

УДК 669.055

Ю.В. Столянков¹, В.М. Алексаин¹, Н.В. Антюфеева¹, Т.М. Щеглова¹**ОЦЕНКА СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ТИПА «МЕТАЛЛ–МЕТАЛЛОИД»**

DOI:10.185.77/2071-9140-2016-0-1-66-71

Аморфные металлические материалы системы «металл–металлоид» являются одним из представителей класса аморфизируемых металлических материалов. Метод литья плоской струи расплава на поверхность быстро вращающегося диска-холодильника обеспечивает относительно высокую скорость охлаждения расплава и является высокопроизводительным методом. Ключевым вопросом здесь является практический подход к оценке склонности металлической системы к образованию аморфной фазы в количестве, необходимом для обеспечения требуемого уровня свойств быстрозакаленных материалов. Склонность металлической системы к образованию аморфной фазы определяет не только саму возможность получения сплава в аморфном состоянии, но и характеризует производительность способа и качество получаемого продукта.

Ключевые слова: аморфный металлический материал, аморфизация, стеклообразование, коэффициент аморфности, дефект поверхности аморфного материала.

«Metal-metalloid» amorphous metal system is one of the representatives of the amorphous metal materials class. Flat stream melt spinning method on the fast rotating surface of the iron chill provides rather high melt cooling rate and represents a quite efficient technique of amorphous metal materials production. The key point here is the evaluation method of the system glass ability providing a proper level of the rapid-quenched materials characteristics. The system glass ability characterizes not only the possibility of production of the alloy in amorphous state itself, but it determines the production method output and the quality of the quenched materials.

Keywords: amorphous metal material, amorphization, system glass forming ability, amorphism factor, surface flaw.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации
[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Аморфные металлические материалы обладают уникальным комплексом свойств (высокой твердостью, прочностью, коррозионной стойкостью), что делает их похожими на стекло. Следует отметить, что по пластичности, сопротивлению разрушению, электропроводности, теплопроводности, магнитным и оптическим свойствам такие материалы могут конкурировать с аналогичными по характеристикам металлами [1–5]. Однако далеко не для всех композиций аморфных сплавов такого рода свойства могут быть реализованы в полном объеме, поскольку при создании и разработке аморфных металлических композиций весьма важную роль играют физико-химические факторы и, прежде всего, химический состав сплава [6]. Традиционно склонные к аморфизации металлические материалы принято делить на системы «металл–металл» и «металл–металлоид». К первому классу относятся сплавы системы Ti–Zr–Cu, ко второму – можно отнести сплавы системы на основе никеля, в составе которых присутствуют

такие элементы-аморфизаторы, как кремний и (или) бор, например жаропрочный припой на основе никеля. На примере такого рода системы рассмотрен один из возможных подходов к оценке ее склонности к процессу аморфизации [7] с целью создания конкурентоспособных и отвечающих современным требованиям инновационных материалов [8, 9]. В частности, это касается обеспечения технологической пластичности припоя в виде аморфной ленты, ее равнотолщинности и равномерности распределения легирующих элементов в сплаве, основанной на структурно-химической однородности, характерной для металлических материалов в аморфном состоянии [10, 11]. Оценка склонности металлической системы к образованию аморфной фазы имеет практическую значимость для оптимизации процесса получения специальных быстрозакаленных материалов, в том числе порошков припоев [12–14], используемых для производства высокотехнологичных полуфабрикатов припоев на органической связке (лент и паст) [15, 16].

Материалы и методы
Особенности состояния поверхности
быстрозакаленного ленточного
металлического материала системы
«металл–металлоид» на основе никеля

Исследован материал полуфабриката жаропрочного припоя на основе никеля в виде быстрозакаленной ленты. Поверхность в месте контакта ленты с диском-холодильником существенно отличается от ее свободной поверхности: на ней формируется характерный рельеф (рис. 1). Поверхность свободной стороны ленты более гладкая (рис. 2).

Более детальное изучение рельефа поверхности ленты проводили на сканирующем электронном микроскопе. Исследовали поверхность излома образцов быстрозакаленных лент по предварительно выполненному надрезу (рис. 3). Фиксировали глубину и количество углублений (лакун), образующих рельеф контактной поверхности.

Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Jeol-10РА (Япония) на Cu K_α -излучении в интервале углов 2θ от 20 до 60 град по точкам с шагом 0,05 град и выдержкой в каждой точке в течение 2 с.

На рис. 3, б хорошо виден рельеф поверхности излома материала ленты с образованием характерной для аморфного состояния «венозной» структуры.

Процесс кристаллизации быстрозакаленного
ленточного металлического материала
на основе никеля

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли тепловой эффект «холодной» (в твердой фазе) кристаллизации аморфной фазы в зависимости от продолжительности выдержки (с выдержкой от 30 до 180 мин и без нее) при заданной температуре (рис. 4).

Изменение теплового эффекта после непродолжительной выдержки при температуре 370°C находится в пределах значения чувствительности метода. Более длительная выдержка (в течение 180 мин) приводит к снижению теплового эффекта на 10%, что, по-видимому, соответствует пропорциональному снижению доли аморфной фазы в быстрозакаленном материале.

Для подтверждения полученных данных проведен замер теплового эффекта в зависимости от продолжительности выдержки при повышенной температуре (420°C), результаты которого приведены на рис. 5. Видно, что доля аморфной фазы при выдержке в течение 180 мин при температуре 420°C меняется в пределах тех же 10%. Вместе с тем характер кривой ДСК изменился, что свидетельствует о качественном изменении фазового состава материала. Таким образом, допустимо предположение о пропорциональной зависимости величины теплового эффекта кристаллизации от содержания кристаллической фазы в быстрозакаленном материале. Подтверждением этого является

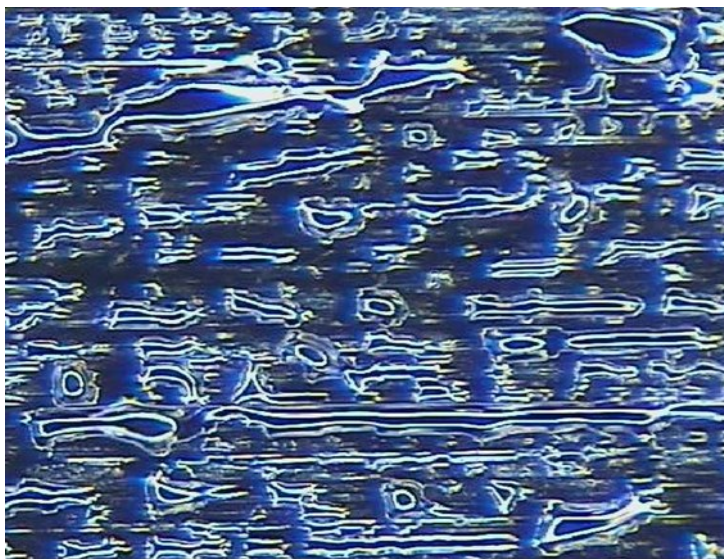
зависимость распределения теплового эффекта кристаллизации от продолжительности выдержки образца быстрозакаленного материала. Так, при выдержке в течение 30 мин при температуре 370°C доля закристаллизовавшегося материала будет пропорциональна площади первого этапа процесса кристаллизации, которому соответствует тепловой эффект величиной 0,91 Дж/г (рис. 6, область 1), тогда как при более длительной выдержке (в течение 180 мин) рост доли кристаллической фазы выражается в увеличении значения теплового эффекта до 5 Дж/г (рис. 6, область 2) при неизменном суммарном тепловом эффекте, равном 71 Дж/г.

Результаты

Отмеченная выше зависимость теплового эффекта кристаллизации от продолжительности выдержки позволила использовать величину теплового эффекта как оценочную характеристику содержания в быстрозакаленном материале кристаллической фазы. Так, высказанное ранее предположение об увеличении доли кристаллической фазы, обусловленное увеличением количества лакун, нашло свое подтверждение при выявлении зависимости теплового эффекта кристаллизации аморфной фазы быстрозакаленного металлического материала от количества лакун, а следовательно, и от толщины получаемого материала (рис. 7). Это утверждение основано также на данных рентгеновского фазового анализа, показавших преимущественную локализацию кристаллической фазы в «надкорочной» области лакун свободной поверхности быстрозакаленных металлических лент (рис. 8).

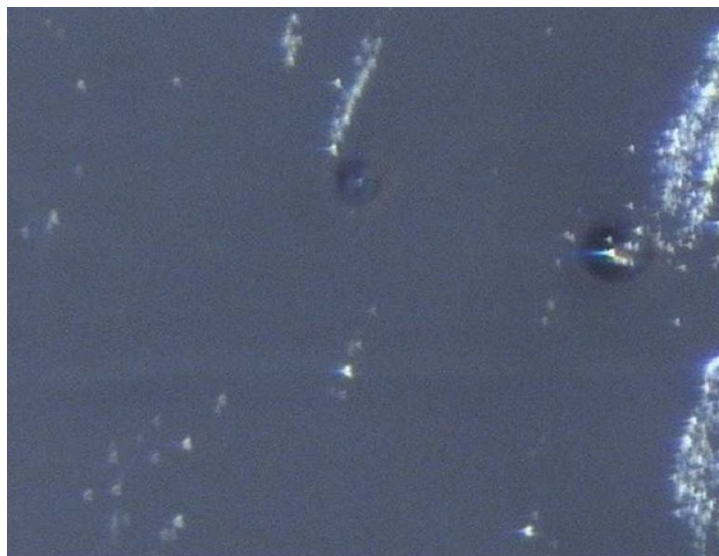
В этой связи для оптимизации процесса получения быстрозакаленного металлического ленточного материала методом литья плоской струи расплава на поверхность быстро вращающегося диска-кристаллизатора, а также для повышения качества и выхода годной продукции выбран параметр, характеризующий распределение по контактной поверхности ленты дефектов (лакун), приходящихся на единицу площади. Распределение дефектов исследовали с помощью оптического микроскопа с использованием свободно распространяемого программного обеспечения для анализа изображения компании Scion Corp.

Для оценки содержания кристаллической фазы предложен коэффициент аморфности, который прямо пропорционален тепловому эффекту кристаллизации аморфной фазы и обратно пропорционален интенсивности пика на рентгенограмме свободной стороны образца быстрозакаленного ленточного металлического материала (рис. 8). За интенсивность пика на рентгенограмме принята интегральная интенсивность «острого» пика, ограниченного хордой, соединяющей точки пересечения базовой



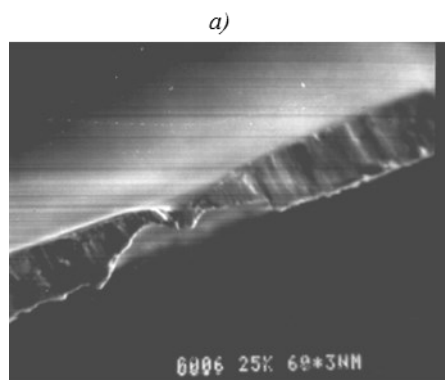
×150

Рис. 1. Контактная сторона быстро-
роакаленного металлического мате-
риала на основе никеля

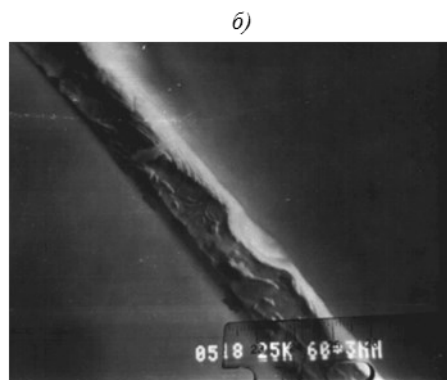


×150

Рис. 2. Свободная поверхность быстро-
роакаленного металлического мате-
риала на основе никеля



×500



×500

Рис. 3. Торцевая поверхность, образованная после надреза ножницами (*a*) и разрыва (*б*) образцов быстрооака-
ленных лент

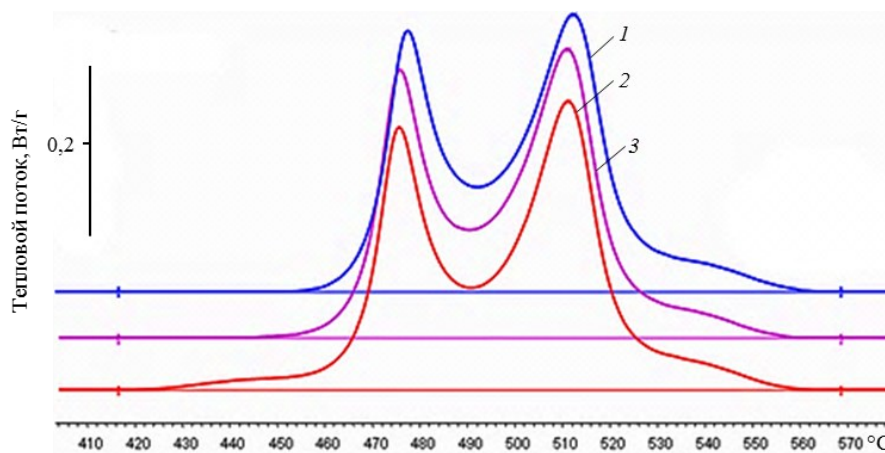


Рис. 4. Зависимость теплового эффекта «холодной» кристаллизации аморфной фазы при температуре 370°C (скорость нагрева 10°C/мин) от продолжительности выдержки: 1 – в течение 30 мин ($\Delta H=74,14$ Дж/г); 2 – в течение 180 мин ($\Delta H=75,97$ Дж/г); 3 – без выдержки ($\Delta H=71,91$ Дж/г)

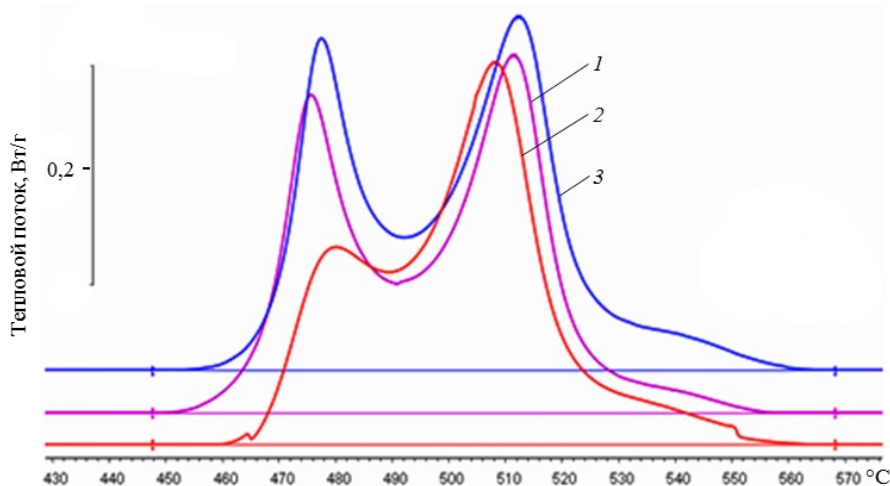


Рис. 5. Зависимость теплового эффекта «холодной» кристаллизации аморфной фазы при температуре 420°C от продолжительности выдержки: 1 – в течение 30 мин ($\Delta H=70,14$ Дж/г); 2 – в течение 180 мин ($\Delta H=68,64$ Дж/г); 3 – без выдержки ($\Delta H=71,80$ Дж/г)

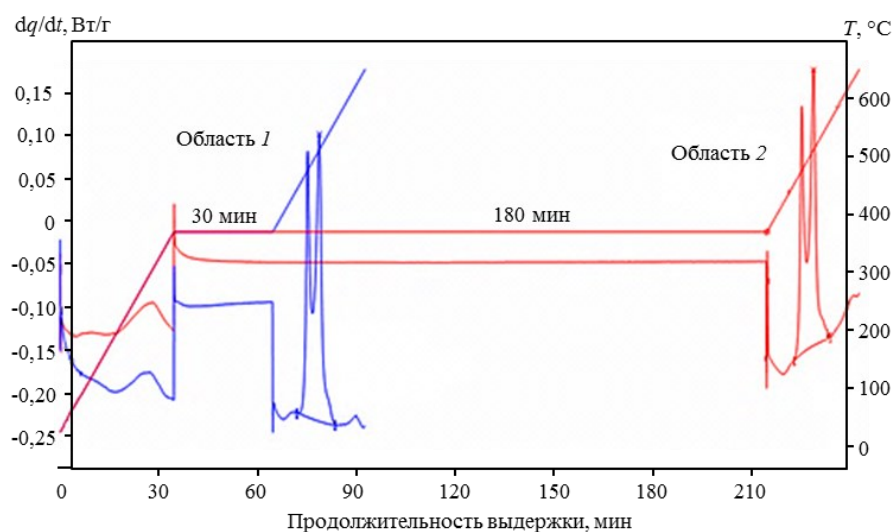


Рис. 6. Определение теплового эффекта кристаллизации аморфной фазы быстрозакаленного металлического материала при выдержке различной длительности при температуре 370°C

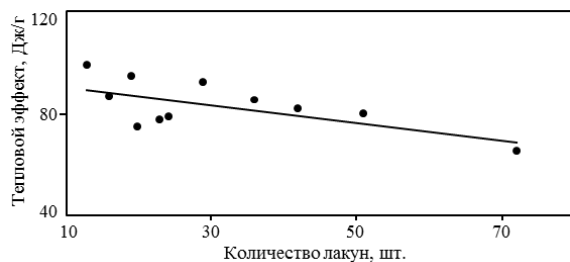


Рис. 7. Зависимость теплового эффекта кристаллизации аморфной фазы от плотности распределения лакун на контактной поверхности ленты припоя на основе никеля

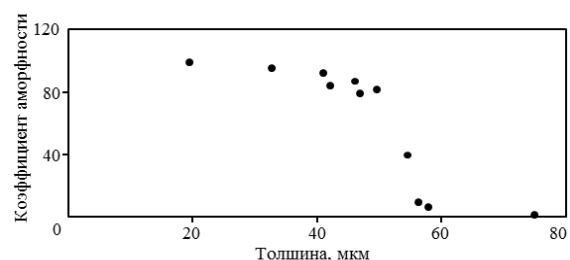


Рис. 9. Зависимость аморфности образцов быстро закаленного материала от его толщины, измеренной dilatометрическим способом

линии гало и линии пика. Тепловой эффект кристаллизации определяли методом ДСК при нагреве образцов быстро закаленного материала с 20 до 650°C со скоростью 10°C/мин в инертной атмосфере. Рассчитанный таким образом коэффициент аморфности для быстро закаленных ленточных металлических образцов, полученных варьированием расхода расплава, и соотнесенный с одной из основных характеристик ленты (толщиной) позволил получить следующую зависимость характеристики структуры материала от его толщины – рис. 9.

Наличие на построенной зависимости резкого снижения коэффициента аморфности свидетельствует о возрастании доли кристаллической фазы в составе быстро закаленного металлического ленточного материала. Связь доли кристаллической фазы от количества лакун представлено на рис. 10.

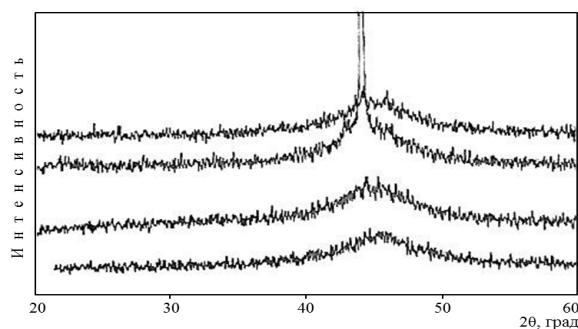


Рис. 8. Рентгенограмма свободной (верхние кривые) и контактной сторон (нижние кривые) быстро закаленного ленточного припоя на основе никеля

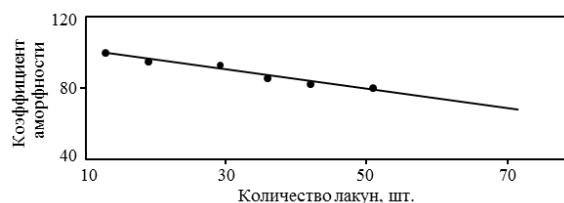


Рис. 10. Зависимость значения коэффициента аморфности от количества лакун

Обсуждение и заключения

Полученный результат имеет важное практическое значение, так как позволяет определить критическую толщину быстро закаленных лент материала на основе никеля, ниже которой гарантируется практически рентгеноаморфное состояние материала, обеспечивающее требуемые технологические свойства полуфабриката припоя (технологическую пластичность), что может быть положено в основу оптимизации технологического процесса получения быстро закаленных ленточных металлических материалов, гарантирующих качество продукции, определяющих возможность применения полученных материалов не только в качестве полуфабриката, но и в качестве компонента композиционного материала конструкционного [17] и функционального [18] назначения, а также повысить производительность метода получения быстро закаленного материала системы «металл–металлоид» в виде лент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.
2. Аморфные металлические материалы. М.: Наука, 1984. 158 с.
3. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов / под ред. Ю.К. Ковнеристого. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
4. Аморфные металлические сплавы. Пер. с англ. / под ред. Ф.Е. Любурского. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
5. Щерецкий А.А., Шумихин В.С., Сергиенко Р.А. Физико-химические аспекты получения аморфных металлических сплавов при низких скоростях охлаждения // Процессы литья. 2003. №4. С. 62–70.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – матери-

- алы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2015).
7. Столянков Ю.В., Алексакин В.М., Антюфеева Н.В. К вопросу об оценке склонности металлических систем к стеклообразованию (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №7. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.07.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-7-8-8.
 8. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
 9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
 10. Столянков Ю.В., Лукин В.И., Рыльников В.С. Аморфные металлические припои / В сб. тезисов докладов Межотраслевой науч.-практич. конф. «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли в XXI веке». 2002. С. 48–49.
 11. Лукин В.И., Рыльников В.С., Столянков Ю.В., Щербаков А.И. Быстрозакаленные жаропрочные припои на основе титана и никеля / В сб. тезисов докладов Международной науч.-технич. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». 2007. С. 25–26.
 12. Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Серов М.М. Исследование свойств и технологических параметров получения металлических волокон для истираемых уплотнительных материалов авиационных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-7-2-2.
 13. Лукин В.И., Столянков Ю.В., Рыльников В.С., Щербаков А.И. Пайка аморфными припоями // Авиационные материалы и технологии. 2002. №4. С. 96–102.
 14. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелкодисперсных порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 79–87.
 15. Рыльников В.С., Лукин В.И. Припои, применяемые для пайки материалов авиационного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2015).
 16. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Лукин В.И., Рыльников В.С. Высокотехнологичные полуфабрикаты жаропрочных припоев (ленты и пасты на органическом связующем) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №9. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2015).
 17. Столянков Ю.В., Антюфеева Н.В., Раскутин А.Е., Каримова С.А. Исследование возможности создания слоистых металлополимерных композиционных материалов с использованием тонколистовых аморфных сплавов // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. №1. С. 25–31.
 18. Столянков Ю.В., Гуляев И.Н., Алексакин В.М., Антюфеева Н.В. Аморфные металлические материалы в составе пьезоэлектрических слоистых элементов-актюаторов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.04.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-4-3-3.