

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ ТА СТАРІННЯ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

В. І. Лисов, Т. Л. Цареградська, О. В. Турков, Г. В. Саєнко
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Отримано 12 березня 2010 р.; в остаточному вигляді — 6 грудня 2010 р.)

Досліджено вплив легування та тривалої ізотермічної витримки на термодинамічну стабільність аморфних сплавів. За допомогою високочутливої дилатометричної методики проведено експерименти за визначення температури початку інтенсивної кристалізації для щойно отриманих сплавів та після ізотермічної витримки при кімнатній температурі протягом 7 років. Проаналізовано залежність температури початку інтенсивної кристалізації від кількості компонентів у сплаві. Показано, що легування базових бінарних сплавів високотемпературними домішками малої концентрації Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co робить сплави стабільнішими, уповільнює старіння.

Ключові слова: аморфні сплави, термодинамічна стабільність, температура початку інтенсивної кристалізації, старіння аморфних сплавів.

PACS number(s): 74.70.Ad, 64.75.+g

ВСТУП

Сучасні термодинамічно нерівноважні матеріали з аморфною або нанокристалічною структурою, характеризуються комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. В аморфних сплавах відсутні характерні для їхніх кристалічних аналогів дефекти структури, що надає цим матеріалам унікальне поєднання механічних, електричних, хімічних властивостей, таких, як: високі механічна твердість та міцність, високий питомий електроопір, висока корозійна стійкість, що робить їх незамінними в практичному застосуванні. Проте більшість аморфних сплавів характеризуються невисокою термічною стабільністю. Як параметр термічної стабільності найчастіше використовують температуру початку кристалізації T_k , яка для сплавів на основі перехідних металів із металоїдами становить $0.5 T_p$ (T_p — температура плавлення). Під час нагрівання аморфних сплавів з постійною швидкістю величина T_k визначається переважно складом сплаву й технологією його одержання. Важливим напрямком вивчення аморфних сплавів є дослідження змін структури та фізичних властивостей, що відбуваються під час старіння аморфних сплавів. Під старінням сплаву розуміють зміну з часом його фізичних властивостей після тривалої витримки при кімнатній температурі. Аморфні сплави є гетерогенними системами, які перебувають у метастабільному стані, тому їхні властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов (температура, тиск, час ізотермічної витримки), особливо в області фазових переходів. Із теорії термодинамічної стабільності аморфних сплавів [1–3] випливає, що зовнішні впливи (ізотермічний відпал, тривала витримка при кімнатній температурі) приводять до істотного зсуву фазової рівноваги в гетерогенній системі “аморфна матриця — “вморожені” центри кристалізації”. Рівновагу в такій системі ви-

значамо різницею хімічних потенціалів компонентів сплаву в аморфній і кристалічній фазах [1]

$$\Delta\mu_i(T, P) = -\frac{\chi_\alpha \cdot V_\beta + \chi_\beta \cdot V_\alpha}{\chi_\alpha + \chi_\beta} \cdot \frac{2\sigma}{r_{02}} \quad (1)$$
$$- \frac{(V_\beta - V_\alpha) \cdot (\bar{V}_\beta^i - \bar{V}_\alpha^i) \cdot \left[1 - \left[\frac{r_{0i1}}{r_{02}} \right]^3 \right]}{(\chi_\alpha + \chi_\beta)\bar{V}} + \Delta\mu_{0i}(T, P),$$

де V_α, V_β — молярні об'єми аморфної α та кристалічної β фаз; $\bar{V}_\alpha^i, \bar{V}_\beta^i$ — парціальні молярні об'єми i -го компонента в α та β -фазах; χ_α, χ_β — ізотермічні стисливості α та β фаз; σ — поверхневий натяг на межі α та β фаз; r_{01} — параметр розплаву, який урахує в'язкість розплаву в переохолодженому стані; r_{02} — радіус критичного зародка; $\mu_{0i}^\alpha, \mu_{0i}^\beta$ — хімічні потенціали i -го компонента в α та β фазах; $\Delta\mu_i = \mu_{0i}^\alpha - \mu_{0i}^\beta$; $\mu_{0i}(T, P)$ — хімічний потенціал i -го компонента в стандартному стані. Умова термодинамічної рівноваги “вморожені” центри кристалізації — аморфна матриця за i -м компонентом описується рівністю

$$\Delta\mu_i = 0. \quad (2)$$

На зародження центрів кристалізації суттєво впливає різниця хімічних потенціалів між аморфною і кристалічною фазами, зменшення $\Delta\mu_i$ сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів.

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Дослідження кристалізації ми проводили за допомогою високочутливої дилатометричної методики [4],

яка полягає в такому. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному і кристалічному станах відрізняється на (1–3)%. При нагріванні аморфного сплаву його об'єм монотонно зростає, після досягнення певної температури (температури початку інтенсивної кристалізації) відбувається різке зменшення об'єму, що свідчить про початок кристалізації. Отже, можна досліджувати кристалізацію аморфного сплаву, фіксуючи зміну довжини зразка й перераховуючи її в об'ємні зміни. На матеріал із відомим коефіцієнтом термічного розширення (титановий станок) закріпили відрізок аморфної фольги (за допомогою точкового зварювання) і задали прогин. Зміну довжини досліджуваного зразка під час нагрівання фіксували за зміною стріли прогину, викликаної розширенням аморфної фольги щодо станка. З одержаної залежності $\Delta V/V(T)$ визначили температуру початку інтенсивної кристалізації T_k . Зразки досліджених аморфних сплавів отримано в Інституті металофізики НАН України методом спінінгування розплаву. Багатокомпонентні сплави отримували додаванням до базового бінарного сплаву системи Fe–В модифікуючих домішок, таких, як Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co. На рис. 1 показано експериментальні результати досліджень відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ при неперервному нагріванні та охолодженні бінарного сплаву $Fe_{75}B_{25}$, три-

компонентного сплаву $Fe_{80}B_{14}Si_6$ та багатокомпонентного сплаву $Fe_{75}B_{12}Si_6Ni_3Mo_2Nb_2$. З аналізу залежностей, наведених на рис. 1, видно що температура початку інтенсивної кристалізації T_k для бінарного сплаву $Fe_{75}B_{25}$ становить $400^\circ C$, для трикомпонентного сплаву $Fe_{80}B_{14}Si_6$ — $500^\circ C$, а для багатокомпонентного сплаву $Fe_{75}B_{12}Si_6Ni_3Mo_2Nb_2$ — $600^\circ C$. Отже, додавання до базового бінарного сплаву третього компонента (Si) збільшує інтервал термічної стабільності аморфного сплаву на $100^\circ C$. Легування трикомпонентного сплаву Fe–В–Si високотемпературними домішками малої концентрації Nb, Mo, Mn, Ni, Co збільшує інтервал термічної стабільності системи ще на $100^\circ C$.

У таблиці 1 наведено узагальнені дані температур початку інтенсивної кристалізації для бінарних, трикомпонентних та багатокомпонентних аморфних сплавів. З аналізу отриманих результатів і порівняння їх із результатами для бінарних сплавів можна зробити висновок про те, що легуючі домішки (Si, Mn, Mo, Co, Nb, Ni) можуть значно розширити (на $(100\text{--}200)^\circ C$) температурні інтервали термічної стабільності аморфних сплавів. Цей факт можна пояснити утворенням сполук заліза з домішками у вигляді дрібнодисперсних кристалів, які суттєво гальмують процес дифузії в багатокомпонентних системах та утворення кристалічних фаз.

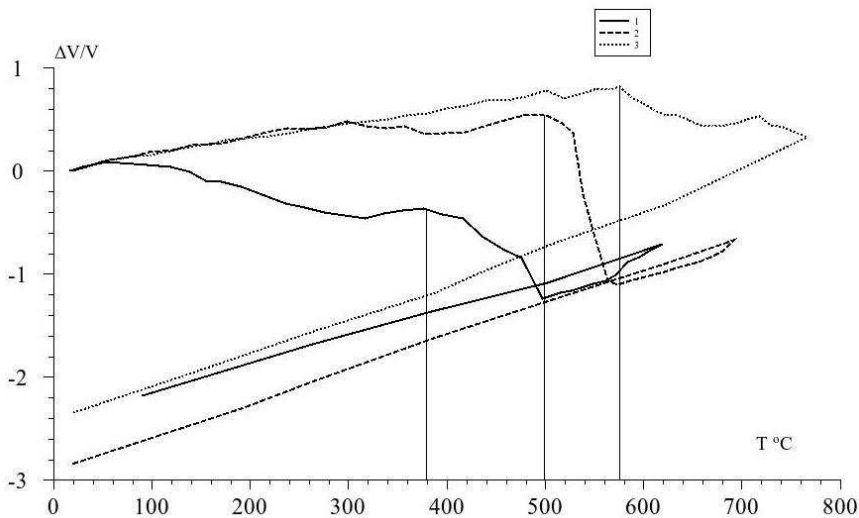


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму при неперервному нагріванні й охолодженні бінарного аморфного сплаву $Fe_{75}B_{25}$ (1), трикомпонентного сплаву $Fe_{80}B_{14}Si_6$ (2) та багатокомпонентного сплаву $Fe_{75}B_{12}Si_6Ni_3Mo_2Nb_2$ (3)

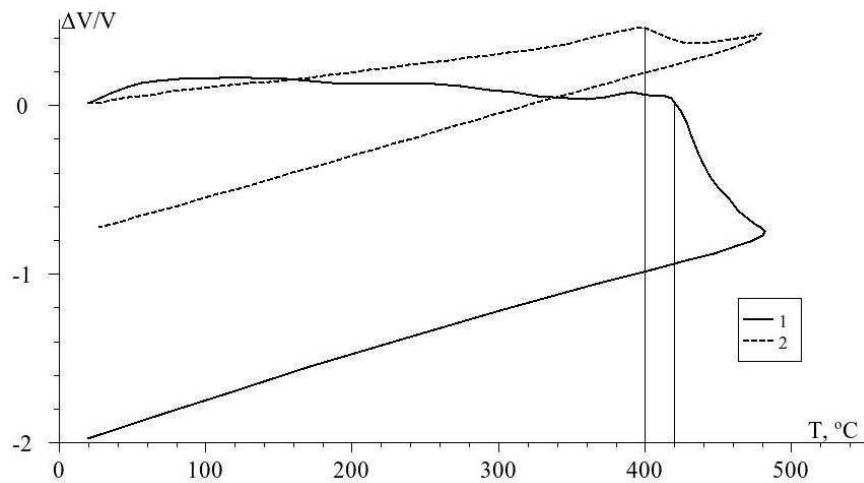
II. ДОСЛІДЖЕННЯ СТАРІННЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ

Для зразків бінарних аморфних сплавів системи Fe–В проведені експерименти з ізотермічної витримки при $20^\circ C$ протягом 7 років. На рис. 2 показано експериментальні результати досліджень відносної зміни об'єму при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву $Fe_{80}B_{20}$ для початкового (щойно отриманого) та витриманого впродовж 7 років

зразків. Порівняння температури початку інтенсивної кристалізації T_k початкового та витриманого зразків продемонструвало, що вона знижується з $415^\circ C$ до $400^\circ C$, тобто на $15^\circ C$. Електронно-мікроскопічні дослідження структури початкових і витриманих зразків сплаву $Fe_{80}B_{20}$ (рис. 3) показали, що в останніх “вморожені” центри кристалізації мають середні розміри близько $(500 \div 1000) \text{ \AA}$, тоді як в початкових — середні розміри кристалічних зародків не перевищували $(50 \div 100) \text{ \AA}$.

Склад аморфного сплаву	Температура початку інтенсивної кристалізації, $T_k, ^\circ\text{C}$
Бінарні сплави	
Fe ₇₅ B ₂₅	380
Fe ₈₀ B ₂₀	420
Fe ₇₆ B ₂₄	440
Fe ₈₃ B ₁₇	455
Fe ₈₅ B ₁₅	460
Трикомпонентні сплави	
Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆	500
Fe ₈₂ B ₁₆ Si ₆	500
Fe ₅₀ B ₃₀ Ni ₂₀	520
Багатокомпонентні сплави	
Fe ₇₀ Mo ₁₀ Si ₆ B ₁₄	550
Fe ₇₇ B ₁₂ Si ₅ Ni ₂ Mo ₂ Nb ₂	550
Fe ₇₈ B ₁₂ Si ₆ Ni ₁ Nb ₁ Mn ₂	550
Fe ₇₄ B ₁₄ Si ₂ Nb ₂ Co ₂ Ni ₄ Mo ₂	560
Fe ₇₈ B ₁₄ Si ₂ Nb _{0.5} Mo _{4.5} Ni ₁	560
Fe _{76.5} B ₁₄ Si ₂ Nb _{0.5} Mo ₃ Ni ₄	560
Fe ₇₃ B ₁₄ Si ₂ Nb _{0.5} Mo _{4.5} Mn ₂ Ni ₄	600
Fe ₇₃ B ₁₂ Si ₆ Nb ₂ Mo ₂ Mn ₂ Ni ₁ Co ₂	600
Fe ₇₆ B ₁₂ Si ₆ Ni ₁ Mo ₂ Mn ₂ Nb ₁	610
Fe ₇₅ B ₁₂ Si ₆ Ni ₃ Mo ₂ Nb ₂	630

Таблиця 1. Температури початку інтенсивної кристалізації для аморфних сплавів.

Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму аморфного сплаву Fe₈₀B₂₀ при неперервному нагріванні й охолодженні: порівняння температури кристалізації зразків до (крива 1) та після тривалої (7 років) витримки при кімнатній температурі (крива 2)

Склад аморфного сплаву	$T_k, ^\circ\text{C}$ (до витримки)	$T_k, ^\circ\text{C}$ (після витримки протягом 7 років)	$\Delta T = T_k^c, ^\circ\text{C}$
Fe ₇₀ Mo ₁₀ Si ₆ B ₁₄	550	580	30
Fe ₇₈ B ₁₂ Si ₆ Ni ₁ Nb ₁ Mn ₂	550	580	30
Fe _{77.5} B ₁₄ Si ₂ Mo ₃ Mn ₂ Nb _{0.5} Ni ₁	540	580	40
Fe ₇₇ B ₁₂ Si ₅ Ni ₂ Mo ₂ Nb ₂	550	600	50
Fe ₇₄ B ₁₄ Si ₂ Nb ₂ Co ₂ Ni ₄ Mo ₂	560	610	50
Fe ₇₈ B ₁₄ Si ₂ Nb _{0.5} Mo _{4.5} Ni ₁	560	610	50

Таблиця 2. Температури початку інтенсивної кристалізації для початкових та витриманих багатокомпонентних аморфних сплавів.

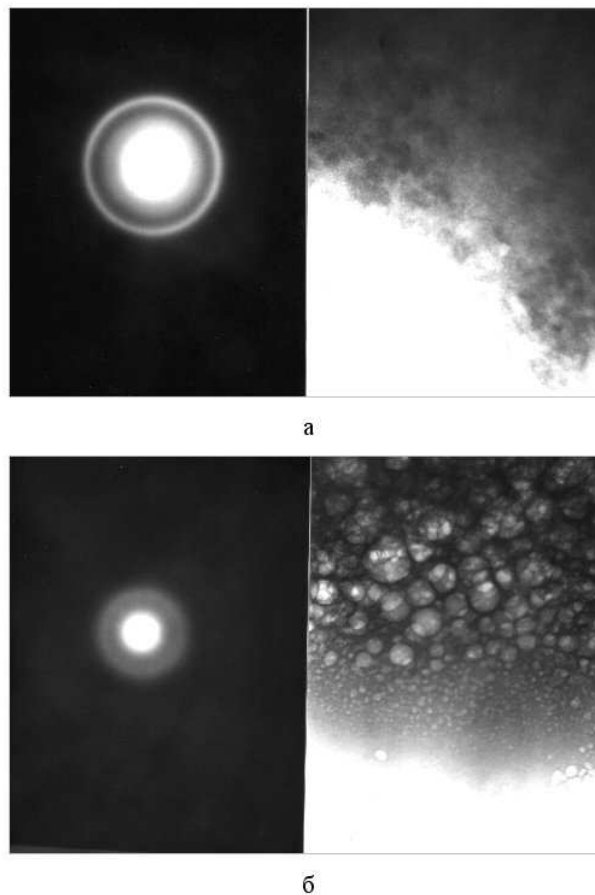


Рис. 3. Електронограми та темнопольні зображення для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ у початковому стані (а) та після витримки протягом 7 років ($T = 20^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$) (б)

Отже, за рахунок дифузії в зразках, витриманих упродовж 7 років, середній діаметр кристалічних зародків збільшився в 10 разів. Ці дані дають змогу уточнити коефіцієнти дифузії й енергії активації дифузії в цих сплавах. Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що тривала витримка бінарних аморфних сплавів при нормальних зовнішніх умовах ($T = 20^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$) приводить до зниження їхньої термічної стабільності, що є наслідком значної перебудови структури аморфних сплавів, яка полягає в розшаруванні аморфної матриці та збільшенні середніх розмірів “вморожених” центрів кристалізації.

III. ДОСЛІДЖЕННЯ СТАРІННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Для серії зразків багатокомпонентних аморфних сплавів, які отримували додаванням до базового бінарного аморфного сплаву системи Fe–V модифікуючих домішок (Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co), було проведено ряд досліджень зі зміни властивостей під час старіння сплавів. На рис. 4 показано результати вимірювань відносної зміни об’єму при неперервному нагріванні й охолодженні багатокомпонентних аморфних сплавів $\text{Fe}_{77.5}\text{V}_{14}\text{Si}_2\text{Ni}_1\text{Mo}_3\text{Mn}_2\text{Nb}_{0.5}$ (а) та

$\text{Fe}_{78}\text{V}_{14}\text{Si}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Mo}_{4.5}\text{Ni}_1$ (б) для початкових (щойно отриманих) та витриманих протягом 7 років при кімнатній температурі зразків.

У таблиці 2 наведено дані по температурах початку інтенсивної кристалізації T_k для початкових (щойно отриманих) та витриманих протягом 7 років при кімнатній температурі багатокомпонентних аморфних сплавів. Виявилось, що для більшості досліджених багатокомпонентних аморфних сплавів температура початку інтенсивної кристалізації T_k підвищується на $(30\text{--}50)^\circ\text{C}$ після тривалої ізотермічної витримки (для деяких сплавів цей показник не змінився в межах похибки вимірювання). На основі цих даних можна зробити висновок про те, що багатокомпонентні аморфні сплави стають стабільнішими після довготривалої витримки при кімнатній температурі. Цей факт можна пояснити тим, що наявність високотемпературних легуючих домішок уповільнює процес дифузії, відбувається гомогенізація структури сплаву. Отже, результати експериментальних досліджень підтверджують висновки теорії термодинамічної стабільності аморфних сплавів, яка засвідчує можливість зсуву фазової рівноваги в системі аморфна матриця — “вморожені” центри кристалізації за рахунок спрямованої зміни зовнішніх впливів та визначають способи розширення температурного інтервалу існування аморфного стану сплавів.

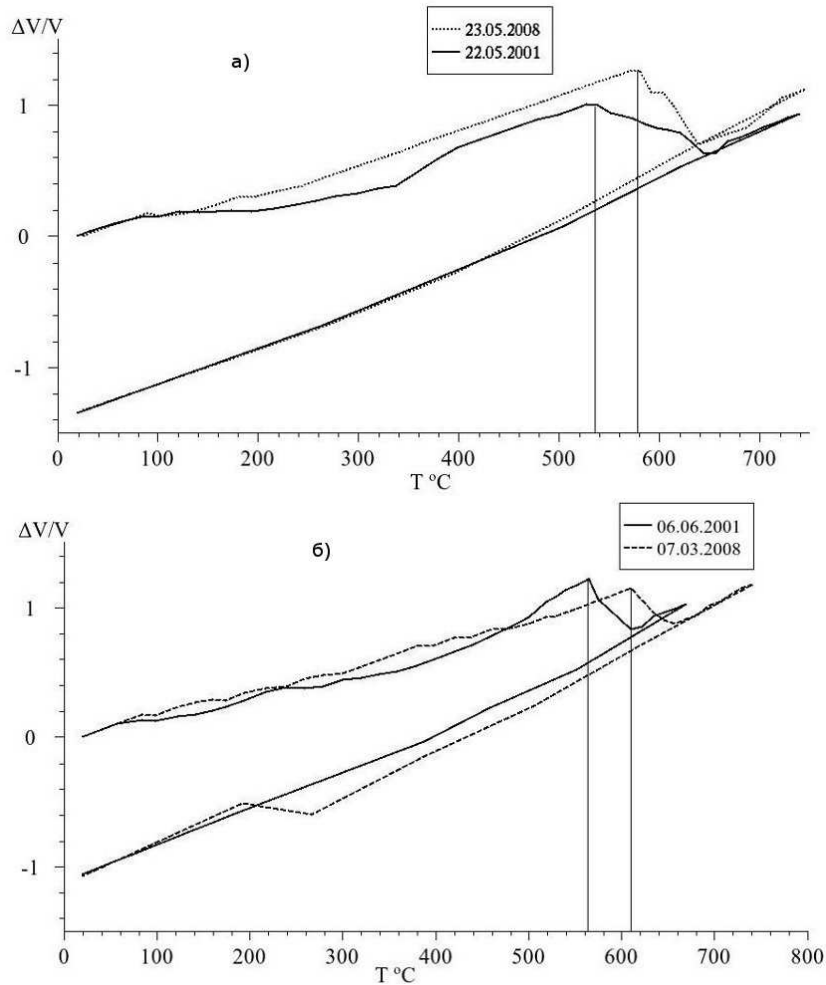


Рис. 4. Температурна залежність відносної зміни об'єму аморфних сплавів $Fe_{77.5}B_{14}Si_2Ni_1Mo_3Mn_2Nb_{0.5}$ (а) та $Fe_{78}B_{14}Si_2Nb_{0.5}Mo_{4.5}Ni_1$ (б) при неперервному нагріванні й охолодженні: порівняння температури кристалізації зразків до та після тривалої витримки (7 років) при кімнатній температурі

ВИСНОВКИ

1. Установлено, що легування бінарних аморфних систем високотемпературними домішками малої концентрації (Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co) дає змогу розширити температурний інтервал термічної стабільності сплавів на $(100-200)^\circ C$, що пояснюється утворенням сполук заліза з домішками у вигляді дрібнодисперсних кристалів, які гальмують процес дифузії.
2. Тривала витримка бінарних аморфних сплавів при нормальних зовнішніх умовах приводить до зниження їхньої термічної стабільності, про

що свідчить зниження температури початку інтенсивної кристалізації на $(10-15)^\circ C$ для витриманих протягом 7 років сплавів. Це є наслідком суттєвої перебудови структури сплавів, яка полягає в розшаруванні аморфної матриці та збільшенні середніх розмірів “вморожених” центрів кристалізації.

3. Багатокомпонентні аморфні сплави виявляються термодинамічно стійкішими порівняно з бінарними, тобто додавання до бінарних сплавів домішок приводить до стабілізації структури, що уповільнює старіння сплавів.

[1] Е. И. Харьков, В. И. Лысов, *Расплавы* **1**, 30 (1987).
 [2] Е. И. Kharkov, V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, A. G. Rudenko, O. V. Turkov, *Metalurgija* **38**, 237 (1999).
 [3] А. П. Шпак, В. И. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Ца-

реградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Академперіодика, Київ, 2002).

[4] В. Н. Новиков, Е. И. Харьков, *Физ. метал. металловед.* **54**, 1210 (1982).

В. І. ЛИСОВ, Т. Л. ЦАРЕГРАДСЬКА, О. В. ТУРКОВ, Г. В. САЄНКО

**THE RESEARCHES OF INFLUENCE OF ALLOYING ON THERMAL STABILITY AND
PROCESS OF SENESCENCE OF AMORPHOUS ALLOYS**

V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskya, O. V. Turkov, G. V. Saenko

Kyiv Taras Shevchenko National University, 64, Vladymyrska St., Kyiv, UA-01033, Ukraine

The influence of alloying and protracted isothermal storage on thermodynamics stability of amorphous alloys was investigated. By a highly sensitive dilatometric method the experiments for determining the temperature of the beginning of intense crystallization for the obtained alloys and post-isothermal storage at room temperature during seven years were conducted. The dependence of the temperature of the beginning of intense crystallization is analysed with regard to the amount of components in an alloy. It was revealed that the alloying of base binary alloys by the high temperature admixtures of a small concentration of Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co makes alloys more stable and slows the process of senescence of amorphous alloys.