

УДК 536.4: 539.213.2

Плотность и тепловое расширение сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях

С.В. Станкус¹, И. Субханкулов²

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова,
Узбекистан

E-mails: stankus@itp.nsc.ru; subhonqulov1955@gmail.com

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерены плотность и коэффициенты теплового расширения поликристаллической, жидкой и аморфной фаз сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в интервале температур 293–1650 К. Исследованы особенности кристаллизации расплава и аморфной пленки. Разработаны справочные таблицы свойств, оценены их погрешности и получены аппроксимационные уравнения.

Ключевые слова: сплав $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$, расплав, кристаллическое и аморфное состояние, плотность, тепловое расширение, гамма-метод.

Введение

Аморфные сплавы находят широкое применение в различных областях техники благодаря высоким механическим, коррозионным и магнитным свойствам [1, 2]. Однако описание аморфного состояния твердого тела является одной из наименее изученных областей современной физики конденсированного состояния [3]. Остается открытым важный вопрос: в какой степени аморфный сплав наследует структуру его расплава. Прямые структурные исследования не позволяют дать однозначного ответа, поэтому существенную роль играет получение данных о свойствах сплавов в поликристаллическом, жидком и аморфном состояниях.

Одной из важнейших характеристик вещества является плотность. Она определяется структурой ближнего порядка и характером межатомного взаимодействия [4]. По изменению плотности при фазовых превращениях можно судить об особенностях электронного строения вещества, изменении характера химической связи и структуре, что особенно ценно для сложных многокомпонентных систем. В литературе представлено достаточно много работ, посвященных исследованию свойств аморфизирующихся сплавов в поликристаллическом и жидком состояниях с целью определения влияния термической истории расплавов на свойства аморфных материалов (см., например, [5]). Однако

авторам не удалось обнаружить измерений плотности сплава во всех трех — поликристаллическом, жидком и аморфном — состояниях в широком интервале температур.

Цель настоящей работы заключается в получении надежных экспериментальных данных по плотности и тепловому расширению сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в поликристаллическом, жидком и аморфном состояниях от 293 до 1650 К, а также определение изменения плотности при кристаллизации расплава и аморфной пленки.

Методика и экспериментальная техника

Термические свойства сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях измерялись методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения в атмосфере высокочистого аргона. Использовались цилиндрические тигли из оксида алюминия. Температура измерялась вольфрам-рениевыми термодарами погружения с градуировкой А-1 (жидкое и кристаллическое состояния) или хромель-алюмелевыми термодарами (аморфное состояние), которые поверялись по точкам затвердевания чистых металлов. Погрешность определения температуры во всем интервале измерений не превышала 3–5 К. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описывались в работах [6–8].

Плотность в кристаллическом ρ_c и аморфном ρ_a состояниях рассчитывалась по формуле [7]

$$\rho_{c, a}(T) = \rho_r \left\{ \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_r)/J(T_r)]} \right\}^{3/2}. \quad (1)$$

В качестве опорной плотности ρ_r использовалась плотность кристаллических или аморфных образцов при $T_r = 293,15$ К; $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, T — температура. Скачок плотности при плавлении и плотность расплава (относительный вариант гамма-метода) рассчитывались по формулам

$$\delta\rho_{LS} = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S} = \frac{\ln(J_L/J_S)}{\ln(J_0/J_S)}, \quad (2)$$

$$\rho_m(T) = \rho_L \left[\frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_L)/J(T_L)]} \right] \cdot \left[\frac{1 + \bar{\alpha}_g(T_L)(T_L - 293,15)}{1 + \bar{\alpha}_g(T)(T - 293,15)} \right], \quad (3)$$

здесь $\bar{\alpha}_g$ — средний термический коэффициент линейного расширения материала тигля, индексы S и L относят величины к твердому и жидкому состоянию образца на солидусе и ликвидусе соответственно.

Полученные данные аппроксимировались полиномами вида

$$\rho(T) = \sum_{i=0}^k A_i (T - T_0)^i, \quad (4)$$

а термический коэффициент объемного расширения (ТКОР) рассчитывался дифференцированием уравнений (4):

$$\beta(T) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p.$$

Поликристаллические образцы для исследований формировались непосредственно в эксперименте путем сплавления кусков исходных прецизионных сплавов. Аморфная лента была получена из расплава идентичного состава и имела ширину 20 мм и толщину $15 \div 20$ мкм. Рентгенографические исследования показали, что профиль первого максимума сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в аморфном состоянии имеет близкую к гауссовскому распределению форму с размерами области когерентного рассеяния 1,70 нм. Образец для измерения плотности в аморфном состоянии толщиной 15 мм набирался из кусков ленты 20×25 мм и устанавливался в толстостенный выравнивающий блок из технически чистого железа с отверстиями диаметром 10 мм для прохождения пучка излучения.

Плотность поликристаллических образцов ($\rho_{\text{тс}} = 7599 \text{ кг/м}^3$) при комнатной температуре измерялась методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,05 %. Исходные поликристаллические образцы сплава имели достаточно однородную макроструктуру, т.к. разброс значений $\rho_{\text{тс}}$ темплетов не превышал 0,08 %. Среднеквадратическое отклонение измеренных значений плотности четырех аморфных пленок от средней величины $\rho_{\text{та}} = 7350 \text{ кг/м}^3$ составило уже 0,35 %, что, по-видимому, связано с неоднородностью их состава и неблагоприятным соотношением площади поверхности и объема образцов. Оцениваемая погрешность $\rho_{\text{та}}$ составила 0,45 %.

Высокотемпературные эксперименты проводились в динамическом режиме со скоростями нагрева/охлаждения печи 4–5 К/мин в жидком и кристаллическом состояниях, 1–2 К/мин — при кристаллизации расплава и 0,5 К/мин — при кристаллизации аморфного образца.

Результаты и обсуждение

На рисунке представлены результаты измерений плотности поликристалла, расплава и аморфной пленки сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$. Кристаллизация из жидкого состояния

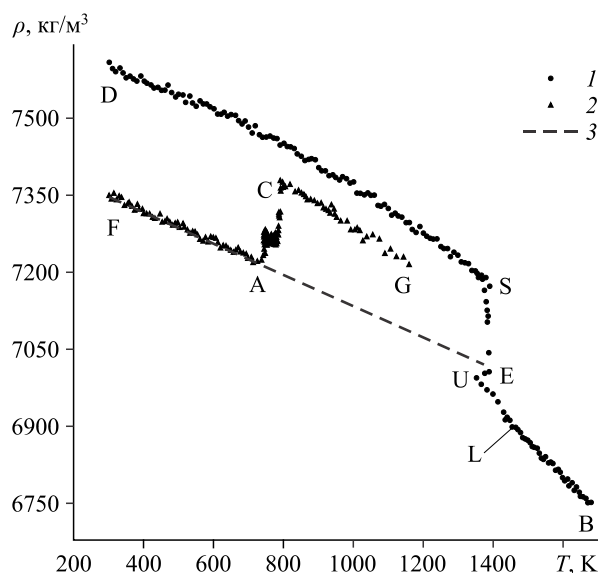


Рисунок. Температурная зависимость плотности сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в твердом, жидком и аморфном состояниях.

1 — результаты измерений плотности поликристаллического образца,

2 — аморфной пленки, 3 — расчет по уравнению (7);

LB — жидкое состояние, UL — кристаллизация твердого раствора, UE — рекалесценция расплава,

ES — кристаллизация эвтектики, DS — твердое состояние, FA — аморфное состояние,

AC — кристаллизация аморфной пленки, CG — тепловое расширение закристаллизовавшейся аморфной пленки.

начиналась при $T_L = 1433$ К с выпадения твердого раствора. При дальнейшем понижении температуры происходило образование эвтектики, причем этот процесс начинался из переохлажденного на 36 К состояния (точка U на рисунке) и сопровождался спонтанным разогревом образцов до эвтектической температуры $T_E = 1387$ К. Скачок плотности $\delta\rho_{ES} = (2,67 \pm 0,15) \%$ значительно превышал объемные изменения при кристаллизации первичного твердого раствора $\delta\rho_{LE} = (1,40 \pm 0,15) \%$. Эти результаты свидетельствуют о высокой степени эвтектичности аморфизующегося сплава. Заметим, что переохлаждение твердо-жидкой системы такого сложного состава ниже T_E указывает на малые скорости зарождения и роста эвтектической фазы, что способствует образованию аморфной фазы при больших скоростях охлаждения.

В результате обработки первичных данных для поликристаллического и жидкого состояний сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ получены следующие уравнения:

— для поликристалла в интервале 293 – 1355 К:

$$\rho_c(T) = 7599 - 0,2347 (T - 293) - 1,362 \cdot 10^{-4} (T - 293)^2; \quad (5)$$

— для расплава в интервале 1433 – 1650 К:

$$\rho_m(T) = 6912 - 0,6705 (T - 1433). \quad (6)$$

Кристаллизация сплава из аморфного состояния (см. рисунок) начиналась при значительно более низкой, чем T_E , температуре ($T_A = 724$ К) и завершалась при $T_C = 790$ К. Переход «стекло – кристалл сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ » протекал в две стадии и сопровождался скачком плотности $\delta\rho_{AC} = (2,16 \pm 0,15) \%$. Можно предположить, что резкое падение скорости образования кристаллической фазы сплава на первой стадии обусловлено чисто кинетическими причинами: низкой подвижностью атомов сплава при T_A . Здесь же видно, что выше T_C плотность закристаллизовавшейся аморфной пленки закономерно уменьшается с ростом температуры. Однако при 1185 К измеряемая плотность начинает резко увеличиваться до значений, превышающих плотность поликристалла. Осмотр образца после эксперимента показал, что этот рост не связан с состоянием сплава, а обусловлен изменением длины поглощения гамма-квантов из-за разрушения пленок. Последнее, по-видимому, произошло из-за повышения хрупкости материала и возникших термических напряжений.

В результате обработки экспериментов с аморфной пленкой получены уравнения:

— для аморфной пленки в интервале 293 – 724 К:

$$\rho_a(T) = 7350 - 0,3059 (T - 293); \quad (7)$$

— для аморфной пленки после кристаллизации в интервале 790–1185 К:

$$\rho_{кр}(T) = 7374 - 0,4264 (T - 790). \quad (8)$$

Ниже в таблице приведены рекомендуемые значения плотности и термического коэффициента объемного расширения всех исследованных фаз сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$, рассчитанные по уравнениям (5)–(8).

Из рисунка видно, что при кристаллизации из аморфного состояния плотность не достигает значений, характерных для поликристалла. Различия плотностей при 790 К составляет 1 %. Скорее всего, это связано с образованием пустот в аморфной пленке из-за уменьшения объема в ходе процесса и, в отличие от расплава, низкой подвижности атомов в твердом теле. Тем не менее, изменение удельного объема в интервале температур 790 – 1200 К у поликристалла и закристаллизовавшейся пленки совпадает с высокой

Таблица

Термические свойства сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в твердом, жидком и аморфном состояниях*

T, K	Поликристалл			Аморфная пленка		
	Состояние	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	Состояние	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\beta \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$
293	Твердое	7599	3,09	Аморфное	7350	4,16
300		7597	3,11		7348	4,16
400		7572	3,48		7317	4,18
500		7545	3,86		7287	4,20
600		7514	4,24		7256	4,22
700		7481	4,62		7226	4,23
724		7473	4,71		7218	4,24
790		7449	4,97		T_A	
800		7445	5,01		T_C	
900		7406	5,40		7374	5,78
1000		7365	5,80	Кристаллическое	7370	5,79
1100		7321	6,21		7327	5,82
1200		7274	6,62		7284	5,85
1300		7225	7,05		7242	5,89
1355		7196	7,28		7199	5,92
1387	T_S	7004	—			
1433	T_E	6912	9,70			
1500	T_L	6867	9,76			
1600	Расплав	6800	9,86			
1650		6767	9,91			

* Погрешность плотности поликристалла составляет от 0,05 % (при 293 К) до 0,65 % (при 1650 К), ТКР в твердом состоянии сплава составляет 3 % в середине интервала температур существования фазы и 7–10 % — на краях, ТКР расплава — 10 %; погрешность плотности аморфной пленки равна 0,5 % во всем интервале температур, ТКР до 724 К составляет 5 %, а выше 790 К — 5,6 %.

Все данные приведены для доверительной вероятности 95 %.

точностью — 2,41 и 2,43 %, что свидетельствует о близости фазовых составов пленки (после твердофазной кристаллизации) и поликристалла.

Привлекает внимание тот факт, что экстраполированное к температуре начала эвтектической кристаллизации значение плотности аморфной пленки отличается от плотности жидкой эвтектики на 0,16 %, что существенно меньше оцениваемых погрешностей измерений. Исходя из этого, формально можно считать, что аморфная пленка сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ наследует структуру «замороженной» жидкой эвтектики.

Заключение

Впервые получены данные по плотности и тепловому расширению сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ в поликристаллическом, жидком и аморфном состояниях в широком интервале температур. Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что структура аморфного сплава наследует структуру «замороженной» жидкой эвтектики.

Список литературы

1. Абросимова Г.Е. Эволюция структуры аморфных сплавов // Успехи физ. наук. 2011. Т. 181, № 5. С. 1265–1281.
2. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, 2017. 565 p.
3. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 57–63.
4. Станкус С.В., Абдуллаев Р.Н., Хайруллин Р.А. Изменение плотности висмута и щелочных металлов при переходе к жидкому состоянию // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 6. С. 951–956.

5. Rusanov B., Sidorov V., Svec P., Janickovic D. Density of Al–Ni–Co–R (R = Nd, Gd, Yb) alloys in solid and liquid states // Physica B: Condensed Matter. 2021. Vol. 619. P. 413216-1–413216-4.
6. Басин А.С., Багинский А.В., Колотов Я.Л., Станкус С.В. Высокотемпературный гамма–плотномер и dilatометр // Гамма–метод в металлургическом эксперименте: Сб. науч. тр. / Под ред. С.С. Кутателадзе. Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1981. С. 11–22.
7. Методика ГСССД МЭ 206 – 2013. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.С. Попель // Росс. научно-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2013. 54 с.
8. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Козловский Ю.М. Плотность и тепловое расширение сплава Inconel 718 в твердом и жидком состояниях // Теплофизика и аэромеханика. 2019. Т. 26, № 5. С. 837–840.

*Статья поступила в редакцию 20 мая 2022 г.,
после доработки — 26 мая 2022 г.,
принята к публикации 17 июня 2022 г.*