

УДК 621.7.014

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВОВ ПРИ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ ИЗ РАСПЛАВОВ

М. Н. ВЕРЕЩАГИН, С. Н. ЦЕЛУЕВА

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

М. Ю. ЦЕЛУЕВ

Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси», г. Гомель

Ключевые слова: быстрая закалка из расплава, аморфный сплав, структура, скорость охлаждения, температура стеклования, кинетика кристаллизации, ТВП-диаграммы.

Введение

Большинство используемых на практике металлических материалов обычно не находится в термодинамическом равновесии, отвечающем минимуму свободной энергии, и отличается множеством различных отклонений от идеально правильного кристаллического строения. Именно возможность получения металлов и сплавов в метастабильном состоянии является одним из эффективных средств направленного воздействия на их физико-химические свойства.

Предельным случаем термодинамической нестабильности твердых металлов и сплавов является их некристаллическое, или аморфное (стеклообразное), структурное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка в относительном расположении атомов, т. е. отсутствием трансляционной симметрии, которая является основным и неотъемлемым свойством правильных кристаллических решеток. Идеальное некристаллическое состояние, при котором трансляционная симметрия отсутствует по любому из направлений трехмерного пространства, и идеальное монокристаллическое состояние можно рассматривать как две крайние возможности существования конденсированных металлов. Между ними находятся состояния, имеющие различные степени упорядочения. Общим для всех металлов и сплавов в некристаллическом состоянии является наличие у них ближнего и отсутствие дальнего порядка в относительном расположении атомов.

Ближний порядок – это порядок в отношении пространственного расположения ближайших соседей вокруг какого-либо произвольно выбранного для рассмотрения атома. В некристаллических веществах упорядочение проявляется только в пределах областей, размеры которых не превышают нескольких межатомных расстояний. По мере удаления от рассматриваемого атома порядок в расположении окружающих его атомов постепенно размывается, и ближний порядок непрерывно переходит в беспорядок. Ближний порядок может характеризовать топологическое (расположение атомов независимо от их сорта) и композиционное (распределение атомов различного сорта) упорядочение.

Особенности аморфного состояния металлических сплавов обычно рассматривают с учетом двух основных аспектов: анализа процесса формирования аморфного состояния и изучения, собственно, структуры аморфных металлических сплавов. Первый аспект обычно рассматривают на основе традиционного аппарата термодинамики, а второй – с использованием традиционных структурных моделей.

Целью работы является определение с точки зрения кинетики кристаллизации основных принципов образования аморфной структуры металлического сплава при его быстрой закалке из расплава и параметров, влияющих на этот процесс.

Результаты и их обсуждение

Переход вещества из жидкой фазы в твердую стеклообразную фазу характеризуется рядом специфических особенностей, которые не наблюдаются при обычной кристаллизации. Функции состояния (энергия, энтропия, энтальпия, удельный объем) изменяются с уменьшением температуры непрерывно и почти линейно. Однако вблизи температуры стеклования на кривых появляются перегибы. Первые производные от функции состояния по температуре (теплоемкость, коэффициент термодинамического расширения) меняются вблизи температуры стеклования скачком, а вторые производные (теплопроводность, диэлектрические потери) характеризуются наличием максимума, что позволяет феноменологически рассматривать стеклообразование как термодинамический переход II рода [1].

В большинстве случаев твердое металлическое вещество с атомно-разупорядоченной структурой получают «замораживанием» соответствующего металлического расплава, т. е. охлаждением его с такой большой скоростью, при которой процессы зарождения и роста кристаллических зародышей не успевают получить достаточного развития. Минимальную скорость охлаждения, необходимую для подавления кристаллизации, называют критической, а температуру, которой соответствует величина динамической вязкости охлаждаемой жидкости $10^{11} \dots 10^{12}$ Па · с, называют температурой стеклования $T_{ст}$. Критическая скорость охлаждения и температура стеклования зависят от природы жидкости и являются одними из основных характеристик ее склонности к некристаллическому затвердеванию.

Равновесная структура расплава формируется в результате протекания двух конкурирующих процессов: стремления структурных элементов расплава к упорядоченному расположению (уменьшение внутренней энергии U) и стремления к беспорядку (увеличение энтропии S) и определяется минимумом свободной энергии:

$$F = U - TS, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия; T – температура; S – энтропия.

При сверхбыстром охлаждении расплава от температуры $T_1 > T_{ст}$ до $T_2 < T_{ст}$ свободная энергия не успевает достичь минимума, и структура перешедшего в твердое состояние вещества может быть сходной в той или иной степени со структурой расплава, существующего при T_1 .

При переохлаждении жидкости определенного состава ниже линии равных значений свободной энергии твердой и жидкой фаз до температуры T_1 существует термодинамический стимул ΔG перехода жидкости в твердую аморфную фазу того же состава (рис. 1). Кинетически такой процесс может быть более выгоден, чем переход, связанный с диффузионным перераспределением компонентов. В то же время термодинамический стимул ΔG перехода фазы, образовавшейся бездиффузионным путем, в равновесную при T_1 смесь фаз относительно мал, и в условиях сверхбыстрого охлаждения метастабильная фаза может быть зафиксирована при низких температурах, где равновесным является многофазное состояние сплава. При увеличе-

нии степени переохлаждения термодинамический стимул ΔG перехода еще более увеличивается [1].

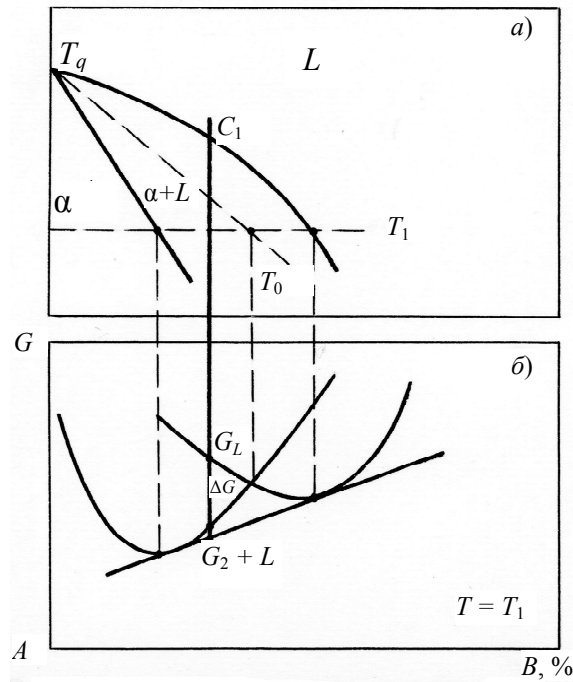


Рис. 1. Участок диаграммы состояния (а) и изменение свободной энергии (б) жидкого (L) и твердого (α) растворов в зависимости от состава при фиксированной температуре T_1 (T_0 – линия равных значений свободной энергии твердой и жидкой фаз)

С точки зрения кинетики кристаллизации возможность образования аморфной структуры металлического сплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и скоростью охлаждения расплава. Частота зарождения и скорость роста кристаллов определяются физико-химическими свойствами сплава, а скорость охлаждения – теплофизическими условиями его затвердевания.

Согласно теории Джонсона–Мела–Аврами [2] относительное количество X малой доли кристаллической фазы, образовавшейся за время t , в предположении постоянства частоты гомогенного зародышеобразования (влиянием гетерогенного зародышеобразования в относительно чистых металлических расплавах можно пренебречь) и роста сферических кристаллов определяется выражением

$$X = \frac{\pi}{3} I_{\text{гом}} U_{\text{к}}^3 t^4, \tag{2}$$

где $I_{\text{гом}}$ – частота гомогенного образования критического зародыша кристаллической фазы; $U_{\text{к}}$ – скорость роста кристалла.

Частота гомогенного образования критического зародыша в стационарных температурных условиях [2]:

$$I_{\text{гом}} = \frac{DN}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \tag{3}$$

где D – среднее значение коэффициента диффузии атомов через границу расплав–кристалл; N – объемная концентрация атомов; a_0 – средний атомный диаметр компонентов сплава; ΔG – свободная энергия образования критического зародыша в моле вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Согласно теории Ульмана–Девиса [3] для металлических расплавов можно записать:

$$I_{\text{гом}} = \frac{DN}{a_0^2} \exp\left(-\frac{1,07}{T_{\text{отн}}^3 \Delta T_{\text{отн}}^2}\right), \quad (4)$$

где $T_{\text{отн}} = \frac{T}{T_{\text{пл}}}$ – относительная температура; $\Delta T_{\text{отн}} = \frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}}$ – относительное переохлаждение; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.

Скорость роста кристалла [3]:

$$U_{\text{к}} = \frac{fD}{a_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{отн}} \Delta H_{\text{пл}}}{RT}\right)\right), \quad (5)$$

где f – относительное количество узлов на поверхности растущего кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из жидкости ($f=1$ – для плотноупакованных кристаллов; $f=0,2\Delta T_{\text{отн}}$ – для фасеточных кристаллов [3]); $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления.

Считая, что выполняется соотношение Стокса–Энштейна [1]:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta(T)a_0}, \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана; $\eta(T)$ – температурная зависимость динамического коэффициента вязкости, из уравнения (2) с учетом равенств (4)–(6) получаем:

$$t = \frac{9,3\eta(T)}{kT} \sqrt[4]{\frac{a_0^9 X}{f^3 N} \frac{\exp\left(\frac{1,07}{T_{\text{отн}}^3 \Delta T_{\text{отн}}^2}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{отн}} \Delta H_{\text{пл}}}{RT}\right)\right)^3}}. \quad (7)$$

Равенство (7) позволяет построить зависимости температура–время–превращение (ТВП) и определить время, необходимое для образования заданного количества кристаллической фазы.

Недостатком данного подхода является предположение об изотермическом характере ранних стадий кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. Однако, по мнению авторов [3], влиянием нестационарных процессов на зародышеобразование можно пренебречь.

В процессе быстрого охлаждения вязкость непрерывно изменяется от типичных для жидких металлов значений в $10^{-3} \dots 10^{-1}$ Па·с до 10^{12} Па·с в твердом аморфном состоянии при температуре $T_{\text{ст}}$ стеклования. Согласно правилу Кауцмана для металлов [1]:

$$T_{\text{ст}} \leq \frac{2}{3} T_{\text{пл}}. \quad (8)$$

Температурная зависимость вязкости переохлажденных металлических расплавов хорошо описывается эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера [1]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_{ид}}\right), \quad (9)$$

где η_0 и B – константы, определяемые подбором, исходя из известных значений вязкости $\eta(T)$ при различных температурах сплава; $T_{ид}$ – идеальная температура стеклования.

Для металлов выполняется соотношение [1]:

$$T_{ид} = \left(\frac{1}{3} \cdots \frac{1}{2}\right) T_{пл}. \quad (10)$$

Формирование металлического волокна на поверхности теплоприемника при спиннинговании расплава происходит в условиях сверхбыстрого охлаждения материала, что при соответствующих условиях обуславливает образование метастабильных кристаллических и аморфных фаз. Определение тепловых условий структурообразования металлических волокон при закалке из жидкого состояния требует совместного решения соответствующих гидродинамической и теплофизической задач, что возможно только в отдельных случаях. Поэтому рассмотрение теплофизики охлаждения металлического волокна на поверхности теплоприемника произведем в упрощенном виде.

Процесс аморфизации металлического сплава в условиях сверхбыстрого охлаждения из расплава можно рассматривать как фазовый переход II рода [1], поэтому наличием скрытых теплот фазовых переходов при затвердевании металла будем пренебрегать. Наличие загрязнений, окислов и газов на поверхности теплоприемника препятствует теплопереносу от охлаждаемого материала. Неидеальность теплового контакта между теплоприемником и охлаждаемым волокном учтем введением коэффициента теплопередачи по закону Ньютона. В предположении одномерного теплового потока в направлении теплоприемника и постоянства теплофизических свойств охлаждаемого материала математически задачу охлаждения металлического волокна сформулируем в следующем виде:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}, \quad (11)$$

где $T(x,t)$ – температурное поле охлаждаемого волокна в линейной системе координат; x , t – переменные пространства и времени соответственно; a – коэффициент температуропроводности;

при начальном условии:

$$T(x,0) = T_p, \quad (12)$$

где T_p – температура расплава;

при граничных условиях:

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = 0; \quad (13)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(h,t)}{\partial x} = k(T(h,t) - T_p), \quad (14)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; k – коэффициент теплопередачи по закону Ньютона; $T(0,t)$, $T(h,t)$ – температура на свободной поверхности и поверхности волокна, контактирующей с теплоприемником, соответственно; h – толщина волокна.

Решение системы (11)–(14) ищем операционным методом.

Уравнение (11) с учетом равенства (12) примет вид:

$$\frac{\partial^2 T(x,s)}{\partial x^2} - \frac{s}{a} T(x,s) = -\frac{T_p}{a}. \quad (15)$$

Граничные условия (13) и (14) после применения к ним интегрального преобразования Лапласа запишутся в виде:

$$\frac{\partial T(0,s)}{\partial x} = 0; \quad (16)$$

$$\frac{\partial T(h,s)}{\partial x} = -\frac{k}{\lambda} \left[T(h,s) - \frac{T_p}{s} \right], \quad (17)$$

где s – комплексная переменная.

Уравнение (15) является неоднородным линейным дифференциальным уравнением второго порядка, решение которого представляется в виде

$$T(x,s) = A \cdot \exp\left(x\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + B \cdot \exp\left(-x\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + \frac{T_p}{s}, \quad (18)$$

где A и B – постоянные интегрирования.

Постоянные величины A и B находим из (18) с учетом граничных условий (13) и (14):

$$A = B = \frac{T_r - T_p}{s \left(\frac{\lambda}{k} \sqrt{\frac{s}{a}} \operatorname{sh}\left(h\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + \operatorname{ch}\left(h\sqrt{\frac{s}{a}}\right) \right)}. \quad (19)$$

С учетом выражения (19) равенство (18) примет вид:

$$T(x,s) = \frac{T_r - T_p}{s \left(\frac{\lambda}{k} \sqrt{\frac{s}{a}} \operatorname{sh}\left(h\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + \operatorname{ch}\left(h\sqrt{\frac{s}{a}}\right) \right)} \operatorname{ch}\left(x\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + \frac{T_p}{s}. \quad (20)$$

Применение обратного преобразования Лапласа для равенства (20) позволяет найти температурное поле металлического волокна:

$$T(x,t) = T_r + 2(T_p - T_r) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\delta_n)}{\delta_n + \cos(\delta_n) \sin(\delta_n)} \cos\left(\frac{x\delta_n}{h}\right) \exp\left(-\frac{\delta_n^2 at}{h^2}\right), \quad (21)$$

где δ_n – положительные корни трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{ctg}(\delta) = \frac{\delta\lambda}{kh}.$$

Почленным дифференцированием равенства (21) по времени получаем скорость охлаждения волокна:

$$V(x, t) = \frac{2a}{h^2} (T_r - T_p) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta_n^2 \sin(\delta_n)}{\delta_n + \sin(\delta_n) \cos(\delta_n)} \cos\left(\frac{x\delta_n}{h}\right) \exp\left(-\frac{\delta_n^2}{h^2}\right). \quad (22)$$

Равенства (21) и (22) позволяют определить температурное поле и скорость охлаждения металлического волокна, что в совокупности с равенством (7) дает возможность установить связь между тепловыми условиями охлаждения и процессами структурообразования в охлаждаемом материале. Решить систему уравнений (7) и (21) в явном виде не представляется возможным, поэтому объемное содержание кристаллической фазы в быстро охлаждаемом материале волокна можно определить графически – путем наложения ТВП-диаграмм и температурно-временных зависимостей охлаждения сплава. Для исследования процессов структурообразования в формируемом покрытии необходимо изучить тепловые условия его образования.

Кривые ТВП, построенные для изучаемых прецизионных сплавов, представлены на рис. 2–4. При построении кривых ТВП температурную зависимость вязкости сплавов аппроксимировали по закону Фогеля–Фулгера, а относительное количество кристаллической фазы принимали $X = 10^{-6}$. ТВП-диаграммы строили для γ -Fe фазы, которая наиболее вероятно образуется по эвтектической реакции при сверхбыстрой закалке и кристаллизации аморфных сплавов на основе Fe.

Форма ТВП-диаграмм (рис. 2–4) определяется конкурированием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением подвижности атомов. Сначала с ростом переохлаждения время, необходимое для кристаллизации заданного объема сплава, уменьшается, затем достигает минимального значения, а в дальнейшем увеличивается с понижением температуры. Для получения аморфной структуры кривые, характеризующие тепловые условия охлаждения сплава, должны находиться левее линии ТВП-диаграммы.

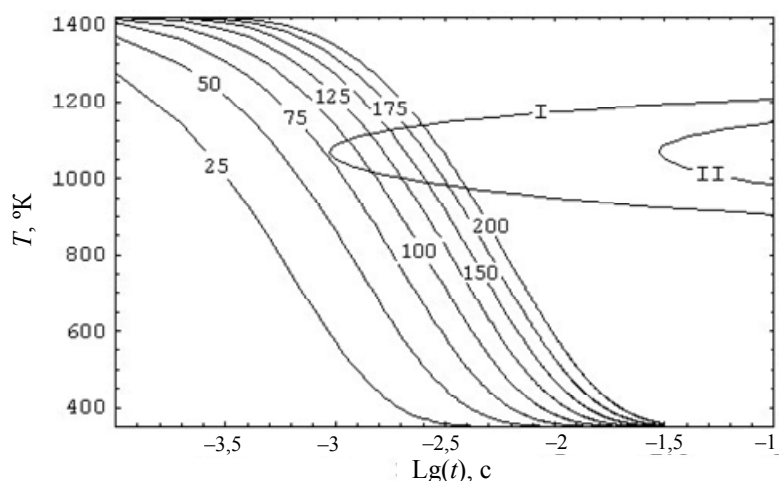


Рис. 2. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения сплава Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при спиннинговании его расплава (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

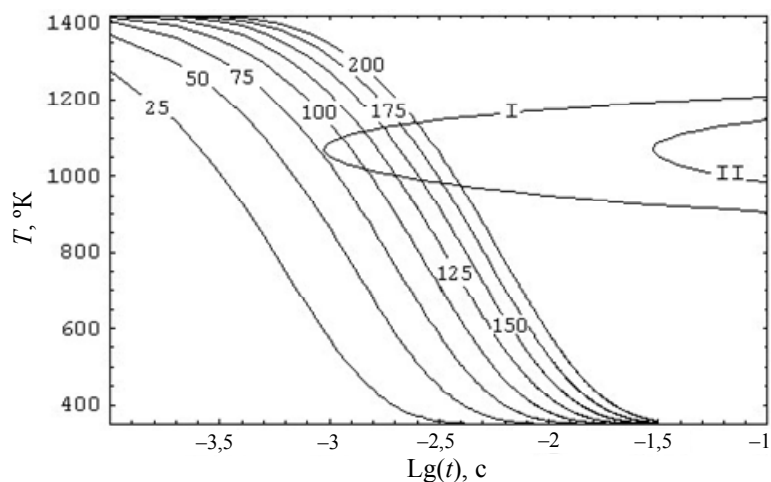


Рис. 3. ТВП-диаграмма (I-II) и кривые охлаждения сплава Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Al-B-C при спиннинговании его расплава (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

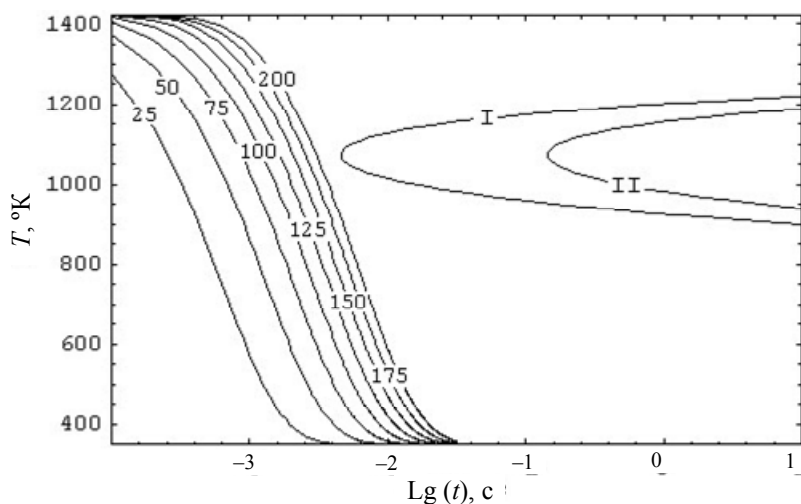


Рис. 4. ТВП-диаграмма (I-II) и кривые охлаждения сплава Fe-Al-P-C при спиннинговании его расплава (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

Из анализа кривых ТВП видно, что сплавы Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Al-B-C и Fe-Cr-Ni-Mo-Co-B-Si примерно одинаковы по своей аморфизирующей способности, а получение полностью аморфной структуры сплава в случае спиннингования их расплавов возможно при толщине изделия около 75 мкм. Наиболее легко аморфизирующимся сплавом является Fe-Al-P-C (полностью аморфное изделие возможно при толщине более 200 мкм).

Заключение

С точки зрения кинетики кристаллизации возможность образования аморфной структуры металлического сплава при его быстрой закалке из расплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и скоростью охлаждения расплава.

Изменение физико-химического состава прецизионных сплавов на основе железа при их спиннинговании из расплавов изменяет в широких пределах возможность достижения аморфного состояния получаемых волокон.

Литература

1. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов : сб. науч. тр. / пер. с англ. под ред. Г. Германа. – М. : Металлургия, 1986. – 375 с.
2. Аморфные металлические сплавы / пер. с англ. под ред. Ф. Е. Люборского. – М. : Металлургия, 1987. – 584 с.
3. Дэвис, Г. А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов / Г. А. Дэвис // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / пер. с англ. под ред. Б. Кантора. – М. : Металлургия, 1983. – С. 11–30.

Получено 17.12.2018 г.