

УДК 621.7.014

УСЛОВИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

М. Н. ВЕРЕЩАГИН, М. Ю. ЦЕЛУЕВ⁺, С. Н. ЦЕЛУЕВА

УО «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель, Беларусь.

В качестве количественного критерия некристаллического затвердевания металлических сплавов использована критическая скорость охлаждения, необходимая для подавления процессов зарождения и роста кристаллической фазы в переохлажденном расплаве. Предложена зависимость, устанавливающая связь между физико-химическими свойствами и критической скоростью охлаждения металлических сплавов из расплавленного состояния. Представлены результаты исследования влияния физико-химических свойств на критическую скорость охлаждения ряда аморфизуемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B, свидетельствующие о том, что контролирующей переменной для критической скорости охлаждения в сплавах данной системы является относительная температура стеклования.

Введение

Формирование структуры металлических сплавов в условиях сверхбыстрого охлаждения из расплава способствует образованию метастабильных кристаллических и стеклообразных (аморфных) фаз, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики материала [1, 2]. К настоящему времени аморфное состояние зафиксировано в разнообразных двойных, тройных и более сложных металлических системах [2, 3], а также в чистых металлах [1]. Возможность получения аморфной фазы в чистых металлах и различных сплавах в широкой области концентрации легирующих элементов свидетельствует о том, что в процессе стеклования решающую роль играют не физико-химические характеристики материала, а температурно-временные (кинетические) условия его затвердевания из расплава. По-видимому, любой расплав можно перевести в твердое аморфное состояние, если скорость его охлаждения будет превышать критическую – минимальную скорость охлаждения, необходимую для подавления процессов образования и роста кристаллической фазы в переохлажденном расплаве. При этом физико-химические характеристики расплава могут облегчать получение аморфного состояния металлических сплавов в ходе практической реализации процессов быстрой закалки путем снижения значений критической скорости охлаждения.

Цель настоящей работы – определение условий некристаллического затвердевания и выяв-

ление факторов, способствующих стеклообразованию металлических сплавов.

Постановка задачи

Процесс перехода вещества из жидкого состояния, для которого сохраняется метастабильное равновесие при заданной скорости охлаждения, в твердое состояние, когда структура вещества перестает меняться с температурой (т. е. «заморожена»), называется стеклованием [4]. Момент перехода вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние принято характеризовать температурой стеклования $T_{ст}$, за которую принимают температуру наиболее резкого изменения какого-либо свойства вещества, например, динамической вязкости ($\eta_{ст} = 10^{12}$ Па·с) [3–5]. Твердое стеклообразное (аморфное) состояние вещества характеризуется отсутствием дальнего топологического порядка в расположении атомов и в некотором роде эквивалентно структуре жидкости. На практике следует говорить не об аморфной структуре, характеризующейся полным отсутствием кристаллической фазы, а о рентгеноаморфной структуре сплава, содержащей как аморфную фазу, так и экспериментально не определяемое малое количество кристаллической фазы. Принято считать [3, 5], что условию рентгеноаморфности, отвечает объемная доля кристаллической фазы $X_{мин} = 10^{-6}$.

Согласно статистической модели кинетики объемной кристаллизации [6] относительное количество кристаллической фазы, образовавшейся за определенный период времени t в переохлажденном

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

металлическом расплаве, определяется выражением:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I(\tau) V(t-\tau) d\tau\right), \quad (1)$$

где I – частота образования критических зародышей кристаллической фазы; V – объем одиночного кристалла, растущего с момента времени τ , к моменту времени t .

На начальной стадии кристаллизации, когда имеет место «свободный» рост кристаллов, форму одиночного кристалла можно считать сферической. Тогда уравнение кинетики начальной стадии кристаллизации при непрерывном переохлаждении металлического расплава в течение времени t примет вид:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \int_0^t I(\tau) \left(R_k(\tau) + \int_\tau^t U_k(x) dx\right)^3 d\tau\right), \quad (2)$$

где R_k – критический радиус зародыша кристаллической фазы; U_k – линейная скорость роста кристалла.

Кинетические условия образования аморфной структуры металлических сплавов при охлаждении из жидкого состояния можно выразить уровнем критической скорости $V_{кр}$ охлаждения, которая является одной из основных характеристик склонности жидкости к некристаллическому затвердеванию и зависит от ее физико-химических свойств. Из выражения (3), после замены переменной интегрирования, соответствующих математических преобразований с учетом малости радиуса R_k критического зародыша и в предположении постоянства скорости охлаждения расплава во времени, получим следующую формулу для оценки критической скорости охлаждения металлического расплава:

$$V_{кр} = \left(\frac{4\pi}{3X_{мин}} \frac{T_{пл}}{T_{ст}} \int_{T_{ст}}^T I(T) \left(\int_{T_{ст}}^T U(\tau) d\tau \right)^3 dT \right)^{1/4}. \quad (3)$$

Выражение (3) при известных оценках частоты зарождения I и скорости роста кристаллов U_k позволяет установить связь между физико-химическими свойствами и критической скоростью охлаждения металлического расплава. Теоретическое описание I и U_k удовлетворительно разработано для однокомпонентных металлических расплавов, и встречается большие трудности для многокомпонентных систем [7, 8]. Образование малого количества кристаллов существенно не изменяет состав жидкости, поэтому на начальной стадии кристаллизации для описания частоты образования и скорости роста кристаллической фазы можно воспользоваться теорией, развитой для мономолекулярных жидкостей [7–10].

Для термически активированного движения атомов на поверхности раздела «зародыш–

жидкость» частота гомогенного стационарного зародышеобразования кристаллов (влиянием гетерогенного зародышеобразования в относительно чистых металлических расплавах прецизионных аморфизируемых сплавов можно пренебречь) описывается выражением [7]:

$$I(T) = \frac{D_n N_v}{d^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (4)$$

где D_n – коэффициент диффузии для межфазной границы «зародыш–жидкость»; N_v – среднее число атомов в единице объема; d – средний диаметр атомов; ΔG^* – свободная энергия образования критического зародыша кристаллической фазы в моле вещества; k – постоянная Больцмана; T – текущая температура.

В классической теории кристаллизации свободная энергия образования сферического зародыша кристаллической фазы критического размера определяется из соотношения [9]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (5)$$

где σ – межфазное «зародыш–расплав» поверхностное натяжение на единицу площади; ΔG_v – разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз на единицу объема.

Если для оценки межфазного натяжения использовать приближение Спаепена (Spraepen) [10], а для разности свободных энергий жидкой и кристаллической фаз – оценку Хоффмана (Hoffman) [9], то выражение (5) для определения свободной энергии зародышеобразования примет вид:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\alpha^3 \Delta H_{пл} T_{пл} T}{3N_A (T_{пл} - T)^2}, \quad (6)$$

где α – константа, численное значение которой зависит от схемы упаковки атомов в кристаллической решетке (для ГЦК и ГПУ решеток $\alpha = 0,86$; для ОЦК – $\alpha = 0,71$); $\Delta H_{пл}$ – молярная теплота плавления; N_A – число Авагадро; V – молярный объем; $T_{пл}$ – температура плавления.

Линейная скорость роста кристаллов может быть выражена соотношением [5, 8]:

$$U_k = \frac{D_g}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{(T_{пл} - T)\Delta H_{пл}}{RT_{пл} T}\right) \right), \quad (7)$$

где f – относительное количество узлов на поверхности кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из расплава (для ровной поверхности раздела «жидкость–кристалл» $f = 0,2(T_{пл} - T)/T_{пл}$, для неровной поверхности – $f = 1$); D_g – коэффициент диффузии для межфазной границы «кристалл–жидкость»; R – универсальная газовая постоянная.

Если допустить, что перенос вещества через границу между поверхностью зародыша и распла-

вом определяется тем же механизмом, что и перенос в объеме переохлажденного расплава (т. е. $D_n = D_g$), и средний коэффициент диффузии D атомов в расплаве связан с динамической вязкостью η жидкости соотношением Стокса–Эйнштейна [9]:

$$D = \frac{kT}{3\pi d\eta}, \quad (8)$$

то, после подстановки выражений (4), (6)...(8) в соотношение (3), получим следующее выражение для оценки критической скорости охлаждения в зависимости от физико-химических свойств металлургического расплава:

$$V_{кр} = \frac{k}{3} \left[-\frac{4N_v}{3\pi^3 d^9 \ln(1 - X_{\min})} \times \int_{T_{cr}}^{T_{пл}} \frac{T}{\eta(T)} \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 \Delta H_{пл} T_{пл}}{3R(T_{пл} - T)^2}\right) \times \left(\int_{T_{cr}}^T \frac{f(\tau)\tau}{\eta(\tau)} \left(1 - \exp\left(-\frac{(T_{пл} - \tau)\Delta H_{пл}}{RT_{пл}\tau}\right)\right) d\tau \right)^3 dT \right]^{1/4}. \quad (9)$$

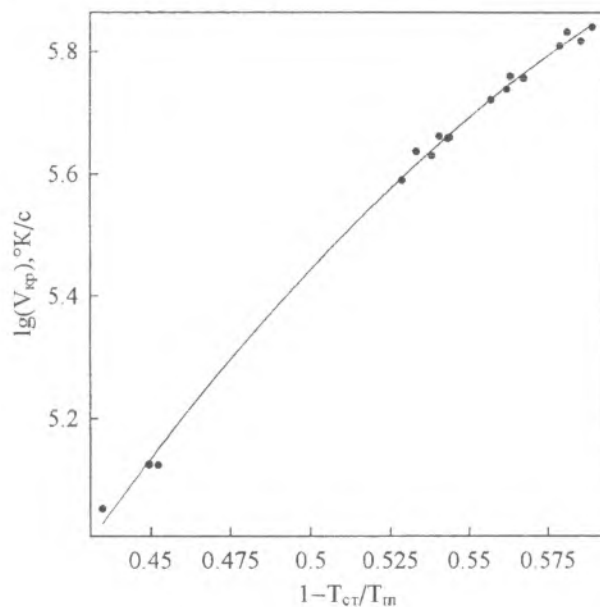
Результаты исследований и их обсуждение

Расчетные значения критической скорости $V_{кр}$ охлаждения ряда аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B в соответствии с зависимостью (9) представлены в таблице. При вычислении $V_{кр}$ использовали экспериментальные данные температуры стеклования сплавов данной системы, определенные методом дифференциально-термического анализа по температуре начала экзотермической реакции при нагреве быстрозакаленных лент, а температурную зависимость динамической вязкости переохлажденных металлических расплавов описывали эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера (Vogel–Fulcher) [9]. Остальные необходимые для расчета физико-химические параметры сплавов оценивали по известным расчетным методикам с учетом экспериментальных данных по чистым компонентам и бинарным системам [11–13]. Во всех случаях при расчете $V_{кр}$ использовали данные о теплоте плавления и структуре α -железа, фазы, которая наиболее вероятно образуется первой при кристаллизации аморфизируемых сплавов на основе железа в процессе сверхбыстрой закалки расплава, а также предположение о плоской границе раздела «кристалл–жидкость» [3, 5].

Согласно расчетам (таблица), критическая скорость охлаждения изучаемых сплавов изменяется от $10^{5,05}$ °K/с для сплава $Fe_{56}Ni_6Co_6Cr_6Mo_6B_{20}$ до $10^{5,84}$ °K/с для сплава $Fe_{74}Co_6B_{20}$. Отметим, что, несмотря на сделанные выше предположения, расчет дает удовлетворительное согласие с экспериментально определенной [2] критической скоростью

Критическая скорость охлаждения сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B

Состав сплава	Критическая скорость охлаждения, $V_{кр}$, °K/с
$Fe_{56}Ni_6Co_6Cr_6Mo_6B_{20}$	$10^{5,05}$
$Fe_{68}Co_6Cr_6B_{20}$	$10^{5,76}$
$Fe_{68}Ni_6Cr_6B_{20}$	$10^{5,72}$
$Fe_{68}Cr_6Mo_6B_{20}$	$10^{5,12}$
$Fe_{62}Ni_6Co_6Mo_6B_{20}$	$10^{5,64}$
$Fe_{74}Co_6B_{20}$	$10^{5,84}$
$Fe_{74}Ni_6B_{20}$	$10^{5,81}$
$Fe_{74}Mo_6B_{20}$	$10^{5,63}$
$Fe_{80}B_{20}$	$10^{5,82}$
$Fe_{71}Ni_3Cr_3Mo_3B_{20}$	$10^{5,66}$
$Fe_{62}Ni_6Cr_6Mo_6B_{20}$	$10^{5,12}$
$Fe_{68}Co_3Cr_3Mo_6B_{20}$	$10^{5,59}$
$Fe_{68}Ni_3Co_3Cr_6B_{20}$	$10^{5,74}$
$Fe_{68}Ni_6Co_3Mo_3B_{20}$	$10^{5,76}$
$Fe_{65}Co_6Cr_6Mo_3B_{20}$	$10^{5,66}$
$Fe_{65}Ni_3Co_6Mo_6B_{20}$	$10^{5,66}$
$Fe_{65}Ni_6Co_6Cr_3B_{20}$	$10^{5,83}$



Зависимость критической скорости $V_{кр}$ охлаждения от относительной температуры $T_{ст}/T_{пл}$ стеклования сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B.

охлаждения сплава $Fe_{80}B_{20}$, составляющей $10^{5,4}$ °K/с. Различие в оценках критической скорости охлаждения аморфизируемых сплавов различного химического состава обусловлено отличием их физико-химических свойств, варьируемых при расчете: температурой плавления и стеклования, динамической вязкостью, молярным объемом и плотностью. На рисунке представлена графическая зависимость, свидетельствующая о тесной связи между критической скоростью охлаждения $V_{кр}$ и относительной температурой стеклования $T_{ст}/T_{пл}$, причем $V_{кр}$ довольно быстро уменьшается с увеличением отношения $T_{ст}/T_{пл}$. Относительно небольшой разброс расчетных значений критической скорости охлаждения $V_{кр}$ от интерполяционной кривой, полученной методом наименьших квадратов, свидетельствует о малом влиянии варьируемых при расчете физико-химических

свойств сплавов, по сравнению с относительной температурой стеклования $T_{ст}/T_{пл}$.

Выводы

Согласно кинетическому уравнению кристаллизации (3), возможность образования аморфной структуры металлического сплава в процессе быстрой закалки из расплава определяется в основном, частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и временем переохлаждения до момента затвердевания. Поскольку частота зарождения и скорость роста кристаллической фазы определяются физико-химическими свойствами расплава, способность металлических сплавов к аморфизации значительно различается в зависимости от их химического состава. Контролирующей переменной для критической скорости охлаждения в аморфизируемых сплавах системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B является относительная температура стеклования. Лучшей стеклообразующей способностью обладают сплавы, имеющие меньшие значения температуры плавления и большие значения температуры стеклования.

Расчет критической скорости охлаждения $V_{кр}$ в соответствии с зависимостью (9) позволяет не только определять количественный состав сплава, отвечающий лучшей стеклообразующей способности, но и выявлять физико-химические факторы, способствующие стеклообразованию сплавов, а также предсказывать кинетические условия, необходимые для образования аморфной фазы в металлических сплавах при быстрой закалке из расплава. Другое практическое значение параметра $V_{кр}$ состоит в том, что он совместно с теплофизическими условиями охлаждения расплава в процессе быстрой закалки расплава позволяет определять критическую толщину $h_{кр}$ (максимальную толщину образца с полностью аморфной структурой) быстрозакаленного образца. Данный подход позволяет прогнозировать структурное состояние быстрозакаленных сплавов на стадии разработки химического состава и технологии их получения.

Обозначения

I – частота образования критических зародышей кристаллической фазы; V – объем одиночного кристалла; R_k – критический радиус зародыша кристаллической фазы; U_k – линейная скорость роста кристалла; D_n – коэффициент диффузии для меж-

фазной границы «зародыш–жидкость»; D_g – коэффициент диффузии для межфазной границы «кристалл–жидкость»; N_v – среднее число атомов в единице объема; d – средний диаметр атомов; ΔG^* – свободная энергия образования критического зародыша кристаллической фазы в моле вещества; k – постоянная Больцмана; T – текущая температура; σ – межфазное «зародыш–расплав» поверхностное натяжение на единицу площади; ΔG_v – разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз на единицу объема; α – константа, зависящая от схемы упаковки атомов в кристаллической решетке; $\Delta H_{пл}$ – молярная теплота плавления; N_A – число Авагадро; $T_{пл}$ – температура плавления; f – относительное количество узлов на поверхности кристалла в которых может происходить присоединение атомов из расплава; R – универсальная газовая постоянная.

Литература

1. **Аморфные металлические сплавы** / Под ред. Ф. Е. Любурского. Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1987
2. **Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.** Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. Пер. с япон. – М.: Металлургия. – 1987
3. Дэвис Г. А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов // Быстрозакаленные металлы: Сб. науч. трудов / Под ред. Б. Кантора. Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1983, 11–30
4. Скаков Ю. А., Крапошин В. С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. Металловедение и термическая обработка металлов. – 1979 (13), 3–78
5. Льюис Б. Г., Дэвис Г. А. Образование аморфных металлических фаз при непрерывном охлаждении расплава // Жидкие металлы: Материалы III международной конференции по жидким металлам / Под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда. Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1980, 193–203
6. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1937, вып. 3, 355–359
7. Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. – Киев: Наукова думка. – 1994
8. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука. – 1984
9. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер. с нем. – М.: Мир. – 1986
10. **Спрагген Ф. А.** Structural Model for the Solid-Liquid Interface in Monatomic Systems // Acta Metallurgica. – 1975 (23), № 6, 729–743
11. **Островский О. И., Григорян В. А., Вишкарёв А. Ф.** Свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия. – 1988
12. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. – М.: Металлургия. – 1993
13. **Кубашевски О.** Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ. изд. / Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1985

Vereschagin M. N., Tseluev M. Y., and Tselueva S. N.
Conditions of non-crystal hardening of metal alloys.

As quantitative criterion of not crystal hardening metal alloys the critical speed of the cooling necessary for suppression of processes of origin and growth of a crystal phase in the cooled liquid is used. The dependence establishing connection between physical and chemical properties and the critical speed of cooling of metal alloys from the fused condition is offered. Results of research of influence of physical and chemical properties for critical speed of cooling of some amorphous alloys of system Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B, testifying that a supervising variable for critical speed of cooling in alloys of the given system is the relative temperature of glass transition are presented.

Поступила в редакцию 13.06.2006.

© М. Н. Верещагин, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева, 2006.