

УДК 539.213

ОТРИМАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ШЛЯХОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Лисов В.І., Цареградська Т.Л., Турков О.В., Саснко Г.В.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
E-mail: tsar_grd@ukr.net*

Проведено експерименти по термообробці аморфних сплавів з метою отримання сплавів в наноструктурному стані. За допомогою високочутливої дилатометричної методики визначено температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних зразків та тих, що пройшли термообробку. Показано, що запропоновані режими термообробки приводять до підвищення стабільності аморфних сплавів, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації. Отримано сплави в нанокристалічному стані за допомогою запропонованих методів термообробки, що підтверджується результатами рентгенодифракційних експериментів.

Ключові слова: аморфні сплави, нанокристалізація, термообробка.

ВСТУП

Одним з актуальних напрямів сучасної фізики є вивчення структури і властивостей невпорядкованих конденсованих середовищ, до яких відносяться тіла з аморфною структурою, зокрема, аморфні металеві сплави. Відомо, що усі властивості аморфних сплавів залежать від умов їх отримання та наступної обробки. Зовнішні впливи, такі як опромінення частинками різної природи та відпал за температур, значно нижчих за температуру кристалізації T_k (низькотемпературний відпал), призводять до зміни електропровідності, намагніченості, механічних характеристик та ін. [1-4]. Існує ще один тип температурного впливу, дослідження якого було розпочато лише останнім часом – це кріообробка (багатодинний відпал зразків за температури кипіння азоту) [5, 6]. Такий вид обробки призводить до зміни макроскопічних властивостей АМС, а також підвищує часову та температурну стабільність сплавів, що є дуже важливим фактором з практичної точки зору. В зв'язку з цим є актуальним дослідження поведінки аморфних сплавів, як за підвищених, так і за низьких температур, тим більше, що залишаються відкритими питання про механізми впливу зовнішніх факторів на магнітні та механічні властивості аморфних сплавів [7-9].

Отже, важливим напрямком досліджень металевих стекел є розробка методів керованого наноструктурування в процесі термообробки.

Для ряду аморфних сплавів було проведено експерименти по термообробці з метою отримання сплавів в наноструктурному стані. В якості об'єкту досліджень були обрані аморфні сплави на основі бінарної системи Fe-B, які отримувались додаванням до базового сплаву модифікуючих домішок (Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co).

Перший вид термообробки полягав в нагріванні до $T=300^{\circ}\text{C}$ ($t=1$ хвилина) та різкому охолодженні до температури рідкого азоту $T=-196^{\circ}\text{C}$ (77 K) з метою „заморожування” отриманої наноструктури. Іншим видом термообробки було термоцикування: 3 цикла нагрівання до $T=450^{\circ}\text{C}$.

1. ДИЛАТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ НА СТАБІЛЬНІСТЬ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

За допомогою високочутливої дилатометричної методики [10] були визначені температури початку інтенсивної кристалізація для вихідних зразків та тих, що пройшли термообробку.

На рис. 1. наведена температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ для вихідного аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ (крива 1) та після нагрівання зразка до $T_{\text{к}}/2+100\text{K}$ +кріообробка, а на рис. 2 – температурні залежності об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$ для даного сплаву.

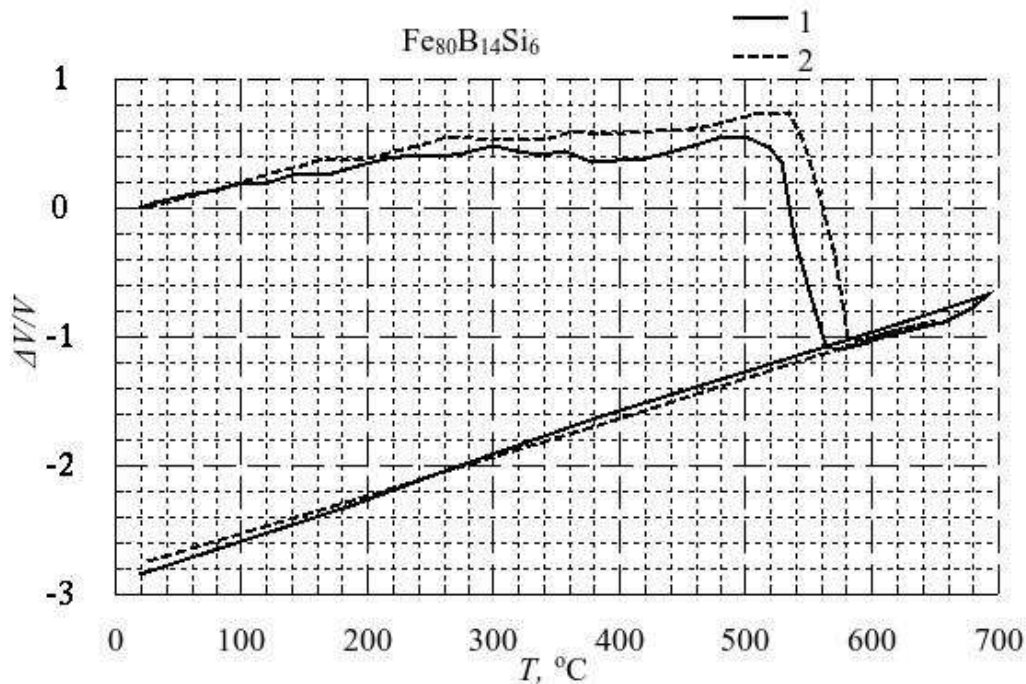


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ для вихідного аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ (крива 1) та після нагрівання зразка до $T_{\text{к}}/2+100\text{K}$ +кріообробка (2).

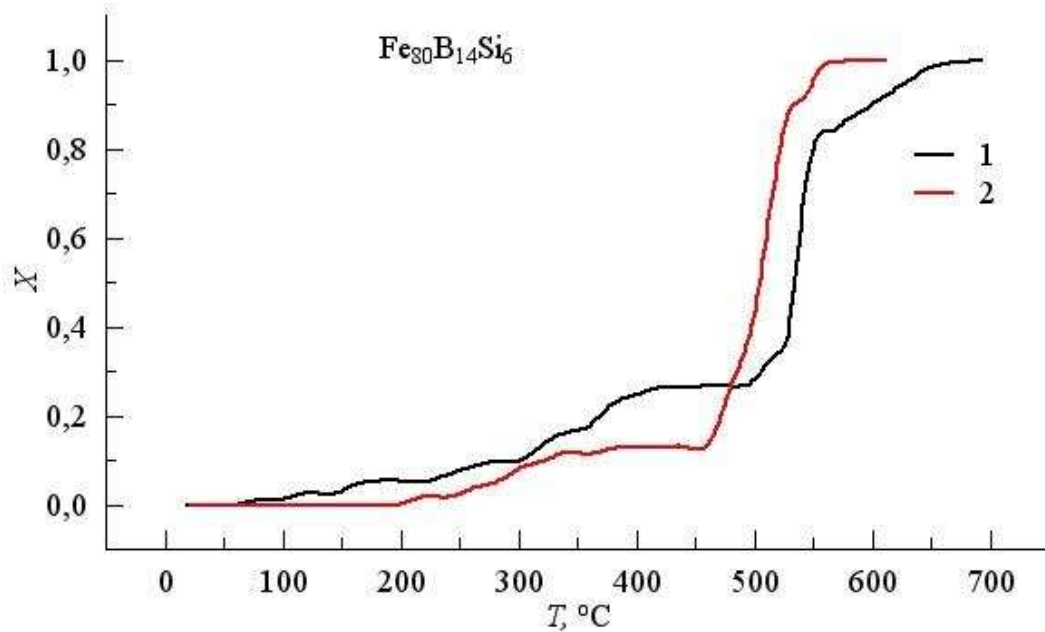


Рис. 2. Залежність об'ємної частки кристалічної фази $X(T)$ сплаву для вихідного аморфного сплаву $Fe_{80}B_{14}Si_6$, (крива 1) та після нагрівання зразка до $T_k/2+50K$ +криообробка (2).

З рисунків 1 та 2 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після нагрівання до $T_k/2+100K$ +криообробка збільшилась на 40 K.

Таблиця 1
Температури початку інтенсивної кристалізації для двох випадків: вихідного зразка при неперервному нагріванні та після термообробки

| Склад аморфного сплаву | $T_k, ^\circ C$ (вихідний) | $T_k^1, ^\circ C$ після термообробки: $T_k/2 + 100K + \text{криообробка}$ |
|-----------------------------------|----------------------------|--|
| $Fe_{80}B_{14}Si_6$ | 500 | 540 |
| $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ | 480 | 520 |
| $Fe_{75,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_3$ | 565 | 560 |
| Склад аморфного сплаву | $T_k, ^\circ C$ (вихідний) | $T_k^1, ^\circ C$ після термообробки: $T_k/2 + 50K + \text{криообробка}$ |
| $Fe_{76,2}B_{14}Si_6Ni_{3,8}$ | 500 | 525 |
| $Fe_{78}B_{16}Si_2Ni_1Mo_3$ | 525 | 520 |

В таблиці 1 наведено дані температур початку інтенсивної кристалізації для двох випадків: вихідного зразка при неперервному нагріванні та після термообробки. З таблиці 1 видно, що запропонована термообробка приводить до збільшення інтервалу температурно-часової стабільності більшості аморфних сплавів, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації на (25-40) К. Для сплавів з більш високим вмістом молібдену T_k майже не змінилась, що можна пояснити тим, що наявність високотемпературної домішки (Mo) стабілізує структуру сплаву.

На рис. 3 представлено експериментальні результати досліджень відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ при неперервному нагріванні та охолодженні сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ у вихідному стані та після термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = 450^{\circ}C$).

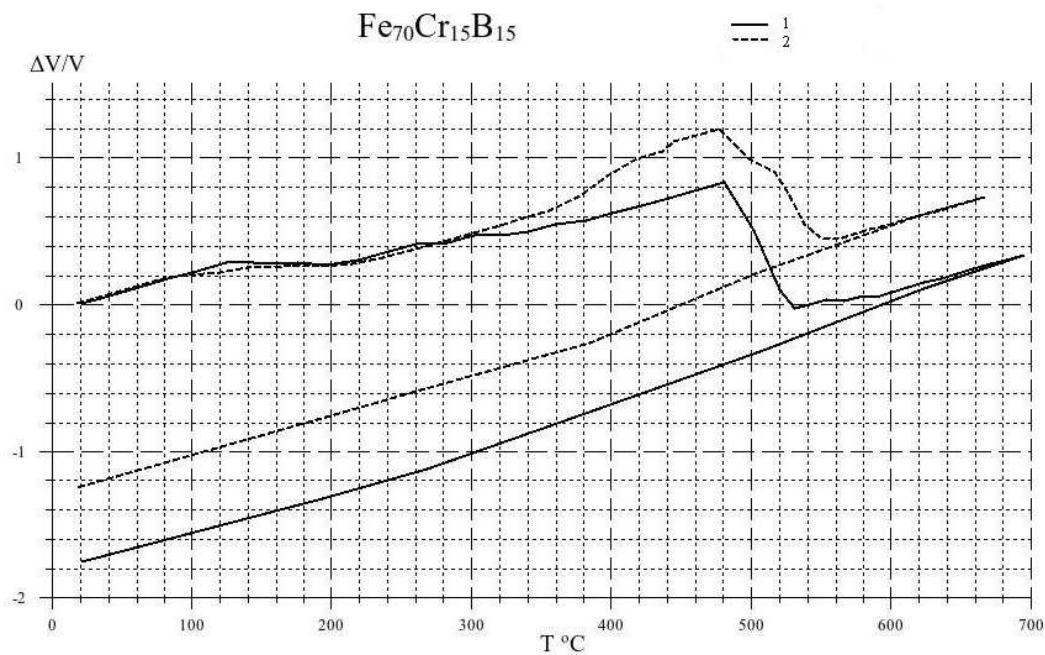


Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ у вихідному стані (1) та після термоцикування: 3 цикла нагрівання до $T = 450^{\circ}C$ (2).

З порівняння залежностей, наведених на рис. 3, видно, що температура початку інтенсивної кристалізації T_k для вихідного аморфного сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ складає $T_k = 480^{\circ}C$, після термоцикування майже не змінюється (лише суттєво змінюється коефіцієнт лінійного розширення в аморфному стані в діапазоні температур $300^{\circ}C-480^{\circ}C$).

2. РЕНТГЕНОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ НА СТРУКТУРУ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

На рис. 4 представлено дифрактограму (1-й максимум) сплаву $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ у вихідному аморфному стані (1) та після нагрівання зразка до $T_k/2+100K$ +кріообробка (2).

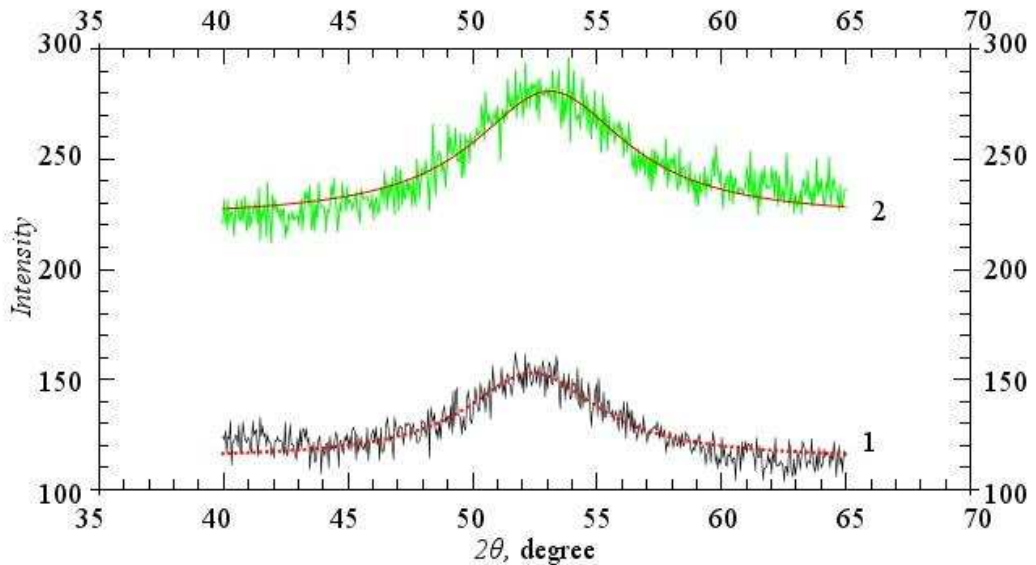


Рис. 4. Дифрактограма (1-й максимум) сплаву $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ в початковому аморфному стані (1) та після нагрівання зразка до $T_k/2+50K$ +кріообробка (2).

В таблиці 2 представлено визначені з дифрактограми параметри, а саме: кутове положення максимумів, значення напівширини дифракційної лінії, модуля хвильового вектору та розміру нанокристалів, оцінених за формулою Селякова-Шерера [11]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta \Delta}, \quad (1)$$

де L – розмір нанокристалів, що складають зразок, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($\lambda(C_0) = 0,179026$ нм, θ – кут дифракції (град), Δ – півширина дифракційної лінії (рад).

На дифрактограмах аморфних сплавів, що пройшли кріообробку у порівнянні із вихідними спостерігаються наступні зміни: незначне зміщення положення дифракційного максимуму 2θ в бік більших кутів дифракції; зменшення півширини дифракційного максимуму Δ ; збільшення модуля хвильового вектора $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ та збільшення розміру нанокристалів L .

Таблиця 2
Характеристики, визначені з дифрактограми для сплаву $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$

| $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ | $(2\theta)_{max}, ^\circ$ | $\Delta, ^\circ$ | $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (нм ⁻¹) | L , (нм) |
|--|---------------------------|------------------|--|------------|
| Вихідний(аморфний) зразок | 52,37 | 3,71 | 30,955 | 3,11 |
| Після термообробки: нагрівання зразка до $\frac{T_k}{2} + 100K$ +кріообробка | 53,15 | 3,50 | 31,376 | 3,30 |

На рис. 5 представлено дифрактограму (1-й максимум) сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ в початковому аморфному стані та після термоцикування.

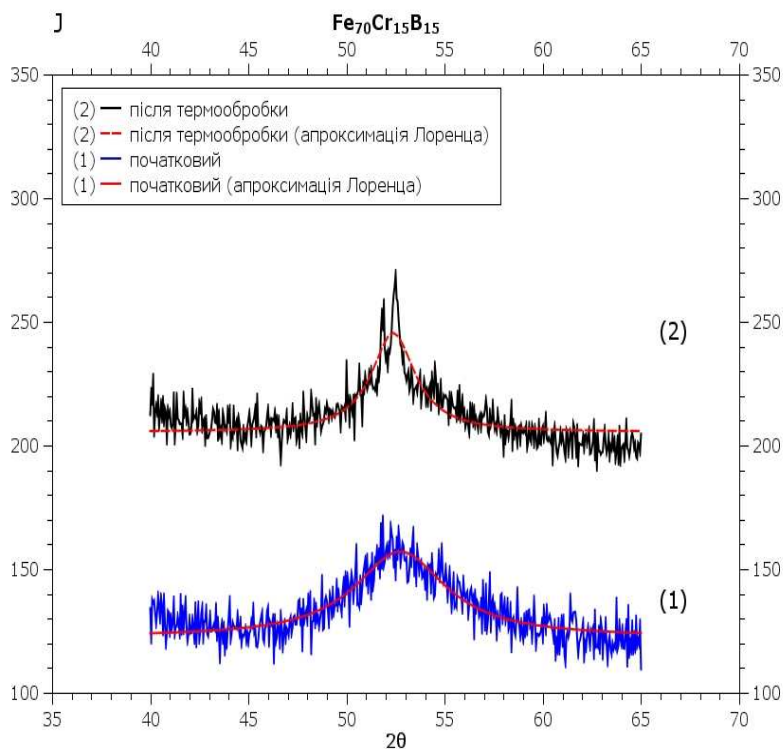


Рис. 5. Дифрактограма (1-й максимум) сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ в початковому аморфному стані (1) та після термообробки: 3 цикла нагрівання до 450⁰C (2).

В таблиці 3 представлено визначені з дифрактограми кутове положення максимумів, значення напівширини дифракційної лінії, хвильового вектор та розміру нанокристалів.

Таблиця 3
Характеристики, визначені з дифрактограми для сплаву Fe₇₀Cr₁₅B₁₅

| Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅ | (2θ) _{max} , ° | Δ, ° | $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (нм ⁻¹) | L, (нм) |
|---|-------------------------|-------|--|---------|
| Початковий аморфний зразок | 52,626 | 2,694 | 31,07 | 4,2 |
| Після термообробки (3 цикла нагрівання до 450 ⁰ С) | 52,374 | 1,321 | 30,93 | 8,2 |

Для сплаву Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, що пройшов термоцикування спостерігається зміщення положення дифракційного максимуму 2θ в бік менших кутів дифракції та зменшення хвильового вектора $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Значення півширини дифракційного максимуму Δ зменшується, а розмір нанокристалів збільшується майже вдвічі: з 4,2 нм до 8,2 нм. Загалом, зміни, що спостерігаються можна пояснити формуванням нанокристалічного стану.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано методи отримання наноструктурного стану з початкового аморфного, а саме кріообробка та термоцикування.
2. За допомогою запропонованих методів керованого наноструктурування отримано сплави в нанокристалічному стані, що підтверджується результатами рентгенодифракційних експериментів.
3. Показано, що за допомогою термоцикування отримується структура з більшим розміром нанокристалів, ніж при кріообробці.

Список літератури

1. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. – Київ: Академперіодика, 2002. т. 2. – 540 с.
2. Фізика іонно-електронних рідин : монографія / Булавін Л.А., Лисов В.І., Рево С.Л. та ін. – К. : Вид.-поліграфічний центр „Київський університет”, 2008. – 367 с.
3. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / Золотухин И.В. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
4. Кристалізація і аморфізація металевих систем / Шпак А.П., Лисов В.І., Куницький Ю.А., Цареградська Т.Л. – Київ: Академперіодика, 2002. – 207 с.
5. Structural relaxation of amorphous metallic alloys / Dokukin M.E., Perov N.S., Beskrovnyi A.I., Dokukin E.B. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272-276S. – P. 1151.
6. Influence of boundary conditions on the parameters of the low temperature deltaT-effect / Zaichenko S., Radkovskaya A., Sivov A., Glezer A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258-259. – P. 567.
7. The cryogenic treatment effect on the magneto-impedance properties of the Co- and Fe-based amorphous ribbons / Dokukin M.E., Perov N.S., Kim Chong-Oh, Kim Cheol Gi // Physica Status Solidi (a). – 2004. – V. 201. – № 8. – P. 1988-1991
8. Neutron Scattering Investigation Of Co- And Fe- Based Amorphous Alloys / Dokukin E.B., Beskrovnyi A.I., Kuklin A.I. et al // Physica status solidi (b). – 2004. – V. 241. – № 7. – P. 1689-1692.

9. Исследование изменения микроструктуры аморфных металлических сплавов, после низкотемпературной обработки, методом нейтронной дифракции / Бескровный А.И., Докукин Е.Б., Докукин М.Е., Перов Н.С. – «Совещание по исследованиям на реакторе ИБР-2», Дубна, Россия. – 2002. – 72 с.
10. Новиков В.Н. Методика дилатометрических исследований металлических стекол / Новиков В.Н., Рябчиков Б.Е. // Заводская лаборатория. – 1989. – т. 55. – № 37. – С. 49-53.
11. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей : учеб. Пособие для физ. спец. вузов, 2-е изд. / Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. – М.: МГУ, 1978. – 277 с.

Лысов В.И. Получение нанокристаллических материалов кристаллизацией аморфных сплавов / Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Физико-математические науки. – 2010. – Т. 23(62), №3. – С. 174-181.

С целью разработки методов управляемого наноструктурирования путем кристаллизации аморфных сплавов проведен ряд экспериментов. С помощью высокочувствительной дилатометрической методики определены температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и тех, что прошли термообработку. Показано, что предложенные режимы термообработки приводят к повышению стабильности аморфных сплавов, о чем свидетельствует увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации. Получены сплавы в нанокристаллическом состоянии с помощью предложенных режимов термообработки, которая подтверждается результатами рентгенодифракционных экспериментов.

Ключевые слова: аморфные сплавы, нанокристаллизация, термообработка.

Lysov V.I. Receipt of nanocrystalline materials a way by crystallization of amorphous alloys / Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V., Saenko G.V. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No.3. – P. 174-181.

With the purpose of development of methods of receipts of the nanocrystalline state by crystallization of amorphous alloys the row of experiments is conducted. By the highly sensitive dilatometric method temperatures of began intensive crystallization for initial standards and those, that passed heat treatment were certain. It is rotined that over the offered modes of heat treatment bring to the increase of stability of amorphous alloys, what the increase of temperature of beginning of intensive crystallization testifies to. Alloys in the nanocrystalline state by the offered modes of heat treatment which is confirmed the results of { γ -rays diffraction methods experiments were got.

Keywords: amorphous alloys, nanocrystallization, heat treatment.

Поступила в редакцию 10.11.2010 г.