

УДК 539.3

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© А.В. Яковлев, В.А. Федоров, Д.Ю. Федотов

*Ключевые слова:* компонента; металлическое стекло; кристаллизация; падение пластичности.

Предложена модель падения пластичности. Исследовано изменение свойств в зависимости от соотношения компонент сплава.

Со времени получения металлических стекол (МС) ведутся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования их свойств и структуры. Тем не менее ни одна из разработанных на сегодняшний день теорий не дает однозначного объяснения комплекса свойств МС, отсутствует универсальная модель, описывающая структуру аморфного состояния. В настоящее время известны аморфные состояния для многих металлических систем [1]. Под воздействием различного рода дестабилизирующих факторов (облучение, механические и/или термические воздействия, химическая обработка) в МС осуществляется переход от метастабильного равновесия к новому, более равновесному состоянию, сопровождающийся изменением совокупности свойств МС, в частности существенным снижением макроскопической пластичности [2]. В связи с этим одной из значимых проблем физики неупорядоченных сред остается проблема термической стабильности МС и контроля изменений их физических и механических характеристик. Наряду с улучшением свойств созданных ранее материалов ведутся поиски материалов с принципиально новыми, качественно более высокими эксплуатационными показателями. Такими материалами являются металлические стекла [3].

В связи с изложенным, исследования действия различных внешних факторов на свойства аморфных металлических сплавов являются актуальными.

**Цель работы:** исследование изменения свойств ленточных аморфных металлических сплавов на основе Со в зависимости от соотношения компонент.

Для проведения исследований использовали ленты аморфных сплавов на основе Со, полученные методом

спиннингования. Элементный состав сплавов, определенный на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D, представлен в табл. 1. В экспериментах использовали образцы с размерами 3,5×15 мм, толщина лент 20 мкм. Одним из показателей стабильности металлических стекол является характеристика пластичности  $\epsilon$ , изменяющаяся в зависимости от времени и температуры отжига.

С целью повышения достоверности результатов измерения характеристики пластичности была предложена методика отжига ленточных образцов МС в массивных стабилизирующих пластинах, имеющих большую теплоемкость. Заданная температура отжига в пластинах практически не изменяется при загрузке образцов, вследствие чего сокращается существенно время их нагрева и уменьшаются погрешности при определении времени выдержки. При больших временах отжига это несущественно, а для малых имеет большое значение. Может оказаться, что время выхода на режим отжига будет больше времени отжига.

Отмечено, что отжиг в стабилизирующих пластинах, позволяющий более точно выдерживать заданные температуру и время отжига, дает результаты, отличающиеся от результатов отжига в печи на керамической подложке. Так, например, при отжиге в стабилизирующих пластинах температура начала падения пластичности меньше на ~ 50 К, двухступенчатый характер падения пластичности более ярко выражен, по сравнению с отжигом на керамической подложке. Особенно заметны данные отличия при температурах отжига до 900 К.

Таблица 1

Элементный состав сплавов

№	Со, %	Fe, %	Ni, %	Si, %	Mn, %	B, %	Cr, %
1	70,42	4,72	10,46	9	2,1	2	1,3
2	71,65	4,75	10,92	8,16	1,13	2	1,39
3	78,1	3,31	8,19	5,48	1,61	2	1,31
4	78,65	4,03	4,73	7,22	1,88	2	1,49
5	82,69	2,21	–	7,77	4,19	2	1,14
6	85,41	2,27	–	5,15	4,07	2	1,1

Характер изменения пластичности МС в зависимости от температуры отжига исследовали методом на изгиб. Меру пластичности оценивали из выражения:

$$\varepsilon = h/(D-h) [4],$$

где  $h$  – толщина ленты,  $D$  – расстояние между параллельными пластинами, при котором изогнутый образец разрушался.

Далее был установлен характер изменения пластичности в зависимости от температуры отжига при различных температурах и малых временах выдержки для сплавов с различным содержанием кобальта. Образцы подвергали изохронному отжигу в печи при заданных температурах с выдержкой 1–20 мин. Время отсчитывалось с момента размещения образцов в области между пластинами.

Были получены зависимости характеристики пластичности  $\varepsilon$  для всех сплавов на основе Со от температуры отжига. В целом качественно ход зависимостей пластичности от температуры отжига для всех исследованных сплавов аналогичен. Падение пластичности происходит в две стадии. Между стадиями есть область стабилизации пластичности. Отмечено, что с увеличением времени выдержки температура начала падения пластичности на первой и второй стадиях уменьшается. Процессы, протекающие в МС, носят термоактивированный характер.

Первая стадия падения пластичности обусловлена процессами структурной релаксации. Проведенный рентгенофазовый анализ отожженных сплавов показал, что при малых выдержках (< 5 мин) в сплаве происходит кристаллизация кобальта, никеля и железа, а также образуются соединения  $\text{Co}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Co}_7\text{Fe}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , а при больших временах (> 5 мин) сложные соединения  $\text{Cr}_{15}\text{Co}_9\text{Si}_6$ , перрит  $((\text{Ni}_{97}\text{Fe}_3)_8(\text{Si}_{79}))$ , появляющиеся на второй стадии. Эти кристаллические фазы охрупчивают МС за счет блокировки гомогенной пластичности. На основании проведенного анализа сделан вывод, что для данной серии сплавов реализуется «кристаллическая» модель падения пластичности. Рентгенофазовый анализ имеет хорошее согласование с результатами, полученными дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Совокупность экспериментальных результатов – термоактивированный двухстадийный характер падения пластичности, реализация «кристаллической» модели падения пластичности, существование температурного интервала стабильности свойств – позволяет предложить энергетическую модель падения пластичности. Сначала система находится в метастабильном состоянии. Для перехода в новое более равновесное состояние она должна преодолеть потенциальный барьер  $\Delta E_I$  (рис. 2). В результате нагрева она может получить энергию, необходимую для перехода в более устойчивое метастабильное состояние, который осуществляется при низких температурах  $T_I$  – первая стадия падения пластичности. Этот переход из метастабильного в более стабильное осуществляется за счет структурной релаксации [5, 6] и атомарных перестроек. Перейдя в новое состояние, система далее должна преодолеть больший барьер  $\Delta E_{II} > \Delta E_I$ . Это происходит при дальнейшем увеличении температуры отжига. При больших температурах система, преодолевая барьер  $\Delta E_{II}$ , переходит в следующее равновесное состояние – кристаллическое, в котором находится в дальнейшем.

Для нахождения оптимальных механических характеристик сплавов были проведены исследования влияния соотношения компонентов сплавов на эти характеристики. С этой целью построили зависимости характеристики пластичности от концентрации кобальта при заданных температурах для различных времен выдержки (рис. 3).

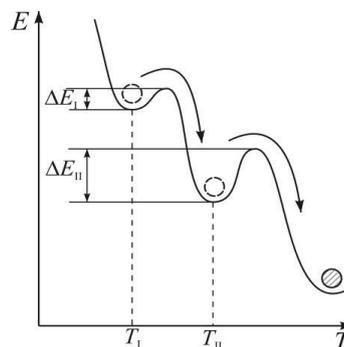


Рис. 2. Модель перехода МС из метастабильного состояния в стабильное при отжиге

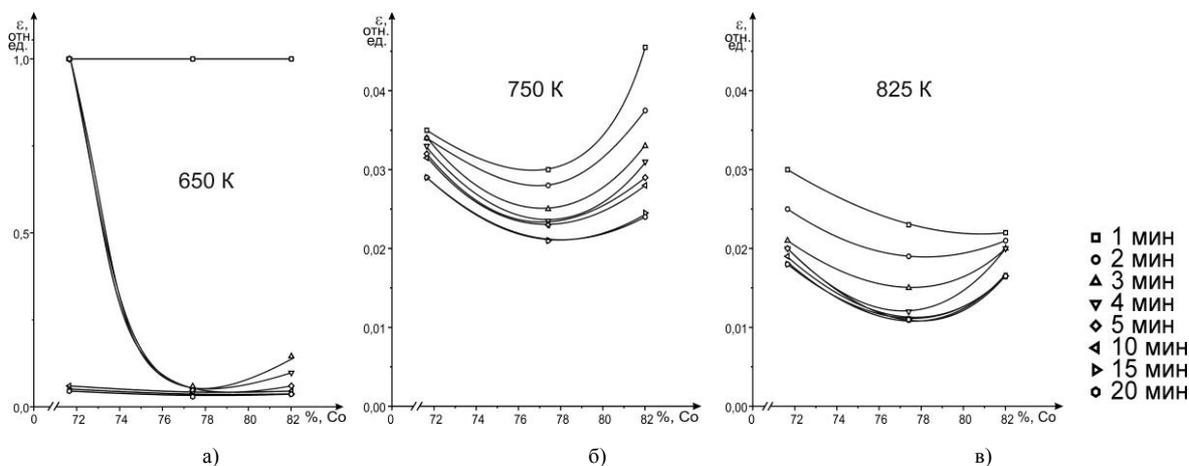


Рис. 3. Зависимость пластичности от концентрации основы для определенной температуры и времен выдержки: а) 650 К, б) 750 К, в) 825 К

Видно, что пластичность сплавов, соответствующая первой стадии ее падения (рис. 3а), при временах 1–2 мин и 10–20 мин не зависит от концентрации кобальта. При временах выдержки 3–5 мин выше пластичность сплава с наименьшим содержанием основы. С увеличением температуры вид кривых меняется. В конце первой стадии выше пластичность сплава с наибольшим содержанием кобальта (рис. 3б). А на второй стадии наоборот выше пластичность сплава с наименьшим содержанием кобальта (рис. 3в).

Такой вид зависимостей  $\varepsilon(C)$  говорит о том, что при выдержках 1–2 мин еще нет превращений в материале, а при 10–20 мин они уже практически завершились. Таким образом, из этих зависимостей могут быть определены интервалы температур и времен превращений. Данный метод определения температурно-временных параметров превращений в МС может быть использован для получения МС с заданными свойствами, зависящими от состава.

Из рис. 3 следует, что при концентрации кобальта  $\sim 78\%$  пластичность минимальна. Изменение концентрации кобальта в ту или другую сторону приводит к увеличению пластичности. При этом однозначно утверждать о влиянии концентрации кобальта на пластичность нельзя, необходимо учитывать процентное соотношение всех компонентов сплава, т. к. одновременно с изменением концентрации кобальта меняется и соотношение других компонент, в связи с чем можно сделать вывод, что соотношение составляющих определяет пластические свойства, но это требует дополнительных исследований.

С целью точного определения температур кристаллизации и влияния на них процентного содержания кобальта и других составляющих сплава была использована дифференциальная сканирующая калориметрия. По результатам исследований была построена зависимость температур начала кристаллизации и начала падения пластичности от концентрации кобальта (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации температура начала кристаллизации падает. Снижение температуры начала кристаллизации сплава связано со снижением концентрации марганца и никеля и с увеличением концентрации кобальта. Минимум температуры начала кристаллизации наблюдается у сплавов с максимальным содержанием кобальта, что также обусловлено отсутствием никеля в этих сплавах.

Из анализа рис. 3 следует, что температура начала падения пластичности не связана с процессами кристаллизации. Это согласуется с результатами рентгено-структурных исследований.

Таким образом, в работе установлены общие закономерности двухстадийного изменения характеристики пластичности для сплавов с различным содержанием кобальта в зависимости от температуры отжига МС. Обнаружено, что пластичность отожженных образцов МС с различным содержанием кобальта зависит от концентрации основы, а также от соотношения концентраций основы, марганца и никеля. Показано, что изменением процентного соотношения кобальта, никеля и марганца можно направленно изменять пластичность, температуру начала падения пластичности, температуру

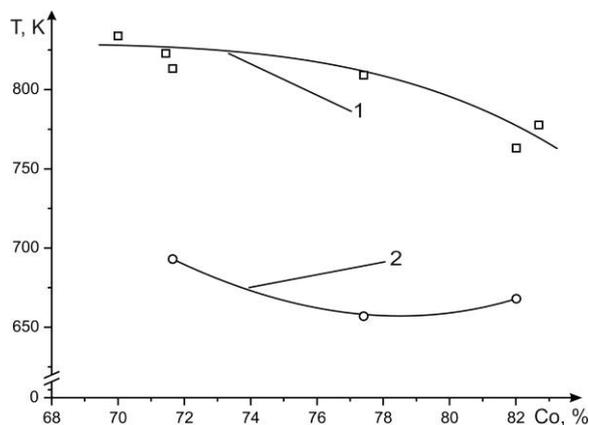


Рис. 4. Зависимость температуры начала кристаллизации – 1 и начала падения пластичности – 2 от концентрации кобальта

кристаллизации МС. Изменяя соотношение последних, можно получать сплавы с заданными свойствами, в частности повышать пластичность, увеличивая содержание пластифицирующих элементов марганца и никеля и уменьшая концентрацию кобальта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлев А.Е., Ота М., Хоник В.А. Ползучесть массивного металлического стекла  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$  // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2003. Т. 8. Вып. 4. С. 522–524.
2. Глезер А.М., Молотилев Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
3. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 248 с.
4. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк, 2006. 416 с.
5. Дзюба Г.А., Золотухин И.В., Косилов А.Т., Хоник В.А. Структурная релаксация и релаксация напряжений в металлических стеклах // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3393–3399.
6. Хоник В.А. Структурная релаксация и обусловленное ей пластическое течение металлических стекол ниже температуры стеклования: от феноменологического к микроскопическому пониманию // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 789–790.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" НИУ «БелГУ».

Поступила в редакцию 6 июня 2011 г.

Jakovlev A.V., Fedorov V.A., Fedotov D.Yu. INFLUENCE OF COBALT CONCENTRATION ON PROPERTIES OF METAL GLASSES

The model of falling plasticity is offered. Change of properties depending on a parity alloy component is investigated.

Key words: component; metal glass; crystallization; plasticity falling.