

Днепродзержинский государственный технический университет

ТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ Zr–Cu

Введение. Одной из наиболее важных проблем в свете практического использования металлических стекол является степень устойчивости аморфного состояния. Так как стеклообразное состояние нестабильно, любой аморфный металлический сплав при нагреве переходит в более устойчивое кристаллическое состояние. Мерой термической стабильности аморфного состояния является температура начала кристаллизации T_k , зависящая от скорости нагрева и экспериментально определяемая как минимальная температура, при которой наблюдается резкое увеличение скорости кристаллизации.

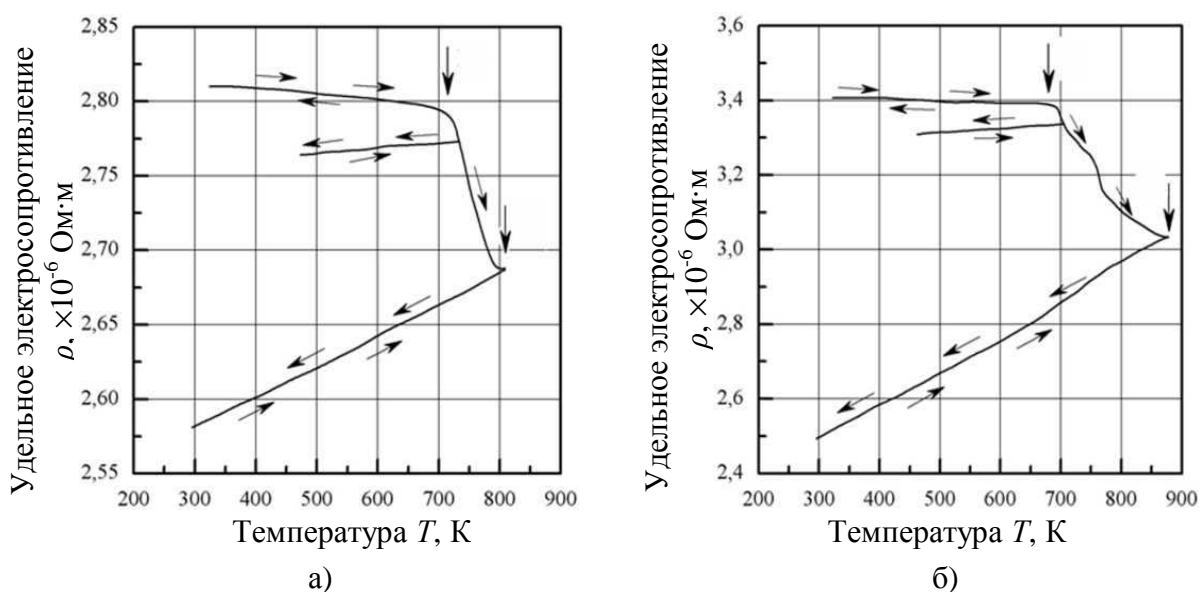
Отжиг металлических стекол при температурах ниже T_k сопровождается изменением некоторых свойств (увеличением удельного электросопротивления, коэрцитивной силы, механической хрупкости). Необычный характер изменения электрических свойств с температурой делает возможным применение металлических стекол в качестве электрических резисторов с нулевым или отрицательным значением ТКС, а также для изготовления низкотемпературных термометров сопротивления [1]. Поэтому проблема температурно-временной стабильности аморфного состояния и физико-механических свойств аморфных сплавов является одной из актуальных проблем современного материаловедения.

Постановка задачи. Изучить влияние химического состава, а также режимов быстрой закалки и последующего нагрева на термическую устойчивость структуры быстроохлажденных аморфных сплавов Zr–Cu, а также особенности их перехода в равновесное состояние.

Результаты работы. Методика эксперимента. Согласно поставленным задачам проводился резистометрический анализ быстрозакаленных фольг в процессе непрерывного нагрева и рентгенофазовый анализ образцов на разных этапах структурных превращений. Для исследования были взяты аморфные фольги сплавов Zr_xCu_{100-x} ($x = 62, 55, 50, 44, 41, 38$), полученные закалкой из жидкого состояния по методике, описанной в работе [2]. Удельное электросопротивление (УЭС) исследуемых образцов размерами $26 \times 2 \times 0,05$ мм измерялось в процессе непрерывного нагрева со скоростями $v \approx 0,08-0,33$ К/с от комнатной температуры до температуры перехода сплавов в равновесное кристаллическое состояние в рабочем объеме вакуумного поста ВУП-5М (вакуум 10^{-3} Па) четырехзондовым потенциометрическим методом, основанным на сравнении падения напряжения на образце и эталоне [3]. По результатам резистометрических исследований были получены зависимости УЭС от температуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов на разных этапах структурных превращений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом $Cu_{K\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0,154051$ нм). Съемку дифрактограмм вели в интервале углов отражения $2\theta = 20-100^\circ$. Фазовый состав исследуемых образцов определяли сравнением экспериментальных наборов межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов со справочными данными картотеки ASTM.

Анализ экспериментальных данных. На рис.1 приведены наиболее характерные политермы УЭС исследуемых сплавов ($Zr_{44}Cu_{56}$, $Zr_{55}Cu_{45}$) при их нагреве и охлаждении с постоянной скоростью 0,17 К/с.

Для всех исследуемых сплавов на начальном этапе нагрева до температуры T_k наблюдается монотонное незначительное падение удельного электросопротивления с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) $(0,1-8,7) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (табл.1). При осуществлении циклов нагрева и охлаждения на этом температурном участке зависимость $\rho(T)$ имеет обратимый характер, что позволяет сделать предположение о сохранении аморфной структуры при температурах, не превышающих T_k . Это предположение подтверждается результатами рентгенофазового анализа, которые свидетельствуют о неизменности вида дифракционных картин.



T_k , T_e – температуры начала и окончания кристаллизации

а) – $Zr_{44}Cu_{56}$; б) – $Zr_{55}Cu_{45}$

Рисунок 1 – Политермы удельного электросопротивления аморфных сплавов Zr–Cu

При нагреве исследуемых сплавов выше некоторой критической температуры T_k на зависимостях $\rho(T)$ наблюдается необратимое, достаточно резкое падение УЭС, которое связано с началом процесса кристаллизации аморфной фазы. При этом ТКС увеличивается по абсолютной величине и изменяет знак с отрицательного на положительный (табл.1, рис.1), что является косвенным свидетельством качественных изменений структуры быстрозакаленных фольг.

Конфигурация ниспадающих ветвей на зависимостях $\rho(T)$ позволяет предположить, что в сплавах Zr_xCu_{100-x} разных составов структурные превращения при нагреве аморфных фаз выше точки T_k протекает либо в одну ($x=38, 41, 44, 50, 62$; рис.1, а), либо в две стадии ($x=55$, рис.1, б). На высокотемпературных участках ниспадающих ветвей темп падения УЭС существенно замедляется, и политермы проходят через точку минимума T_e , что свидетельствует о завершении превращений.

При дальнейшем повышении температуры на зависимостях $\rho(T)$ не выявляются какие-либо особые точки, они демонстрируют близкий к линейному характер и хорошо воспроизводятся в ходе повторных циклов нагрева и охлаждения (рис.1). Температур-

ный коэффициент электросопротивления образцов, испытанных на нагрев до 873К, имеет положительный знак и изменяется в пределах $(6-10) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для сплавов $\text{Zr}_{41}\text{Cu}_{59}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ и $(2-8) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для сплавов с содержанием циркония 38, 45, 44 и 62 ат.%. (табл.1).

Анализ результатов резистометрических исследований, представленных в табл.1, показывает, что УЭС аморфных сплавов системы Zr–Cu изменяется в пределах $(2,4-3,4) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, не обнаруживая явной зависимости от содержания компонентов. Процессы кристаллизации аморфных фаз и последующих структурных превращений сопровождаются снижением удельного электросопротивления в 1,1-2,1 раза. По этим основным показателям быстрозакаленные аморфные сплавы исследуемой системы аналогичны металлическим стеклам иных классов [4].

Таблица 1 – Результаты резистометрического анализа аморфных сплавов Zr–Cu

Состав сплава	№ образца	ν_+ , К/с	l , мкм	$\rho_H \cdot 10^{-6}$, Ом·м	ρ_H/ρ_K	ΔT , К	ТКС, K^{-1}	T_K , К	T_e , К
$\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{38}$	1	0,56	39	2,9	2,0	293–623 773–293	$-4,2 \cdot 10^{-5}$ $6,1 \cdot 10^{-4}$	716	867
	2	0,37	62	2,4	2,1	293–623 823–293	$-5,0 \cdot 10^{-6}$ $8,3 \cdot 10^{-4}$	645	789
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$	1	0,08	40	1,7	1,4	323–683 853–323	$-1,1 \cdot 10^{-6}$ $2,8 \cdot 10^{-4}$	$T_{K1}=683$ $T_{K2}=723$	853
	2	0,17	55	3,4	1,4	323–703 913–313	$-1,8 \cdot 10^{-4}$ $6,0 \cdot 10^{-4}$	$T_{K1}=703$ $T_{K2}=743$	873
	3	0,17	63	2,4	1,7	323–703 773–323	$-6,1 \cdot 10^{-5}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$	$T_{K1}=703$ $T_{K2}=773$	843
	4	0,33	50	2,65	1,9	323–773 873–323	$-1,4 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$	$T_{K1}=703$ $T_{K2}=733$	873
	5	0,33	50	3,3	2,0	323–693 873–264	0 $7,6 \cdot 10^{-4}$	$T_{K1}=723$ $T_{K2}=753$	902
$\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$	1	0,17	40	2,7	1,2	50-400 480-50	$-5,2 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-4}$	693	873
	2	0,17	34	6,5	1,1	50-400 500-50	$-4,4 \cdot 10^{-6}$ $9,1 \cdot 10^{-5}$	693	793
$\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{56}$	1	0,17	93	2,8	1,1	323-723 773-323	$-1,7 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-4}$	723	793
	2	0,17	88	2,7	1,1	323-723 823-323	0 $1,1 \cdot 10^{-4}$	723	873
$\text{Zr}_{41}\text{Cu}_{59}$	1	0,17	30	1,8	1,1	323-773 803-323	$-8,7 \cdot 10^{-5}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$	753	873
	2	0,17	48	2,6	1,1	323-773 823-323	$-5,2 \cdot 10^{-5}$ $6,8 \cdot 10^{-5}$	773	873
$\text{Zr}_{38}\text{Cu}_{62}$	1	0,17	55	3,2	1,2	323-753 823-323	$-8,3 \cdot 10^{-5}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$	773	846
	2	0,40	60	3,1	1,2	323-753 723-293	0 $3,2 \cdot 10^{-4}$	794	894

Характерно также, что, согласно данным работы [5], аморфные сплавы с исходным уровнем УЭС более $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ имеют отрицательный ТКС. Из сказанного следует, что электрические свойства аморфных сплавов $\text{Zr}_x\text{Cu}_{100-x}$ являются типичными

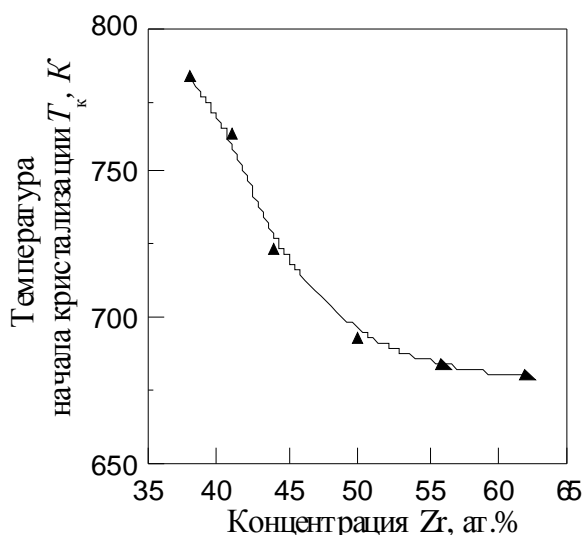


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость температуры начала кристаллизации аморфных сплавов системы Zr–Cu при скорости нагрева 0,17 К/с

для большинства металлических материалов, фиксируемых в некристаллическом состоянии закалкой из расплава. Обработка табличных данных свидетельствует о том, что с ростом содержания Zr от 38 до 62 ат.% температура начала кристаллизации T_k аморфной фазы нелинейно уменьшается от 783 до 663 К. Как видно из рис.2, наиболее высокие значения T_k находятся в концентрационном интервале, который характеризуется наличием низкотемпературной эвтектики и сложных интерметаллических соединений и соответствует составам с максимальной склонностью к аморфизации. Уменьшение T_k с ростом содержания Zr от 50 до 62 ат.% можно объяснить изменениями в композиционном ближнем порядке металлических

стекол, которые обусловлены усилением взаимодействия разноразмерных атомов и проявлением тенденции к образованию химического соединения.

Для выяснения природы структурных превращений, происходящих в условиях непрерывного нагрева быстрозакаленных аморфных сплавов Zr–Cu, был проведен рентгенофазовый анализ образцов, нагретых до разных температур. Обработкой дифракционных спектров отожженных образцов установлено, что в сплавах с концентрацией меди 38, 56, 59 и 62 ат.% переход аморфных фаз в кристаллическое состояние происходит в одну стадию путем образования в аморфной матрице смеси равновесных фаз. Исключение из этого правила составляет сплав $Zr_{55}Cu_{45}$, на ранней стадии превращения которого при температуре $T_{k1}=(693–723)K$ образуется фаза Zr_7Cu_{10} , а на втором этапе при $T_{k2}=(723–773)K$ на дифрактограммах появляются пики, относящиеся к соединениям ω -ZrCu и Zr_2Cu . Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл.2.

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа

Сплав	Стадии кристаллизации
$Zr_{62}Cu_{38}$	$A\Phi \xrightarrow{663K} A\Phi + Zr_2Cu + Zr_7Cu_{10} \xrightarrow{793K} Zr_2Cu + Zr_7Cu_{10}$
$Zr_{55}Cu_{45}$	$A\Phi \xrightarrow{693K} A\Phi + Zr_7Cu_{10} \xrightarrow{723K} Zr_7Cu_{10} + \omega-CuZr + Zr_2Cu$
$Zr_{50}Cu_{50}$	$A\Phi \xrightarrow{693K} A\Phi + Zr_7Cu_{10} + Zr_2Cu \xrightarrow{823K} Zr_7Cu_{10} + Zr_2Cu$
$Zr_{44}Cu_{56}$	$A\Phi \xrightarrow{723K} A\Phi + Zr_7Cu_{10} + Zr_2Cu \xrightarrow{873K} Zr_7Cu_{10} + Zr_2Cu$
$Zr_{41}Cu_{59}$	$A\Phi \xrightarrow{763K} A\Phi + Zr_7Cu_{10} \xrightarrow{873K} Zr_7Cu_{10}$
$Zr_{38}Cu_{62}$	$A\Phi \xrightarrow{783K} A\Phi + Zr_7Cu_{10} + Zr_{14}Cu_{51} \xrightarrow{883K} Zr_7Cu_{10} + Zr_{14}Cu_{51}$

Выводы. Методами резистометрического и рентгенофазового анализов определены температурные интервалы устойчивости аморфной структуры, закономерности фазовых превращений, происходящие в условиях непрерывного нагрева аморфных

сплавов Zr_xCu_{100-x} ($x=38-62$). Показано, что переход аморфных сплавов в равновесное состояние может протекать в один или два этапа путем последовательного образования равновесных фаз. С ростом концентрации Zr температура начала кристаллизации T_k , а значит, и термическая устойчивость аморфного состояния уменьшаются. Результаты работы могут найти применение в области производства термически стойких аморфных циркониевых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К.Ковнеристый, Э.К.Осипов, Е.А.Трофимова. – М.: Наука, 1983. – 145с.
2. Лысенко А.Б. Влияние химического состава и скорости охлаждения на структуру сплавов Cu-Zr / А.Б.Лысенко, С.В.Губарев, Т.В.Калинина // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2013. – Випуск 3(23). – С.30-36.
3. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П.Павлов. – М.: Высшая школа, 1987. – 239с.
4. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В.Золотухин. – М.: Металлургия, 1986. – 176с.
5. Скаков Ю.А. Затверждение в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол / Ю.А.Скаков, В.С.Крапошин // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка металлов. – 1980. – № 13. – С.3-78.

Поступила в редколлегию 16.09.2014.