

УДК 621.762

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

М.Н. ВЕРЕЩАГИН, С.И. КИРИЛЮК, М.Ю. ЦЕЛУЕВ

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

Г.Г. ГОРАНСКИЙ

Белорусский национальный технический университет

Введение. Большинство используемых на практике металлических материалов обычно не находятся в термодинамическом равновесии, отвечающему минимуму свободной энергии, и отличаются множеством различных отклонений от идеально правильного кристаллического строения. 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 аморфное структурное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка в относительном расположении атомов. Особенности аморфного состояния металлических систем обычно рассматриваются 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 структурных моделей.

Переход вещества из жидкой фазы в твердую аморфную фазу характеризуется рядом специфических особенностей. Функции состояния (энергия, энтропия, энтальпия) изменяются с уменьшением температуры непрерывно и точно 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].

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.

Целью работы является исследование условий формирования аморфной структуры в сплавах на основе железа.

Методика исследований. В качестве исходных материалов для получения металлических аморфных материалов использовались прецизионные сплавы на осно-

ве железа системы металл – металлоид (B, P, Si, C), а также сложнолегированные сплавы системы $Fe-Ni-Mo-Co-B-Si$ и $Fe-Al-P-C$.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы выполнялись на дифрактометре «Дрон-3» в монохромном CoK_{α} излучении в следующем режиме: 30 кВ, ток 20 мА, скорость счетчика 2° в минуту, скорость диаграммной ленты 720 мм/час. В качестве монохроматизатора использована пластина пиролитического графита. Идентификация фаз, присутствующих в материале, проводилась расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM. Устанавливалась термическая стабильность быстрозакаленных образцов, а также их переход в кристаллическое состояние путем измерения удельного электросопротивления потенциометрическим методом. Падение напряжения на эталоне и образце компенсировалось низкоомным потенциометром ПП-63, а ток разбаланса, возникающий при измерении электросопротивления образца, фиксировался с помощью микровольтамперметра Р325. Осуществлялась непрерывная запись падения напряжения на образце с помощью потенциометра КСП-4. Образцы помещались в специальный держатель с изолирующими прокладками из слюды. Подвод тока и снятие напряжения осуществлялось с помощью токоподводящих и потенциометрических пар медных контактов. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 2–5 $^{\circ}$ /мин в вакууме 10^{-4} Па. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, расположенной на расстоянии 2–3 мм от образца. Аморфные ленты получены спинингованием на наружную поверхность медного диска-кристаллизатора. Температура расплава фиксировалась с помощью пирометра «Крок-2» с погрешностью измерения ± 2 $^{\circ}$ C. Угловая скорость диска-кристаллизатора составляла 50–60 s^{-1} при его радиусе 0,35 м и фиксировалась датчиком оборотов ПДФ-1. Толщина образцов варьировалась в пределах 8–20 мкм.

Результаты исследований. Характерной особенностью дифракционных кривых интенсивности и структурных факторов металлических стекол является наличие на втором максимуме кривых пика со стороны больших углов рассеяния Θ , а отклонение синусов углов рассеяния для первых максимумов равно $\sim 1,7$. Для количественной характеристики кривых интенсивности используются формулы [2]:

$$L = \lambda / \beta \cos \Theta ; R = \lambda / E \sin \Theta ,$$

где L – эффективные размеры когерентно-рассеивающихся областей; λ – длина волны рентгеновского излучения; β – интегральная ширина одного максимума; Θ – положение одного максимума; R – кратчайшее межатомное расстояние; $E = 1,625$ – постоянная Эренфеста.

У околоэвтектических сплавов системы железо – бор аморфное состояние образуется при скорости охлаждения $\sim 10^6$ $^{\circ}$ C/с. Размер L для данных сплавов уменьшается с 1,5 до 1,2 нм с увеличением процентного содержания бора, причем термическая стабильность сплавов при этом повышается до 450 $^{\circ}$ C. Кристаллизация аморфной фазы сопровождается появлением в структуре смеси фаз: $\alpha - Fe$ и тетрагонального борида $Fe_3B(T)$ с последующим выходом системы к полному равновесию при температуре 850 $^{\circ}$ C ($\alpha - Fe + Fe_2B$). Для сплавов системы железо–фосфор, аморфное состояние которых наблюдается при 15–28 % (ат.) P , эффективный размер когерентного рассеивания уменьшается с 1,7 нм для концентрации фосфора 15 % (ат.) до 1,05 нм при 28 % (ат.) фосфора. Как показали исследования, формирование аморфной структуры при быстрой закалке сплавов системы железо – углерод, по сравнению с

другими прецизионными сплавами, наиболее затруднено. Для этого критическая скорость закалки должна быть в пределах $\sim 10^7$ – 10^8 К/с. Наиболее склонны к некристаллическому затвердеванию сплавы с содержанием 18–20 % (ат.) углерода, причем в очень тонких участках быстроохлажденных образцов. Добавление *Si* и *Mn* позволяет получать аморфную структуру в толщине образца ~ 2 – 5 мкм, при этом размеры когерентных доменов составляет ~ 2 нм, а кратчайшее межатомное состояние $\sim 0,253$ нм.

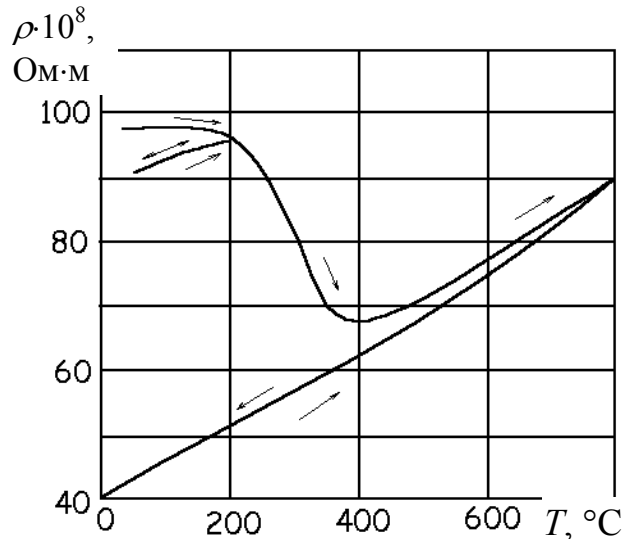


Рис. 1. Влияние температуры на удельное электросопротивление сплава Fe-20 % (ат.) C-3,5 % (ат.) Si-1,5 % (ат.) Mn

На рис. 1 представлена зависимость изменения удельного электросопротивления сплава Fe–20 % (ат.) C–3,5 % (ат.) Si–1,5 % (ат.) Mn. До температуры 200 °C удельное электросопротивление сплавов меняется обратимо. С ростом температуры выше 200 °C начинается процесс кристаллизации аморфной фазы с максимальной скоростью при 250 °C. На рентгенограммах при 200–250 °C появляются размытые линии с межплоскостными расстояниями 0,206 нм (пересыщенный феррит (110)) и 0,2093 нм. (метастабильный карбид). Добавление бора к сплавам системы Fe–C в количестве ~ 5 % (ат.) при скорости охлаждения $\sim 10^6$ К/с не приводит к формированию аморфной структуры. На рентгенограмме фиксируются линии, соответствующие смеси фаз: аустенита (1,5 % (ат.) углерода), цемента и метастабильной ϵ -фазы. Увеличение содержания бора приводит к формированию карбоборида $Fe_3(C, B)$ с орторомбической решеткой [3]. А дальнейшее повышение концентрации бора до 17,5 % (ат.) в сплаве системы Fe–C приводит к появлению на рентгенограмме линии метастабильной смеси фаз-аморфной фазы и борида Fe_2B .

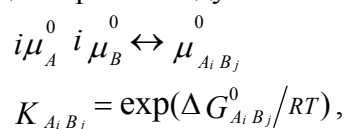
Особенности аморфных структур сплавов, зависящие от легирования, оказывают решающее влияние на их устойчивость при нагреве. Ближний порядок, а также его топологическая и химическая составляющие играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при нагреве аморфных сплавов. В сплавах типа переходной металл – металлоид максимальная устойчивость соответствует эвтектическим точкам равновесных диаграмм состояния, что связано с более трудными условиями образования зародышей по сравнению с полиморфной или первичной кристаллизацией.

В аморфных сплавах на основе Fe–B подгруппы железа усиление межатомной связи железа с легирующим металлом, а также бора с легирующим металлом ведет к

росту устойчивости аморфного состояния при нагреве. Ввиду сильного взаимодействия переходных металлов с металлами подгруппы железа при высокоскоростной закалке из жидкого состояния образуются аморфные сплавы типа ТМ1–ТМ2, (ТМ – переходной металл) в широком концентрационном интервале. Общей тенденцией для всех сложнoleгированных сплавов является повышение энергии активации зарождения и роста кристаллов по сравнению с двойными сплавами [4]. Устойчивость аморфного состояния при нагреве возрастает при увеличении средней электронной концентрации в сплаве [5]. Повышение термической стабильности аморфных сплавов следует связывать с ростом переохлаждения, вследствие чего уменьшается количество закалочных зародышей.

Структура аморфных металлических сплавов во многом схожа со структурой разупорядоченной жидкости. Случайная упаковка атомов связана с различием в величине атомных радиусов компонентов сплава, причем образуются упорядоченные массивы атомов с высокой устойчивостью упаковки (кластеры). В аморфных сплавах образуются твердые растворы внедрения и замещения, в образовании которых важное значение имеет отклонение атомных радиусов компонентов и переохлаждение расплавов.

Дать характеристику переохлажденной метастабильной жидкости можно с точки зрения представлений о термодинамике жидкой фазы. В соответствие с моделью ассоциации в жидкой фазе [6]: теплота и энтропия смешения компонентов, их температурная зависимость определяется не только вкладом самих компонентов, но и некоторых ассоциатов стехиометрического состава. Выражение для константы равновесия может быть представлено в виде квазихимической реакции, протекающей в жидкой фазе между атомами и ассоциатами.



где μ – химический потенциал; i, j – стехиометрический коэффициент; $\Delta G_{A_i B_j}^0 = \Delta H_{A_i B_j}^0 - T\Delta S_{A_i B_j}^0$; R – универсальная газовая постоянная.

Концентрационная зависимость термодинамических функций описывается двумя слагаемыми, учитывающими, с одной стороны, образование ассоциатов, а с другой, – взаимодействие компонентов по типу регулярного раствора. В этом случае энтальпия ΔH и энтропия ΔS смешения определяются уравнениями:

$$\Delta H = \Delta H^{pez} + \Delta H^{acc} = \Delta H^{pez} + u_{A_i B_j} C_{A_i B_j}^{acc};$$

$$\Delta S = \Delta S^{pez} + u_{A_i B_j} S_{A_i B_j},$$

где ΔH^{pez} , ΔS^{pez} – энтальпия и энтропия регулярного раствора; $u_{A_i B_j}$ – число молей ассоциатов различных видов.

В соответствии с данными работы [7], используя закон действующих масс для получения температурной зависимости теплоты и энтропии смешения компонентов, можно термодинамически охарактеризовать их в интервале температур $(T_{крст}; T_{стекл})$. Образованию аморфной структуры особенно склонны жидкости с повышенной стабильностью (глубокие эвтектики) [7] и с малым термодинамическим стимулом кристаллизации [8], когда в них возникает композиционный ближний порядок или расслоение. Формирование аморфной фазы осуществляется при достижении необходи-

мых критических скоростей охлаждения, которая может быть оценена с точки зрения гомогенного зарождения центров кристаллизации и скорости роста зародышей.

Согласно теории Джонсона – Мела – Авраами [9] относительное количество X малой доли кристаллической фазы, образовавшейся за время t , в предположении постоянства частоты гомогенного зародышеобразования и роста сферических кристаллов определяется выражением:

$$t = \frac{9,3\eta(T)}{KT} \sqrt[4]{\frac{a_0^9 X}{f^3 N} \frac{\exp\left(\frac{1,07}{T_{om}^3 \Delta T_{om}^2}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta T_{om} \Delta H_{nl}}{RT}\right)\right]^3}},$$

где $T_{om} = T/T_{nl}$ – относительная температура; $\Delta T = T_{nl} - T/T_{nl}$ – относительное переохлаждение; T_{nl} – температура плавления сплава; f – относительное количество узлов на поверхности растущего кристалла, в котором может происходить присоединение атомов из жидкости; ΔH_{nl} – молярная теплота плавления сплава; K – постоянная Больцмана; $\eta(T)$ – температурная зависимость динамического коэффициента вязкости; a_0 – средний атомный диаметр компонентов сплава; N – объемная концентрация атомов; X – относительная доля кристаллической фазы.

Данное равенство позволяет построить зависимость температура – время – превращение (ТВП) и определить время, необходимое для образования заданного количества кристаллической фазы.

На рис. 2 представлены ТВП-диаграммы (I-II) и кривые охлаждения сплава $Fe-Cr-Ni-Mo-Co-B-Si$ (а) и $Fe-Al-P-C$ (б) при спининговании их расплава. При построении кривых ТВП зависимость $\eta(T)$ аппроксимировали по закону Фогеля – Фулчера, а относительное количество кристаллической фазы принимали $X = 10^{-6}$. ТВП-диаграмму строили для $\gamma-Fe$, которая наиболее вероятно образуется по эвтектической реакции в процессе сверхбыстрой закалки при кристаллизации аморфных сплавов на основе железа.

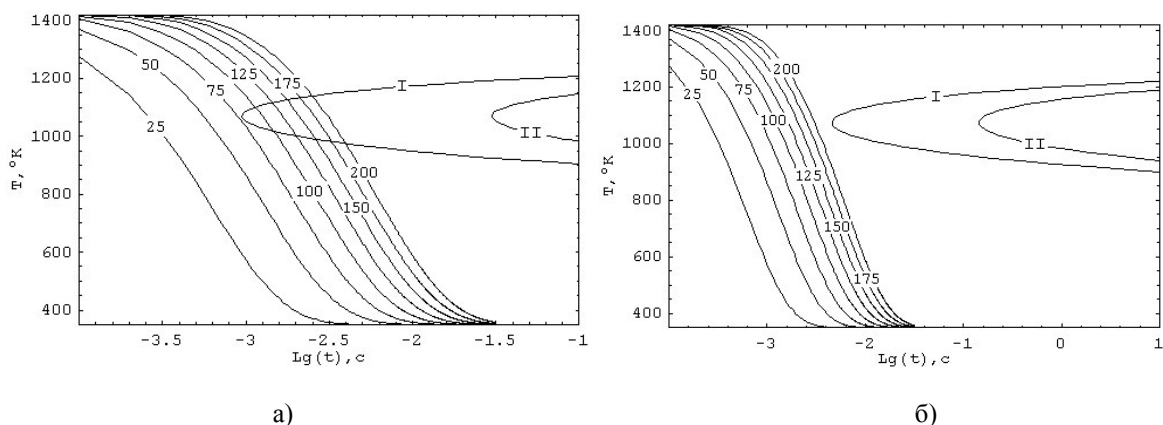


Рис. 2. ТВП-диаграмма (I-II) и кривые охлаждения сплавов $Cr-Ni-Mo-Co-B-Si$ (а) и $Fe-Al-P-C$ (б) при спининговании их расплава (I – начало кристаллизации. II – окончание кристаллизации. Цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

Форма ТВП-диаграмм (рис. 2) определяется конкурированием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущейся силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижения подвижности ато-

мов. Анализ кривых ТВП-диаграмм (рис. 2) показывает, что при спининговании сплава $Cr-Ni-Mo-Co-B-Si$ (а) аморфная структура возможна при толщине изделия ~ 75 мкм, тогда как для $Fe-Al-P-C$ (б) эта толщина составляет уже более 260 мкм.

Заключение. Исследованы условия формирования аморфной структуры в сплавах на основе железа системы металл – металлоид (B, P, C, Si). Показали, что ближний порядок, а также его топологическая и химическая составляющие играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании и нагреве аморфных сплавов. Формирование аморфной фазы осуществляется при достижении необходимых критических скоростей охлаждения, которые могут оцениваться с точки зрения гомогенного зарождения центров кристаллизации и скорости роста зародышей. Для сложнолегированных сплавов на основе железа построены ТВП-диаграммы и их кривые охлаждения, которые позволяют прогнозировать толщину изделий, имеющих аморфную структуру.

Список литературы

1. Судзуки К., Фудзимора Х., Хасимото К. Аморфные металлы /Под ред. Я. Масумото: Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. – К.: ГКУ, 1966. – 121 с.
3. Nicholson M. S. //J. Metals, 1957, N1. – p. 5-17.
4. Быстрозакаленные металлические сплавы: Материалы V Международной конференции /С. Штиба, Г. Варлимонта: Пер. с англ. /Под ред. Ю.К. Конверистого. – М.: Металлургия, 1989. – 376 с.
5. Polk D.E., Giessen B.C. //Mat.Sci.End., 1976, 23, 2/3. – p. 309-316.
6. Sommez F. //Z. Metallkunde, 1982, Bd., 73. – p. 72-86.
7. Tuznbull D. //J. Physique, 1974, u. 35, Coll – 4p. – p. 4.1-4.9.
8. Псарев В.И., Добрыдень К.А. //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – № 2, Т. 6. – С. 230-236.
9. Аморфные металлические сплавы: Пер. с англ. /Под ред. Ф.Е. Люборского – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.

Получено 01.04.2003 г.