

Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АМОРФНЫХ
МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ДСК**

Лабораторный практикум

Рекомендовано УМО “Ядерные физика и технологии”
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 621.039.53(076.5)

ББК 31.46я7

И 39

Изучение фазовых превращений в аморфных материалах методом ДСК: Лабораторный практикум / Б.А. Калинин, О.Н. Севрюков, А.Н. Сучков, А.В. Тенишев. – М.: МИФИ, 2008. – 40 с.

Лабораторный практикум посвящен изучению фазовых превращений, протекающих в аморфных материалах при нагревании методом ДСК. Подробно рассмотрена методика дифференциальной сканирующей калориметрии. Практикум предназначен для выполнения лабораторных работ в рамках читаемых в МИФИ дисциплин «Физическое материаловедение», «Реакторное материаловедение».

Предназначен для студентов, изучающих физическое, реакторное и радиационное материаловедение по специальности 070900 – «Физика металлов», и может быть полезен для аспирантов, специализирующихся в области физического, реакторного и радиационного материаловедения.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент канд. физ.-мат. наук А.В. Шеляков

ISBN 978-5-7262-1095-7

© *Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008*

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1. Физико-химические факторы формирования аморфного состояния.	5
1.2. Классификация аморфных металлических сплавов.	7
1.3. Структура аморфных сплавов.	10
1.4. Модели структуры аморфных тел.	13
1.5. Термическая стабильность аморфных спла- вов.	17
1.5.1. Структурная релаксация в аморфных сплавах.	18
1.5.2. Кристаллизация аморфных сплавов.	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1. Оборудование и приборы.	27
2.2. Содержание работы.	34
2.2.1. Материалы.	34
2.2.2. Порядок выполнения работы.	34
2.3. Форма рабочего журнала.	36
2.4. Контрольные вопросы.	37
2.4.1. Вопросы входного контроля.	37
2.4.2. Вопросы для проверки полученных знаний.	37
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	37

ВВЕДЕНИЕ

При быстром охлаждении металлического расплава имеется возможность зафиксировать структуру жидкости в твердом состоянии. Такие затвердевшие жидкости имеют ряд особенностей, включая отсутствие кристаллической структуры. При разломе или сколе поверхность такого твердого тела имеет произвольную форму, а различные свойства практически не зависят от направления их измерения, такое твердое тело является изотропным. Такие тела называют аморфными металлическими сплавами (АМС). Рентгеновская дифракционная картина АМС характеризуется размытыми интерференционными кольцами. В АМС, как и в расплаве, существует конфигурационный беспорядок или, точнее, только ближний порядок в упаковке атомов, но межатомные расстояния фиксированы и близки расстояниям в кристалле.

В результате фазового перехода «расплав $\leftrightarrow$ твердое тело» при быстром охлаждении (замораживании расплава) создается метастабильное состояние твердой фазы вследствие того, что перестроение атомов в равновесное состояние (релаксация) не успевает завершиться. Иными словами, свободная энергия атомов G (напомним, для равновесного состояния $G=H-TS$) не успевает достичь минимума – равновесия. Как известно, равновесную структуру при затвердевании формируют два конкурирующих процесса: упорядочение (перестроение) атомов в кристалл (это дает минимум энтальпии – H) и стремление системы к беспорядку (это дает максимум энтропии – S).

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Физико-химические факторы формирования аморфного состояния

Способность металлических сплавов к аморфизации сильно различается в зависимости от их химического состава. Важными при этом оказываются такие физические (физико-химические) параметры, как размер и валентность атомов, электроотрицательность и сжимаемость атомов, оказывающие сильное влияние на межатомное взаимодействие. В любом случае, с усилением межатомного взаимодействия в сплаве и замедлением диффузионного перераспределения компонентов в фазы, склонность сплава к аморфизации при быстром охлаждении возрастает.

Важную роль играет *размерное соотношение атомов*. Отмечено, что в АМС отношение радиусов атомов r_A/r_B либо $<0,88$, либо $>1,25$. При таких соотношениях создается наиболее плотная упаковка атомов (сильное межатомное взаимодействие). Поэтому лучшие системы для АМС: «металл-металлоид». Если размер атома металлоида r_B очень мал, то возрастает его подвижность и склонность к аморфизации (например, такие элементы, как углерод и бор в некоторых сплавах). В частности, аморфизация при имплантации легче происходит в тех случаях, когда размер имплантируемого атома лежит в интервале (0,59 – 0,88) атома мишени. Этому интервалу для многих мишеней соответствуют такие имплантанты как Si, Ge и В.

Различие в валентностях. Чем больше разница в валентностях, тем сильнее межатомное взаимодействие и легче осуществляется аморфизация. При выборе сплавов переходных металлов с металлоидами разница валентностей может быть равной до 3...5 ($\Delta n=3...5$), а у сплавов различных переходных металлов до 5...6 ($\Delta n=5...6$). При сплавлении таких элементов происходит гибридизация электронных оболочек атомов и усиление межатомной связи. Поэтому среди легко аморфизуемых сплавов много систем «переходный металл - металлоид» и «переходный металл - переходный металл».

Различие в электроотрицательностях. Как показано ранее в [1], чем дальше в таблице электроотрицательностей отстоят элементы друг от друга, тем прочнее связь между ними. По разности электроотрицательностей элементов можно судить о температурной устойчивости фаз, образованных элементами. Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ является количественной характеристикой электрохимического взаимодействия элементов основы и легирующих элементов. Однако аморфизация сплавов не улучшается с ростом электроотрицательности. В большинстве АМС разница электроотрицательностей лежит в интервале $0,2 < \Delta\chi < 0,3$.

Сжимаемость атомов, атомный объем. Эмпирически установлено, что бинарные сплавы с наименьшим молярным объемом будут обладать наибольшей склонностью к аморфизации. Если обозначить через q_A , q_B – сжимаемости атомов А и В соответственно, то минимальное изменение объема сплава ($\Delta V/V$) наблюдается при концентрации компонента В (C_B): $C_B = (q_A / q_B)^{1/2}$.

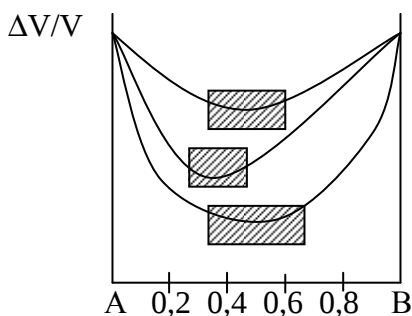


Рис. 1.1. Различные варианты относительного изменения объема (сжимаемости) в системе А-В

На рис.1.1 показаны заштрихованные области, соответствующие составам с максимальной сжимаемостью в системе А-В при концентрации (40...60)%В. Сплавы этих концентраций обладают максимальной склонностью к аморфизации.

Аморфное состояние наиболее вероятно у элементов с большим количеством полиморфных форм, склонных к образованию различных фаз и высокой степенью анизотропии межатомной связи.

В сплавах переходных металлов с металлоидами (например, Pd-Si, Fe-C и др.) химическая связь атомов имеет частично направленный (ковалентный) характер, наблюдается образование фаз ти-

па Fe_3C (Pd_3C , Fe_3P). Эти сплавы относятся к легко аморфизируемым при быстром охлаждении расплава. Стеклообразующая способность (СОС) возрастает при добавлении третьего легирующего элемента.

В сплавах простых металлов (Li, Ca, Ba и др.) с простыми (Cu, Cd и др.), переходными (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni и др.) или редкоземельными металлами при соотношении атомных радиусов $r_A/r_B=1,15$ обычно формируются высокостабильные конгруэнтно плавящиеся фазы при большой концентрации компонента В. Это способствует аморфизации таких сплавов, причем на рис.1.2 показаны (заштрихованная область) составы, наиболее склонные к аморфизации.

В сплавах переходных металлов с переходными металлами при соотношении атомных радиусов $r_A/r_B=1,15$ фазы типа- FeCr (например, $\text{Nb}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Ta}_{55}\text{Rh}_{45}$) способствуют аморфизации.

При аморфизации эвтектических сплавов стеклообразующую способность можно повысить (подавить расслоения эвтектик) путем добавки избыточного числа атомов по отношению к стехиометрии (AB_2 , AB_5 и др.) и формированием определенного класса соединений (фаз Лавеса и др.)

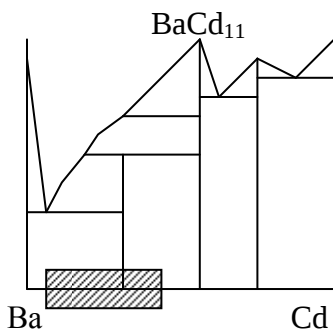


Рис.1.2. Диаграмма состояния системы Ba–Cd, с конгруэнтно плавящейся фазой BaCd_{11}

1.2. Классификация аморфных металлических сплавов

Многообразие АМС обычно относят к одному из двух типов: металл – металл и металл – металлоид. На рис. 1.3 показаны элементы в периодической системе Д.И. Менделеева, являющиеся

IIa																	IIIb	IVb	Vb	VIb
Be																	B	C	N	O
Mg	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII					Ib	IIb	Al	Si	P	S				
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se						
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te						
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po						
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf			Mv								

Элементы, символы которых в двойных рамках, входят в состав сплавов типа металл – металлоид, а элементы, символы которых заштрихованы, входят в состав сплавов типа металл – металл. Видно, что большая часть металлических элементов могут быть компонентами аморфизирующихся сплавов.

Существует определенная индексация АМС, причем, как видно в табл.1.1, российская и международная индексации несколько отличаются одна от другой.

Таблица 1.1

Индексация аморфных металлических сплавов

Основные компоненты АМС	Индексация основных компонентов АМС	
	Россия	Международная
Переходные металлы – Sc, Ti, V	Me ₁	TM ₁
Переходные металлы – Mn, Fe, Co, Ni	Me ₂	TM ₂
Простые металлы – Li, Mg	Me _A	S
Простые металлы – Cu, Zn, Al	Me _B	S
Неметаллы	m	M
РЗМ	–	R

Составы бинарных АМС с помощью международных индексов табл.1.1 можно записать следующим образом: TM₁-TM₂ (бинарный сплав переходных металлов первой и второй групп); TM-S (переходный металл – простой металл); TM-M (переходный металл-металлоид) и т.д.

Скорость охлаждения расплава зависит от технологии закалки. В случае спиннингования и получения аморфной фольги (ленты), необходимо учитывать различие в скоростях закалки на поверхности ленты, контактирующей с диском-холодильником, и в объеме ленты. На рис.1.4 показаны кривые скоростей охлаждения фольги на поверхности и в объеме. Видно существенное различие в скоростях охлаждения контактной поверхности и объема сплава.

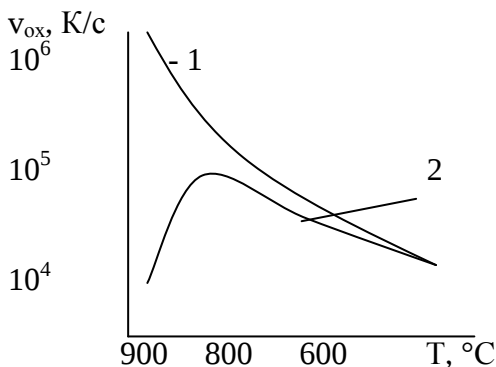


Рис. 1.4. Изменение скорости охлаждения фольги при спиннинговании с понижением температуры: 1 – охлаждение поверхности фольги; 2 – охлаждение середины фольги

В целом, при определенной толщине фольги (d), скорость охлаждения расплава ($v_{\text{ох}}$) определяется теплопередачей к холодильнику (h), теплоемкостью сплава (C_p), его плотностью (ρ) и степенью переохлаждения (ΔT). Для спинингования:

$$v_{\text{ох}} = \frac{h \cdot \Delta T_0}{C_p \rho d} . \quad (1.1)$$

С ростом скорости охлаждения происходит гомогенизация твердого раствора, получение микрокристаллического или аморфного состояния.

Напомним, что наиболее важным параметром расплава является его вязкость. Низкая температура затвердевания означает высокую вязкость при затвердевании, что в свою очередь способствует замедлению образования кристаллов.

1.3. Структура аморфных сплавов

При быстром охлаждении расплава подавляется процесс кристаллизации и образуется метастабильная переохлажденная жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно, увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии) и, в конце концов, движение атомов практически прекращается. В этом состоянии протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно – возникает твердое тело с таким (или очень близким) расположением атомов, как в переохлажденной жидкости. Такое неравновесное твердое состояние и является аморфным.

Структура АМС в большой степени зависит от структуры расплава, которая определяется составом сплава (например, А-В), устанавливающим тип межатомной связи (металлическая, ионная и ковалентная), и температурой расплава, определяющей микро неоднородности как концентрационного (C_A , C_B), так и структурного (топологического) характера (строение кластеров: A_j , B_j , $A_i B_j$). Структура расплава, как показано в [2], вблизи T_m определенным образом связана со структурой исходного кристаллического сплава. Структуру жидкости наследуемую при быстрой закалке опреде-

лить экспериментально невозможно, так как структура жидкости может измениться в процессе переохлаждения.

Тем не менее, точно установлено, что в АМС типа ТМ-М структура твердого тела наследуется в аморфном состоянии в виде группировок атомов A_iB_j , причем состава, близкого к конгруэнтным интерметаллидам в системе «переходный металл – металлоид».

Расположение атомов в АМС не является однообразным, а значительно и непрерывно изменяется по объему, сохраняя, как и расплав, только *ближний порядок*. Параметр ближнего порядка α в бинарном АМС (А-В) можно представить в виде следующей формулы:

$$\alpha = p_{12} + p_{21} - 1, \quad (1.2)$$

где p_{12} и p_{21} – вероятности соседства разнородных атомов.

Если распределение атомов беспорядочное (статистическое), то вероятности расположения атомов равны, т.е. $p_{12} = p_{21} = 0,5$ и, следовательно, параметр ближнего порядка $\alpha = 0$.

Если преимущественными соседями атомов А будут атомы В, то параметр порядка будет положительным, т.е. $\alpha > 0$.

Если произойдет микроразделение компонентов, т.е. атомы А будут окружены атомами А, атомы В атомами В, то $\alpha < 0$, так как $p_{ij} < 0,5$.

В большинстве случаев, например в сплавах типа ТМ-М, существует высокая степень ближнего атомного упорядочения разнородных атомов, химический состав вокруг атомов каждого из компонентов отличается от среднего. Для характеристики такого порядка в расположении атомов ввели понятие *химического (композиционного) ближнего порядка* – ХБП (КБП):

$$\alpha = 1 - \frac{z_{AB}}{\langle z \rangle c_B} = 1 - \frac{z_{BA}}{\langle z \rangle c_A}, \quad (1.3)$$

где z_{ij} – число связей $i-j$ (А-В), $\langle z \rangle$ – общее число связей или координационное число, c_A и c_B – концентрации атомов А и В соответственно.

ХБП можно выразить формулой:

$$\alpha' = 1 - \frac{z'}{z(1 - 0,01C)}, \quad (1.4)$$

где z' – среднее число атомов В вокруг А (выбранного атома), z – координационное число, C – концентрация А в сплаве $A_C B_{100-C}$.

Для одного и того же состава бинарного сплава А-В параметр химического ближнего порядка может иметь величины: $\alpha' = -0,13$ для жидкости и $\alpha' = -0,24$ для АМС. Из этого примера видно, что параметр ХБП в АМС почти в два раза выше, чем в жидком состоянии. Знак ‘-’ указывает на то, что число атомов В вокруг А больше среднего числа, соответствующего хаотическому распределению.

Для оценки степени хаотичности в расположении атомов (даже одного сорта) вводят понятие *геометрического (физического) ближнего порядка* ГБП (ФБП). Параметр ГБП, по сути, состоит из двух составляющих: *топологической* составляющей (ТБП), характеризующей расстояния между атомами, определяемые гидростатическими (всесторонними) напряжениями в АМС, и *ближний порядок искажений* БПИ, определяемый влиянием напряжений сдвига на положение атомов, вносящих дополнительное искажение в расстояния между атомами. Соотношение $ГБП = ТБП + БПИ$ показано на рис. 1.5.

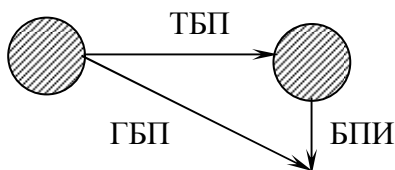


Рис.1.5. Графическое представление геометрического ближнего порядка в АМС

Угловое распределение атомов друг относительно друга (БПИ) можно определить методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР).

В отличие от кристаллических тел, для которых возможно определение координат всех атомов элементарной ячейки, структуру АМС можно описать только статистически, так как в них нет элементарных ячеек и окружение отдельных, химически идентичных атомов различно.

Задача определения структуры АМС в методическом плане аналогична задаче определения структуры жидкости – расплава.

Как и для расплавов, о структуре АМС, характере расположения атомов можно судить по $g_{ij}(r)$ – то есть *радиальной (парной) функции распределения атомов* (ФРП) и различным парциальным функциям (I_{ij} , $a_{ij}(k)$, $S_{CC}(k)$ и др.). Функция $g(r)$ – описывает вероятность, с какой соседний атом металла может находиться на расстоянии r от центрального произвольно выбранного (любого) атома.

Как и при исследовании структуры расплавов, $g(r)$ позволяет определить в АМС распределение реальной плотности атомов, среднее межатомное расстояние $\bar{r}$ по положению максимума первого пика и координационное число по величине площади первого пика.

Значительную информацию по особенностям физической (физико-химической) природы структуры АМС, связям между термодинамическими параметрами и структурой можно получить и на основе анализа *парциальных структурных факторов*. Например, для бинарного АМС Co-20%P на основе анализа парциальных структурных факторов был изучен химический ближний порядок и определено взаимное расположение атомов кобальта и фосфора, их взаимодействие.

1.4. Модели структуры аморфных тел

Структуру АМС можно представить себе, исходя из двух подходов, представив аморфное тело или в виде *паракристалла* или *квазжидкости*.

АМС как паракристалл можно представить в виде кристалла, с чрезвычайно большой плотностью дефектов – дислокаций (порядка 10^{14} см^{-2} и более), при которой расстояние между ядрами дислокаций становится порядка нескольких (пяти) атомных радиусов. При таких плотностях дефектов дальний порядок в расположении атомов разрушается и сохраняется только ближний порядок.

АМС как квазжидкость представляет собой замороженную жидкость с идентичным топологическим ближним порядком.

Дифракционные эксперименты из-за относительно низкой точности определения функций радиального распределения атомов не позволяют получить информацию об атомных конфигурациях, возникающих в том или ином типе АМС. Ни один из известных мето-

дов исследования структуры АМС не позволяет получить трехмерную геометрическую картину, давая только величину среднего радиуса-вектора атомов, окружающих данный конкретный атом.

Поэтому, для описания структуры всего многообразия аморфных металлов и жидкостей теоретически разработан ряд моделей упаковки атомов в аморфном состоянии.

Случайная плотная упаковка твердых сфер (СПУТС). Такую структуру можно создать, например, шариками, плотно набитыми в сжатый резиновый мешок. Подобная структура (геометрическая модель) просчитывается на ЭВМ по различным алгоритмам, чем создается многообразие СПУТС-структур. Трехмерные связи в объеме такой упаковки можно представить в виде различных многогранников – полиэдров. Если допустить, что колебания длины сторон полиэдров составляют до 15%, то СПУТС-структура может быть составлена из 5 типов полиэдров (тетраэдр, октаэдр, тетрагональная призма, антипризма Архимеда, тетрагональный додекаэдр), представленных на рис. 1.6.

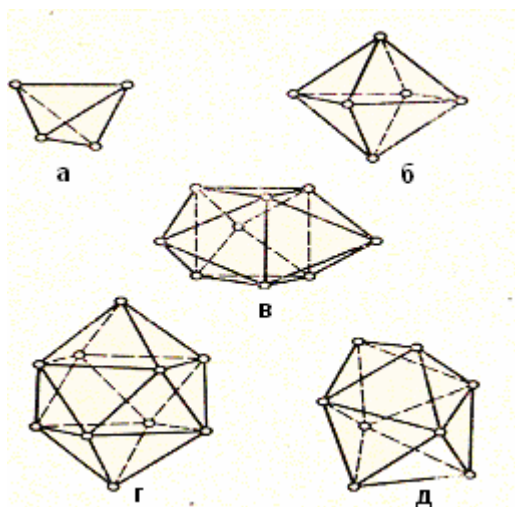


Рис. 1.6.

Пять типов полиэдров Бернала в модельных СПУТС – структурах:

- а) правильный тетраэдр;
- б) правильный октаэдр;
- в) тригональная призма;
- г) архимедова антипризма;
- д) тетрагональный додекаэдр

Хорошо известно, что правильные тетраэдр и октаэдр составляют структуру плотноупакованных о.ц.к. и г.ц.к. и других кристаллов.

Аморфная структура представляет собой мозаичный узор (непрерывный ряд), составленный из чередующихся многогранников,

характерных для кристаллических и некристаллических структур. Все многогранники, имеющие различную локальную плотность, взаимно связаны друг с другом без границ. Эта модель удачно описывает структуры в сплавах ТМ-ТМ.

Определенная локальная координация (ОЛК) или квазикристаллическая модель структуры. По этой модели, описывающей структуру аморфных сплавов типа ТМ-М, металлические атомы имеют координацию полиэдров (расположены в вершинах), встречающихся в соответствующих химических кристаллических соединениях, а центральные поры полиэдров (дырки) заняты металлоидами. ОЛК-структура формируется в результате сильных химических связей между переходными металлами и металлоидами (ТМ и М). Примерами такого АМС являются сплавы системы Fe-B, структура которых – это искаженная «решетка» соединения Fe₃B. Параметры такого полиэдра имеют распределение по Гауссу:

$$P(a) \equiv \exp \left[-\frac{1}{2} (a - a_0)^2 / \Delta a \right], \text{ где } a_0 - \text{среднее значение параметра}$$

($\approx 0,26$ нм для Fe₃B), Δa – разброс значений параметра до 7,5%. Для таких структур важны и ХБП, и ТБП.

Дислокационная модель. Дислокации, как обсуждено выше, нарушают дальний порядок в кристалле. Если плотность дислокаций $\geq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и они расположены в беспорядке, то в твердом теле будет существовать только ближний порядок. В кристаллографии показано, что если в октаэдр («б» на рис.1.6) ввести дислокацию (краевую) под углом 60° к ребру, то правильный октаэдр становится деформированным тетрагональным додекаэдром («д» на рис.1.6). Моделирование показывает, что вблизи винтовой дислокации наблюдается часть тригональной призмы («в» на рис.1.6). Атомные конфигурации, возникающие в кристаллической структуре алмаза после введения туда дислокаций с плотностью порядка 10^{14} см^{-2} , совпадают со структурой аморфного германия. Это моделирование подтверждает пригодность дислокационной модели для описания некоторых аморфных твердых тел.

Кластерная модель. Согласно кластерной (поликластерной) модели, структура аморфных сплавов состоит из множества неодинаковых атомных кластеров с различным ближним порядком. Междукластерные границы представляют собой двухмерные монослои с локальным несовершенным расположением атомов. Особое

положение среди кластеров занимают субзародыши кристаллических фаз, локальный ближний порядок в которых соответствует ближнему порядку, свойственному кристаллической фазе. АМС составлен из нескольких типов атомных группировок (кластеров), например, атомные кластеры переходного металла (ТМ) с небольшим количеством металлоида (М). Экспериментально и моделированием показано, что если в расплаве содержится порядка 20% металлоида, то молекулярные кластеры ($A_i B_j$) возникают даже в жидкости, причем атомы металла группируются вокруг атома металлоида ($i > j$). Это обусловлено сильной межатомной связью вследствие того, что $|U_{AB}| > |U_{AA}|$ или $|U_{BB}|$. Возможны и другие виды кластеров: A_i , B_j . О наличии группировок (кластеров) высокой плотности легких элементов (например, В, С) в АМС можно судить по форме первого пика функции рассеяния рентгеновского излучения - $I(k)$. На малых углах возрастает рассеяние и левая ветвь основного пика $I(k)$ будет иметь пологую форму.

Структурные дефекты в аморфных сплавах. По аналогии с кристаллами, в которых, как известно, имеются такие структурные дефекты, как вакансии и междоузельные атомы, дислокации и др., в аморфных сплавах выделяют три типа дефектов:

Дефект n-типа. Это локальные места в твердом теле с пониженной плотностью атомов, по сравнению со средней плотностью по всему объему. Такие дефекты называют *свободным объемом*. Свободный объем f_T определяется следующей формулой:

$$f_T = (V_T - V_0) / V_0, \quad (1.5)$$

где V_T – объем АМС при температуре T , V_0 – объем АМС при 0 К.

Свободный объем является очень важной характеристикой аморфных сплавов, оказывающей влияние на макроскопические свойства АМС, включая вязкость. Например, вязкость $\eta = A \exp B/f_T$, где A и B – константы. В аморфных сплавах свободный объем достигает величины 3%, т.е. $f_T = 0,025-0,03$, и возрастает с увеличением скорости закалки (охлаждения) расплава.

Дефект p-типа. Это локальные места в аморфных сплавах с повышенной плотностью атомов (типа междоузлий в кристаллах).

Дефект τ -типа. Это локальные места в твердом аморфном теле с сильной сдвиговой деформацией. В определенных местах сдвиг может достигать значений до 10% от среднестатистического сдвига по объему.

Следует подчеркнуть, что рассмотренные выше несовершенства (дефекты) структуры оказывают заметное влияние на диффузионные процессы, физические и механические свойства, определяют термическую стабильность аморфного состояния.

1.5. Термическая стабильность аморфных сплавов

Структура аморфных сплавов вследствие принудительного «замораживания» расплава является неравновесной и при нагревании должна претерпевать стабилизирующие изменения. Поэтому очень важно знать, каким образом происходит стабилизация аморфной структуры, как можно управлять этим процессом. Это необходимо и для определения условий эксплуатации АМС и изделий из них.

Структурные перестройки в аморфных сплавах можно изучать с помощью методов калориметрии или термического анализа, фиксирующих выделение (поглощение) тепла сплавом при нагревании. Типичная температурная зависимость теплового эффекта Q при дифференциальном термическом анализе (ДТА) показана на рис.1.7, где видно, что по изменению теплового эффекта при нагревании АМС можно выделить несколько (например, пять) зон. При нагревании до температуры стеклования T_g ($T < T_g$) происходят так называемые релаксационные процессы. В интервале температур $T_g < T < T_x$ (T_x – температура кристаллизации) происходит переход из нестабильного состояния в состояние метастабильного равновесия в условиях высокой вязкости, возможно расслоение аморфного сплава на две аморфные фазы (при высокой диффузии). При температуре, которая выше либо равна температуре кристаллизации ($T \geq T_x$), происходит переход сплава в стабильное или метастабильное, но уже кристаллическое состояние. Наконец, при дальнейшем увеличении температуры до T_m происходит расплавление сплава (зона 5, рис.1.7). Как видно, нет четких границ завершения одного процесса структурной перестройки и начала следующего, т.е. при нагревании происходит наложение процессов

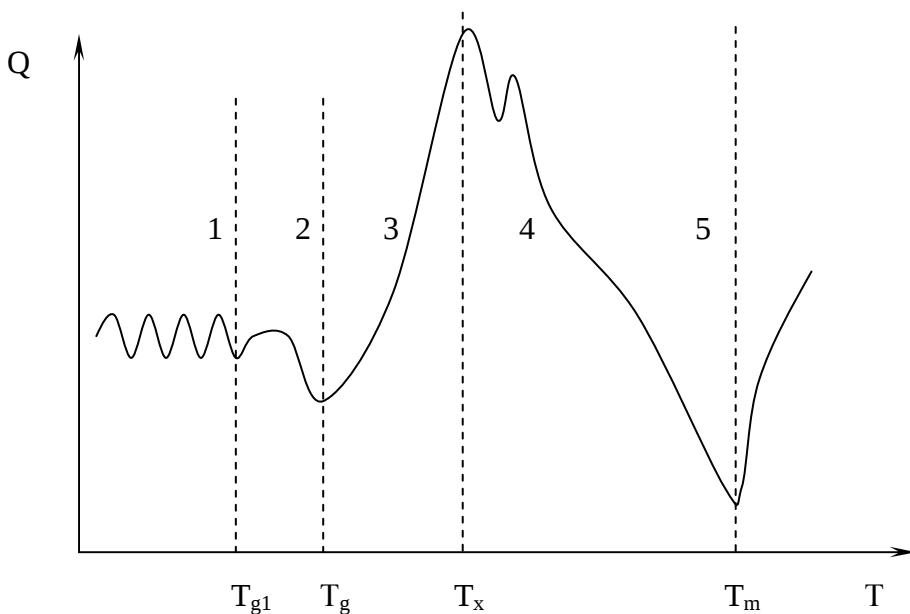


Рис.1.7. Типичная зависимость теплового эффекта АМС от температуры: 1 – низкотемпературная релаксация; 2 – высокотемпературная релаксация; 3 – зона расслоения АМС; 4 – зона кристаллизации; 5 – зона плавления

перестройки структуры сплава. С точки зрения понимания механизмов, перестройку структуры на каждом этапе целесообразно рассмотреть отдельно.

1.5.1. Структурная релаксация в аморфных сплавах

Нестабильные атомные конфигурации, возникшие в момент аморфизации при закалке расплава, при нагревании АМС переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объем, но сохраняется аморфное состояние. Такое перестроение структуры при нагревании называют *структурной релаксацией*. Структурные

изменения от комнатной температуры до температуры T_{g1} (рис.1.7), примерно равной 150 °С, называют *низкотемпературной релаксацией*. Структурные изменения от T_{g1} до T_g называют *высокотемпературной релаксацией*. В зависимости от характера перестроения атомов в процессе релаксации, различают *локальную структурную релаксацию на малых расстояниях* (ЛСРМР) и *кооперативную структурную релаксацию на средних расстояниях* (КСРСПР) – одновременное перемещение множества атомов.

При локальной структурной релаксации на малых расстояниях развивается структурная гетерогенность, формируются зоны с повышенной концентрацией одного из компонентов сплава. Например в сплаве Fe-P, формируются области, богатые P, что приводит к уменьшению пластичности АМС. Степень этой структурной гетерогенности понижается за счет кооперативной структурной релаксации на средних расстояниях.

Подчеркнем, что структурная релаксация сопровождается поглощением тепла (см. рис.1.7.) и не приводит к равновесному состоянию АМС. Равновесное состояние АМС практически не достигается, так как с ростом температуры наступает переход в кристаллическое состояние (кристаллизация).

Структурные перестройки при нагреве изменяют ближний порядок, что можно определить по изменению функции радиального распределения атомов $g(r)$. Для количественного описания структуры (регулярности) ближнего порядка аморфных фаз предлагают использовать параметр *степени аморфности* АМС в виде следующей формулы:

$$\xi = r_s / r_1 \quad (1.6)$$

где r_s – расстояние, на котором осцилляции пиков функции $g(r)$ полностью затухают; r_1 – кратчайшее межуатомное расстояние, т.е. расстояние первого пика функции (рис.1.8).

Величина r_s зависит от точности определения $g(r)$, которая в данном случае полагается равной $1 \pm 0,02$. Для кристаллического состояния степень аморфности ξ стремится к бесконечности, а для газообразного – становится равной единице. Для различных сплавов в аморфном и жидком состояниях величина ξ принимает промежуточные значения. Так, для быстрозакаленных аморфных сплавов $\xi \approx 5,5 \pm 0,3$, что в 1,3 раза больше среднего значения для жид-

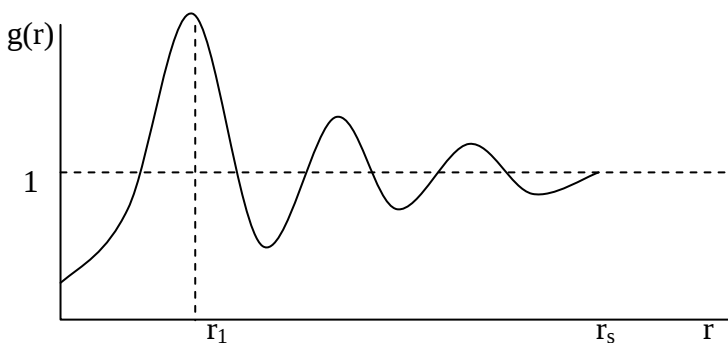


Рис.1.8. Схема, поясняющая определение параметра степени аморфности

кого состояния ($\xi \approx 4,1 \pm 0,3$). Таким образом, области ближнего порядка в АМС в 1,3 раза шире, чем в расплаве. Определение параметра по формуле (1.6), конечно, не является строгим, но оно дает эффективную возможность для сравнительных суждений о степени регулярности структуры ближнего порядка при общей макроскопической неупорядоченности АМС.

Изменение (возрастание) параметра ξ при отжиге АМС сопровождается изменением физических свойств: уменьшается внутреннее трение, электросопротивление, возрастает плотность и твердость. В целом нужно отметить, что структурные перестройки на стадии релаксации сопровождаются весьма заметным изменением свойств как в сторону увеличения, так и уменьшения в зависимости от состава АМС.

В результате структурной релаксации могут как увеличиваться, так и уменьшаться: теплоемкость, электросопротивление, модуль упругости. Только увеличивается теплопроводность и вязкость. Только уменьшается свободный объем (на величину $\Delta f_i = 0,003 \dots 0,005$), диффузионная подвижность атомов (до двух порядков величины), пластичность. Величины изменения свойств в результате перестройки атомов и изменения структуры ближнего порядка зависят от состава АМС. В железосодержащих АМС в результате структурной релаксации возникает анизотропия магнитных свойств.

Следует подчеркнуть, что при незначительном изменении свободного объема (f_v) свойства изменяются заметно. Происходящее увеличение ТБП вызывает *необратимое изменение* тех свойств, которые определяются всей структурой АМС, например, механических свойств. При изменении химического ближнего порядка свойства АМС могут изменяться обратимо в результате возможной смены соседних атомов.

В целом структурная релаксация очень сложный многостадийный процесс, сопровождаемый перестроением атомов, в результате которого снижаются внутренние (закалочные) напряжения, создаются условия для зарождения фаз. Структурная релаксация при дальнейшем нагревании АМС ($T_x - T_g \approx 20^\circ\text{C}$) переходит в стадию кристаллизации.

1.5.2. Кристаллизация аморфных сплавов

Последовательный и непрерывный процесс перестроения аморфной структуры в кристаллическую (при нагревании) идет в несколько стадий, определяемых, в основном, составом АМС. При нагревании в процессе кристаллизации происходит выделение нескольких метастабильных фаз. Например, достаточно полно изученная кристаллизация сплавов типа ТМ – М проходит несколько состояний.

Перестроение атомов в начале кристаллизации приводит к изменению химического (композиционного) ближнего порядка, т.е. атомы металла группируются вокруг металлоида, но структура пока аморфная.

Затем наступает стадия MS-I – образование первичной кристаллической метастабильной фазы в аморфной фазе путем гомогенного зарождения и роста, сопровождаемое выделением тепла (рис. 1.9), при этом сохраняется некоторое количество аморфной фазы. Фаза MS-I представляет собой мелкие кристаллы, часто, основного металла.

Затем такая смешанная структура полностью переходит в кристаллическую метастабильную фазу MS-II, которая и превращается при высокой температуре в стабильную равновесную фазу, которая может иметь сверхструктуру. Вторичная фаза зарождается в остаточной аморфной фазе и растет очень быстро, в результате чего

аморфная фаза полностью исчезает. Образуется однородное состояние, но сложная структура.

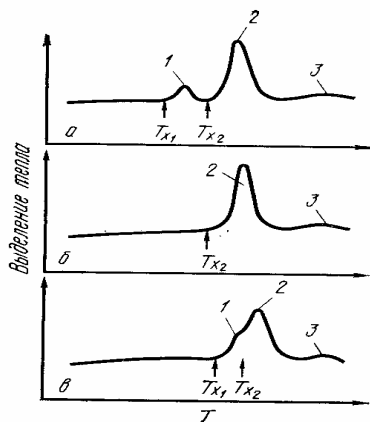


Рис. 1.9. Схема, поясняющая влияние металлоидов на кривые дифференциальной калориметрии для сплавов типа ТМ-М при суммарном содержании металлоидов (ат %): а) до 25; б) около 25; в) более 25, где 1 – выделение фазы MS-I; 2 – выделение фазы MS-II; 3 – стабильная фаза

Структура этой фазы при низкой температуры образования однородна, а при высокой температуре представляет собой структуру типа эвтектоидной.

Кроме этого механизма кристаллизации, при длительном отжиге при низких температурах образуется микрокристаллическая фаза SS, представляющая собой пересыщенный раствор металлоида в основном металле. При низких температурах дальнейший рост микрокристаллитов не происходит вследствие их пересыщения атомами металлоида, которые при этих температурах еще не выделяются из твердого раствора. Далее, при продолжении отжига ниже определенной температуры, после того, как из аморфной фазы выделяется дисперсная кристаллическая фаза MS-I, содержащая основной металл и почти не содержащая металлоидов, из оставшейся аморфной матрицы выделяется небольшое количество фазы MS-II, быстрый рост которой приводит к исчезновению аморфной фазы.

Таким образом, в сплавах типа ТМ-М развитие процесса кристаллизации зависит от температуры отжига АМС и, что весьма важно, от содержания металлоидов. Это показано на рис. 1.9. В области концентраций металлоида до 25% обнаруживается расщепление экзотермического пика. При этом низкотемпературный максимум соответствует выделению фазы MS-I, а высокотемпературный максимум – фазы MS-II (рис.1.9, а). При повышении концен-

трации металлоида приблизительно до 25% первый максимум исчезает и остается только один пик, соответствующий температуре выделения фазы MS-II (рис. 1.9, *в*). На рис. 1.9, *в* видно, что в сплавах со значительной концентрацией металлоида фазы MS-I и MS-II выделяются почти одновременно (наложение пиков).

Состав выделяющихся фаз также зависит от концентрации в АМС металлоида. Фаза MS-I, как показано выше, обычно состоит из атомов основного металла, но может выделяться и в виде химического соединения. Состав фазы MS-II тоже близок к химическому соединению M_3X (M – металл, X – металлоид). Например, в двойных сплавах Fe-B первый максимум на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (T_{x1}) обнаруживается до концентрации бора $\sim 17\%$ (ат.), а выше этой концентрации остается только пик T_{x2} . При содержании бора 20% (ат.) фаза MS-II представляет собой эвтектоидную смесь кристаллов α -Fe и Fe_3B , а при 25% (ат.) бора в фазе MS-II остаются только кристаллы Fe_3B .

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе составляет величины (145...250) кДж/моль. Для сравнения укажем, что энергия активации самодиффузии металлических атомов равна ~ 250 кДж/моль, а энергия активации диффузии углерода равна (125...145) кДж/моль. На основе анализа диффузионной подвижности атомов можно предположить, что энергия активации диффузии атомов в аморфной фазе несколько ниже, чем в кристаллической. Однако хорошо известно, что диффузионные подвижности атомов металлов и металлоидов в аморфных сплавах отличаются между собой значительно меньше, чем в кристаллических аналогах. При этом, если металлы диффундируют в АМС при одних и тех же температурах намного быстрее, чем в кристаллах, то металлоиды, наоборот, медленнее. Энергия активации диффузии металлов в АМС обычно в 2-3 раза меньше по сравнению с таковой в кристаллах. Однако, в случае атомов металлоидов она или одного уровня, или даже выше, чем в кристаллических аналогах. Для процесса диффузии металлов в АМС характерным является низкое значение предэкспоненциального (D_0) множителя (на 6-10 порядков меньше, чем в кристаллах). Кроме того, диффузионная подвижность атомов в аморфной фазе сильно зависит от степени структурной релаксации, что, по-видимому, что оказывает большое влияние на диффузию атомов.

Механизмы кристаллизации различных сплавов. В зависимости от состава АМС кристаллизация может проходить по различным механизмам.

Полиморфная кристаллизация, кристаллизация без изменения состава, когда аморфная фаза переходит в одну кристаллическую. В этом случае возникает один пик T_x на кривой ДТА (см. рис. 1.9).

Эвтектическая кристаллизация. При кристаллизации формируются две эвтектические фазы, которые растут во взаимодействии. На кривой ДТА присутствуют два пика при температурах T_{x1} и T_{x2} , как показано на рис.1.9.

Последовательная кристаллизация с выделением первой кристаллической фазы, например MS-1, состав которой существенно отличается от состава матрицы, перестроение матрицы и её превращение в кристаллическую. На кривых ДТА и ДСК (рис.1.9) будут присутствовать два пика кристаллизации. В других случаях последовательная кристаллизация протекает через процесс разделения АМС на фазы и их отдельную кристаллизацию. В этом случае на кривой ДТА будут присутствовать несколько пиков. Например, при кристаллизации аморфного сплава $Fe_{78}B_{10}Si_{12}$ обнаружены следующие фазы: α -Fe, Fe_3B и Fe_2B .

Процесс кристаллизации протекает во времени в соответствии со следующим кинетическим уравнением, описывающим долю кристаллической фазы - $x(\tau)$:

$$x(\tau)=1-e^{-K\tau^n}, \quad (1.7)$$

где τ – время кристаллизации, K – константа, показатель степени $n=1,5-4,0$.

Стабилизация аморфного состояния. С точки зрения практического использования АМС наиболее важным обстоятельством является неравновесность аморфной фазы. В связи с этим необходимо изыскивать методы повышения стабильности структуры. Наиболее эффективным способом стабилизации является повышение температуры кристаллизации (T_x) путем выбора состава сплавов.

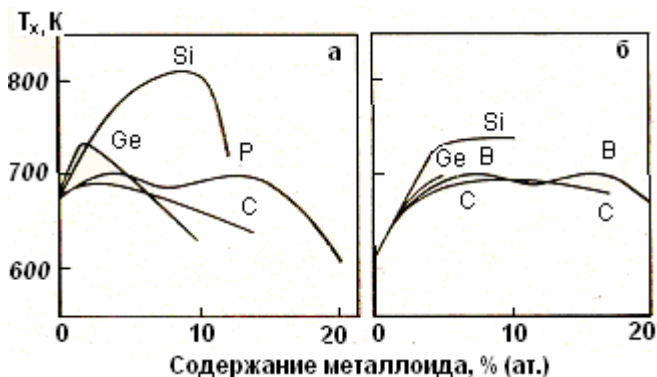


Рис.1.10. Зависимость температуры кристаллизации АМС на основе железа от типа и концентрации металлоидов М: а) – $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$; б) – $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20-x}\text{M}_x$

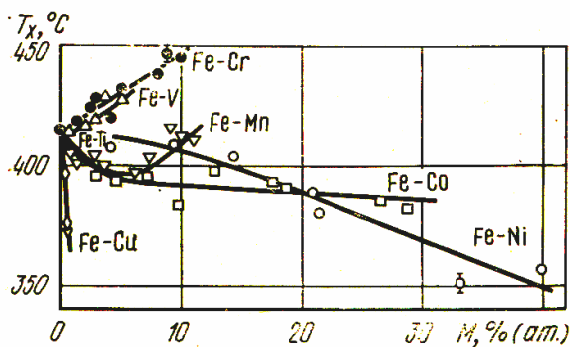


Рис.1.11. Влияние металлов (М) на температуру кристаллизации АМС – $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$

На рис.1.10 показано влияние металлоидов на температуру кристаллизации АМС и видно, что для повышения T_x наиболее эффективным элементом по замене бора в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (рис.1.10, а) является кремний, а германий, фосфор и углерод не дают заметного эффекта. У сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ (рис.1.10, б) температура кристаллизации довольно низкая и легирование другими металлоидами повышает T_x . В этом случае тоже наиболее эффективной добавкой является кремний.

Изменение температуры кристаллизации в АМС $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ при замене железа на другие металлы (Cu, Ni, Co, Cr, Mn, V, Ti) пока-

зано на рис.1.11. Как видно на рисунке, элементы, стоящие правее железа в периодической таблице Д.И. Менделеева, понижают величину T_x , а элементы, расположенные левее (Cr, V), повышают её. Следовательно, T_x сильно зависит от электронной структуры сплава, а точнее от среднего числа внешних электронов, определяющих связь между атомами металла в сплаве (рис.1.12).

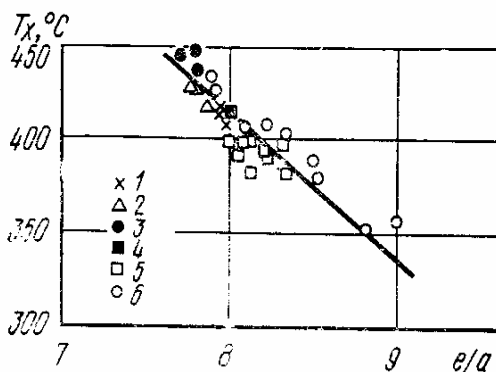


Рис.1.12. Корреляция между T_x и средним числом валентных электронов (e/a) сплавов типа - $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$: 1-Fe-Ti-P-C; 2- Fe-V-P-C; 3- Fe-Cr-P-C; 4- Fe-P-C; 5-Fe-Co-P-C; 6- Fe-Ni-P-C

Если путем легирования увеличить концентрацию s- и d- электронов, дающих вклад в связь атомов металла, то температура кристаллизации повысится. При этом усиливается связь между атомами металла и металлоидов (P, C).

Таким образом, увеличение силы межуатомной связи приводит к снижению подвижности атомов (диффузии), что, в свою очередь, выражается в повышении температуры кристаллизации АМС.

В процессе структурной релаксации и кристаллизации свободная энергия сплава постоянно уменьшается, что свидетельствует о переходе структурно-фазового состояния сплава в более стабильное состояние по сравнению с исходным, закаленным состоянием. В результате создается новое структурно-фазовое состояние, существенно изменяющее свойства материала.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: выявить изменение структурно-фазового состояния аморфных сплавов при нагревании методом дифференциального термического анализа.

2.1. Оборудование и приборы

Для проведения дифференциального термического анализа и измерения теплоемкости используется установка STA 409 CD фирмы «Netzsch» (Германия). Блок схема установки представлена на рис. 2.1.

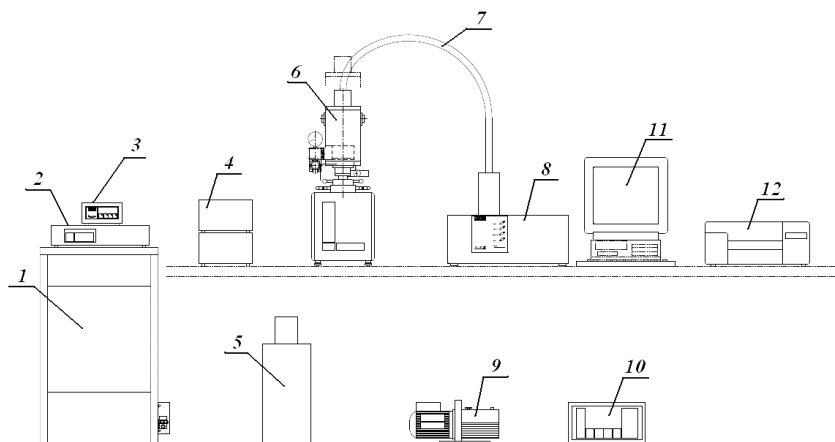


Рис. 2.1. Блок схема установки STA 409 CD:

1 – силовой блок для питания печи и вакуумного насоса; 2 – система сбора данных; 3 – электронный расходомер газов; 4 – контроллеры температуры газовой линии к масс-спектрометру; 5 – термостат; 6 – измерительный блок с печью; 7 – подогреваемая газовая линия для связи с масс-спектрометром; 8 – квадрупольный масс-спектрометр; 9 – вакуумный насос; 10 – преобразователь напряжений; 11 – компьютер; 12 – принтер

Технические характеристики прибора представлены в табл. 2.1.

Помимо проведения ДТА и определения теплоемкости данная установка позволяет проводить анализ выделения газов из образца в режиме реального времени с помощью квадрупольного масс-спектрометра и отслеживать изменение массы образца в процессе проведения эксперимента (термогравиметрия) с помощью микровесов встроенных в измерительный блок (рис. 2.2.). Таким образом, обеспечивается концепция синхронного термического анализа.

В зависимости от задач установка может быть укомплектована печами, обеспечивающими различные температурные интервалы и необходимые условия для измерений. В нашем случае используются две печи. Печь с графитовым нагревателем обеспечивает температурный интервал от $T_{\text{комн}}$ до 2000°C и используется для проведения ДТА. При работе с этой печью необходима постоянная продувка защитного газа (Ar, He) через нагревательный элемент и водоохлаждаемый кожух. Для предотвращения нагревателя со средой, в которой проходит эксперимент при высоких температурах, внутри этой печи установлена защитная трубка из стеклографита. Для предотвращения взаимодействия исследуемого вещества с графитом защитная трубка из стеклографита может заменяться трубкой из Al_2O_3 . Печь с Pt-Rh нагревателем, который находится в атмосфере инертного газа, работает до 1600°C и используется преимущественно для дифференциальной сканирующей калориметрии, т.к. этот нагреватель обеспечивает более равномерное распределение температур внутри рабочего объема, что важно при определении малых энергетических эффектов.

Таблица 2.1

Основные технические характеристики
прибора синхронного термического анализа STA 409 CD

Наименование характеристики	STA 409 CD
Диапазон измерений температуры, °C	-160 ÷ 2000
Скорость нагревания, К/мин	0,1 ÷ 50,0
Диапазон измерений уд. теплоты, кДж/кг	0...30000
Диапазон температуры измерений уд. теплоемкости, °C	-160 ÷ 1400
Диапазон измерений уд. теплоемкости, кДж/кгK	10...5000
Предел допускаемой относительной погрешности измерения температуры, %	± 1,5
Предел допускаемой относительной погрешности измерения уд. теплоты, %	± 3
Предел допускаемой относительной погрешности измерения уд. теплоемкости, %	± 2,5
Предел СКО измерений температуры (по стандартному образцу), К	0,3
Калориметрическая чувствительность, мкВ/мВт	0,5 ÷ 15
Наибольший предел взвешивания, мг	15000
Дискретность показаний потери массы, мкг	5
Напряжение питания переменного тока частотой	230В 50 Гц
Потребляемая мощность не более, В А	5000
Габаритные размеры, мм	700 (960)
высота ширина длина (глубина)	330 515
Масса, кг	85
Средний срок службы, лет	10

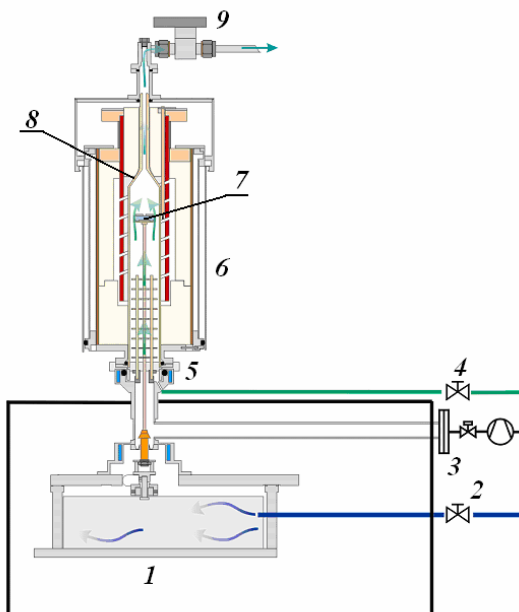


Рис. 2.2. Схема измерительного блока установки:

1 – система микровесов; 2 – входной газовый вентиль для очистки системы микровесов; 3 – фланец для стыковки с вакуумной системой; 4 – входной газовый вентиль; 5 – фланец для стыковки с печью; 6 – печь; 7 – держатель образца; 8 – защитная трубка; 9 – выходной газовый вентиль

Установка позволяет проводить измерения как в вакууме, так и в газовых средах. Вакуум создается с помощью двухстадийного ротационного насоса с сепаратором масляного тумана и может достигать 10^{-2} Па. Для создания и поддержания нужной газовой среды используется электронный расходомер, управляемый с помощью компьютера, который позволяет использовать смесь трех газов в необходимых пропорциях. Расход каждого газа регулируется в пределах 5 – 250 мл/мин с шагом в 1 мл/мин, давление газов до 50 кПа.

В зависимости от вида анализа в печь устанавливаются различные держатели образцов, конструкции которых представлены на рис. 2.3.

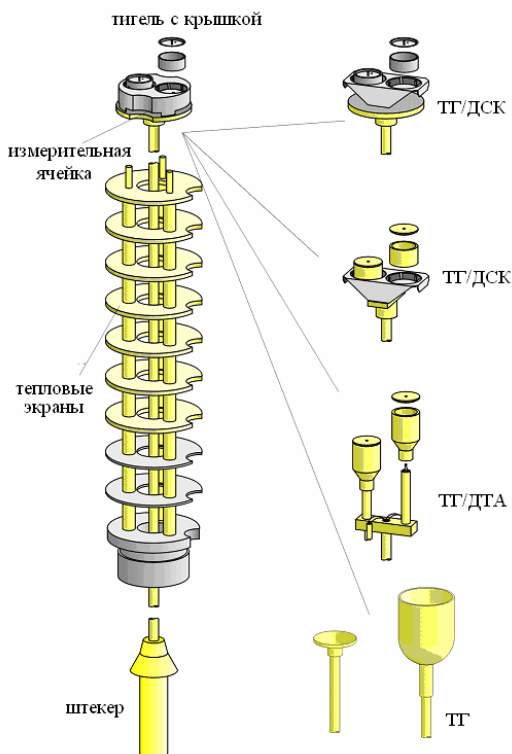


Рис. 2.3. Держатели образцов для различных видов анализа.
ДТА – дифференциальный термический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ТГ – термогравиметрия

В зависимости от температурного диапазона и величины тепловых эффектов в держателях образца используются различные типы термопар.

При проведении ДСК/ДТА измерений образец и эталон помещаются в тигли (при определенных условиях эталоном может выступать пустой тигель) и закрываются крышками для обеспечения одинаковых условий нагрева и уменьшения тепловых потерь при высоких температурах. В случае ДСК тигли устанавливаются на плоские датчики температуры, поэтому необходимо обеспечить хороший тепловой контакт образцов и эталонов с дном тигля. Так же необходимо учитывать совместимость материалов образцов и

газовой атмосферы с материалами тиглей при температурах измерений.

Работа установки контролируется системой сбора данных и температурного контроля, обеспечивающей следующую функциональность:

- двойной аналоговый вход с гальванической изоляцией, разрешение $\pm 2.000.000$ разрядов;
- предусилитель с переключением диапазонов;
- цифровой интерфейс с 8 входами и 8 выходами;
- линеаризация для 6 типов температурных сенсоров;
- программирование температуры для различных типов температурных сенсоров с линейными скоростями нагрева/охлаждения, задаваемыми между 0,01 и 99,99 К/мин и изотермическими сегментами продолжительностью от 0 до 99 ч 59 мин;
- аналоговый ПИД-температурный контроллер с компенсацией температуры окружающей среды и защитой от поломки термопар;
- интерфейс для подключения компьютера IEEE 488 и RS 232.

Программное обеспечение, работающее под операционной системой Windows, позволяет задавать все необходимые параметры измерений и проводить обработку полученных данных. Для ТГ измерений:

- изменение массы в % или мг;
- автоматическое определение стадий изменения массы;
- определение массы/температуры;
- определение остаточной массы;
- определение температуры начала и конца потери массы на ТГ-кривой (экстраполяцией);
- температурный максимум 1-й и 2-й производной термогравиметрической кривой;
- автоматическая коррекция базовой линии и выталкивающей силы;
- функция для расчета ДТА-сигнала и определение характеристических температур сигнала и площади пика;
- функция для обеспечения контролируемой скорости изменения массы.

Для ДТА/ДСК измерений:

- определение температуры начала, максимума, перегиба и конца теплового эффекта;
- автоматический поиск пика;
- определение тепловых эффектов: определение площади пика (энтальпии) с выбором типа базовой линии, частичное определение площади перекрывающихся тепловых эффектов, определение энтальпии с учетом изменения массы, комплексный анализ пика с определением всех его характеристик (температура, площадь, высота и полуширина пика);
- комплексный анализ переходов стеклования;
- автоматическое вычитание базовой линии (ТГ, ДТА, ДСК);
- вычитание кривых;
- определение теплоемкости.

Для масс-спектрометрии возможен выбор до 64 каналов измерений (от 1 до 300 а.е.м.) с качественным анализом выделившихся газов и совмещение пиков газовой выделения с кривыми ТГ/ДТА/ДСК по времени и температуре.

Прибор STA 409 CD имеет сертификат Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии об утверждении средств измерений DE.C.32.001.A № 31481, зарегистрирован в реестре средств измерений под № 24834-08 и допущен к применению в Российской Федерации.

2.2. Содержание работы

2.2.1. Материалы

Образцы из аморфных ленточных сплавов на основе меди, никеля, титана, железа и циркония (табл. 4.1).

Таблица 4.1
Химический состав и свойства изучаемых аморфных металлических сплавов

Обозначение, марка сплава	Химический состав, мас. %
СТЕМЕТ 1101	Cu (осн.) - 9 Ni - 3,5 Sn - 7 P
СТЕМЕТ 1201	Ti (осн.) - 12 Zr - 24 Cu - 12 Ni
СТЕМЕТ 1204	Ti (осн.) - 28 Cu
СТЕМЕТ 1301	Ni (осн.) - 7 Cr - 3 Fe - 4,6 Si - 3,1 B
СТЕМЕТ 1301M	Ni (осн.) - 7 Cr - 3 Fe - 4 Mo - 4,6 Si - 3,1 B
СТЕМЕТ 1311	Ni (осн.) - 16 Co - 5 Fe - 0,4 Cr - 4 Si - 4 B
СТЕМЕТ 1406	Zr (осн.) - 11 Ti - 14 Ni - 13 Cu

2.2.2. Порядок выполнения работы

Работа выполняется на описанной выше установке для определения теплофизических свойств материалов в следующей последовательности.

Определение температуры кристаллизации аморфных сплавов.

1. Получить у лаборанта образец и подготовить его к исследованию. Обезжирить образец спиртом и тщательно высушить его, измерить массу образца с помощью аналитических весов.

2. Ознакомиться с установкой STA 409 CD, схема которой приведена на рис.2.1.

3. Ознакомиться с порядком работы на установке согласно инструкциям.

4. Поднять печь установки, извлечь тигель, снять крышку, положить в тигель образец, накрыть тигель крышкой, установить тигель обратно на контактную площадку и опустить печь установки.

5. Убедиться, что вентили газовой системы (2, 4, 9 рис. 2.2.) закрыты, включить форвакуумный насос и открыть вакуумный вентиль для откачки рабочего объема.

6. Через 10 мин закрыть вакуумный вентиль, открыть вентиль газового баллона, с помощью редуктора выставить давление 0,5 бар.

7. Запустить программу для проведения измерений. С помощью программы и электронного расходомера установить расход газа 250 мл/мин (пункт меню “Диагностика – MFC-Газы”). Открыть вентиль 2 и заполнить рабочий объем гелием. Контроль процесса заполнения ведется по манометру и газовому расходомеру.

8. После заполнения рабочего объема (давление на манометре 0 атм.) с помощью управляющей программы перекрыть подачу газа (Пункт меню Диагностика – Газы и переключатели), закрыть вентиль 2 и провести повторную откачку рабочего объема в течение 10 минут, открыв вакуумный вентиль.

9. Закрыть вакуумный вентиль и отключить форвакуумный насос.

10. Открыть вентиль 2 и повторно заполнить рабочий объем гелием.

11. После заполнения рабочего объема, когда давление на манометре превысит 0,1 бар, открыть вентиль 9 газовой системы, обеспечив тем самым проток газа через рабочий объем. Установить расход газа с помощью управляющей программы (пункт меню “Диагностика – MFC-Газы”). Необходимое значение 70 мл/мин.

12. Выбрать файл коррекции (имя файла сообщается лаборантом). Файл коррекции содержит данные по измерению поведения системы с пустыми тиглями в заданных условиях (начальная температура, конечная температура, скорость нагрева, тип и поток защитного газа), что позволяет впоследствии исключить влияние измерительной системы на полученные результаты.

13. Выбрать тип измерения образец + коррекция и заполнить необходимые поля сведениями об образце.

14. Выбрать файл температурной калибровки (имя файла сообщается лаборантом). Файл температурной калибровки строит-

ся для термопары по температурам плавления эталонных веществ в тех же условиях, в которых проводится измерение.

15. Проверить температурную программу. Программа должна иметь следующий вид: начальный режим ожидания с температурой 50 °С в течение 15 мин, нагрев до 700 °С со скоростью 10 град/мин, конечный режим ожидания с температурой 50 °С и скоростью охлаждения не более 20 град/мин. Скорость сбора данных на этапе нагрева не менее 100 точек в минуту.

16. Принять температурную программу и задать имя для файла с результатами измерений (имя файла сообщается лаборантом).

17. Нажать на кнопку «Запуск измерения».

18. После окончания измерений и охлаждения установки до комнатной температуры, перекрыть вентиль газовой системы, перекрыть подачу газа (пункт меню “Диагностика – Газы” и переключатели), закрыть редуктор и вентиль газового баллона.

2.3. Форма рабочего журнала

Рабочий журнал (отчет о работе) ведется по следующей форме:

1. Цель работы.
2. Используемые методы, оборудование и материалы.
3. Запись первичных экспериментальных результатов, полученных в ходе выполнения работы в виде:
 - схемы установки для проведения дифференциального термического анализа.
 - рисунка термограммы дифференциально-термического анализа исследуемого сплава.
4. Анализ результатов.
5. Выводы.

2.4. Контрольные вопросы

2.4.1. Вопросы входного контроля

1. Цель работы.
2. Используемые материалы и оборудование в работе.
3. Основные этапы работы.
4. Методика определения температур фазовых переходов в аморфных сплавах.
5. Методика определения доли закристаллизовавшейся фазы в аморфных сплавах при отжиге.
6. Представление о конечном результате работы.

2.4.2. Вопросы по проверке анализа результатов и полученных знаний

1. Характеристика аморфного состояния твердого тела.
2. Определения таких понятий, как температура затвердевания, стеклования и кристаллизации.
3. Критическая скорость охлаждения и ее влияние на структурное состояние закаленного сплава.
4. Фазовые переходы в аморфных сплавах на основе меди, никеля, титана и железа.
5. Физическая природа пиков на термограммах.
6. Определение скрытой теплоты фазового перехода «аморфное состояние – кристаллическое состояние».
7. Рентгеновские методы изучения аморфных твердых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калин Б.А., Солонин М.И., Осипов В.В. Физическое материаловедение. Модуль 1. Физико-химические основы выбора и разработки материалов. Учебное пособие. М.: МИФИ, 2002.

2. Калин Б.А., Солонин М.И. Физическое материаловедение. Модуль 2. Структура материалов. Закономерности формирования структуры из расплава: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2004.

3. Физическое металловедение: В 3-х т., 3-е изд., перераб. и доп./Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена Т.2: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 624 с.

4. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир, 1986.-558 с.

5. Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. и др. Аморфные металлические сплавы / Киев: Наук. Думка, 1987, 248 с.

6. Сузуки К., Фудизимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. /Под ред. Ц.Масумото; Пер. с япон. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

7. Аморфные металлические сплавы /Под ред. Ф.Е.Люборского: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 584 с.

8. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Структура и механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1970, 472 с.

9. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы: Учебник для студентов вузов по спец. «Полупроводники и диэлектрики». 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая Школа, 1986. 352 с.

10. Металлические стекла /Под ред. Дж.Дж. Гилмана и Х.Дж. Лими, США, 1978; Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 264 с.

11. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела.- М.: Энергоатомиздат, 1987.-192 с.

12. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983.- 145с.

13. Бакай А.С. Радиационная повреждаемость аморфных и мелкокристаллических тел. Структура и радиационная повреждаемость конструкционных сталей/ Под ред. И.В. Горынина и А.М. Паршина. М.: Металлургия, 1996. 168с.

14. Лифшиц Б.Г. и др. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 320с.

15. Уманский Я.С., Скаков А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 632 с.

16. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994, С. 108-114.

17. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. М.: Металлургия, 1989, С. 90-102.

Изучение фазовых превращений
в аморфных материалах методом
ДСК

Лабораторный практикум

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 12.12.08. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 2,5. Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 120 экз.

Изд. № 3/Б. Заказ № 2-2426

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское шоссе, 31

Типография издательства «Тривант».
г. Троицк Московской области