

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены формулы для определения напряжения волочения и оптимальных углов канала конических волокон.

Необходимо отметить, что при получении расчетных соотношений было принято допущение о равенстве радиальных напряжений в оболочке и сердечнике. На недостатки применения этого допущения указано в работе [2]. Поэтому представленные выше формулы можно использовать для расчетов биметаллов с близкими механическими свойствами элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Маковский В.А., Ейльман Л.С.* Основы теории и практики производства биметаллических прутков. М.: Металлургия, 1971.
2. *Перлин И.Л., Ерманок М.З.* Теория волочения. М.: Металлургия, 1971.
3. *Джонсон У., Меллор П.* Теория пластичности для инженеров. М.: Машиностроение, 1979.
4. *Колмогоров Г.Л., Чернова Т.В., Филиппов Б.В.* // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2007. № 4. С. 41–44.

УДК 669.715

## ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2013 г. А.Ю. Чурюмов, А.И. Базлов, А.А. Царьков, К.Ф. Стародуб, Д.В. Лузгин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва  
Университет Тохоку, г. Сендай, Япония

Работа посвящена исследованию и моделированию кинетики кристаллизации объемных металлических стекол на основе циркония при нагреве с постоянной скоростью, а также при изотермической выдержке при повышенной температуре. Исследование кинетики процессов кристаллизации со временем может обеспечить более глубокое понимание механизма кристаллизации объемных металлических стекол и способствовать научно обоснованному выбору режимов термической обработки для формирования желаемых структуры и свойств композиционных материалов на их основе.

**Ключевые слова:** объемные металлические стекла, дифференциальная сканирующая калориметрия, аморфная структура, кристаллизация.

The article describes the investigation and simulation of Zr-based bulk metallic glass crystallization kinetics using DSC and DIC techniques. The investigation of the kinetics of crystallization processes may eventually provide deeper understanding of the bulk metallic glass crystallization mechanism and promote the evidence-based selection of heat treatment to form desired structure and properties of bulk metallic glasses based composites.

**Key words:** bulk metallic glasses, differential scanning calorimetry, amorphous structure, crystallization.

## ВВЕДЕНИЕ

Объемные металлические стекла (ОМС) в последнее время привлекают большой интерес со стороны металлургов всего мира благодаря уникальному со-

четанию высоких механических и функциональных свойств [1–3]. Однако большинство из них обладают низкой пластичностью при комнатной температуре.

**Чурюмов А.Ю.** – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-01-34. E-mail: churyumov@misis.ru.

**Базлов А.И.** – аспирант той же кафедры. E-mail: bazlov@misis.ru.

**Царьков А.А.** – аспирант той же кафедры. E-mail: andreysarkov13@mail.ru.

**Стародуб К.Ф.** – магистрант той же кафедры. E-mail: starodub\_kf@mail.ru.

**Лузгин Д.В.** – профессор Университета Тохоку (Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan). Тел.: +81-22-217-5957. E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Одним из способов ее увеличения является формирование в ОМС гетерогенной структуры, состоящей из аморфной матрицы и кристаллических частиц, которые появляются либо в результате частичной кристаллизации жидкой фазы кристаллизационного происхождения [4, 5], либо в ходе термической и деформационной обработок [6–8].

Настоящая работа посвящена изучению и моделированию кинетики кристаллизации ОМС на основе циркония при нагреве с постоянной скоростью, а также при изотермической выдержке при повышенной температуре. Многокомпонентные массивные металлические стекла на основе Zr имеют высокую способность к стеклообразованию. Кроме того, их высокая термическая стабильность предоставляет широкие возможности исследования кинетики кристаллизации данных сплавов, что может обеспечить более глубокое понимание механизма кристаллизации ОМС и способствовать научно обоснованному выбору режимов термической обработки для формирования желаемой структуры и, соответственно, свойств композиционных материалов на основе металлических стекол.

Чаще всего кинетику кристаллизации аморфной фазы описывают уравнением Колмогорова—Джонсона—Мела—Аврами [9, 10]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-[K(t-t_0)]^n\}, \quad (1)$$

где  $n$  — кинетическая экспонента (показатель Авраами);  $t$  — время, с;  $t_0$  — инкубационный период, с;  $K$  — константа, подчиняющаяся закону Аррениуса,  $\text{с}^{-1}$ :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $K_0$  — частотный фактор,  $\text{с}^{-1}$ ;  $E$  — эффективная энергия активации кристаллизации, Дж;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — температура, К.

Кроме того, для изохронного нагрева чаще всего применяют уравнение Киссинджера [11]:

$$\ln \frac{v}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + C_1, \quad (3)$$

где  $T_p$  — пиковая температура кристаллизации, К;  $C_1$  — постоянная;  $v$  — скорость нагрева, К/с.

В данной работе проведен сравнительный анализ методов определения кинетических параметров кристаллизации аморфных сплавов при нагреве с

постоянной скоростью и изотермической выдержке при постоянной температуре.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектом исследования был выбран аморфный сплав  $\text{Zr}_{65}\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ , исходные слитки которого были получены в электродуговой печи в атмосфере аргона путем сплавления чистых металлов с массовой долей 99,9 % меди, 99,9 % железа, 99,9 % алюминия и 99,9 % циркония. Из этих слитков путем переплава и разливки в вакуумной индукционной печи в массивную медную изложницу получали цилиндрические образцы диаметром 3 мм и длиной до 50 мм.

Структурные исследования проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Образцами для рентгенографического анализа являлись диски диаметром 3 мм и толщиной 1 мм. Определение температуры расстеклования и изучение кинетики кристаллизации осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Setaram Labsys в атмосфере аргона. Эксперименты выполняли в изотермических условиях (при температуре 425–460 °С) и при постоянной скорости нагрева (1–40 К/мин). Для получения ноль-линии для каждой ДСК-зависимости проводили повторный нагрев (и выдержку), и полученную ДСК-кривую вычитали из основных данных. Для проверки модели кристаллизации осуществляли дополнительную термическую обработку в печи Nabertherm. Для предотвращения окисления образцы были запаяны в колбы с аргоном.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для сплава  $\text{Zr}_{65}\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ , нагретого со скоростью  $v = 40$  К/мин, показана на рис. 1. Как видно, для данного образца наблюдается широкий интервал существования переохлажденной жидкости (почти 100 К): температура расстеклования составляет  $T_g = 665$  К, а кристаллизации  $T_x = 763$  К, что способствует более эффективному исследованию кинетики его кристаллизации.

Из данных рис. 2 следует, что при увеличении скорости нагрева возрастает площадь под кривой, а температура пика смещается в сторону более высоких температур.

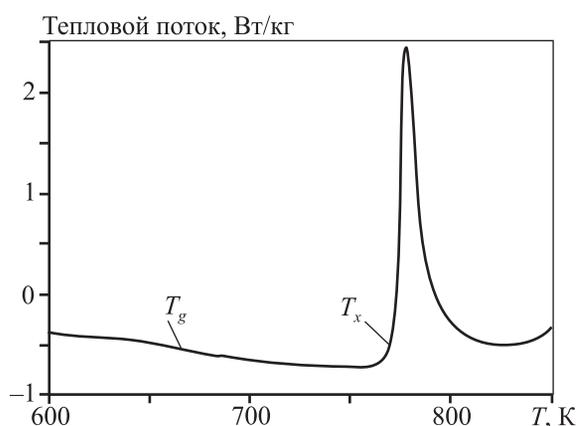


Рис. 1. ДСК-кривая для образца, нагретого со скоростью  $v = 40$  К/мин

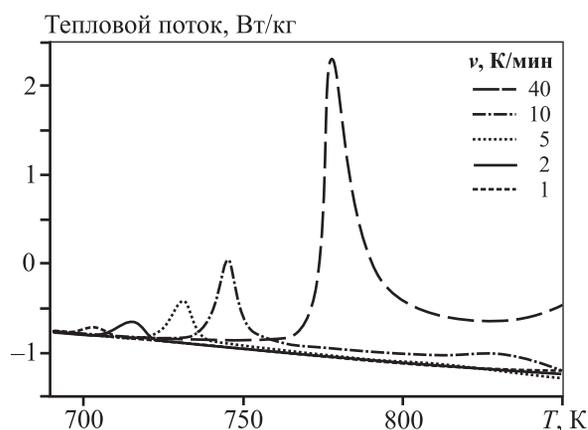


Рис. 2. Экспериментальные ДСК-кривые образцов, подвергнутых нагреву при постоянной температуре

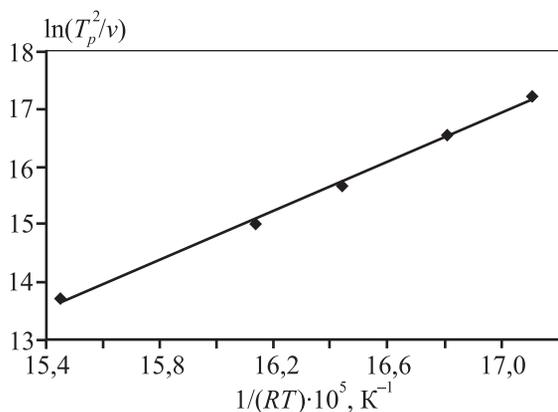


Рис. 3. Зависимость  $\ln(T_p^2/v)$  от  $1/(RT)$  для определения эффективной энергии активации по уравнению Киссинджера

Для построения модели кристаллизации сплавов при изохронном нагреве для каждой величины  $v$  определяли температуру пика и рассчитывали эффективную энергию активации кристаллизации по уравнению (3), для чего строили зависимости в ко-

ординатах  $\ln(T_p^2/v)$  от  $1/(RT_p)$  (модель Киссинджера). Значение  $E$  определялось как тангенс угла наклона построенной прямой к оси абсцисс (рис. 3) и в нашем случае составило 212,3 кДж/моль.

Для получения кинетических параметров кристаллизации в изотермических условиях проводили нагрев с максимальной скоростью до температуры выдержки и отслеживали изменение теплового потока во времени. Экспериментальные ДСК-кривые, полученные в изотермических условиях, показаны на рис. 4. Видно, что кристаллизации предшествует инкубационный период, что обычно соответствует превращению типа зарождения и роста зародышей. При этом повышение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению высоты пика и сокращению времени кристаллизации. При изотермическом отжиге при температурах 723 и 733 К превращение начиналось еще в процессе нагрева, поэтому эти данные не использовались при дальнейшем анализе кинетики кристаллизации.

Полученные кривые были проинтегрированы и аппроксимированы в соответствии с уравнением Колмогорова—Джонсона—Мела—Аврами (1), в результате чего были определены кинетические константы для каждой температуры отжига, представленные в табл. 1.

Для нахождения значения энергии активации был построен график зависимости  $\ln K$  от  $1/(RT)$  (рис. 5). Как видно из уравнения линии тренда,  $E = 252,8$  кДж/моль, что превышает полученное ранее значение для изохронного нагрева. Это может быть связано с влиянием на последующую кристаллизацию при изотермической выдержке предварительного нагрева.

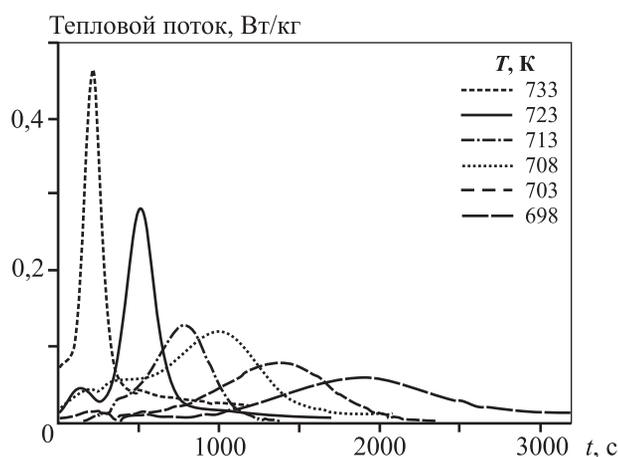


Рис. 4. Экспериментальные ДСК-кривые изотермически обработанных образцов

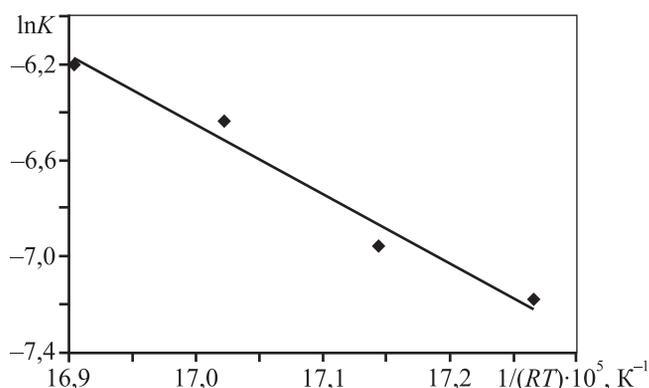


Рис. 5. Зависимость  $\ln K$  от  $1/(RT)$

Таблица 1  
Значения кинетических констант для разных температур нагрева

$T, ^\circ\text{C}$	$A$	$t_0$	$n$	$K \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
440	38,0	36	3,5	2,1
435	39,9	171	3,5	1,5
430	50,1	128	3,5	1,0
425	52,7	249	3,5	0,7

Таблица 2  
Режимы термической обработки образцов  $\text{Zr}_{65}\text{Fe}_5\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$

№ режима	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{c}$	Доля кристаллизованной фазы (ожидаемая)
1	420	1508	0,2
2	420	1835	0,4
3	420	2117	0,6

Для проверки модели были выбраны дополнительные режимы изотермического отжига для получения заданного количества кристаллических фаз (табл. 2).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в ходе нагрева происходит постепенная кристаллизация аморфной фазы (рис. 6). Из экспериментальных ДСК-кривых (рис. 7) видно, что количество тепла, выделяемое при кристаллизации сплава, уменьшается с ростом доли кристаллизованного объема в образце.

Из данных табл. 3 следует, что ошибка растет с увеличением времени выдержки. Это можно объяснить тем, что в модели Колмогорова—Джонсона—Мела—Аврами не учитывалось столкновение растущих эвтектических колоний и явление структурной

Таблица 3  
Результаты количественной оценки доли кристаллизованного объема методом ДСК

$t, \text{c}$	Доля кристаллизованной фазы	
	Ожидаемая	Полученная
1500	0,2	0,23
1835	0,4	0,31
2120	0,6	0,40

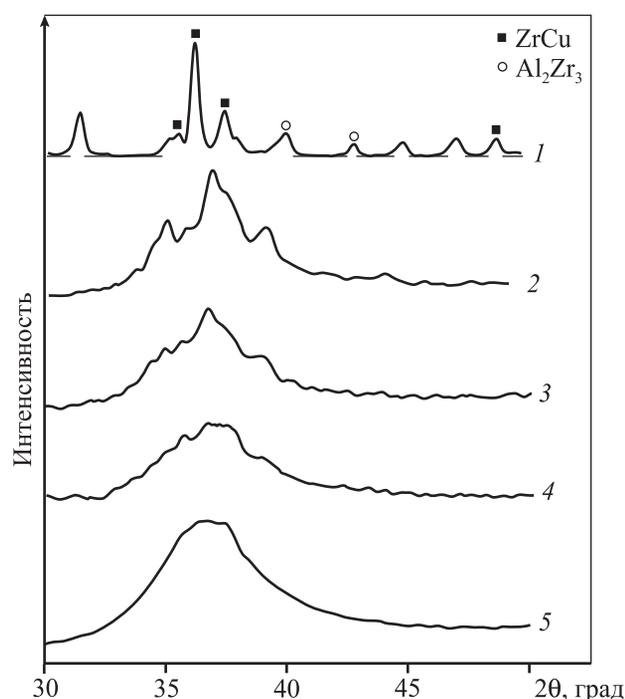


Рис. 6. Дифрактограммы образцов сплава, изотермически отожженных при  $T = 420^\circ\text{C}$  с разным временем отжига

1 – полностью кристаллизованный образец; 2 –  $t = 2120 \text{ c}$ , 3 – 1835 с, 4 – 1500 с, 5 – исходный аморфный образец

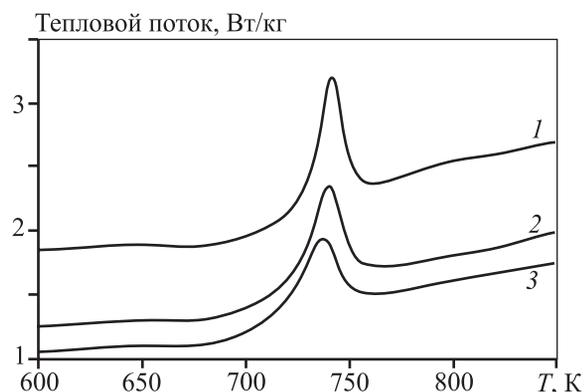


Рис. 7. ДСК-кривые отожженных при  $T = 420^\circ\text{C}$  образцов 1 –  $t = 1500 \text{ c}$ , 2 – 1835 с, 3 – 2120 с

релаксации, которое с ростом  $t$  вносит все больший вклад в процесс кристаллизации. В связи с этим построенная модель дает достоверные результаты только при малом времени выдержки.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика кристаллизации объемного металлического стекла на основе циркония. Выявлено, что активному протеканию кристаллизации предшествует инкубационный период, что может говорить о том, что превращение проходит по механизму зарождения и роста зародышей, а полученное значение кинетического параметра ( $n$ ) свидетельствует о трехмерном их росте.

2. Рентгенографический анализ структуры отожженных образцов показал, что в результате кристаллизации исходного аморфного сплава в основном выделяются фазы двух типов —  $ZrCu$  и  $Al_2Zr_3$ .

3. Построена модель кинетики кристаллизации сплава  $Zr_{65}Fe_5Cu_{20}Al_{10}$  в изотермических условиях в диапазоне  $T = 420 \div 440$  °С. Однако проверка модели показала, что она применима при небольшом количестве кристаллических фаз, что может быть связано с изменением кинетики кристаллизации при увеличении их доли.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.А18.21.1212 «Исследование структуры и свойств наноструктурированных металлических стекол для разработки новых функциональных материалов».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Inoue A. // Mater. Trans. JIM. 1995. Vol. 36. P. 866—75.
2. Johnson W.L. // MRS Bull. 1999. Vol. 24. P. 42—56.
3. Inoue A. // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 279—306.
4. Inoue A., Zhang W., Tsurui T. et al. // Philos. Mag. Lett. 2005. Vol. 85. P. 221—229.
5. Louzguine D.V., Kato H., Inoue A. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 1088—1089.
6. Das J., Tang M.B., Kim K.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 205501.
7. Глезер А.М. // Рос. хим. журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57—63.
8. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гуров А.Ф. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 1129—1133.
9. Qiao J.C., Pelletier J.M. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. № 22. P. 577—584.
10. Chen Qi, Liu Lin, Chan K.C. // J. Alloys and Compounds. 2006. № 419. P. 71—75.
11. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. P. 1702—1706.

УДК 669.017 : 669.295

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОТЛИВОК $\beta$ -ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕГО СПЛАВА ТИПА TNM НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb-Mo

© 2013 г. Н.А. Белов, М.Е. Самошина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Целью работы являлось изучение влияния горячего изостатического прессования (ГИП) на микроструктуру и фазовый состав сплавов на основе алюминида титана с помощью экспериментальных и расчетных методов. С использованием программы Thermo-Calc рассчитаны изотермические и политермические сечения системы Ti-Al-Nb-Mo, установлены значения температур ликвидуса, солидуса и других фазовых превращений. Показано, что общий характер микрострук-

**Белов Н.А.** – докт. техн. наук, директор Инжинирингового центра «Инновационные литейные технологии и материалы», профессор кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 951-19-28. E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Самошина М.Е.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же кафедры. E-mail: samoshina@list.ru.