

PACS: 61.43.Dg, 64.70.pe, 81.10.Aj

О.В. Коваленко¹, С.В. Васильев^{1,2}, А.И. Лимановский¹, В.И. Ткач¹

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2019 года

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографии впервые в широком (0.083–3.33 K/s) диапазоне скоростей нагрева исследована кинетика кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$. Экспериментально установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к возрастанию температуры максимума скорости одностадийного превращения от 723 до 755 K и ширины перехода – от 4 до 20.4 K. Анализ экспериментальных кинетических кривых в рамках приближенной аналитической модели показал, что при скоростях нагрева ≤ 1 K/s процесс кристаллизации происходит по механизму нестационарного зарождения и стационарного роста, а при более высоких скоростях изменяется механизм роста. Установлено, что сближение температур, характеризующих термическую устойчивость стекол $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$ и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$, при повышении скорости нагрева обусловлено более высокой энергией активации процесса кристаллизации стекла на FeCo-основе (61800 K) по сравнению с 36400 K в стекле на основе FeNi.

Ключевые слова: металлическое стекло, кинетика и механизм кристаллизации, непрерывный нагрев, классическая теория кристаллизации, термическая устойчивость

Введение

Значительное повышение уровня ряда физических свойств металлических стекол, обусловленное формированием нанофазных композитов (наномасштабных кристаллов, диспергированных в аморфной матрице) [1,2], возродило интерес к исследованиям процесса кристаллизации аморфных сплавов вообще и к анализу влияния внешних факторов на механизмы и кинетику процесса в частности. К числу основных факторов, определяющих структурные параметры закристаллизованных образцов, относятся прежде всего температура отжига и скорость нагрева. В свою очередь, с точки зрения эффективности управления процессом кристаллизации более предпочтительным внешним параметром является скорость нагрева, изменения которой существенно влияют на температурный диапазон формирования кристаллических фаз в аморфной матрице и соответственно на физические свойства материалов с частично или полностью кристаллической структурой.

Исследования неизотермической кристаллизации стекол, проводимые до открытия нанофазных композитов, концентрировались на структурных изменениях закристаллизованных образцов и анализе возможных изменений механизма кристаллизации (напр., [3,4]). Основное внимание в работах последних лет уделяется изменениям физических свойств, обусловленных повышенными (≥ 1 K/s) скоростями нагрева, например возрастанию пластичности [5] или уровня магнитно-мягких характеристик [6,7]. Однако фундаментальным аспектам неизотермической кристаллизации стекол при повышенных скоростях нагрева (влиянию скоростей нагрева на скорости зарождения и роста кристаллов) уделяется сравнительно мало внимания [8].

Одна из причин сложившейся ситуации заключается в отсутствии строгих аналитических моделей, описывающих кинетику неизотермической кристаллизации расплавов и стекол, что обусловлено различным характером температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов ($J(T)$ и $U(T)$ соответственно) [9]. По этой причине для описания кинетики кристаллизации стекол в условиях нагрева с постоянной скоростью было разработано несколько приближенных (аналитических и численных) моделей (напр., [3,10–14]), в рамках которых были определены значения кинетических и термодинамических параметров, входящих в выражения для скоростей зарождения и роста кристаллов в стеклах. В свою очередь, установленные в работах [3,11,14] температурные зависимости J и U в промышленном металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (MG 2826) были использованы для анализа кинетики кристаллизации этого стекла в условиях нагрева со скоростями до 3.3 K/s [15,16].

Исследования показали, что аналитическая модель, выведенная в работах [3,11], удовлетворительно описывает кинетику кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в диапазоне скоростей нагрева ≤ 1.33 K/s в предположении стационарного зарождения и линейного изотропного роста кристаллов (эвтектических колоний), контролируемого диффузией на границе раздела. Однако кинетические кривые $X(T)$, зарегистрированные при более высоких скоростях нагрева, на завершающих стадиях кристаллизации ($X \geq 0.5$) имели форму, затянутую в область более высоких температур по сравнению с расчетными. Оцененные для экспериментальных кинетических кривых показатели Аврами n с увеличением скорости нагрева монотонно снижались от 5.5 до 2.3, причем при скоростях нагрева свыше 1.33 K/s значения n были меньше 4, что характерно для превращений, контролируемых объемной диффузией [17]. Наблюдаемые изменения формы кинетических кривых, которые могут служить признаками снижения скорости кристаллизации или изменения механизма превращения в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, обсуждались в работе [16], однако для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования.

Для расширения круга объектов исследования в настоящей работе была поставлена цель – экспериментально изучить кинетику кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в расширенном (0.083–3.3 K/s) диапазоне

скоростей нагрева. Это стекло, впервые синтезированное в 2001 г. [18], обладает повышенными уровнями термической устойчивости и магнитно-мягких свойств по сравнению с MG 2826 и представляет интерес с точки зрения практического применения. В отличие от $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, кристаллизация которого исследовалась в десятках лабораторий с середины 70-х гг. (см. [19] и ссылки в работах [3,11,13–16]), закономерности процесса перехода стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в кристаллическое состояние изучены значительно меньше [14,18]. В частности, исследования, проведенные в стандартном диапазоне скоростей нагрева (0.083–0.67 K/s) [14], показали, что стекло $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, как и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, кристаллизуется по эвтектическому механизму с образованием колоний, состоящих из пластинок твердого раствора FeCo и интерметаллида $(\text{FeCo})_3\text{PV}$. С учетом аналогии механизмов кристаллизации двух стекол представлялось также интересным сопоставить результаты исследований кинетики кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в широком диапазоне скоростей нагрева с аналогичными данными для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, что также являлось целью настоящей работы.

1. Методика получения образцов и их исследования

Слиток сплава номинального состава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ массой 25 г был приготовлен в кварцевом тигле в атмосфере Ar индукционным плавлением смеси порошков химически чистых компонентов (реактивного восстановленного железа, электролитического кобальта и аморфного бора марки Б-99) и предварительно приготовленной лигатуры Co_2P . Образцы с аморфной структурой получали в форме лент толщиной 20–25 μm и шириной 2–3 mm методом спиннингования – подачи сжатым аргоном струи расплава из кварцевого сопла на внешнюю поверхность вращающегося медного вала диаметром 0.3 m. Температура расплава составляла 1323 K (примерно на 70 K выше температуры плавления), линейная скорость поверхности вала – 39 m/s, избыточное давление эжекции – 30 kPa.

Структуру быстроохлажденных лент в исходном и термообработанных состояниях контролировали с помощью стандартного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении.

Кинетику кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ изучали по термограммам дифференциального термического анализа (ДСК), измеренным на сканирующем калориметре Perkin Elmer со скоростями нагрева в диапазоне 0.083–3.33 K/s (5–200 K/min). По термограммам ДСК определяли температуры начала T_{ons} и окончания T_{fin} кристаллизации как точки пересечения с фоном касательных в левой и правой точках перегиба профиля максимума скорости изменения теплового потока [20], а также температуры максимума скорости кристаллизации T_x . Измеренные характеристические температуры корректировали на термическую инерцию калориметра, оцененную по сдвигу температуры Кюри чистого Ni, как описано в работах [15,16].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как отмечалось выше, проведенные ранее исследования процесса неизотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в диапазоне $0.083\text{--}0.67\text{ K/s}$ показали [14], что она происходит в одну стадию по эвтектическому механизму с образованием двухфазных колоний, состоящих из пластинок твердого раствора $\alpha\text{-FeCo}$ и интерметаллида $(\text{FeCo})_3\text{PB}$. Исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что при скоростях нагрева выше 0.67 K/s характер кристаллизации принципиально не изменяется (рис. 1), как и фазовый состав закристаллизованных образцов (не показан). Температуры начала T_{ons} и окончания T_{fin} кристаллизации, а также максимума скорости T_x с увеличением скорости нагрева монотонно возрастают соответственно от 721 до 748 K , от 725 до 768 K и от 723 до 755 K , хотя при скоростях нагрева $\geq 2\text{ K/s}$ наблюдается тенденция к «насыщению» (рис. 2,а).

Абсолютные значения температур кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при всех скоростях нагрева значительно выше, чем T_x стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ ($663.5\text{--}708.5\text{ K}$) [15,16], что важно с практической точки зрения. Однако сопоставление приведенных температур кристаллизации $T_{г.х}$ (нормированных на температуры плавления 1180 и 1252 K стекол FeNiPB и FeCoPB соответственно [14]) показывает, что существенно различные при скорости нагрева 0.083 K/s значения $T_{г.х}$ (0.557 и 0.571) при скорости 3.33 K/s в пределах погрешности оценок сравниваются (0.592 и 0.593). Возможные причины наблюдаемых изменений относительной термической устойчивости металлических стекол FeNiPB и FeCoPB будут обсуждены ниже.

Как видно из рис. 1, относительная ширина кристаллизационных максимумов на термограммах ДСК металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ возрастает с увеличением скорости нагрева. Для оценки этих изменений в качестве параметра, характеризующего температурный диапазон кристаллизации, в настоящей работе была взята разность температур между окончанием и началом кристаллизации $\Delta T = T_{\text{fin}} - T_{\text{ons}}$. Оценки показали, что с увеличением скорости нагрева в исследованном диапазоне интервал кристаллизации возрастает практически линейно от 4 до 20.4 K (рис. 2,б). Отметим, что аналогичным образом изменяется и диапазон процесса кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, оставаясь примерно на 4.5 K больше (от 9.5 до 24.7 K) (рис. 2,б).

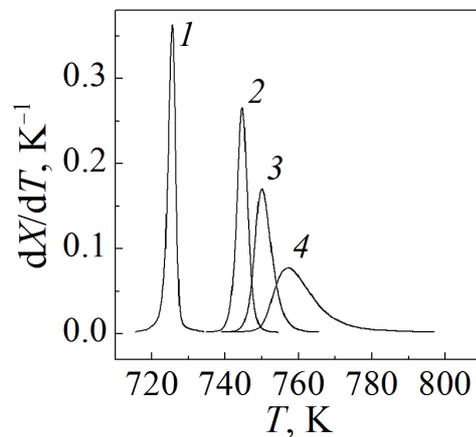


Рис. 1. Нормированные термограммы ДСК быстроохлажденных лент сплава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева q , K/s : 1 – 0.083 , 2 – 0.67 , 3 – 1.33 , 4 – 3.33

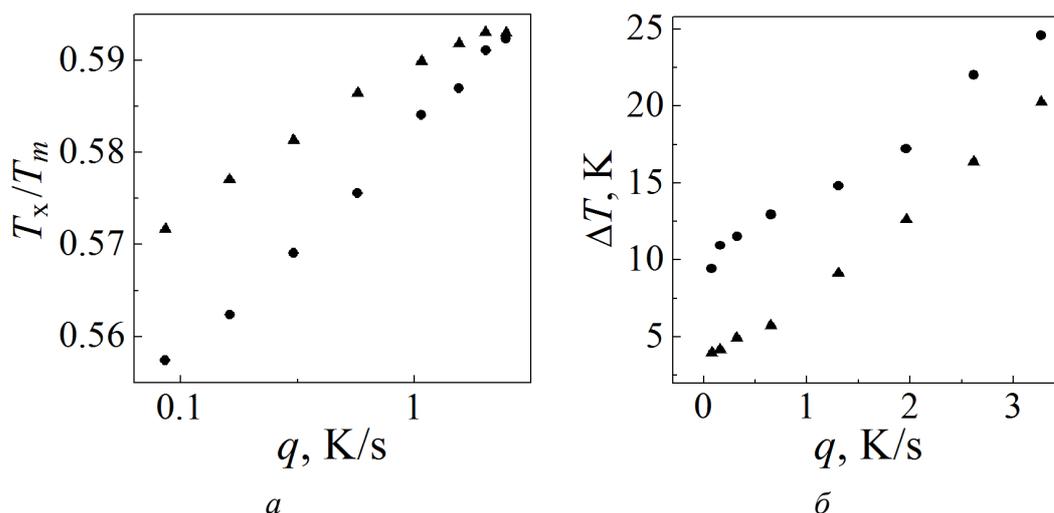


Рис. 2. Зависимости приведенных температур (а) и температурных интервалов (б) кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (▲) и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (●) от скорости нагрева

Для выяснения возможных причин изменения ширины температурного диапазона кристаллизационного перехода проведено сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых кристаллизации. Экспериментальные кинетические кривые $X(T)$ получены численным интегрированием максимумов скорости тепловыделения на термограммах ДСК с последующей нормировкой от нуля до единицы (рис. 3). Расчеты кривых $X(T)$ выполнены по методике, представленной в работе [15], с использованием классических моделей, описывающих температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов, кинетику кристаллизации и адаптированных для условий нагрева с постоянной скоростью.

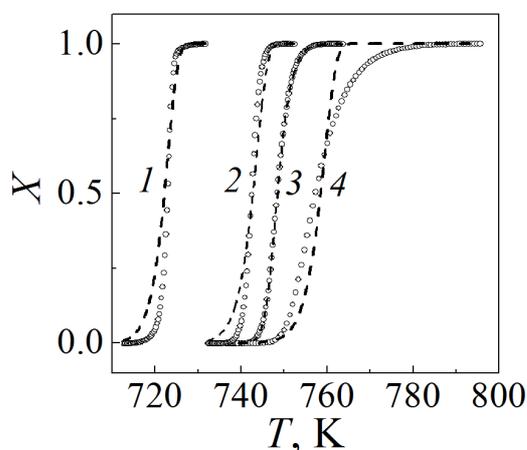


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (штриховые линии) кинетические кривые кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скоростях нагрева q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

В частности, зарождение и рост кристаллов описывалось классическими выражениями для гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [11,15,17]:

$$J(T) = \frac{N_0 D(T)}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2(T)}\right) \quad (1)$$

и

$$U(T) = \frac{D(T)}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)\right] \quad (2)$$

соответственно. Здесь N_0 – число атомов в единице объема; $D(T) = D_0 \exp(-Q_D/T)$ – коэффициент (эффективной) диффузии на границе раздела кристалл–аморфная фаза; a_0 – расстояние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру; σ – удельная свободная энергия границы раздела зародыш–аморфная фаза; V_m – молярный объем аморфной фазы; k – постоянная Больцмана; $\Delta G(T)$ – разность термодинамических потенциалов Гиббса аморфной и кристаллической фаз; R – универсальная газовая постоянная.

Кинетика кристаллизации стекла описывалась в модели Колмогорова [21], которая, как показано в работах [3,11], в сочетании с уравнениями (1) и (2) для случая нагрева с постоянной скоростью может быть представлена приближенным аналитическим выражением вида

$$X(T) = 1 - \exp\left[-(\pi/3)J(T)U^3(T)t_{\text{eff}}^4(T)\right], \quad (3)$$

в котором величина $t_{\text{eff}}(T) = T^2 / (qQ_D)$ имеет физический смысл эффективного времени термически активированного процесса с энергией активации Q_D в процессе нагрева с постоянной скоростью q . Принципиальная применимость уравнения (3) для описания изменения доли превращенного объема в процессе нагрева с постоянной скоростью в предположении, что термодинамическая движущая сила превращения описывается уравнением Томсона–Спейпена [22]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)} \quad (4)$$

(ΔH_m и T_m – скрытая теплота и температура плавления соответственно), была показана в недавних работах [15,16] на примере кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

Как видно, соотношения (1)–(4) содержат ряд физических величин и констант, значения которых для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ были взяты из работы [14] в процессе описания кристаллизации этого стекла при скоростях нагрева 0.083–0.67 K/s: $N_0 = 8.9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $a_0 = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $T_m = 1262 \text{ K}$, $\Delta H_m = 13700 \text{ J/mol}$, $V_m = 6.77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $D_0 = 6.44 \cdot 10^{16} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_D = 57800 \text{ K}$. Для подгонки расчетных кинетических кривых $X(T)$ к экспериментальным кривым, измеренным при различных скоростях нагрева, в качестве свободного параметра, как и в работе [15], была взята величина удельной свободной энергии σ , значение которой в [14] было оценено равным 0.190 J/m^2 . Каче-

ство подгонки оценивали величиной среднеквадратичного отклонения расчетной кривой от экспериментальной в диапазоне значений X от 0.1 до 0.9, поскольку погрешности измерений кинетических кривых на начальных и конечных этапах процесса кристаллизации максимальны.

Из приведенных на рис. 3 результатов анализа видно, что уравнение (3) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную кинетическую кривую кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скорости нагрева 1.33 K/s (относительная погрешность 0.04). По мере отклонения скорости нагрева от этого значения степень отклонения расчетных данных от экспериментальных возрастает, при этом ширина расчетных кривых $X(T)$ при меньших скоростях нагрева превышает ширину экспериментальных, и наоборот. Примечательно, что ширина перехода $T_{\text{fin}} - T_{\text{ons}}$, оцененная по расчетным кинетическим кривым, оказалась практически не зависящей от скорости нагрева (9.6–10.7 K), в то время как оцененный по экспериментальным данным температурный интервал кристаллизации ΔT возрос от 4 до 20.4 K (рис. 2, б).

Следует также отметить, что для достижения наименьшего отклонения расчетных кривых от экспериментальных при различных скоростях нагрева значения удельной свободной энергии границы раздела варьировали в очень узком диапазоне (0.1903–0.1910 J/m²) без какой-либо обнаруживаемой связи с температурой кристаллизации, которая, как указано выше, лежала в пределах 723–755 K. Этот результат отличается от данных работы [15] для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, где показано, что при повышении температуры кристаллизации от 657.3 до 698.7 K (обусловленной ростом скорости нагрева) значения σ линейно возрастают от 0.1581 до 0.1616 J/m².

Для качественной оценки возможных изменений механизма кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в исследованном диапазоне скоростей нагрева экспериментальные кинетические кривые $X(T)$ были перестроены в так называемые координаты Аврами [17]. С этой целью кинетическое уравнение (3) было представлено в виде

$$X(T) = 1 - \exp(-t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}})^n, \quad (5)$$

где t_{cr} – время кристаллизации, равное $\left\{3/\left[\pi J(T)U^3(T)\right]\right\}^{-1/4}$ [11], а n – показатель Аврами, характеризующий механизм кристаллизации [17]. Из уравнения (5) следует, что для процессов, описываемых этой моделью, кинетическая кривая $X(T)$ в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln(t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}})$ должна иметь вид прямой линии с наклоном n .

Для представления экспериментальных кинетических кривых кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в форме графиков Аврами температурные зависимости времени кристаллизации t_{cr} рассчитывали с использованием приведенных выше констант и параметров, взятых из работы [14]. С учетом того, что наибольшие погрешности графиков Аврами имеют место на начальных

и конечных участках кинетических кривых [23], приведенные на рис. 4 зависимости были построены для изменений доли закристаллизованного объема в пределах 0.1–0.9. Из этих зависимостей следует, что: 1) форму, наиболее близкую к линейной, имеет график Аврами кривой $X(T)$, полученной при скорости нагрева 1.33 K/s, и 2) наклоны кривых снижаются с увеличением скорости нагрева. Оценки усредненных показателей Аврами по методу наименьших квадратов для кинетических кривых, полученных при скоростях нагрева 0.083, 0.67, 1.33 и 3.33 (рис. 4) дали значения 9.0 ± 0.07 , 7.4 ± 0.2 , 4.6 ± 0.2 и 1.9 ± 0.1 соответственно.

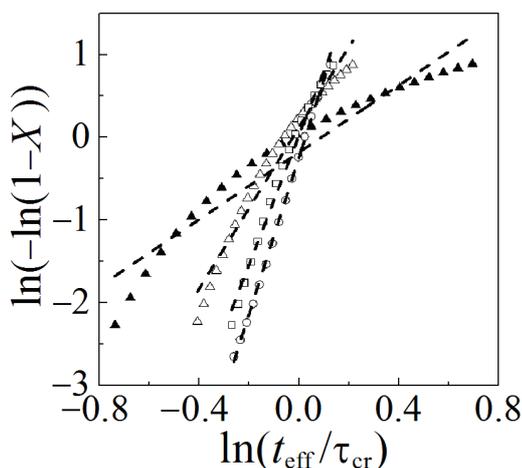


Рис. 4. Графики Аврами, построенные по кинетическим кривым кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева 0.083 (○), 0.67 (□), 1.33 (△) и 3.33 (▲) K/s с использованием параметров, установленных в работе [14]

Согласно классификации, приведенной в монографии Дж. Кристиана [17], для процесса кристаллизации, кинетика которого рассчитывалась выше в рамках уравнений (1)–(3) (стационарное зарождение и трехмерный рост кристаллов, контролируемый диффузией на межфазной границе), показатель Аврами равен 4. Действительно, графики Аврами, построенные для расчетных кинетических кривых (рис. 3), представляли собой единую прямую линию с наклоном 4, положение которой на рис. 4 практически совпадает с графиком Аврами для скорости нагрева 1.33 K/s. Значения $n > 4$, характерные для кинетики кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева $q \leq 1.33$ K/s, служат признаком нестационарности скорости зарождения [17]. Действительно, исследования процесса изотермической кристаллизации показали [24], что скорость зарождения в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при 695 K является возрастающей функцией времени. При этом значение показателя Аврами для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (9.7) значительно выше, чем для $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (6.7–4.4), вследствие чего имеет место более широкий температурный диапазон кристаллизации последнего стекла (рис. 2.б).

Минимальные значения показателя Аврами для процесса кристаллизации, включающего рост эвтектических колоний, наличие которого было экспериментально идентифицировано для исследуемого стекла при скорости нагрева 0.167 K/s [14], при отсутствии зарождения составляют 3. Более низкие значе-

ния показателя n характерны для процесса диффузионно-контролируемого роста, скорость которого изменяется по параболическому закону $(Dt)^{1/2}$ [17]. Для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ это может означать замену кооперативного эвтектического роста колоний, состоящих из пластинок твердого раствора $\alpha\text{-FeCo}$ и фазы $(\text{FeCo})_3\text{P}_6\text{V}_6$, либо доминирующим ростом кристаллов интерметаллида, либо раздельным формированием фаз, что должно приводить к уширению температурного диапазона превращения. Аналогичные изменения формы кинетических кривых кристаллизации при скоростях нагрева ≥ 1 K/s наблюдались для металлического стекла $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ [25], где в процессе кристаллизации формируется двухфазная смесь интерметаллида Zr_2Ni и $\alpha\text{-Zr}$ [26]. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимы дополнительные структурные исследования закристаллизованных образцов, проведение которых планируется. Основным критерием корректности установленных вариаций механизма кристаллизации будет служить совпадение форм расчетных и экспериментальных кинетических кривых кристаллизации.

Из анализа термограмм ДСК следует, что увеличение скорости нагрева от 0.083 до 3.33 K/s приводит к повышению температур кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ на 32 и приблизительно 45 K соответственно. При этом абсолютные температуры кристаллизации стекла на FeCo-основе в исследованном диапазоне q на 60–46 K выше. Однако, как показано на рис. 2,а, различие приведенных температур кристаллизации стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при нагреве со скоростями 3.33 K/s исчезает. Для качественной интерпретации изменений термической устойчивости исследованных стекол по сдвигу температур кристаллизации T_x в зависимости от скорости нагрева (метод Киссинджера [27]) были определены эффективные энергии активации процесса кристаллизации Q_{cr} . Следует отметить, что анализ, проведенный в работе [28], показал, что несмотря на неопределенный физический смысл величины Q_{cr} , она может использоваться в качестве индикатора термической устойчивости аморфной фазы.

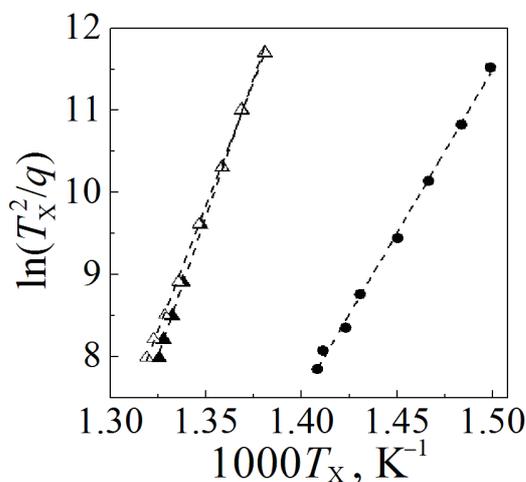


Рис. 5. Графики Киссинджера, наклон которых характеризует энергии активации кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (▲ – T_x , △ – $T_{0.63}$) и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (● – T_x) при нагреве с постоянной скоростью

Как видно из рис. 5, измеренные температуры максимумов скорости кристаллизации стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, показанные темными символами, хорошо аппроксимируются прямыми линиями в координатах $\ln(T_x^2/q)$ – обратная температура. Наклоны этих линий составляют 61800 ± 1100 К и 36400 ± 750 К, и полученные значения несколько отличны от энергий активации кристаллизации данных стекол, рассчитанных по температурам T_x в более узком (0.083–0.67 К/с) диапазоне скоростей нагрева [14], которые составили 54300 ± 1400 К и 39300 ± 800 К соответственно. Использование метода Киссинджера предполагает, что температуры максимума скорости кристаллизации T_x , измеренные при различных скоростях нагрева, соответствуют одной и той же доле закристаллизованного объема [29]. Ввиду того, что значения Q_{cr} в подавляющем большинстве исследований определяются для относительно узкого диапазона скоростей нагрева, это условие изоконверсиональности не носит критического характера.

Однако проведенное в настоящей работе сопоставление температур максимумов скорости кристаллизации dX/dT (рис. 1) с кривыми $X(T)$ для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (рис. 3) показало, что с увеличением скорости нагрева доля закристаллизованного объема при температурах T_x монотонно снижается от 0.62 до 0.36. Для оценки влияния условия изоконверсиональности были оценены температуры, при которых доля превращенного объема составляет 0.63, что соответствует максимуму скорости превращения в модели Колмогорова, использованной для расчетов кривых $X(T)$. Поскольку при скорости нагрева 0.083 К/с доля превращенного объема составляет 0.63, точка T_x для двух кривых совпадает, а по мере увеличения q разность температур $T_{0.63}$ и T_x монотонно возрастает и достигает 4 К. Соответственно наклон линейной зависимости $\ln(T_x^2/q)$, представленной светлыми символами на рис. 5, снижается и составляет 55500 ± 700 К, что в пределах погрешности совпадает с приведенным выше значением Q_{cr} из работы [14].

Анализ, выполненный в ряде работ [14,16], показал, что значения Q_{cr} , определенные по методу Киссинджера, несколько ниже (примерно на 5%) значений энергий активации диффузии Q_D , определяющей скорости зарождения и роста кристаллов. В свою очередь, более высокие значения Q_D для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ означают, что скорости зарождения и роста кристаллов в диапазоне температур кристаллизации при возрастании T в этом стекле растут быстрее, чем в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, и, следовательно, различия в термической устойчивости снижаются. Приведенное объяснение различий термической устойчивости металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ носит качественный характер. Более строгий количественный анализ процесса неизотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ будет проведен с использованием результатов электронно-микроскопических исследований структуры закристаллизованных образцов.

Выводы

1. Впервые проведенные экспериментальные исследования кинетики кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ методом ДСК в широком диапазоне скоростей нагрева q (0.083–3.33 К/с) показали, что во всем интервале q переход носит одностадийный характер, температура максимума скорости превращения монотонно возрастает от 723 до 755 К, а ширина перехода увеличивается от 4 до 20.4 К.

2. Из анализа экспериментальных кинетических кривых кристаллизации в рамках приближенной аналитической модели следует, что заложенный в модели механизм кристаллизации (стационарное зарождение и линейный рост кристаллов) с показателем Аврами n , равным 4, реализуется при скоростях нагрева порядка 1 К/с. Более высокие значения n , характеризующие кристаллизацию при меньших скоростях нагрева, обусловлены нестационарной (возрастающей) скоростью зарождения, а более низкие n при высоких q свидетельствуют о торможении процесса, вероятнее всего, за счет изменения механизма роста от эвтектического к первичному.

3. Экспериментально установлено, что разность абсолютных температур кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ максимальна (60 К) при $q = 0.083$ К/с, а при повышении скорости нагрева монотонно снижается до 46 К. При этом приведенные температуры кристаллизации данных стекол, составляющие 0.557 и 0.571 соответственно, при скорости нагрева 3.33 К/с практически сравниваются (0.592 и 0.593). Причиной снижения различий термической устойчивости исследованных стекол является более высокое значение энергии активации процесса кристаллизации FeCo-стекла (61800 К) по сравнению с FeNi-стеклом (36400 К), вследствие чего скорости зарождения и роста кристаллов в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с ростом температуры возрастают быстрее.

1. *Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. *H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon*, Scr. Metall. Mater. **25**, 1421 (1991).
3. *В.П. Набережных, А.И. Лимановский, В.И. Ткач, Л.В. Кукса, В.Ю. Каменева*, ФММ **66**, 169 (1988).
4. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух*, ФТТ **33**, 3570 (1991).
5. *J. Orava, I. Kaban, M. Benkocka, X. Han, I. Soldatov, A.L. Greer*, Thermochim. Acta **677**, 198 (2019).
6. *P. Sharma, X. Zhang, Z. Zhang, A. Makino*, J. Appl. Phys. **115**, 17A340 (2014).
7. *K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato*, J. Alloy Compd. **735**, 613 (2018).
8. *K. Koshiba, S. Scudino, R. Kobold, U. Kühn, A.L. Greer, J. Eckert, S. Pauly*, Acta Mater. **127**, 416 (2017).
9. *D.W. Henderson*, J. Non-Cryst. Solids **30**, 301 (1979).
10. *P. Kruger*, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1549 (1993).
11. *V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva*, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
12. *G. Ruitenberg, E. Woldt, A.K. Petford-Long*, Thermochim. Acta **378**, 97 (2001).

13. B. Gu, F. Liu, Y.-Z. Chen, Y.-H. Jiang, Y.-Zh. Ma, J. Mater. Sci. **49**, 842 (2014).
14. V.V. Popov, V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, A.S. Aronin, J. Non-Cryst. Solids **356**, 1344 (2010).
15. O.B. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
16. S.V. Vasiliev, O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch, J. Mater. Sci. **54**, 5788 (2019).
17. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
18. M. Hollmark, V.I. Tkatch, A. Grishin, S.I. Khartsev, IEEE Trans. Magn. **37**, 2278 (2001).
19. F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **28**, 139 (1977).
20. V.B.F. Mathot, Thermochim. Acta **355**, 1 (2000).
21. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
22. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **22**, 1855 (1979).
23. R.V. Muraleedharan, Scr. Mater. **40**, 1367 (1999).
24. V.I. Tkatch, S.V. Vasiliev, K.A. Svyrydova, J. Non-Cryst. Solids **463**, 102 (2017).
25. T. Ichitsubo, E. Matsubara, H. Numakura, K. Tanaka, N. Nishiyama, R. Tarumi, Phys. Rev. **B72**, 052201 (2005).
26. Z. Altounian, T. Guo-hua, J.O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys. **54**, 3111 (1983).
27. H.E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. **57**, 217 (1956).
28. K.F. Kelton, J. Non-Cryst. Solids **163**, 283 (1993).
29. W.E. Parkins, G.J. Dienes, F.W. Brown, J. Appl. Phys. **22**, 1012 (1951).

O.V. Kovalenko, S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch

EFFECT OF HEATING RATE ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF THE Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ METALLIC GLASS

The crystallization kinetics of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ metallic glass has been studied for the first time in a wide range of the heating rate of 0.083–3.33 K/s by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods. It has been found experimentally that the heating rate increase results in an increase of the maximum-rate temperature of the one-stage crystallization from 723 to 755 K while the transformation interval broadens from 4 to 20.4 K. The performed analysis of the experimental kinetic curves in the frames of an approximate analytical model has shown that at the heating rate $1 \leq K/s$, crystallization occurs by the mechanism of non-stationary nucleation and stationary growth. At a higher rate, the growth mechanism is changed. It has been established that convergence of the temperatures characterizing thermal stability of Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ and Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ at the heating rate increase is caused by higher activation energy of crystallization of the FeCo-based glass (61800 K) as compared to that in the FeNi-based glass (36400 K).

Keywords: metallic glass, kinetics and mechanism of crystallization, continuous heating, classical theory of crystallization, thermal stability

Fig. 1. Normalized DSC thermograms of rapidly cooled ribbons of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ alloy measured at the heating rates q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

Fig. 2. Heating rate dependences of the reduced temperatures (a) and the temperature ranges (b) of crystallization of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ (▲) and Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ (●) glasses

Fig. 3. Experimental (symbols) and calculated (dashed lines) kinetic crystallization curves of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ metallic glass at the heating rates q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

Fig. 4. Avrami plots by the experimental kinetic crystallization curves of the $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass at the heating rates of 0.083 (\circ), 0.67 (\square), 1.33 (Δ) и 3.33 (\blacktriangle) K/s calculated with using the parameters found in [14]

Fig. 5. Kissinger plots with the slope characterizing the activation energies of crystallization of the $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ($\blacktriangle - T_x$, $\Delta - T_{0.63}$) and $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ($\bullet - T_x$) metallic glasses under a constant heating rate