

УДК 539.213

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТА ЧАСОВОГО ІНТЕРВАЛУ
СТАБІЛЬНОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ**

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

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

Визначено температурно-часові інтервали стабільності аморфних сплавів на основі заліза. Проведено дослідження впливу термообробки (термоциклування, ізотермічний відпал, кріообробка) на стабільність аморфних сплавів та показано, що ці впливи значно підвищують температуру початку інтенсивної кристалізації аморфних сплавів. Збільшення термічної стабільності аморфних сплавів пояснюється тим, що проведена термообробка призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця–„вморожені” центри кристалізації, що супроводжується зменшенням розмірів „вморожених” центрів кристалізації та гомогенізацією структури сплаву.

Ключові слова: аморфні сплави, термодинамічна стабільність, кристалізація.

ВСТУП

Температурно-часова стабільність та фізичні властивості аморфних сплавів визначаються їх складом і температурним інтервалом активації фазових перетворень. Вивчення кінетики і механізму структурних перетворень аморфних сплавів дозволяє виробити конкретні рекомендації щодо підвищення їх термічної стабільності, зміні їх фізико-хімічних властивостей в необхідному напрямку. При нагріванні до певної температури аморфні металеві сплави переходять в більш стабільний кристалічний стан, втрачаючи при цьому свої характерні властивості. Тому виникає необхідність в умінні заздалегідь передбачати температурно-часову стабільність сплавів в аморфному стані. Важливим напрямком вивчення аморфних сплавів є дослідження змін структури та фізичних властивостей, що відбуваються в процесі старіння аморфних сплавів. Значна увага, що приділяється останнім часом до термічної обробки сплавів з аморфною структурою пов'язана з можливістю набуття особливих фізичних властивостей в нанокристалічному стані. Початковий метастабільний аморфний стан, що отримується надшвидким гартуванням, не завжди дає оптимальних характеристик. Однією з важливіших з точки зору практичного використання груп нанокристалічних матеріалів є аморфні багатокомпонентні сплави на основі заліза, які отримують за допомогою варіацій хімічного складу. Такі наноструктурні матеріали одержують шляхом кристалізації металевих стекол, а їх структура включає крім нанокристалічної фази аморфну складову. Необхідний розмір нанокристалів та їх частка досягається підбором оптимальних режимів термообробки металевих стекол [1, 2]. Об'єктами досліджень були зразки аморфних сплавів отриманих в Інституті металофізики НАН України методом спінінгування розплаву. Багатокомпонентні сплави отримувались

додаванням до базового бінарного сплаву системи Fe-V модифікуючих домішок (Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co). Метою досліджень було визначення температурного та часового інтервалу стабільності структури та властивостей аморфних сплавів на основі заліза, а також дослідження впливу термообробки (термоциклування, ізотермічного відпалу, кріообробки) на стабільність аморфних сплавів.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Для зразків бінарних аморфних сплавів системи Fe-V та багатокомпонентних сплавів, що отримувались додаванням до базового бінарного сплаву системи Fe-V модифікуючих домішок (Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co), були проведені експерименти по ізотермічній витримці при кімнатній температурі. Експериментальні дослідження процесу кристалізації аморфних сплавів проводилися за допомогою високочутливої дилатометричної методики [3]. Методика проведених дилатометричних досліджень полягає в наступному. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному і кристалічному станах відрізняється на (1-3) %. При нагріванні аморфного сплаву його об'єм монотонно зростає, досягнувши певної температури (температури кристалізації) відбувається різке зниження об'єму, що свідчить про початок процесу кристалізації. Таким чином, можна досліджувати процес кристалізації аморфного сплаву, фіксуючи зміну довжини зразка і перераховуючи її в об'ємні зміни. На матеріал з відомим коефіцієнтом теплового розширення закріплюється відрізок аморфної фольги і задається прогин. Вимір довжини досліджуваної в процесі нагрівання фольги безперервно фіксується по зміні стріли прогину, викликаній розширенням фольги відносно матеріалу з відомим коефіцієнтом теплового розширення.

На Рис. 1. представлено температурну залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $Fe_{83}V_{17}$ для вихідного та витриманого на протязі 13 років зразків, а на Рис. 2 – температурну залежність $\Delta V/V(T)$ для аморфного сплаву $Fe_{70}Cr_{15}V_{15}$ для вихідного та витриманого на протязі 14 років зразків.

Порівняння температури початку інтенсивної кристалізації T_k початкового та витриманого зразків сплаву $Fe_{83}V_{17}$ (Рис. 1) показало, що вона знижується з $460^{\circ}C$ до $400^{\circ}C$, тобто на $60^{\circ}C$. Сплав має виражені інварні властивості. Коефіцієнт лінійного розширення до $300^{\circ}C$ близький до 0, в інтервалі $(300-400)^{\circ}C$ коефіцієнт лінійного розширення змінився з $\alpha_1 = 0,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до з $\alpha_2 = 0,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

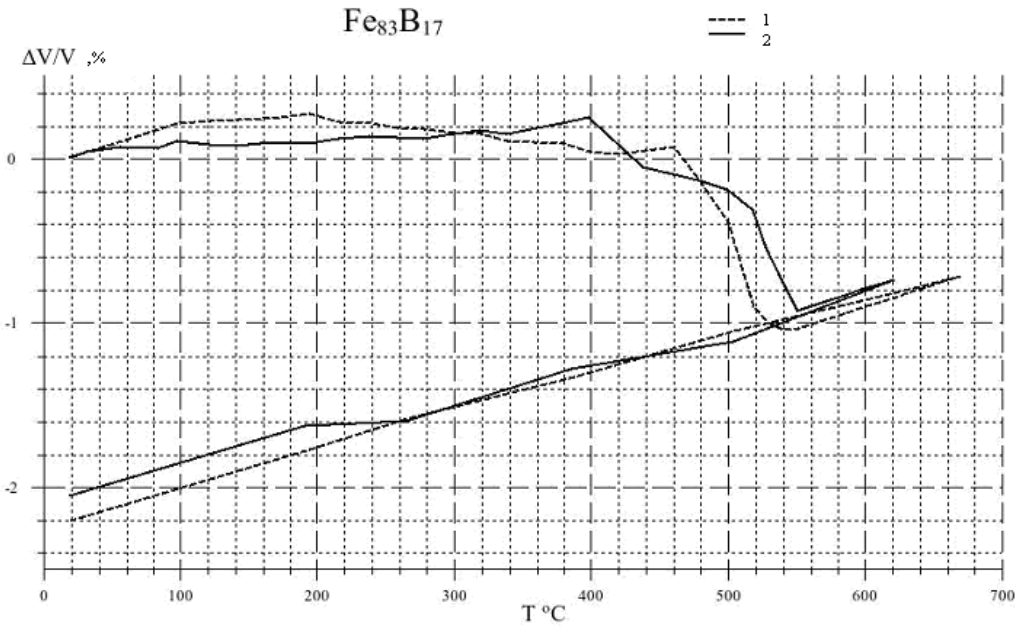


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$: крива 1 для вихідного аморфного сплаву; крива 2 для зразка після тривалої (13 років) витримки при кімнатній температурі.

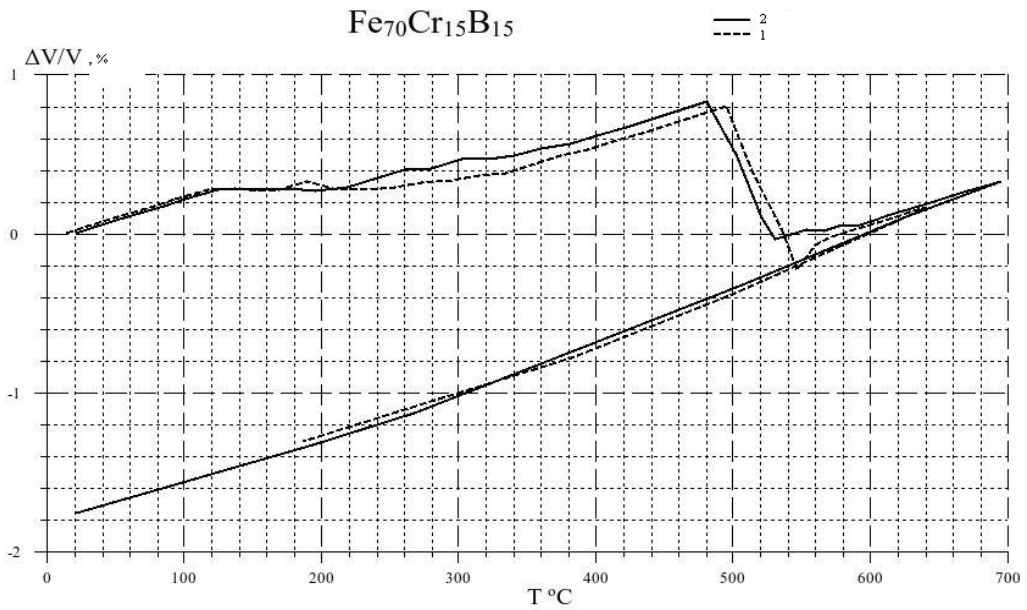


Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$: крива 1 для вихідного аморфного сплаву; крива 2 - для зразка після тривалої (13 років) витримки при кімнатній температурі.

Порівняння температури початку інтенсивної кристалізації T_k вихідного та витриманого зразків сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ (Рис. 2) показало, що вона майже не знижується (з $495^{\circ}C$ до $490^{\circ}C$, тобто на $5^{\circ}C$ (в межах похибки вимірювання). Коефіцієнт лінійного розширення теж не змінився і дорівнює для сплаву $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ $\alpha = 0,55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

На Рис. 3 представлено температурну залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ багатокомпонентного аморфного сплаву $Fe_{77,5}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_3Mn_2Ni_1$. Порівняння температури початку інтенсивної кристалізації T_k початкового та витриманого зразків показало, що вона збільшується з $540^{\circ}C$ до $580^{\circ}C$, тобто на $40^{\circ}C$.

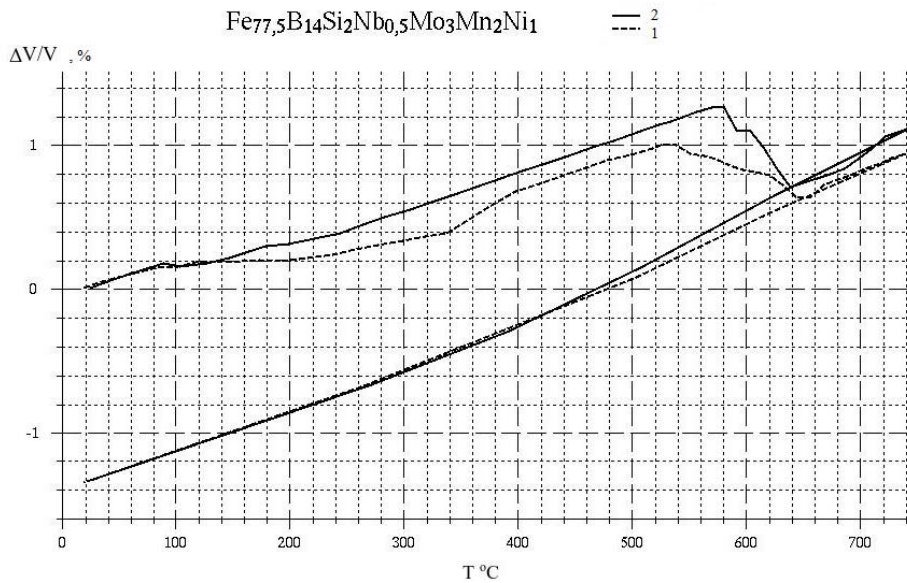


Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $Fe_{77,5}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_3Mn_2Ni_1$ крива 1 – для вихідного аморфного сплаву; крива 2 – для зразка після тривалої (7 років) витримки при кімнатній температурі.

В Таблиці 1 наведено дані по температурам початку інтенсивної кристалізації T_k для вихідних та витриманих при кімнатній температурі протягом тривалого часу аморфних сплавів.

Аналіз проведених досліджень дозволяє зробити висновок про те, що тривала витримка (8-13 років) бінарних аморфних сплавів ($Fe_{85}B_{15}$, $Fe_{83}B_{17}$, $Fe_{75}B_{25}$) при нормальних зовнішніх умовах призводить до зниження їх термічної стабільності: температура початку інтенсивної кристалізації T_k сплавів знижується на $(20-60)^{\circ}C$.

Таблиця 1

Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних та витриманих аморфних сплавів

Склад аморфного сплаву	$T_k, ^\circ\text{C}$ (до витримки)	$T_k^c, ^\circ\text{C}$ (після витримки)	Час, роки
Бінарні сплави			
$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	460	425	8
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	460	400	13
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$	420	400	13
Багатокомпонентні сплави			
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$	495	490	14
$\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{14}\text{Si}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Mn}_2\text{Ni}_1$	540	580	7
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_6\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{Nb}_2$	550	590	9

Даний факт можна пояснити значною перебудовою структури аморфних сплавів, яка полягає в розшаруванні аморфної матриці та збільшенні середніх розмірів “вморожених” центрів кристалізації.

Для трикомпонентного аморфного сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ температура початку інтенсивної кристалізації T_k за 14 років зменшилась лише на 5°C , а коефіцієнт лінійного розширення не змінився. Отже склад даного сплаву є оптимальним з точки зору температурно-часової стабільності.

Для багатокомпонентних аморфних сплавів $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{14}\text{Si}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Mn}_2\text{Ni}_1$ та $\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_6\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{Nb}_2$ температура початку інтенсивної кристалізації T_k збільшується на 40°C після тривалої ізотермічної витримки. На основі цих даних можна зробити висновок про те, що багатокомпонентні аморфні сплави стають більш стабільними після довготривалої витримки при кімнатній температурі. Цей факт можна пояснити тим, що наявність високотемпературних легуючих домішок в сплаві уповільнює процес дифузії, що призводить до блокування росту кристалів, таким чином утворюється більш стабільна структура з меншим розміром нанокристалів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВУ СТАБІЛЬНІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Для аморфних сплавів було проведено експерименти по термообробці з метою підвищення термічної стабільності сплавів та розробки шляхів отримання сплавів в наноструктурному стані. Відомо, що при ізотермічних режимах утворюється структура з розміром кристалів (8-12) нм, а неізотермічні режими дають більш дрібний розмір (3-5) нм. Збільшення циклів призводить до росту кристалів, однак висока стабільність структури високолегованих сплавів може повністю заморозити кристалізацію. На відміну від ізотермічних відпалів проведення комбінованих режимів дозволяє зменшити розмір кристалітів в два рази при одній і тій самій частці кристалічної фази [4].

Було запропоновано 3 типи термообробки: 1) термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50K$; 2) ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50K$, 3) кріообробка, яка полягала в нагріванні до $T = T_k - 50K$ ($t=1$ хвилини) та швидкому охолодженні до температури рідкого азоту -196°C (77 K) з метою стабілізації отриманого наноструктурного стану.

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

На Рис. 4 та Рис. 5 наведено температурні залежності відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфних сплавів $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ та $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$ у вихідному стані та після трьох типів термообробки.

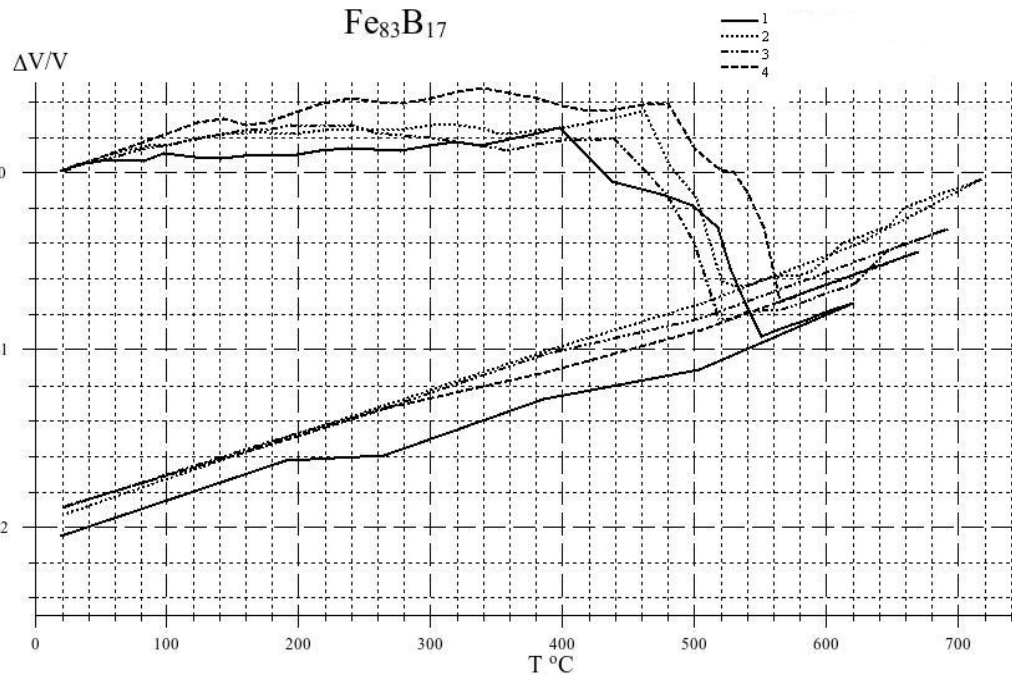


Рис. 4. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ в початковому стані (крива 1); після термоцикування: 3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{ K} = 350^{\circ}\text{C}$ (крива 2), після ізотермічного відпалу протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{ K} = 350^{\circ}\text{C}$ (крива 3) та після попередньої термообробки: нагрівання зразка до $T = T_k - 50\text{ K} = 350^{\circ}\text{C}$ + кріообробка (крива 4).

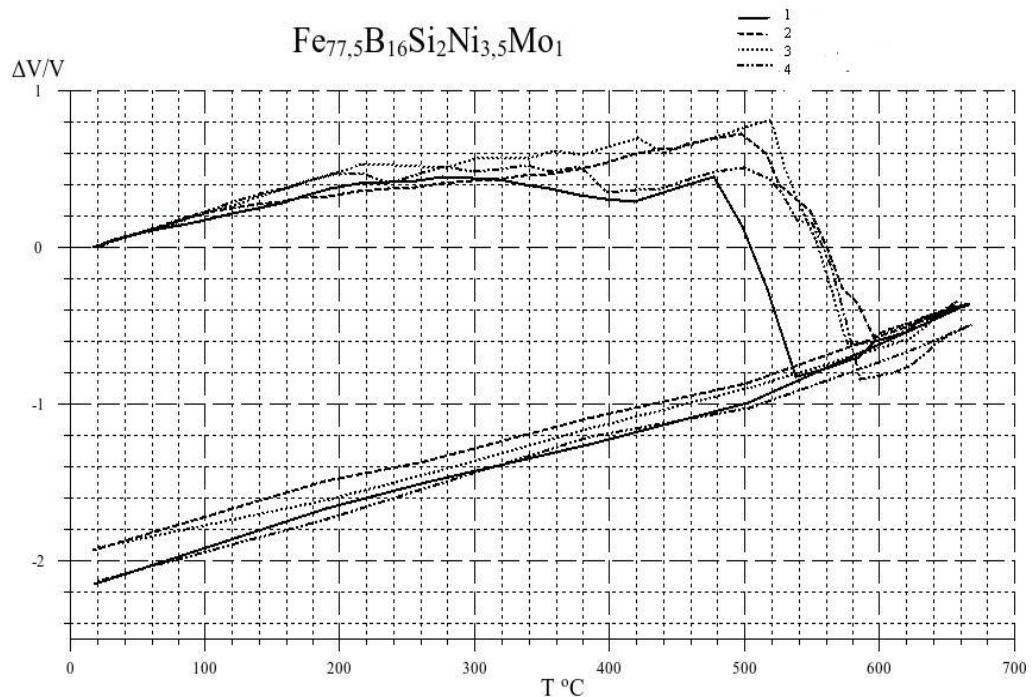


Рис. 5. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного сплаву $Fe_{77.5}B_{16}Si_2Ni_{3.5}Mo_1$ в початковому стані (крива 1); після термоцикування: 3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50K = 425^\circ C$ (крива 2), після ізотермічного відпалу протягом 1 години при $T = T_k - 50K = 425^\circ C$ (крива 3) та після попередньої термообробки: нагрівання зразка до $T = T_k - 50K = 425^\circ C$ + криообробка (крива 4).

З Рисуноків 4, 5 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після проведених термообробок збільшується на (20-80) К.

В Таблиці 2 наведено узагальнені дані по температурам початку інтенсивної кристалізації для вихідних зразків та після проведеної термообробки.

Отже, запропоновані режими термообробки дозволяють розширити інтервали термічної стабільності бінарного аморфного сплаву $Fe_{83}B_{17}$ на 80 К, а багатокомпонентних збільшити на (20-40) К. Цей факт можна пояснити тим, що багатокомпонентні сплави є більш стабільними у порівнянні з бінарними, оскільки додавання кремнію та високотемпературних легуючих домішок, таких як молібден та ніобій, до базових бінарних сплавів системи Fe-B, гальмують дифузію бора в сплавах, отже і процес кристалізації.

Дані результати можна пояснити тим, що проведена обробка аморфних сплавів призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця – „вморожені” центри кристалізації.

Таблиця 2

Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та сплавів, що пройшли термообробку

Склад аморфного сплаву	$T_k^0, ^\circ\text{C}$ вихідний	$T_k^1, ^\circ\text{C}$ після термоциклування	$T_k^2, ^\circ\text{C}$ після відпалу	$T_k^3, ^\circ\text{C}$ після кріообробки
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	400	460	440	480
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$	480	480	540	500
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	500	515	530	540
$\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$	475	495	520	500

При обробці аморфних сплавів відбувається руйнування і дроблення „вморожених” центрів кристалізації, присутніх в початкових зразках, що підтверджується збільшенням температури початку інтенсивної кристалізації сплавів.

ВИСНОВКИ

- Показано, що тривала витримка бінарних аморфних сплавів системи Fe-B при нормальних зовнішніх умовах призводить до зниження інтервалу термічної стабільності на (20-60) К, що пояснюється значною перебудовою структури аморфних сплавів, яка полягає в розшаруванні аморфної матриці та збільшенні середніх розмірів “вморожених” центрів кристалізації.
- Встановлено, що температура початку інтенсивної кристалізації багатокомпонентних аморфних сплавів збільшується на (40-60) К після тривалої ізотермічної витримки, що пояснюється тим, що легування бінарних сплавів високотемпературними легуючими домішками уповільнює процес дифузії, що призводить до блокування росту нанокристалів, таким чином утворюється більш стабільна структура з меншим розміром нанокристалів.
- Показано, що:
 - термоциклування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$) збільшує температуру початку інтенсивної кристалізації T_k для досліджених сплавів на (15-50) К;
 - ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$ розширює інтервал термічної стабільності досліджених сплавів на (30-60) К.
 - нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ з наступною кріообробкою, дозволяє розширити інтервали термічної стабільності аморфних сплавів на (20-80) К.

4. Підвищення термічної стабільності аморфних сплавів після запропонованої термообробки можна пояснити тим, що проведена обробка призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця–„вморожені” центри кристалізації, що супроводжується зменшенням розмірів „вморожених” центрів кристалізації та гомогенізацією структури сплаву.

Список літератури

1. Кристалізація і аморфізація металевих систем / Шпак А. П., Лисов В. І., Куницький Ю. А., Цареградська Т. Л. – Київ: Академперіодика, 2002. – 208 с.
2. Глезер А. М. Аморфные та нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / Глезер А. М. // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57-63.
3. Новиков В. Н., Харьков Е. И. Изменение объема при переходе аморфной пленки $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (2826) в кристаллическое состояние / Новиков В. Н., Харьков Е. И. // Физика металлов и металловедение. – 1982. – № 54, вып. 6. – С. 1210 - 1211.
4. Никифорова О. В. Влияние легирования на процесс кристаллизации при нагреве быстрозакаленных сплавов с аморфной структурой / Гюлиханов Е. Л., Никифорова О. В., Толочко О. В. // Сборник трудов СПбГПУ «Научно-технические ведомости». – 2008. – Т. 4. – С. 103-107.

Лысов В. И. Определение температурного и временного интервала стабильности структуры и свойств многокомпонентных аморфных сплавов / Лысов В. И., Цареградская Т. Л., Турков О. В., Саенко Г. В. // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Физико-математические науки. – 2012. – Т. 25(64), №1. – С. 184-192.

Определены температурно-временные интервалы стабильности аморфных сплавов на основе железа. Проведено исследование влияния термообработки (термоциклирование, изотермический отжиг, криообработка) на стабильность аморфных сплавов и показано, что эти влияния значительно повышают температуру начала интенсивной кристаллизации аморфных сплавов. Увеличение термической стабильности аморфных сплавов объясняется тем, что проведенная обработка приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица–„вмороженные” центры кристаллизации и сопровождается уменьшением размеров „вмороженных” центров кристаллизации и гомогенизацией структуры сплава.

Ключевые слова: аморфные сплавы, термодинамическая стабильность, кристаллизация.

Lysov V. I. Determination of temperature and temporal interval of stability of structure and properties of multicomponent 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. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 184-192.

The temperature-time intervals of stability of iron-based amorphous alloys were determined. A study of the influence of heat treatment (thermal cycling, isothermal annealing, criotreatment) on the stability of amorphous alloys was conducted. It was shown that these effects significantly increase the temperature of the beginning of intensive crystallization of amorphous alloys. Increase of thermal stability of amorphous alloys is explained by the fact that the treatment causes a shift of phase equilibrium in heterogeneous systems: amorphous matrix-"frozen-in" centers of crystallization, accompanied by shrinkage of the "frozen-in" centers of crystallization and homogenization of the alloy structure.

Keywords: amorphous alloys, thermodynamical stability, crystallization.

Поступила в редакцию 23.04.2012 г.