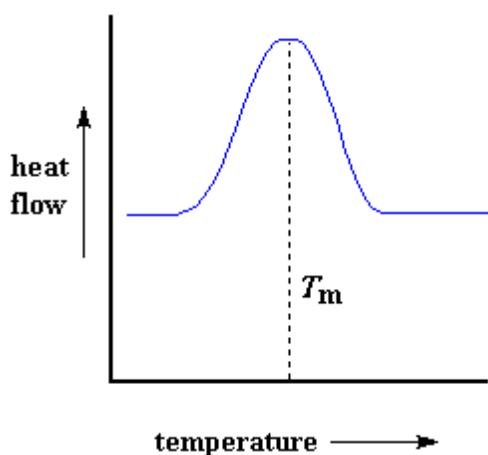


Рис. 11. Пример плавления сплава на графике зависимости потока теплоты от температуры.

Мы можем измерить скрытую теплоту плавления, измеряя площадь под этим максимумом. Конечно, мы считаем, что температура в максимуме и есть температура плавления полимера T_m . Поскольку мы должны передать энергию полимеру, чтобы расплавить его, то мы называем плавление эндотермическим переходом [11].

Характеристики аномалий на кривых ДСК

Аномалией называется любое отклонение от монотонного изменения зависимости сигнала от времени. Такие отклонения возможны при протекании в образце процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты (химических реакций, фазовых переходов первого рода) или с резким изменением теплоемкости образца (стеклование, фазовые переходы второго рода).

Температура

Три характеристические температуры можно использовать для описания пика на кривой ДСК (рис. 11): T_{onset} , T_{peak} и T_{end} .

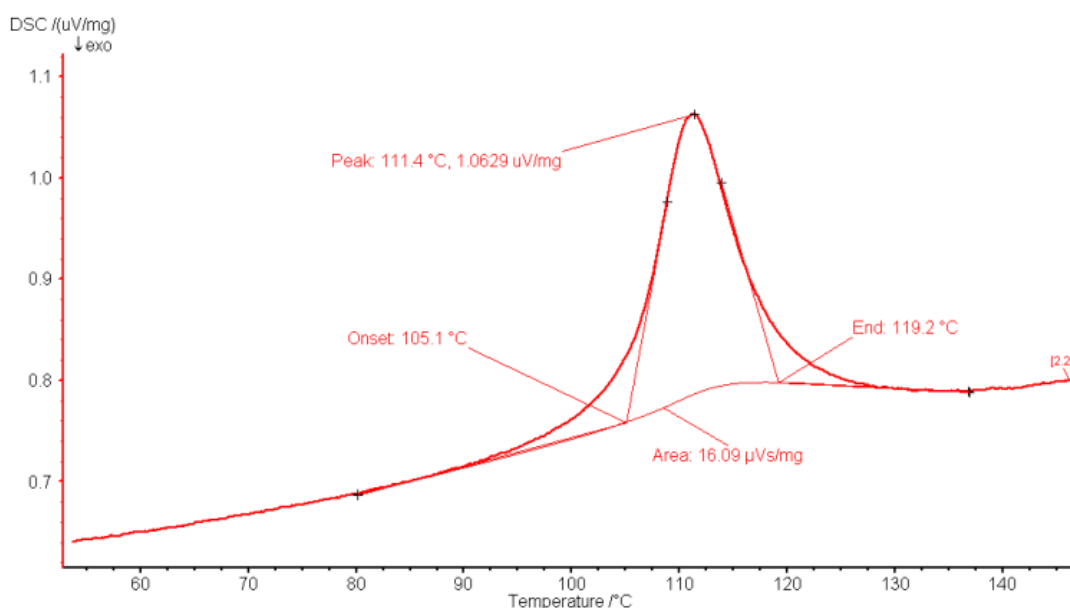


Рис. 12. Кривая ДСК.

Начальная и конечная температура соответствуют пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю. Температуру фазового перехода первого рода определяют через T_{onset} , поскольку температура экстремума на кривой в большей степени зависит от конструкции прибора и условий эксперимента. Время, необходимое для завершения фазового перехода в образце, зависит от:

- свойств образца и тигля (теплопроводность, теплоемкость, количество вещества);
- скорости изменения температуры в ячейке (одно и то же время перехода растягивается на разные температурные интервалы);
- природы и скорости потока газа, температуры фазового перехода (тепловые утечки замедляют процесс «накапливания» образцом необходимого для фазового перехода количества энергии), и др [9].

При исследовании сплавов на дифференциальном сканирующем калориметре нас будут интересовать температуры пик кристаллизации T_{peak} .

ГЛАВА 2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ

Al-Co-Dy(Ho)

2.1 Результаты измерений

Измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA409PC до температуры 600 °C на разных скоростях нагрева: 10 К/мин, 20 К/мин, 40 К/мин. Были получены ДСК кривые для сплавов Al-Co-Dy(Ho) с 6 ат. % и 10 ат. % содержанием редкоземельных металлов.

Установлено, что для всех составов кристаллизация протекает в две стадии. На первой стадии кристаллизации из аморфной матрицы выделяется кристаллическая фаза. В данном случае выделился интерметаллид $\text{Al}_3\text{Dy}(\text{Ho})$. На второй стадии кристаллизации формируется ГЦК решетка из Al. Далее выделяется интерметаллид Al_9Co_2 , сопровождаясь малым тепловым эффектом (процесс начинается при температурах выше 470 °C, т.к. это выделение является мелкодисперсным).

Был рассмотрен сплав Al-8%Co-6%Dy при трех различных скоростях нагрева:

1. V=10 К/мин (рис. 12)

Первая стадия кристаллизации началась при температуре 295,5 °C (568,5 K), вторая стадия кристаллизации при температуре 345 °C (618 K).

Первый пик кристаллизации был при температуре 296,6 °C (569,6 K), второй пик – 351,6 °C (624,6 K).

Площадь первого пика равна 28,69 Дж/г, второго – 81,16 Дж/г.

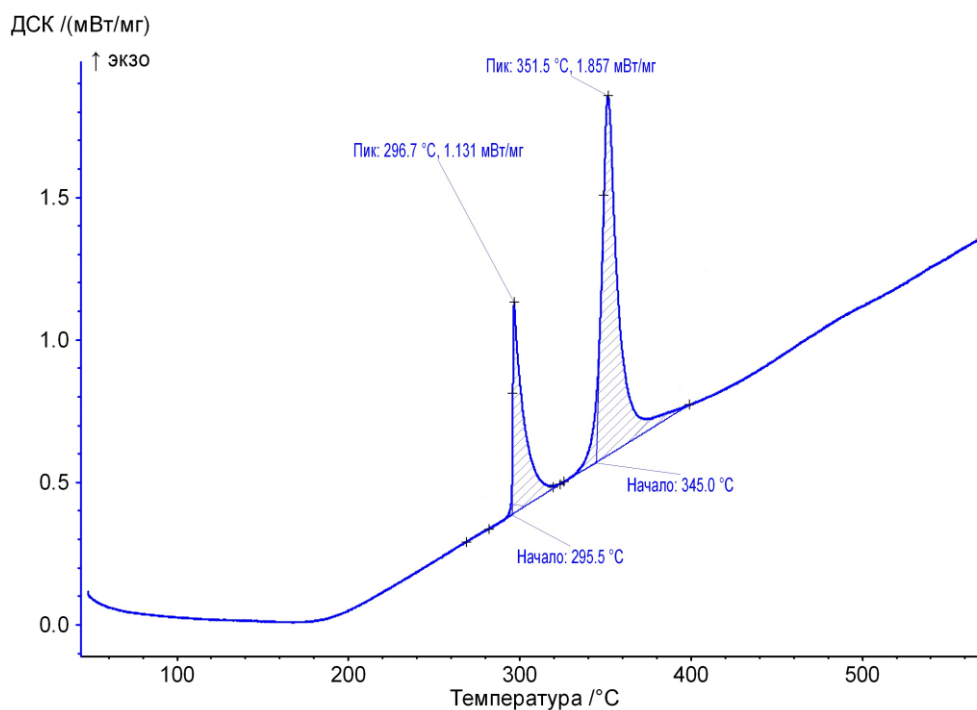


Рис. 13. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-6%Dy при $V=10$ К/мин.

2. $V=20$ К/мин (рис. 13)

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $299,2^{\circ}\text{C}$ ($572,2\text{ K}$), вторая стадия кристаллизации при температуре $356,1^{\circ}\text{C}$ ($629,1\text{ K}$).

Первый пик кристаллизации был при температуре $300,8^{\circ}\text{C}$ ($573,8\text{ K}$), второй пик – $360,6^{\circ}\text{C}$ ($633,6\text{ K}$).

Площадь первого пика равна $29,35\text{ Дж/г}$, второго – $82,17\text{ Дж/г}$.

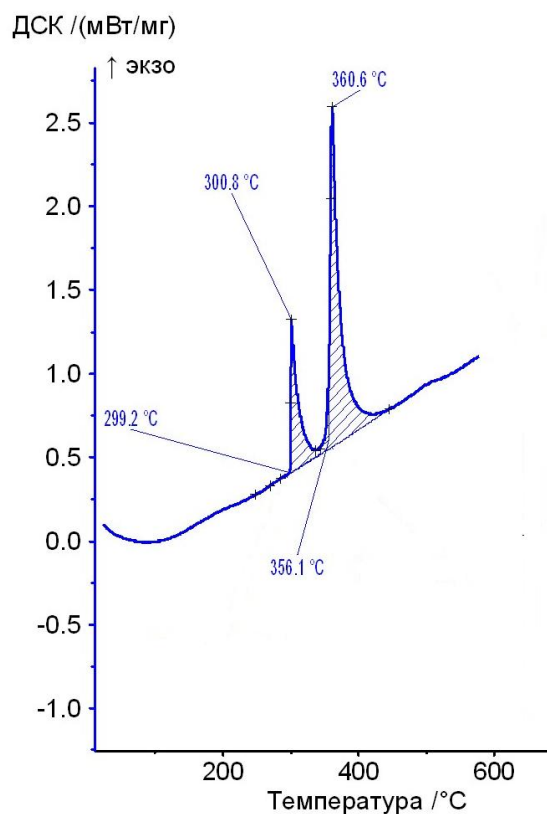


Рис. 14. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-6%Dy при $V=20$ К/мин.

3. $V=40$ К/мин (рис. 14)

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $303,4^{\circ}\text{C}$ ($576,4$ К), вторая стадия кристаллизации при температуре $364,7^{\circ}\text{C}$ ($637,7$ К).

Первый пик кристаллизации был при температуре $305,5^{\circ}\text{C}$ ($578,5$ К), второй пик – 371°C (644 К).

Площадь первого пика равна $30,02$ Дж/г, второго – $82,64$ Дж/г.

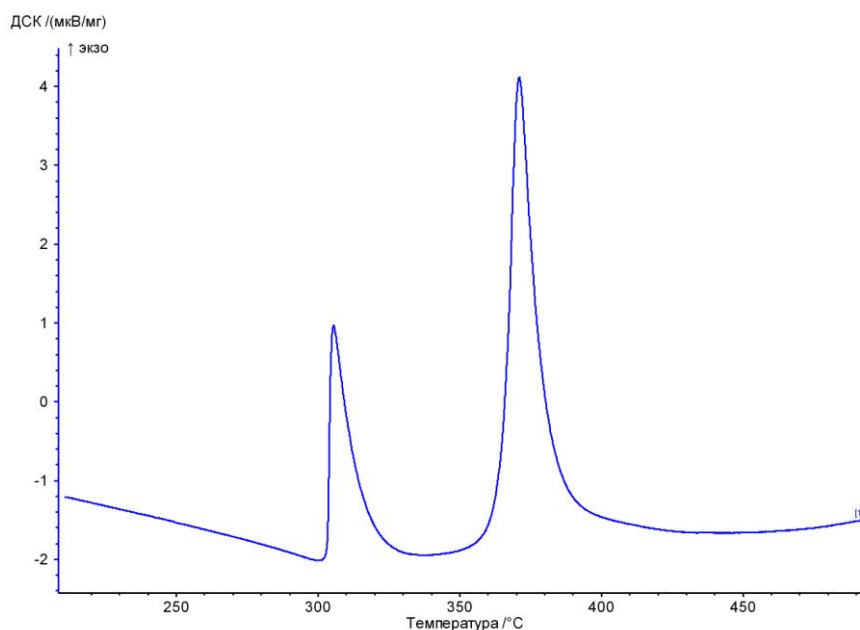


Рис. 15. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-6%Dy при $V=40$ К/мин.

Был рассмотрен сплав Al-8%Co-10%Dy при трех различных скоростях нагрева (рис. 15):

1. $V=10$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре 375°C (648 К), вторая стадия кристаллизации при температуре $397,4^{\circ}\text{C}$ (670,7 К).

Первый пик кристаллизации был при температуре $379,2^{\circ}\text{C}$ (652,2 К), второй пик – $409,2^{\circ}\text{C}$ (682,2 К).

Площадь первого пика равна 64,21 Дж/г, второго – 66,39 Дж/г.

2. $V=20$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре 380°C (653 К), вторая стадия кристаллизации при температуре 400°C (673 К).

Первый пик кристаллизации был при температуре $385,6^{\circ}\text{C}$ (658,6 К), второй пик – $417,9^{\circ}\text{C}$ (690,9 К).

Площадь первого пика равна 45,31 Дж/г, второго – 56,79 Дж/г.

3. $V=40$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $393,6^{\circ}\text{C}$ ($666,6$ К), вторая стадия кристаллизации при температуре 408°C (681 К).

Первый пик кристаллизации был при температуре 396°C (669 К), второй пик – $415,4^{\circ}\text{C}$ ($688,4$ К).

Площадь первого пика равна $60,58$ Дж/г, второго – $68,72$ Дж/г.

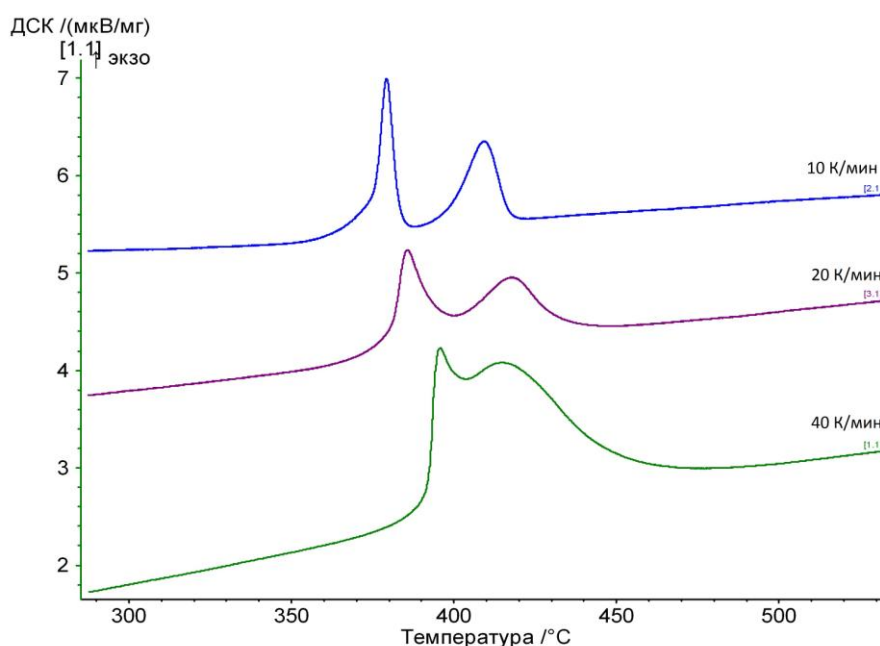


Рис. 16. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-10%Dy при трех скоростях нагрева.

Был рассмотрен сплав Al-8%Co-6%Ho при трех различных скоростях нагрева (рис. 16):

1. $V=10$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $308,4^{\circ}\text{C}$ ($581,4$ К), вторая стадия кристаллизации при температуре $336,4^{\circ}\text{C}$ ($609,4$ К).

Первый пик кристаллизации был при температуре $309,6^{\circ}\text{C}$ ($582,6$ К), второй пик – $347,1^{\circ}\text{C}$ ($620,1$ К).

Площадь первого пика равна 50,83 Дж/г, второго – 71,47 Дж/г.

2. $V=20$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $312,7^{\circ}\text{C}$ ($585,7\text{ K}$), вторая стадия кристаллизации при температуре 348°C (621 K).

Первый пик кристаллизации был при температуре $313,7^{\circ}\text{C}$ ($586,7\text{ K}$), второй пик – 358°C (631 K).

Площадь первого пика равна 42,79 Дж/г, второго – 85,8 Дж/г.

3. $V=40$ К/мин

Первая стадия кристаллизации началась при температуре $315,7^{\circ}\text{C}$ ($588,7\text{ K}$), вторая стадия кристаллизации при температуре $361,9^{\circ}\text{C}$ ($634,9\text{ K}$).

Первый пик кристаллизации был при температуре 318°C (591 K), второй пик – $368,6^{\circ}\text{C}$ ($641,6\text{ K}$).

Площадь первого пика равна 30,26 Дж/г, второго – 88,74 Дж/г.

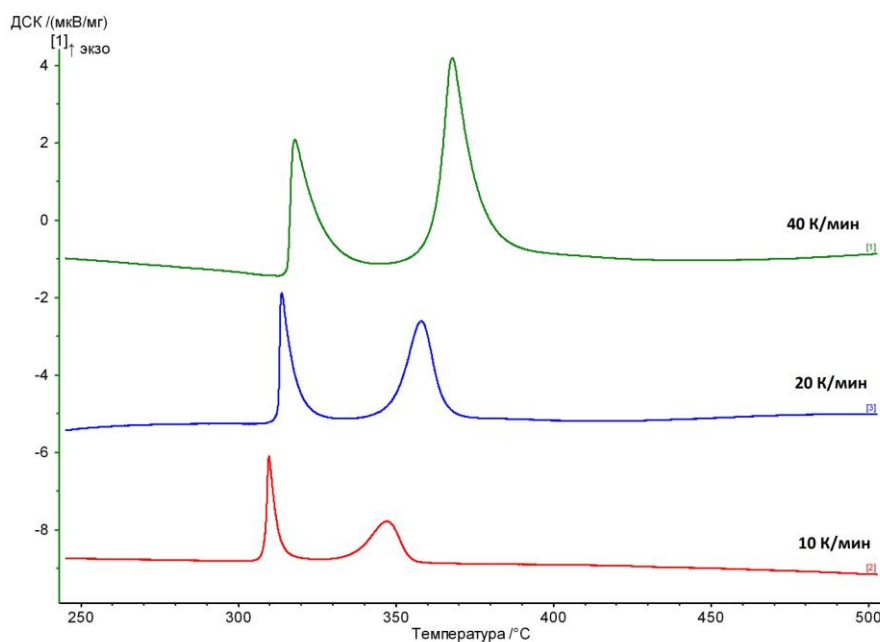


Рис. 17. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-6%Ni при трех скоростях нагрева.

При исследовании сплава Al-8%Co-10%No на трех скоростях нагрева было получено слияние двух пиков кристаллизации (рис. 17), по графикам которых невозможно определить температуры пик кристаллизации, площади и энергии активации каждого пика.

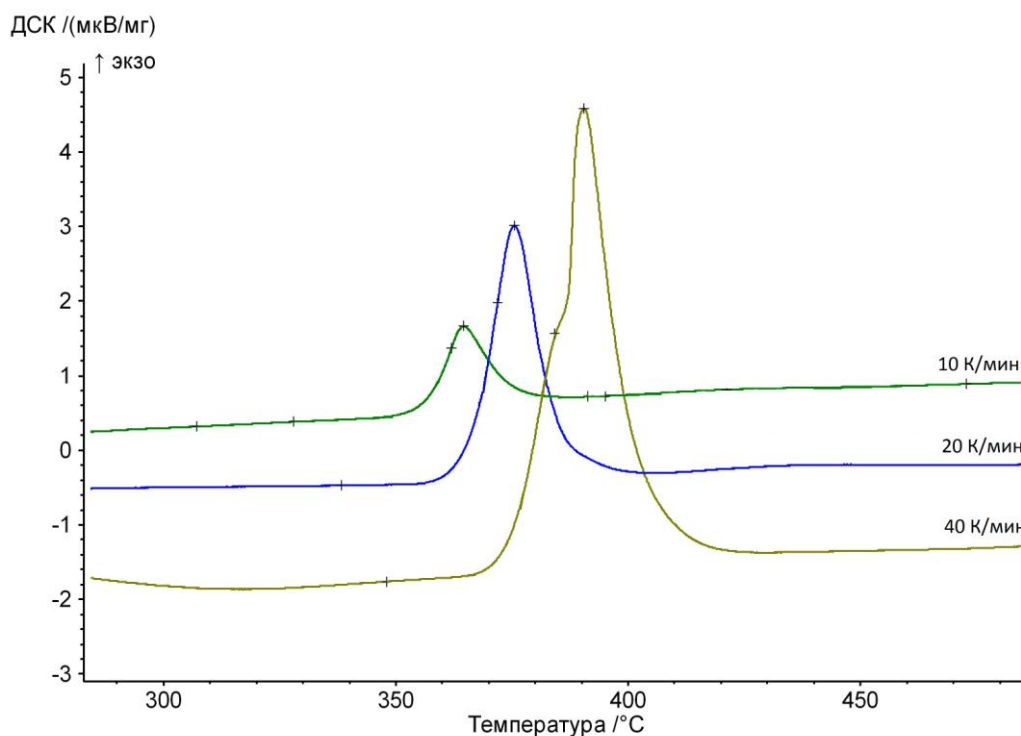


Рис. 18. ДСК кривые для сплава Al-8%Co-10%No при трех скоростях нагрева.

Аналогичная картина наблюдается и по результатам рентгеновского анализа: Увеличение содержания РЗМ до $\text{Al}_{82}\text{Co}_8\text{R}_{10}$ приводит к тому, что кристаллизация интерметаллидов Al_9Co_2 , Al_3R (кубической модификации) и матрицы происходит практически одновременно при температуре 340°C – 350°C (613-623K).

2.2 Расчет энергии активации

Для определения энергии активации (E_c) на двух стадиях кристаллизации, мы воспользовались методом Киссинджера [2], согласно которому

$$\ln(T_c^2 / V) = E_c / RT_c + \text{const}$$

где T_c – температура пика, V – скорость нагрева, R – универсальная газовая постоянная.

Рассматривая образец Al-8%Co-6%Dy, мы получили следующие результаты:

Таблица 1

1-ый пик

Скорость, V , К/мин	Температура пика, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	569,6	10,38728	0,001756
20	573,8	9,70883	0,001743
40	578,5	9,031998	0,001729

Энергия активации первого пика равна 416,646 К Дж/моль

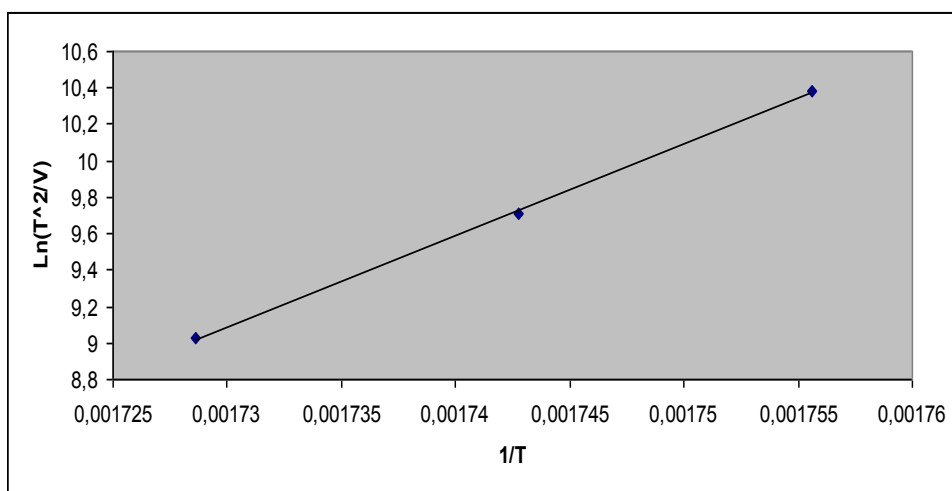


Рис. 19. График зависимости $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ первого пика кристаллизации для Al-8%Co-6%Dy .

Таблица 2

2-ой пик

Скорость, V , К/мин	Температура, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	624,6	10,57164	0,001601

20	633,6	9,907103	0,001578
40	644	9,246518	0,001553

Энергия активации второго пика равна 228,059 К Дж/моль.

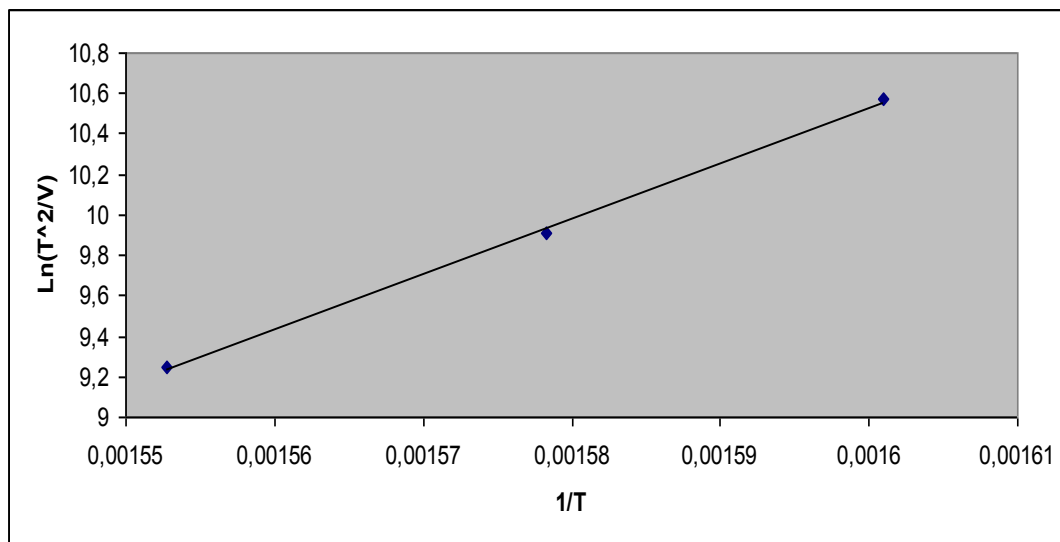


Рис. 20. График зависимости $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ второго пика кристаллизации для Al-8%Co-6%Dy .

Рассматривая образец Al-8%Co-10%Dy, мы получили следующие результаты:

Таблица 3

1-ый пик

Скорость, V, К/мин	Температура, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	652,2	10,65812	0,001533
20	658,6	9,9845	0,001518
40	669	9,322689	0,001495

Энергия активации первого пика равна 283,2 К Дж/моль.

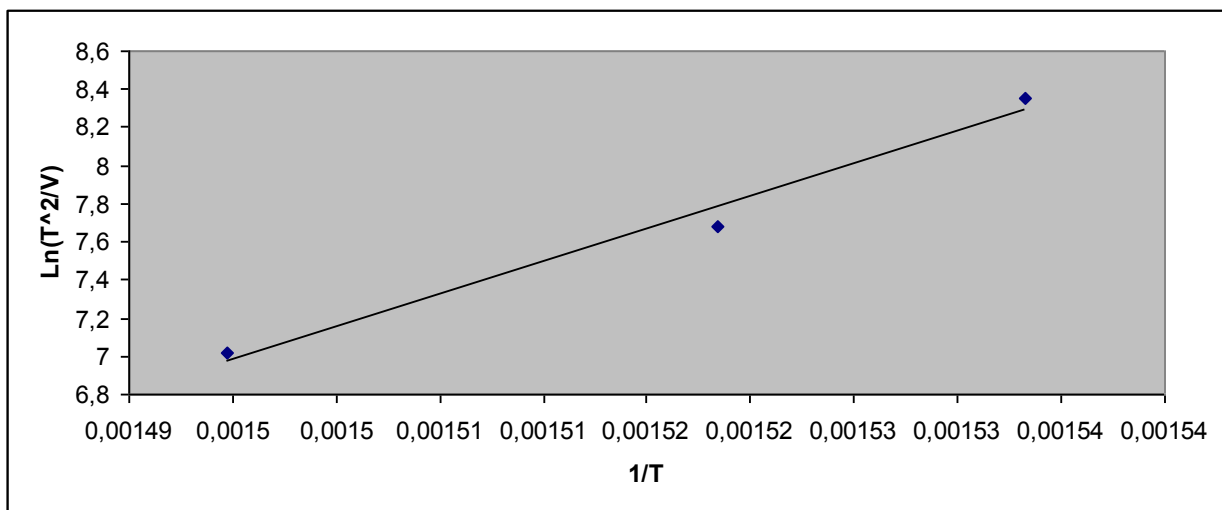


Рис. 21. График зависимости $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ первого пика кристаллизации для Al-8%Co-10%Dy.

Таблица 4

2-ой пик

Скорость, V, К/мин	Температура, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	682,2	10,74806	0,001466
20	690,9	10,08026	0,001447
40	688,4	9,379861	0,001453

Энергия активации второго пика равна 409,012 К Дж/моль.

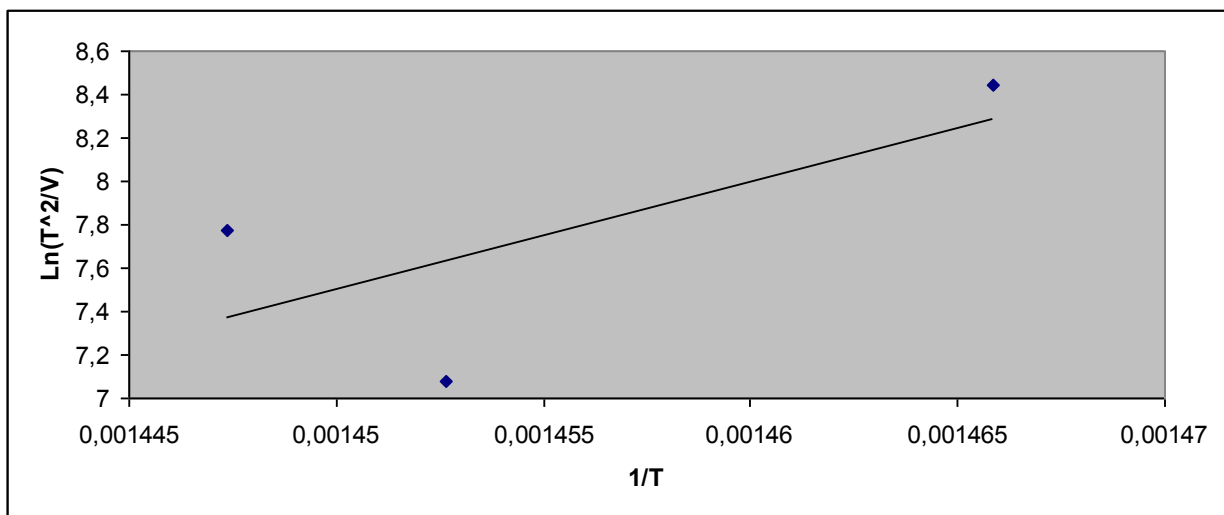


Рис. 22. График зависимости $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ второго пика кристаллизации для Al-8%Co-10%Dy .

Рассматривая образец Al-8%Co-6%Ho, мы получили следующие результаты:

Таблица 5

1-ый пик

Скорость, V, К/мин	Температура, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	582,6	10,43242	0,001716
20	586,7	9,753295	0,001704
40	591	9,074753	0,001692

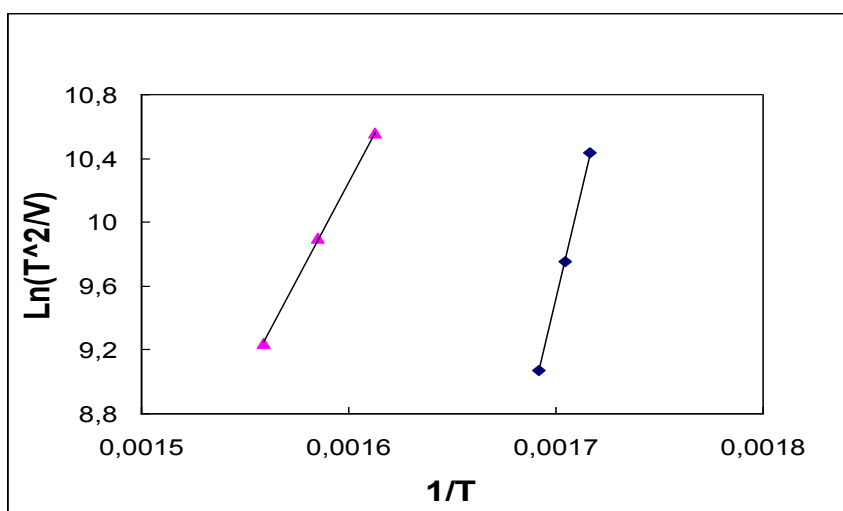
Энергия активации первого пика равна 462,413 К Дж/моль.

Таблица 6

2-ой пик

Скорость, V, К/мин	Температура, К	$\ln(T^2/V)$	$1/T$
10	620,1	10,55718	0,001613
20	631	9,898879	0,001585
40	641,6	9,239051	0,001559

Энергия активации второго пика равна 202,628 К Дж/моль.



◆ - первый пик, ▲ – второй пик

Рис. 23. График зависимости $\ln(T^2/V)$ от $1/T$ двух пик кристаллизации для Al-8%Co-6%Ho.

2.3 Анализ результатов

Температуры пиков кристаллизации и энергии активации представлены в таблице 7.

Таблица 7

Образец	Скорость нагрева, К/мин	Температура 1-ого пика, К	Энергия активации 1-ого пика, К Дж/моль	Температура 2-ого пика, К	Энергия активации 2-ого пика, К Дж/моль
Al-8%Co-6%Dy	10	569,6	416,646	624,6	228,059
	20	573,8		633,6	
	40	578,5		644	
Al-8%Co-10%Dy	10	652,2	283,2	682,2	409,012

	20	658,6		690,9	
	40	669		688,4	
Al-8%Co-6%Ho	10	582,6	462,413	620,1	202,628
	20	586,74		631	
	40	591		641,6	

В ходе исследования сплавов было обнаружено, что увеличение содержания диспрозия в сплаве с 6 до 10 ат.% приводит к возрастанию температуры первого пика кристаллизации на скорости нагрева 10 К/мин на 82,6 К (с 569,6 К до 652,2К), а второго – на 57,6 К (с 624,6 до 682,2 К). На скорости нагрева 20 К/мин увеличение температуры первого пика кристаллизации составило 84,8 К (с 573,8 К до 658,6 К), температура второго пика кристаллизации возросла на 57,3 К (с 633,6 К до 690,9 К). На скорости нагрева 40 К/мин увеличение температуры первого пика кристаллизации составило 90,5 К (с 578,5 К до 669 К), второго пика кристаллизации - на 24,6 К (с 664 К до 688,4 К). В среднем температура первого пика кристаллизации возросла на 86 К, второго – 46,5 К.

Замена 6 ат.% диспрозия на аналогичное содержания гольмия увеличивает температуру первого пика кристаллизации на скорости нагрева 10 К/мин на 13 К, а второго – понижает на 4,5 К. На 20 К/мин температура первого пика кристаллизации увеличилась на 12,9 К, второго – понизилась на 2,6 К. На скорости нагрева 40 К/мин температура первого пика увеличилась на 12,5 К, второго – понизилась на 2,4 К. В среднем температура первого пика кристаллизации возросла на 12,8 К, второго – понизилась в среднем на 3,2 К.

В свою очередь, увеличение содержания гольмия в сплаве с 6 до 10 ат.% вызывает рост температур обоих пиков кристаллизации в среднем на 70 К.

По результатам измерений можно отметить, что в сплаве с содержанием 6 ат.%, диспрозия с увеличением скорости нагрева площади под пиками кристаллизации увеличиваются. С заменой 6 ат.%, диспрозия на 6 ат.% гольмия с увеличением скорости нагрева образцов площадь под первым пиком уменьшается, под вторым - увеличивается.

Установлено, что для сплава Al-8%Co-6%Dy энергия активации первой стадии кристаллизации составляет $E_1 = 416$ КДж/моль, а второй – $E_2 = 228$ КДж/моль. Увеличение содержания диспрозия до 10 % существенно понижает E_1 до 283 КДж/моль и увеличивает E_2 до 409 КДж/моль. Замена Dy на Ho вызывает увеличение E_1 на 1 КДж/моль и уменьшение E_2 на 26 КДж/моль.

2.4 Результаты исследования электросопротивления и структуры аморфных лент Al-Co-Dy(Ho)

Типичные кривые температуры удельного сопротивления для сплавов $Al_{86}Co_8Dy(Ho)_6$ показаны на рис. 23.

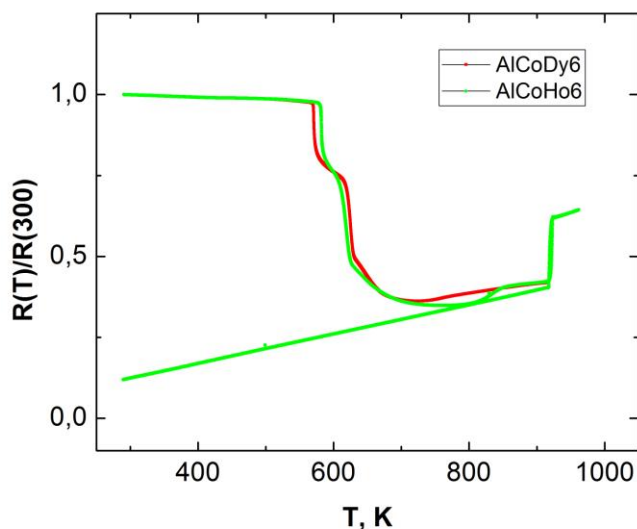


Рис. 24. Сравнение температур относительного электросопротивления для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Dy}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Ho}_6$.

В аморфном состоянии удельное сопротивление довольно велико: $\rho = 110\text{--}115 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ для ленты с диспрозием и $118\text{--}122 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ для ленты с гольмием. Это слабо зависит от температуры, но имеет отрицательный температурный коэффициент (rtc). В процессе кристаллизации удельное сопротивление уменьшается в 3.1-3.2 раза, проходя несколько стадий. Помимо двух стадий, где сопротивление падает (их температура совпадает с данными ДСК в пределах $\pm 3 \text{ K}$), имеется дополнительный размытый пик с максимумом около 853 K на кривой $R(T)$. Он более выражен для сплава с гольмием, чем с диспрозием. Более того, увеличение содержания Ho до 10% увеличивает этот пик в 2 раза.

Отметим, что никакого теплового эффекта при этой температуре нет. Начало плавления (солидус) было зафиксировано при 917 K для $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Dy}_6$ и 918 K – для $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Ho}_6$. Увеличение сопротивления при солидусе происходит в 1.4 – 1.5 раз, что существенно ниже, чем при кристаллизации из аморфного состояния.

При последующем охлаждении удельное сопротивление линейно уменьшается с падением температуры. Можно сказать, что морфология и размеры появляющихся фаз не играют существенной роли в поведении удельного сопротивления.

Для идентификации фазового состава при разных температурах проводились высокотемпературные рентгеноструктурные исследования

(рис. 24).

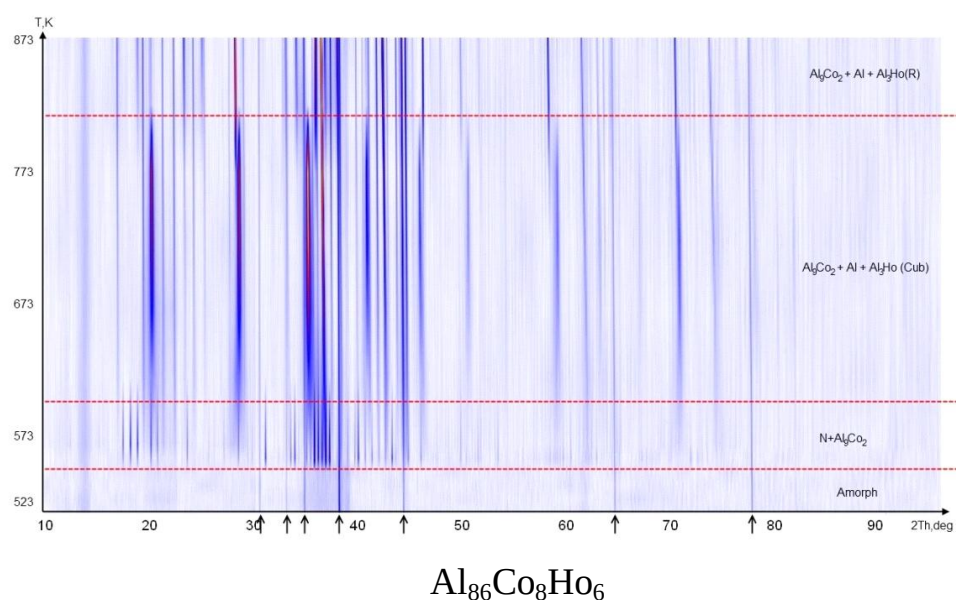
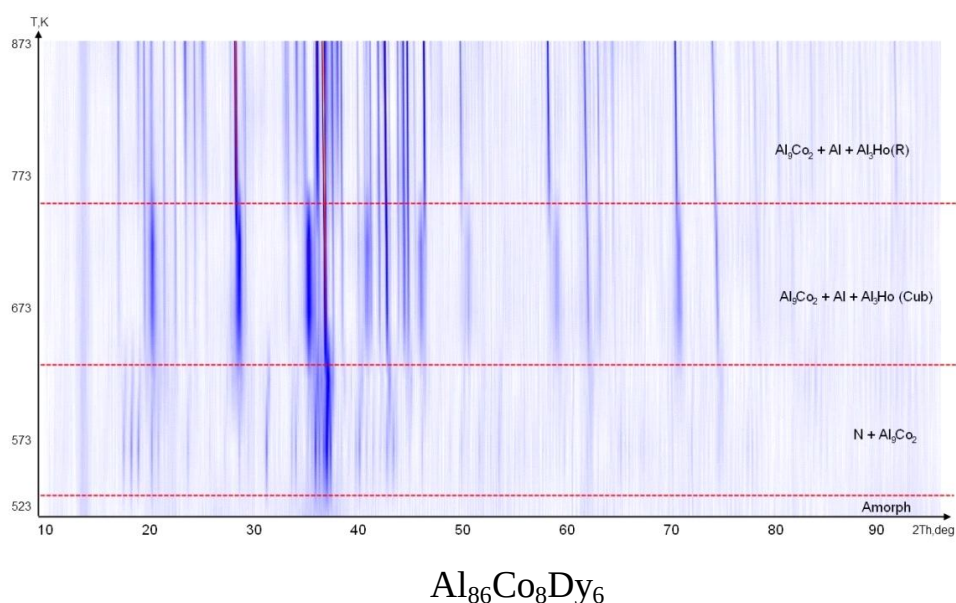


Рис. 25. X-Z-проекция 3D-дифракционного изображения для сплавов $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Dy}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Ho}_6$, полученных при нагреве в диапазоне 250-600° С (523-873 К).

Было установлено, что в начале кристаллизации аморфных лент $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{R}_6$ образовывалась неизвестная кубическая фаза с решеткой Pa-3 ($a=17,1\text{\AA}$). Мы не нашли никакой информации о таком соединении в литературе, и поэтому вопрос о его химическом составе и локальной структуре остается открытым и нуждается в дополнительных исследованиях. Однако с увеличением содержания РЗМ эта фаза исчезает. Следующей фазой является соединение Al_9Co_2 . Обе упомянутые фазы начинают формироваться при

температуре около 300⁰С (573 К) с разницей в 10-15 градусов. С учетом результатов ДСК можно сказать, что эти две фазы образуются на первой стадии кристаллизации.

Одновременная кристаллизация алюминиевой матрицы и осаждение соединения Al_3R с кубической структурой происходит на второй стадии при близком 350⁰С (623 К) в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{R}_6$.

Выше 470⁰С (743 К) интерметаллическое соединение Al_3R изменяет свою структуру от кубической к ромбоэдрической, и это превращение можно рассматривать как третью стадию кристаллизации. Как и многие другие полиморфные превращения, этот переход сопровождается небольшим тепловым эффектом и не может быть замечен на кривых ДСК.

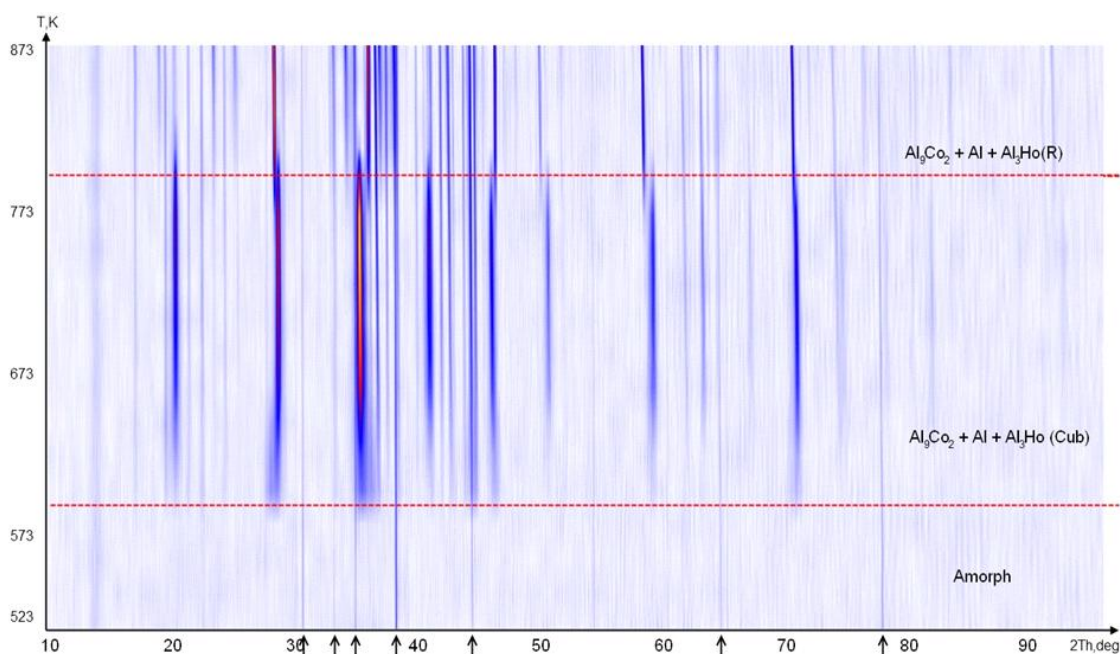


Рис. 26. X-Z-проекция 3D-дифракционного изображения для сплава $\text{Al}_{82}\text{Co}_8\text{Ho}_{10}$, полученного при нагреве в диапазоне 250-600⁰ С (523-873 К).

Увеличение содержания РЗМ до 10% приводит к одновременной кристаллизации Al_9Co_2 , Al_3R (кубическая структура) соединений и алюминиевой матрицы при 340 - 350⁰ С (613-623 К) - один пик на кривых ДСК. Последующее

нагревание кубической модификации соединения Al_3R превращается в ромбоэдрическую (рис. 25).

Однако структура всех сплавов, охлажденных от 600°C (873 K), состоит только из алюминиевой матрицы плюс Al_9Co_2 и Al_3R (ромбоэдрическая структура) соединения, т. е. соответствует устойчивой фазовой диаграмме [10].

2.5 Применение в педагогике

В школьном курсе физики 8 класса для изучения включена тема «Аморфное и кристаллическое состояние вещества». Нас интересует та часть, которая касается аморфного состояния вещества.

Отметим основные моменты материала для школьного курса физики.

Главный признак аморфного (от греческого "*аморфос*" - бесформенный) состояние вещества - отсутствие атомной или молекулярной решетки, то есть трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния [27].

Так же учитель должен отметить особенности аморфного тела:

1. Не имеют постоянной температуры плавления.
2. Не имеют кристаллического строения.
3. Изотропны.
4. Обладают текучестью.
5. Имеют только «ближний порядок» в расположении частиц [26].

При охлаждении жидкого вещества не всегда происходит его кристаллизация. При определенных условиях может образоваться неравновесное твердое аморфное (стеклообразное) состояние. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества (углерод, фосфор мышьяк, сера, селен), оксиды (например, бора, кремния, фосфора), галогениды, халькогениды, многие органические полимеры.

В этом состоянии вещество может быть устойчиво в течение длительного промежутка времени, например, возраст некоторых вулканических сте-

кол, исчисляется миллионами лет. Физические и химические свойства вещества в стеклообразном аморфном состоянии могут существенно отличаться от свойств кристаллического вещества. Например, стеклообразный диоксид германия химически более активен, чем кристаллический (на данном этапе можно воспользоваться мультимедийными средствами и показать изображение диоксида германия). Различия в свойствах жидкого и твердого аморфного состояния определяются характером теплового движения частиц: в аморфном состоянии частицы способны лишь к колебательным и вращательным движениям, но не могут перемещаться в толще вещества [28].

Существуют вещества, которые в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии. Это относится к полимерам с нерегулярной последовательностью звеньев.

Аморфные тела изотропны, то есть их механические, оптические, электрические и другие свойства не зависят от направления. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Физическая модель аморфного состояния до сих пор не создана.

В ходе изучения материала стоит отметить наиболее часто встречающиеся в повседневной жизни аморфные тела.

Аморфные тела:

- стекло;
- затвердевшие смолы (янтарь);
- канифоль;
- кожа;
- каучук;
- воск;
- полиэтилен;
- сахарный леденец и т.д.

В выпускной квалификационной работе рассматриваются аморфные ленты Al-Co-Dy(Ho), а именно кинетика кристаллизации, рентген, удельное электрическое сопротивление.

При изучении данного материала в курсе школьной физики ученикам можно предложить написать научно исследовательский проект по аморфным телам.

Так же стоит акцентировать внимание на актуальности данной темы, на практическом применении аморфных сплавов в реальной жизни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в промышленности, благодаря сочетанию относительно низкой стоимости и высоких служебных характеристик. В аморфном состоянии эти сплавы проявляют более высокие механические характеристики, чем в кристаллической форме.

Сплавы Al-Co-PЗМ могут использоваться в качестве защитных покрытий, но только в аморфном состоянии. Нагрев до начала кристаллизации приводит к появлению метастабильного соединения, морфология, размеры и количество которого зависят не только от химического состава, но главным образом от его предыстории, т.е. условий нагревания, особенностей содержания в аморфном состоянии и т. д. Все это будет влиять на физико-химические свойства частично кристаллизованного сплава непредсказуемым образом. Однако можно сказать, что для повышения стабильности аморфного состояния лучше использовать сплав с большим содержанием РЗМ.

В ходе исследований было выявлено, что для увеличения стабильности аморфной фазы целесообразно использовать сплавы с содержанием РЗМ в районе 10 ат.%, а гольмий является более предпочтительным элементом, чем диспрозий, поскольку происходит увеличение стабильности аморфного состояния материала.

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

- рассмотрены различные методы исследования кристаллизации аморфных сплавов, в некоторых приведены блок-схемы или рисунки;
- более подробно был рассмотрен метод дифференциальной сканирующей калориметрии и требования к подготовке образцов;

- изучены ДСК кривые аморфных лент Al-Co-Dy и Al-Co-No, содержащих 8 ат.% кобальта, 6 и 10 ат.% редкоземельного металла, с различными скоростями нагрева (10, 20 и 40 К/мин);
- были рассчитаны энергии активации кристаллизации аморфных лент Al-Co-Dy и Al-Co-No;
- были предложены рекомендации по содержанию для изучения материала в школьном курсе физики на тему «Аморфное состояние вещества».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miray Çelikbilek, Ali Erçin Ersundu and Süheyla Aydın (2012). Crystallization Kinetics of Amorphous Materials, Advances in Crystallization Processes, Dr. Yitzhak Mastai;
2. H.E. Kissinger. Anal. Chem. 29, 1702 (1957);
3. Способ получения аморфной ленты из металлических сплавов методом спиннингования // FreePatent URL:
<http://uas.su/books/newmaterial/122/razdel122.php> (дата обращения: 15.02.2016);
4. Методы получения аморфных металлов // УАС информационный портал о черной и цветной металлургии URL:
<http://uas.su/books/newmaterial/122/razdel122.php>
(дата обращения: 12.05.2016);
5. Спиннингование // Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов URL: <http://uas.su/books/newmaterial/122/razdel122.php>
(дата обращения: 12.05.2016);
6. Шаповалов В.А., Никитенко Ю.А. Получение быстрозакаленных лент способом спиннингования при плазменно-дуговой плавке (2011) – Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, Киев, Украина;
7. Аморфные металлические сплавы // Dovitka.net URL:
<http://dovitka.net/post/knigi/amorfnye-tela/amorfnye-metallicheskie-splavy> (дата обращения: 15.02.2016);
8. Методы получения аморфных металлов // Металлургия MARKET URL:
http://www.markmet.ru/tehnologiya_metallov/metody-polucheniya-amorfnykh-metallov (дата обращения: 15.02.2016);
9. Емелина А.Л., Дифференциальная сканирующая калориметрия (2009) - Лаборатория химического факультета, МГУ;

10. Eur. Phys. J. Special Topics 226, 1107–1113 (2017) © EDP Sciences, Springer-Verlag 2017;
11. Дифференциальная сканирующая калориметрия // Differential Scanning URL: <http://www.pslc.ws/russian/dsc.htm> (дата обращения: 15.03.2017);
12. И. В. Золотухин Аморфные металлические материалы // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - №4. - С. 73-78;
13. Металлические стекла (аморфные сплавы) // Metalcutting.ru URL: <https://www.metalcutting.ru/content/metallicheskie-stekla-amorfnye-splavy> (дата обращения: 15.03.2017);
14. A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, Jap. J. App. Phys. **27**, L479 (1988);
15. T. Gloriant, A.L. Greer, Nanostruct. Mat. **10**, 389 (1998);
16. C. Triveco Rios, S. Suricach, M.D. Bary, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami, J. Non-Cryst. Sol. **354**, 4874 (2008);
17. Y. Ouyang, J. Zhang, H. Chen, S. Liao, X. Zhong, J. All. Comp. **454**, 359 (2008);
18. W.J. Botta, C. Triveno Rios, R.D. Sa Lisboa, A.R. de Andrade, M.F. de Oliveira, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, J. All. Comp. **483**, 89 (2009);
19. C.L. Li, J.W. Murray, K.T. Voisey, A.T. Clare, D.G. McCartney, App. Surf. Sci. **280**, 431 (2013);
20. N.R. Tailleart, R. Huang, T. Aburada, D.J. Horton, J.R. Scully, Corr. Sci. **59**, 238 (2012);
21. S.H. Wang, X.F. Bian, H.R. Wang, Mat. Let. **58**, 539 (2004);
22. Z. Huang, J. Li, Q. Rao, Y. Zhou, J. Non-Cryst. Sol. **354**, 1671 (2008);
23. Патент США №4221257, кл. 164-87, 1980;
24. Патент США №3862658, кл. 164-87, 1975;

25. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. "Специальные материалы в машиностроении" Химиздат 2004 г.;
26. План – конспект урока химии «аморфные и кристаллические вещества» // Textarchive.ru URL: <http://textarchive.ru/c-1433743.html> (дата обращения: 23.03.2017);
27. Аморфные вещества // Студопедия - Ваша школопедия URL: http://studopedia.ru/8_31094_amorfnie-veshchestva.html (дата обращения: 10.04.2017);
28. Твердые вещества // Основы строения вещества URL: http://www.alhimik.ru/stroenie/gl_17.html (дата обращения: 10.04.2017). 29. <http://infopedia.su/17x6243.html> (дата обращения: 10.04.2017);
30. Кристаллизация аморфных сплавов // Студопедия URL: <http://studopedia.org/9-8423.html> (дата обращения: 10.04.2017).