

Дослідження термічної стабільності аморфних сплавів методом динамічного механічного аналізу

О.А. Щерецький, доктор технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Вперше динамічний механічний аналіз використано для дослідження термічної стабільності аморфних сплавів. Достовірність одержаних результатів підтверджено п'ятьма незалежними методами. Показано ефективність використання динамічного механічного аналізу для дослідження аморфних сплавів. Досліджено термічну стабільність аморфного сплаву $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$ в інтервалі температур 25 – 600 °С. Виділено шість етапів впливу температури на властивості сплаву.

Унікальні властивості аморфного стану металевих систем на сьогодні не використовуються в повному обсягу із складністю технологій їх одержання та нестабільністю характеристик, особливо при підвищених температурах. Тому для більш широкого їх використання дослідження термічної стабільності цих матеріалів має особливе значення.

Вважається встановленим, що аморфні сплави починають інтенсивно втрачати свою стабільність при температурах, близьких до температури скловання, при більш низьких температурах відбуваються незначні зміни властивостей, які дуже важко досліджувати, так як при цьому не відбувається помітної зміни структури, теплоємності та інших фізичних параметрів. Такі сучасні методи дослідження, як електронна мікроскопія, рентгенофазовий та термічний аналізи в даному випадку не дають бажаного результату.

В даній роботі для дослідження залежності фізико-механічних характеристик аморфних сплавів від температури вперше використовується динамічний механічний аналіз (ДМА). Основи методу ДМА були розроблені

К.П. Менардом в 1998 році [1]. Для досліджень використовували аналізатор DMA 242С фірми NETZSCH (Німеччина). Динамічний механічний аналіз дає можливість досліджувати зміну механічних властивостей матеріалів під дією невеликих періодичних, як правило, синусоїдальних динамічних навантажень в залежності від температури, часу та частоти прикладання навантажень, що дає можливість досліджувати особливості структуроутворення аморфних сплавів в процесі їх термічної обробки.

Принцип дії ДМА полягає в реєстрації реакції матеріалу (деформації, зсуву фаз, амплітуди) на дію невеликих періодичних, динамічних навантажень в залежності від температури, часу та частоти прикладання навантажень. За одержаними результатами розраховуються такі параметри:

- комплексний динамічний модуль, E^* ,
- модуль пружності, E^1 – характеризує пружні властивості матеріалу,

- модуль втрат, E'' – показує перетворення механічної енергії в інші види енергії, наприклад в тепло, є мірою неповерненої, втраченої енергії, характеризує пластичні властивості матеріалу,

- коефіцієнт втрат, або тангенс кута втрат ($tg \alpha$) – характеризує механічне демпфірування або внутрішнє тертя системи. Високе значення $tg \alpha$ характерне для матеріалів з великою часткою пластичної деформації. Внутрішнє тертя є структурно-чутливою величиною – зміна фазового складу або структурних складових матеріалу обов'язково впливає на його значення.

Для відпрацювання методики дослідження термічної стабільності аморфних сплавів методом ДМА використовували аморфний сплав складу $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$, виготовлений фірмою "Fibraflex" (Франція) у вигляді фібри розмірами $30 \times 1,6 \times 0,04$ мм методом спінінгування розплаву. Термічну стабільність аморфного сплаву досліджували паралельно п'ятьма методами:

- динамічним механічним аналізом (ДМА),
- диференціальною скануючою калориметрією (ДСК),
- рентгенофазовим аналізом (РФА),
- вимірювали електричний опір матеріалу при нагріванні (ЕО),
- досліджували зміну мікротвердості в залежності від режимів термічної обробки.

Перед проведенням ДМА досліджень аналізатор калібрували та перевіряли його роботоздатність на кристалічних матеріалах: сплавах на основі алюмінію (АДЗ1, АК7), сталі, титані та цирконії. Дослідження термічної стабільності проводили при таких режимах: динамічне навантаження – 3 Н, статичне навантаження – 0,5 Н, коефіцієнт пропорційності – 1,1, амплітуда деформації 30 мкм, частота прикладання навантажень 1 Гц, швидкість нагрівання $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Термічну обробку сплаву проводили до максимальних для даного приладу температур ($600 \text{ }^\circ\text{C}$). Всі дослідження проводили при вказаних режимах, та повторювали не менше п'яти разів.

Виходячи з одержаних результатів (рис. 1), процес термічної обробки та кристалізації аморфного сплаву $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$ можливо розбити на такі етапи:

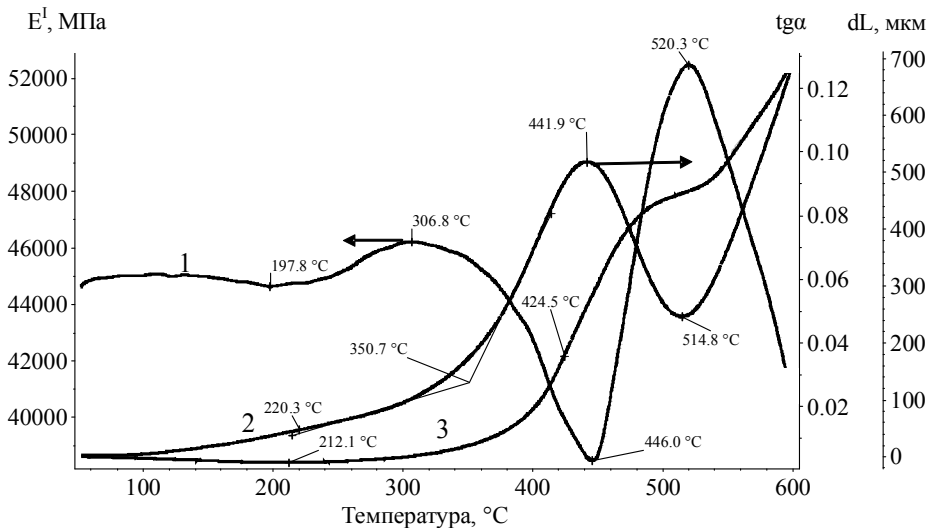


Рис. 1. Термограми динамічного механічного аналізу процесу переходу сплаву $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$ з аморфного в кристалічний стан (E' (1) – модуль пружності, $tg \alpha$ (2) – внутрішнє тертя, dL (3) – подовження).

Етап 1. Від кімнатної температури до 212,1 °С матеріал виявляє себе, як абсолютно пружний, $tg\alpha$ майже дорівнює нулю (крива 2, рис. 1), модуль пружності з підвищенням температури дещо знижується та досягає мінімального значення при 197,8 °С (крива 1, рис. 1). Довжина зразка аномально зменшується практично на 10 мкм (0,12 %) при $T = 208,6$ °С (рис. 2), тобто матеріал проявляє від'ємний коефіцієнт термічного розширення (ТКЛР = $-8,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$).

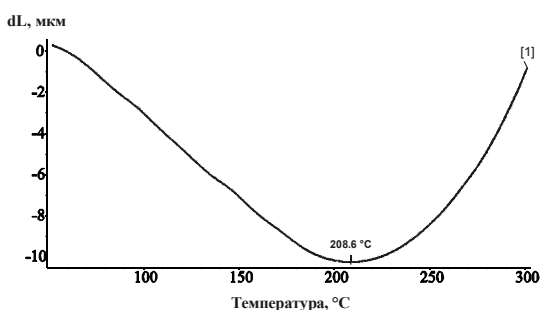


Рис. 2. Залежність довжини зразка з аморфного сплаву $Fe_{60}Cr_{20}(C,Si,P)_{20}$ від температури термічної обробки.

Етап 2. На даному етапі (212,1 – 350,7 °С) частка пластичної деформації поступово та рівномірно збільшується (крива 2, рис. 1), модуль пружності зростає та досягає свого максимального значення при температурі 306,8 °С.

Етап 3. Починаючи від температури 350,7 °С спостерігається різке зростання частки пластичної деформації (крива 2, рис. 1), модуль пружності різко падає (крива 1, рис. 1), подовження зразка суттєво зростає (крива 3, рис. 1), максимальна швидкість збільшення довжини зразка спостерігається при температурі 424,5 °С.

Етап 4. Внутрішнє тертя ($tg\alpha$) досягає свого максимального значення (максимальна пластичність матеріалу при температурі склування, $T_g = 441,9$ °С, крива 2, рис. 1), а модуль пружності мінімального ($T = 446$ °С, крива 1, рис. 1).

Етап 5. Спостерігається суттєве падіння пластичності ($T_{min} = 514,8$ С, крива 2, рис. 1) та значне зростання модуля пружності ($T_{max} = 520,3$ °С, крива 1, рис. 1), збільшення довжини зразка припиняється.

Етап 6. Модуль пружності різко падає, тангенс втрат та довжина зразку зростають.

Паралельно з ДМА проводили дослідження термічної стабільності аморфного сплаву методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на термоаналізаторі STA 449 С Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина). Результати досліджень наведені на рис. 3. Експерименти проводили в середовищі високочистого аргону при швидкості

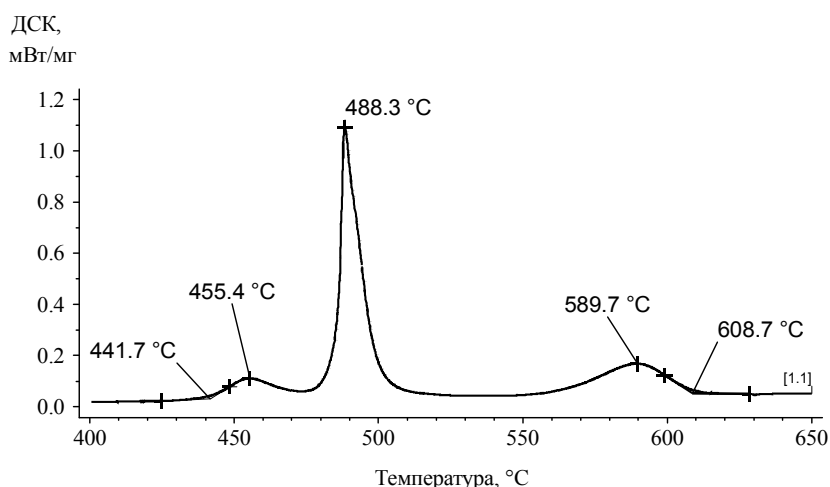


Рис. 3. Термограма диференціальної скануючої калориметрії кристалізації аморфного сплаву $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$.

нагрівання $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Було встановлено, що до температури $441,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ теплоємність сплаву практично не змінюється та теплових ефектів не спостерігається, початок кристалізації при $441,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, а закінчення при температурі $608,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, сплав кристалізується в три стадії, друга стадія має максимальну теплоту кристалізації, загальна теплота кристалізації складає $140,3\text{ Дж/г}$. Температуру скловання за результатами ДСК встановити не вдалося.

Порівнюючи результати досліджень, виконані методами ДМА та ДСК, стає зрозумілим, що етап 4, згідно ДМА, це – початок кристалізації аморфного сплаву, а максимум на кривій тангенса втрат (крива 2, рис. 1) відповідає температурі початку процесу (температура скловання та температура кристалізації в даному випадку практично співпадають). Етап 5 – це друга стадія кристалізації сплаву.

Етап 6 – початок третьої стадії кристалізації, процес не закінчився, так як закінчення кристалізації, згідно ДСК (рис. 3) – $608,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, що знаходиться за межами технічних можливостей ДМА аналізатора ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Проведені рентгенофазові дослідження показали, що фібра, термічно оброблена нижче температури скловання $441,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, залишається аморфною, а при більш високій температурі вона спочатку частково, а потім і повністю кристалізується. Так при температурі $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ фібра частково кристалізується, а в структурі сплаву з'являються такі кристалічні фази: тверді розчини на основі заліза та хрому, σ -фаза, CrC , $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, Fe_2C .

Таким чином етапи 4, 5 та 6 підтверджені кількома незалежними методами та характеризують процес кристалізації аморфного сплаву.

Перших три етапи відповідають структурним релаксаціям аморфного сплаву, що не пов'язані з його кристалізацією. Методом ДМА встановлений екстремальний характер цих процесів в інтервалі температур $100 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2). Дослідження електроопору аморфного сплаву $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{20}(\text{C-Si-P})_{20}$ також показало, що мінімум спостерігається при $203\text{ }^{\circ}\text{C}$.

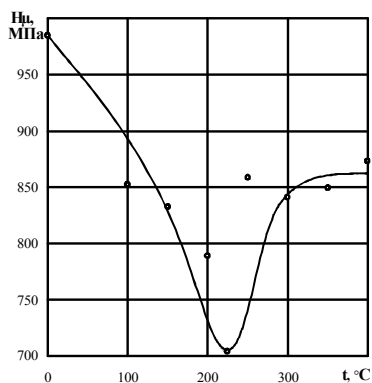


Рис. 4. Вплив температури термічної обробки на мікротвердість аморфного сплаву $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{20}(\text{C,Si,P})_{20}$.

Залежність мікротвердості від температури носить також екстремальний характер з мінімумом при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4).

Таким чином достовірність результатів динамічного механічного аналізу підтверджена кількома незалежними стандартними методами дослідження. Як видно з одержаних результатів, метод ДМА більш універсальний та більш чутливий до процесів, які проходять при термічній обробці аморфних сплавів в порівнянні з відомими методами дослідження, та дозволяє проводити дослідження не тільки в області кристалізації сплавів, а і при температурах, близьких до кімнатних.

Література

1. Menard Kevin P. Dynamic Mechanical Analysis. – CRC Press LLC, 1999.

Одержано 25.09.09

А.А. Щерецкий

Исследование термической стабильности аморфных сплавов
методом динамического механического анализа

Резюме

Впервые динамический механический анализ использован для исследования термической стабильности аморфных сплавов. Достоверность полученных результатов подтверждена пятью независимыми методами. Показана эффективность использования динамического механического анализа для исследования аморфных сплавов. Исследована термическая стабильность аморфного сплава $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$ в интервале температур 25 – 600 °С. Выделено шесть этапов влияния температуры на свойства сплава.

O.A. Shcheretskiy

Research of thermal stability of amorphous alloys by the method
of dynamic mechanical analysis

Summary

The dynamic mechanical analysis was used for the first time for research of thermal stability of amorphous alloys. Reliability of the obtained results is confirmed by five independent methods. Efficiency of the use of dynamic mechanical analysis for research of amorphous alloys is shown. Thermal stability of amorphous alloy $Fe_{60}Cr_{20}(C-Si-P)_{20}$ has been investigated in the interval of temperatures 25 – 600 °C. Six stages of temperature influence on alloy properties have been revealed.



УВАГА !

Редакція журналу оголошує конкурс на краще зображення структур металевих матеріалів.

Найбільш якісні і цікаві фотографії будуть надруковані на обкладинці журналу «МОМ».

Переможці конкурсу будуть нагороджені передплатою журналу на наступний рік.

Редакційна колегія

