

УДК 539.213

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: tsar_grd@ukr.net

Показано, что в многокомпонентных аморфных сплавах наличие высокотемпературных легирующих примесей (Nb и Mo) замедляет процесс диффузии, что приводит к блокировке роста нанокристаллов; при этом образуется более стабильная структура с меньшим размером нанокристаллов, что подтверждает увеличение температура начала интенсивной кристаллизации на (30-50)К после длительной изотермической выдержки.

Ключевые слова: аморфные сплавы, старение сплавов, нанокристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вопросам изучения температурно-часовой стабильности аморфных сплавов уделяется значительное внимание исследователей. Это связано с возможностью приобретения особенных физических свойств при переходе металлических стекол в нанокристаллическое состояние. Исходное метастабильное аморфное состояние, получаемое сверхбыстрой закалкой расплава, не всегда характеризуется оптимальными свойствами. Наноструктурные материалы можно получать путем кристаллизации металлических стекол, а их структура при этом включает кроме нанокристаллической фазы и аморфную составляющую. Необходимый размер нанокристаллов и их количество достигается подбором оптимальных режимов термообработки металлических стекол [1-3].

Для аморфных сплавов процесс старения является подобным процессу изотермического отжига, поскольку в обоих случаях система стремится к минимуму энергии посредством изменения структуры. В работе [4] исследовались свойства многокомпонентных металлических стекол непосредственно после закалки и через семнадцать лет выдержки при комнатной температуре. Полученные экспериментальные данные по рентгеновскому фазовому анализу свидетельствуют о том, что в сплавах произошли структурные превращения, связанные с нанокристаллизацией.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ БИНАРНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Для бинарных аморфных сплавов системы Fe-B были проведены эксперименты по изотермической выдержке при комнатной температуре в течение 7 лет и проведено сравнение результатов дилатометрических исследований проведенных для исходных образцов, и после выдержки данных сплавов при нормальных условиях.

Методика проведенных дилатометрических исследований заключается в следующем. Молярный объем большинства сплавов в аморфном и кристаллическом состояниях отличается на (1-3)%. При нагревании аморфного сплава его объем монотонно возрастает, при достижении определенной температуры (температуры кристаллизации) происходит резкое снижение объема, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации. Таким образом, можно исследовать процесс кристаллизации аморфного сплава, фиксируя изменение длины образца и пересчитывая его в объемные изменения.

На материал с известным коэффициентом теплового расширения закрепляется отрезок аморфной фольги и задается прогиб. Измерение длины исследуемой в процессе нагревания фольги непрерывно фиксируется по изменению стрелы прогиба, вызванной расширением фольги, относительно материала с известным коэффициентом теплового расширения [5].

Объемная доля закристаллизовавшейся фазы, рассчитывается по формуле

$$X = \frac{(\Delta V / V)_k}{(\Delta V / V)_m}, \quad (1)$$

где $(\Delta V / V)_k$ – относительное изменение объема аморфного сплава при кристаллизации в процессе непрерывного нагрева для фиксированной температуры, $(\Delta V / V)_m$ – относительное изменение объема аморфного сплава при полной кристаллизации сплава.

На рис.1 представлена температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V / V(T)$ для исходного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и для образца данного сплава после длительной (7 лет) выдержки при комнатной температуре. На рис.2. показаны результаты расчета объемной доли кристаллической фазы $X(T)$, образующейся при нагревании аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ для исходного и выдержанного на протяжении 7 лет образцов. Сравнение температуры начала интенсивной кристаллизации T_k исходного и выдержанного образцов показало, что она уменьшается с 733 К до 698 К, то есть на 35 К.

Аналогично для сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ было определено относительное изменение объема $\Delta V / V(T)$ и объемной доли кристаллической фазы $X(T)$, образующейся при непрерывном нагревании аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ для исходного и выдержанного в течении 7 лет образцов. Сравнение температуры начала интенсивной кристаллизации исходного и выдержанного образцов показало, что она снижается с 693 К до 673 К, то есть на 20 К.

Таким образом, длительная выдержка бинарных аморфных сплавов при нормальных внешних условиях приводит к снижению их термической стабильности, которая является следствием значительной перестройки структуры аморфных сплавов, которая заключается в расслоении аморфной матрицы и увеличении средних размеров “вмороженных” центров кристаллизации.

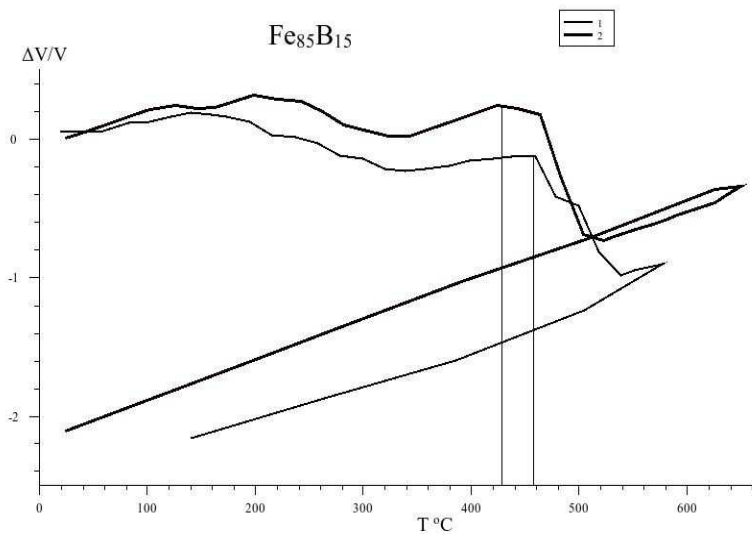


Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V/V(T)$ для сплава $Fe_{85}B_{15}$: кривая 1 для исходного сплава; кривая 2 для образца после длительной (7 лет) выдержки при комнатной температуре.

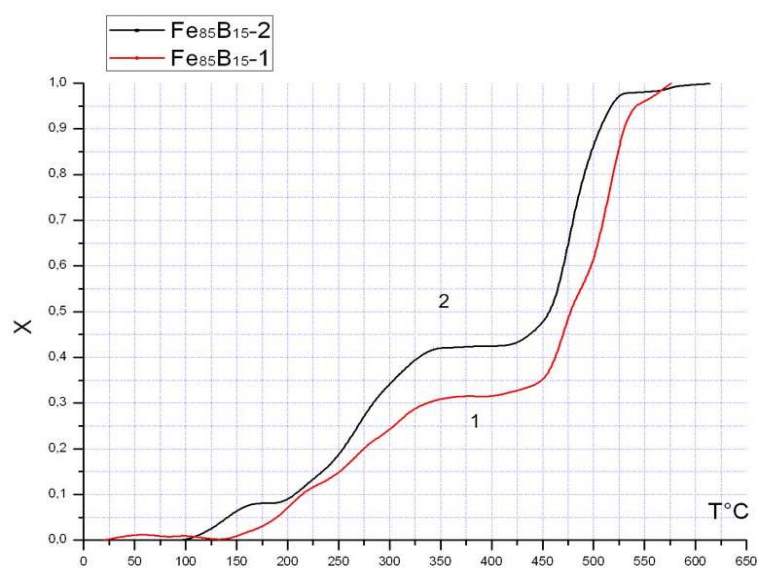


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения объема объемной доли закристаллизовавшейся фазы $X(T)$ для сплава $Fe_{85}B_{15}$: кривая 1 для исходного сплава; кривая 2 для образца после длительной (7 лет) выдержки при комнатной температуре.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Для многокомпонентных аморфных сплавов, которые получались добавлением к базовому бинарному аморфному сплаву системы Fe-B модифицирующих примесей – Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co были также проведены эксперименты по изотермической выдержке при комнатной температуре в течение 7 лет. После этого было проведено сравнение результатов дилатометрических исследований выполненных для исходных образцов, и после выдержки данных сплавов при нормальных условиях. На рис.3 и рис.4. представлены результаты измерений относительного изменения объема $\Delta V/V(T)$ дилатометрическим методом и рассчитанной объемной доли кристаллической фазы $X(T)$, образующейся при нагревании многокомпонентного аморфного сплава $Fe_{74}B_{14}Si_2Ni_2Co_2Ni_{04}Mo_2$. Сравнение температуры начала интенсивной кристаллизации начального и выдержанного образцов показало, что она увеличивается с 833 К до 883 К, то есть на 50 К. В таблице 1 приведены данные по температурам начала интенсивной кристаллизации для начальных (только что полученных) и выдержанных в течение 7 лет при комнатной температуре многокомпонентных аморфных сплавов.

Таблица 1
Температуры начала интенсивной кристаллизации для начальных и выдержанных многокомпонентных аморфных сплавов

Аморфный сплав	T_k , К (исходные образцы)	T_k^c , К (образцы, после выдержки в течение 7 лет)
$Fe_{77,5}B_{14}Si_2Mo_3Mn_2Nb_{0,5}Ni_1$	813	853
$Fe_{70}Mo_{10}Si_6B_{14}$	823	853
$Fe_{78}B_{12}Si_6Ni_1Nb_1Mn_2$	823	853
$Fe_{77}B_{12}Si_5Ni_2Mo_2Nb_2$	823	873
$Fe_{78}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_{4,5}Ni_1$	833	883
$Fe_{74}B_{14}Si_2Ni_2Co_2Ni_{04}Mo_2$	833	883

Оказалось, что для многокомпонентных аморфных сплавов температура начала интенсивной кристаллизации увеличивается на (30-50) К после длительной изотермической выдержки. Таким образом, многокомпонентные аморфные сплавы становятся стабильнее после длительной выдержки при комнатной температуре.

Электронномикроскопические исследования структуры исходных и выдержанных образцов бинарных сплавов показывают, что за счет процесса диффузии в образцах, выдержанных на протяжении 7 лет, средний диаметр кристаллических зародышей увеличивается в 10 раз.

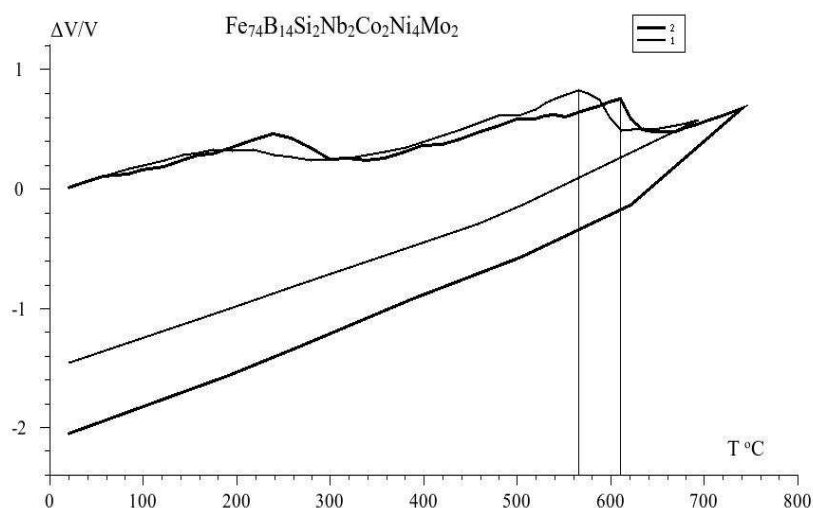


Рис. 3. Температурная зависимость относительного изменения объема для сплава $Fe_{74}B_{14}Si_2Nb_2Co_2Ni_4Mo_2$: кривая 1 для только что полученного сплава; кривая 2 для образца после длительной (7 лет) выдержки при комнатной температуре.

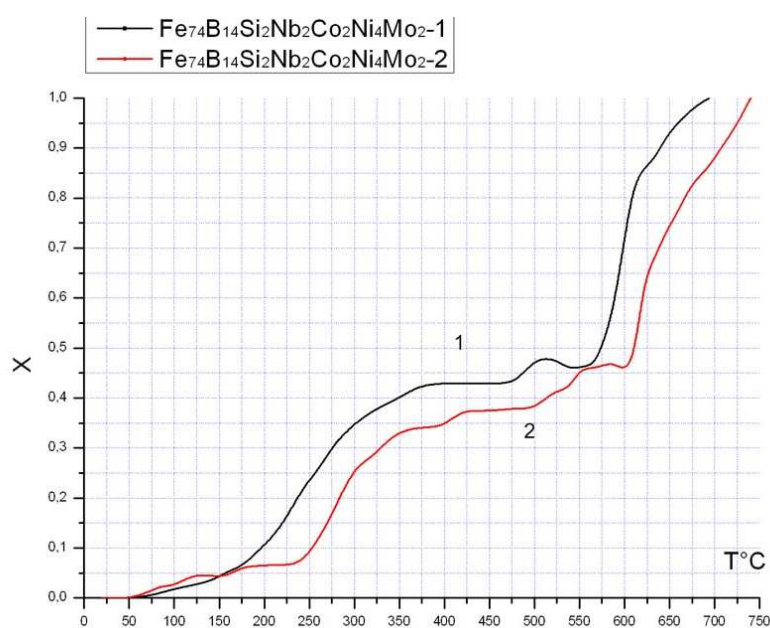


Рис. 4. Температурная зависимость объемной доли закристаллизовавшейся фазы $X(T)$ для сплава $Fe_{74}B_{14}Si_2Nb_2Co_2Ni_4Mo_2$: кривая 1 для только что полученного сплава; кривая 2 для образца после длительной (7 лет) выдержки при комнатной температуре.

Средние размеры нанокристаллов в выдержанных образцах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ имеют порядок (50-100) нм, тогда как в исходных образцах средние размеры кристаллических зародышей не превышают (5-10) нм [6]. Эти данные позволяют уточнить коэффициенты диффузии в данных бинарных сплавах. Поскольку нанокристаллы образуются при диффузионном перераспределении компонентов, то их размер можно описать соотношением Зенера [1]:

$$R = a(Dt)^{1/2}, \quad (2)$$

где R – размер нанокристалла.

Таким образом, определив размер нанокристалла из электронно-микроскопических исследований, можно по формуле (2) определить коэффициент диффузии. Для сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ коэффициент диффузии рассчитанный на основе результатов электронномикроскопических исследований равен $D=1,13 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$.

Теперь оценим коэффициент диффузии для многокомпонентных сплавов, применив эмпирическое соотношение [7]

$$D = D_0 \exp(-AT_k / RT), \quad (3)$$

где T_k – температура кристаллизации аморфного сплава.

Таким образом, $D_2 = D_1 \exp(-T_{k1} / T_{k2})$, где $D_1=1,13 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии для бинарного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $T_{k1} = 673 \text{ К}$ – температура кристаллизации бинарного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $T_{k2} = 883 \text{ К}$ – температура кристаллизации многокомпонентных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_{4,5}\text{Ni}_1$ и $\text{Fe}_{74}\text{B}_{14}\text{Si}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Ni}_{0,4}\text{Mo}_2$. Расчет показывает, что коэффициент диффузии многокомпонентных сплавов равен $D_2=0,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$, то есть в 3 раза меньше, чем для бинарного сплава. Следовательно, в многокомпонентных аморфных сплавах наличие высокотемпературных легирующих примесей (Nb и Mo) замедляет процесс диффузии, которая приводит к блокированию роста нанокристаллов, то есть образуется более стабильная структура с меньшим размером нанокристаллов.

ВЫВОДЫ

- 1) Показано, что длительная выдержка бинарных аморфных сплавов при нормальных внешних условиях приводит к снижению их термической стабильности, что является следствием значительной перестройки структуры аморфных сплавов, которая заключается в расслоении аморфной матрицы и увеличении средних размеров “вмороженных” нанокристаллов.
- 2) Установлено, что многокомпонентные аморфные сплавы оказываются более термодинамически устойчивыми по сравнению с бинарными, о чем свидетельствует тот факт, что для них температура начала интенсивной кристаллизации увеличивается на (30-50)К после длительной изотермической выдержки.

3) Показано, что легирование бинарных сплавов примесями малой концентрации, а особенно Nb и Mo, замедляет процесс диффузии, что приводит к образованию более стабильной структуры с меньшим размером нанокристаллов.

Список литературы

1. Кристалізація і аморфізація металевих систем : навчальний посібник / А.П. Шпак, В.І. Лисов, Ю.А. Куницький, Т.Л. Цареградська. – Київ: Академперіодика, 2002. – 208 с.
2. Фізика іонно-електронних рідин : монографія / Л.А. Булавін, В.І. Оглобля, Т.Л. Цареградська та ін. – Київ : Вид.-поліграфічний центр „Київський університет”, 2008. – 384 с.
3. Глезер А.М. Аморфные та нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. XLVI, № 5 – С. 57–63.
4. Ратушняк С.Л. Старение и деформация металлических стекол / С.Л. Ратушняк, Н.О. Гончукова // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 182–189.
5. Новиков В.Н. Методика дилатометрических исследований металлических стекол / В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков // Заводская лаборатория. – 1989. – Т. 55, № 37. – С. 49–53.
6. Tsaregradskaya T.L. The Regulaties of Crystallization of some Amorphous Alloys / E.I. Kharkov, V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov // Metalurgija. – 2000. – V. 39, № 1. – P. 29–32.
7. Аморфные металлические сплавы.: под ред. Люборского Ф.Е. – М.: Металлургия, 1987. – С. 582.

Лисов В.І. Дослідження закономірностей процесу старіння металевих стекол / В.І. Лисов, Т.Л. Цареградська, О.В. Турков, Г.В. Саенко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 142-148.

Показано, що тривала витримка бінарних аморфних сплавів при нормальних зовнішніх умовах призводить до зниження їх термічної стабільності, що є наслідком значної перебудови структури аморфних сплавів, яка полягає в розшаруванні аморфної матриці та збільшенні середніх розмірів “вморожених” нанокристалів. В багатокомпонентних аморфних сплавах наявність високотемпературних легуючих домішок (Nb та Mo) уповільнює процес дифузії, що призводить до блокування росту нанокристалів, таким чином утворюється більш стабільна структура з меншим розміром нанокристалів, що підтверджує збільшення температура початку інтенсивної кристалізації на (30-50) К після тривалої ізотермічної витримки.

Ключеві слова: аморфні сплави, старіння сплавів, нанокристалізація.

Lysov V.I. The research of conformities of senescence process in metallic glasses / V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 142-148.

It is obtained, that long-term exposure of binary amorphous alloys at normal external conditions leads to the increase of their thermal stability, which is results of the considerable re-erecting of structure of amorphous alloys, which consists in stratification of amorphous matrix and increase of middle sizes of the “freezes” nanocrystals. In multicomponent amorphous alloys the presence of high temperature alloying admixtures (Nb and Mo) is slowed by the process of diffusion, that to result in blocking growth of nanocrystals, thus, more stable structure appears with the less size of nanocrystals, that confirms an increase temperature of beginning of intensive crystallization on (30-50) K after the long-term exposure.

Keywords: amorphous alloys, senescence of alloys, thermodynamics stability, crystallization.

Поступила в редакцію 03.11.2009 г.