

УДК 539.213

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЧАСТКОВОЮ КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

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

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ
01601, Україна*

E-mail: tsar_grd@ukr.net

Проведено дослідження впливу термообробки (термоциклування, ізотермічного відпалу, кріообробки) та термомеханічної обробки на стабільність аморфних сплавів та показано, що ці впливи значно підвищують термічну стабільність аморфних сплавів на основі заліза. Збільшення температури початку інтенсивної кристалізації та зменшення мікротвердості аморфних сплавів після проведеної обробки пояснюється тим, що зовнішні впливи призводять до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця–вморожені центри кристалізації, що супроводжується зменшенням розмірів вморожених центрів кристалізації та призводить до формування аморфно-нанокристалічного стану.

Ключові слова: аморфні сплави, термічна стабільність, кристалізація.

PACS: 81.40. ± z

ВСТУП

Актуальним напрямком досліджень металевих стекел є розробка методів керованого наноструктурування шляхом часткової кристалізації аморфних сплавів за рахунок зовнішніх впливів. До таких впливів відносять: термообробку (ізотермічні та неізотермічні відпали за температур нижчих за температуру кристалізації, термоциклування, кріообробку); інтенсивну пластичну деформацію; опромінення частинками різної природи. Велика увага до термічної обробки сплавів з аморфною структурою пов'язана з можливістю набуття особливих властивостей в нанокристалічному стані. У зв'язку з цим представляє інтерес дослідження властивостей аморфних сплавів під дією зовнішніх впливів, тим більше, що залишаються відкритими питання про механізми впливу зовнішніх чинників на властивості даних матеріалів [1-2]. Для низки аморфних сплавів було проведено експерименти по термообробці та термомеханічній обробці з метою підвищення термічної стабільності сплавів та розробки шляхів отримання сплавів в наноструктурному стані, а також досліджено механічні властивості отриманих наноструктурних матеріалів.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Параметром, що визначає термічну стабільність аморфних сплавів є температура початку інтенсивної кристалізації T_k , яка визначалась за допомогою високочутливої дилатометричної методики. Методика проведених дилатометричних досліджень полягає в наступному [3]. При нагріванні аморфного сплаву його об'єм

монотонно зростає (густина, відповідно, знижується); при досягненні певної температури (температури початку інтенсивної кристалізації) відбувається різке зниження об'єму та збільшення густини сплаву, 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 або зміни густини. За допомогою дилатометричної методики визначались температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та після проведеної термічної або термомеханічної обробки.

Для низки аморфних сплавів у вихідному аморфному стані та після проведеної обробки було проведено вимірювання мікротвердості за Віккерсом на приладі ПМТ-3. Метод вимірювання мікротвердості ґрунтується на вимірі лінійної величини діагоналі відбитка, що утворюється при втискуванні алмазної пірамідки в досліджуваний матеріал під певним навантаженням. Прилад дозволяє вимірювати мікротвердість при втискуванні алмазної пірамідки з квадратною основою та кутом при вершині 136° між протилежними гранями з прикладенням навантажень (2-200) г. В результаті вимірювань визначається довжина діагоналі отриманого відбитка за допомогою окулярмікрометра. При вимірюванні мікротвердості об'єм, що деформується втискуванням має бути меншим за об'єм зерна, що вимірюється. Тривалість витримки під навантаженням складає 10 с.

Число твердості (за Віккерсом) розраховувалась за формулою

$$H = \frac{1854P}{d^2} \left(\frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2} \right),$$

де P – навантаження в $\frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2}$, d – довжина діагоналі відбитка в мікронах.

При вимірах мікротвердості враховувалась можливість розкиду значень мікротвердості внаслідок впливу сусідніх структурних складових з іншою мікротвердістю, виміри проводились 10 разів в однакових умовах, навантаження складало 200 г, повторні виміри проводились в новому місті структурної складової.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою високочутливої дилатометричної методики були отримані залежності відносної зміни густини для вихідних сплавів та сплавів, що пройшли термічну або термомеханічну обробку. З отриманих залежностей були визначені температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних зразків та тих, що пройшли обробку. Було проведено 3 типи термообробки, а саме: термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$); ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$; нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ (час витримки при даній температурі складав 1 хвилину) та різке охолодження до температури рідкого азоту 77 К з метою стабілізації отриманого наноструктурного стану.

На рис.1 наведено температурну залежність відносної зміни густини $\Delta\rho/\rho(T)$ аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ в початковому стані (крива 1) та після проведеної термообробки: термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 2); ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 3) та нагрівання зразка до $T = T_k - 50\text{K}$ (витримка 1 хвилина) з наступною кріообробкою (крива 4). Температура початку інтенсивної кристалізації для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ складає 500°C , отже попередня термообробка проводилась при $T=450^\circ\text{C}$. З рисунка 1 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після термоцикування збільшилась на 15°C , після ізотермічного відпалу збільшилась на 30°C , а після ізотермічного відпалу та після кріообробки збільшилась на 40°C .

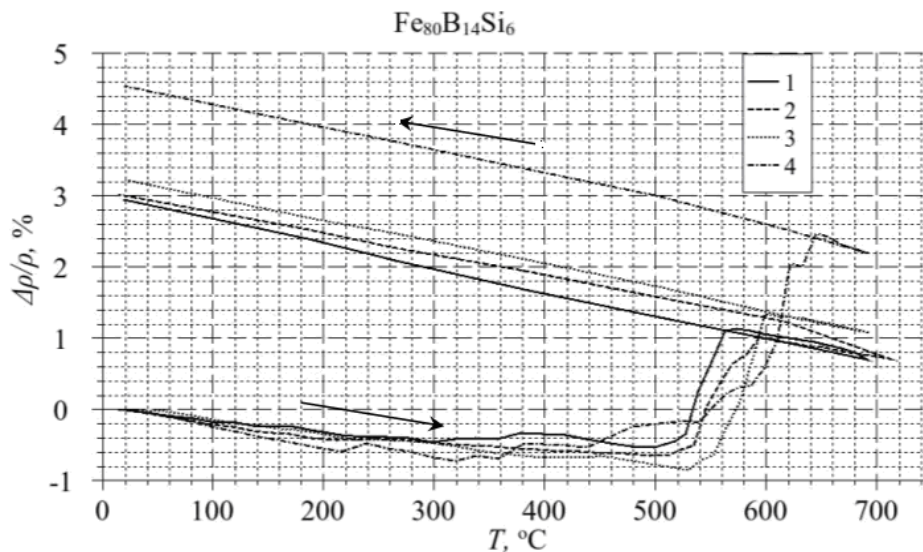


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни густини аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у вихідному стані (крива 1) та після попередньої термообробки: термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 2); ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 3) та нагрівання зразка до $T = T_k - 50\text{K}$ (витримка 1 хвилина) з наступною кріообробкою (крива 4).

На рис. 2 наведена температурна залежність відносної зміни густини $\Delta\rho/\rho(T)$ аморфного сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ у вихідному стані (крива 1) та після термообробки: термоцикування – 3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 2), ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 3) та нагрівання зразка до $T = T_k - 50\text{K}$ (1 хвилина) з наступною кріообробкою (крива 4). Температура початку інтенсивної кристалізації для сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ складає 480°C , отже

попередня термообробка проводилась при $T=430^{\circ}\text{C}$. З рисунка 2 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після термоцикування не збільшилась, після ізотермічного відпалу збільшилась на 60°C , а після кріообробки на 20°C .

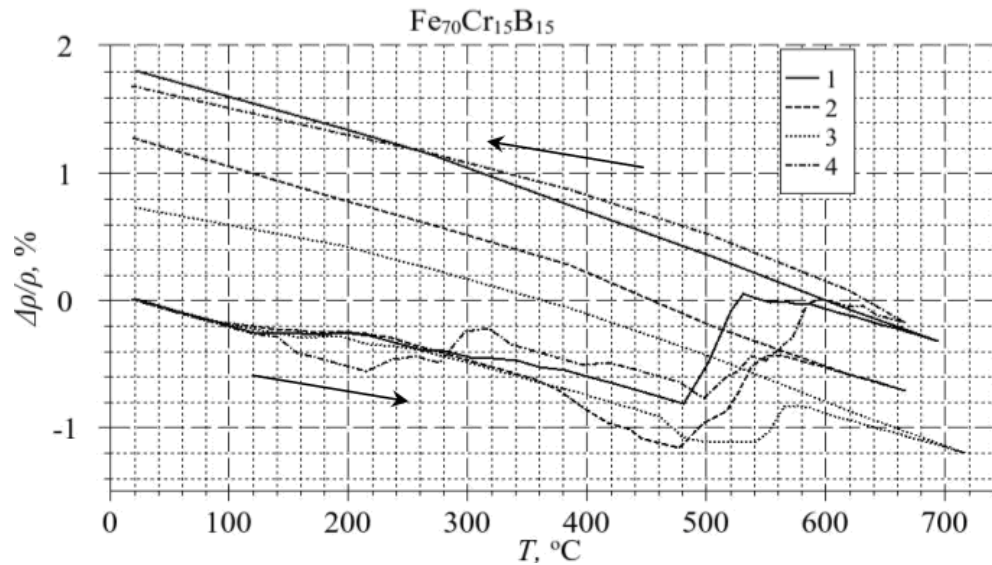


Рис.2. Температурна залежність відносної зміни густини аморфного сплаву $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ у вихідному стані (крива 1) та після попередньої термообробки: термоцикування (3 цикла нагрівання до $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 2); ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50\text{K}$ (крива 3) та нагрівання зразка до $T = T_k - 50\text{K}$ (витримка 1 хвилину) з наступною кріообробкою (крива 4).

Для аморфних сплавів $\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, були проведено дослідження впливу комбінованої термомеханічної обробки на термічну стабільність. Попередня термічна обробка полягала в короткочасному ізотермічному відпалі протягом 10 хвилин при температурі $T = T_k - 50\text{K}$. Механічна обробка аморфних сплавів здійснювалась шляхом циклічного навантаження (5-кратне навантаження по 225 МПа) за допомогою гідравлічного пресу. На рис. 3 та рис. 4 наведено температурні залежності відносної зміни густини $\Delta\rho/\rho(T)$ аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ та $\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$, які були отримані за допомогою високочутливої дилатометричної методики. Температура початку інтенсивної кристалізації для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ складає 500°C , тому попередній відпал проводився при $T=450^{\circ}\text{C}$. Температура початку інтенсивної кристалізації для сплаву $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$ складає 450°C , отже відпал проводився при $T=400^{\circ}\text{C}$. Температура початку інтенсивної кристалізації для аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ після комбінованої термомеханічної обробки збільшилась на 40°C , а сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$ – на 50K .

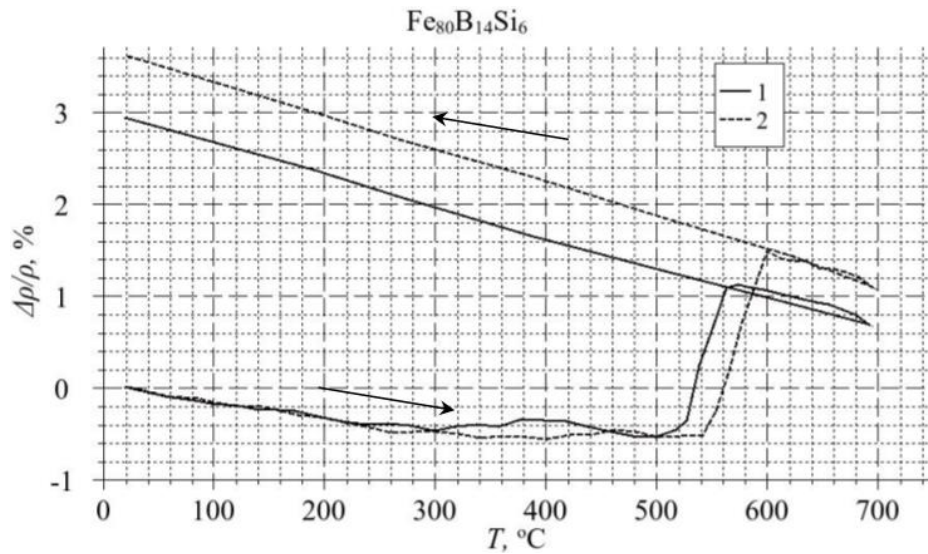


Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни густини аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у вихідному стані (крива 1) та після термомеханічної обробки (крива 2).

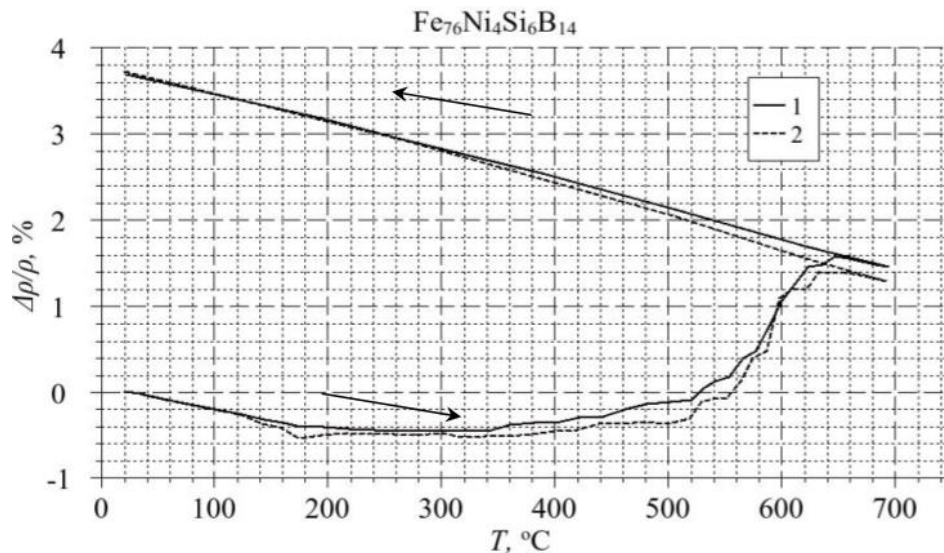


Рис. 4. Температурна залежність відносної зміни об'єму густини аморфного сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у вихідному стані (крива 1) та після термомеханічної обробки (крива 2).

В таблиці 1 наведено температури початку інтенсивної кристалізації для низки вихідних аморфних сплавів та після проведеної термічної або термомеханічної обробки.

Таблиця 1

Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та сплавів після термообробки або термомеханічної обробки

Склад аморфного сплаву	Температура початку інтенсивної кристалізації T_k , °C				
	<i>вихідний сплав</i>	<i>після термоцикування</i>	<i>після відпалу</i>	<i>після кріообробки</i>	<i>після термомеханічної обробки</i>
Fe ₈₀ B ₂₀	380	440	420	440	460
Fe ₈₃ B ₁₇	400	460	440	480	480
Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅	480	480	540	500	500
Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆	500	515	530	540	540
Fe ₇₆ Ni ₄ Si ₆ B ₁₄	500	520	520	540	550
Fe _{77,5} B ₁₆ Si ₂ Ni _{3,5} Mo ₁	480	500	520	500	520

В якості параметра порівняння пружних властивостей металевих стеклоу вихідному стані та після проведеної обробки було використано значення мікротвердості H . Результати проведених вимірювань мікротвердості наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Мікротвердість вихідних аморфних сплавів та після проведеної обробки

Склад аморфного сплаву	H , кГс/мм ²	
	<i>вихідний сплав</i>	<i>після ізотермічного відпалу</i>
Fe ₈₃ B ₁₇	758±38	658± 330
Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅	526±21	416±26
	<i>вихідний сплав</i>	<i>після термомеханічної обробки</i>
Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆	747±37	648±32
Fe ₇₆ Ni ₄ Si ₆ B ₁₄	605±30	512±25

Для всіх досліджених аморфних сплавів після проведеної термічної або термомеханічної обробки спостерігається підвищення термічної стабільності, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації, а також зменшення мікротвердості. Цей факт можна пояснити розчиненням існуючих в

аморфній фазі „вморожених” центрів кристалізації та формуванням аморфно-нанокристалічного стану [4-5]. Аморфні сплави є гетерогенними системами: аморфна матриця–вморожені центри кристалізації, які знаходяться в метастабільному стані, тому їхні властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов (температура, тиск, час ізотермічної витримки та ін.), особливо в області фазових переходів. В щойно отриманих аморфних зразках завжди присутні вморожені центри кристалізації, при цьому об’ємна частка кристалічної фази в зразку не може перевищувати $X = 10^{-6}$ (умова аморфності матеріалу). З часом та під дією зовнішніх впливів розмір вморожених центрів кристалізації може змінюватись: вони можуть збільшуватись, і тоді буде знижуватись температурно-часова стабільність аморфних сплавів, що спостерігається при старінні аморфних бінарних сплавів, а можуть зменшуватись та розчиняються, що приводить до збільшення термічної стабільності аморфних сплавів.

Умова термодинамічної рівноваги “вморожених” центрів кристалізації” – аморфна матриця за i – м компонентом описується рівністю $\Delta\mu_i = 0$ [1]. На процес зародження центрів кристалізації значно впливає різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu_i$ між аморфною і кристалічною фазами, причому зменшення $\Delta\mu_i$ сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів. Проведена обробка аморфних сплавів призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця–вморожені центри кристалізації, що і приводить до збільшення інтервалу термічної стабільності. Більш значне збільшення температури початку інтенсивної кристалізації для бінарних сплавів можна пояснити тим, що багатокомпонентні аморфні 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. Таким чином, результати проведених експериментальних досліджень підтверджують висновки теорії термодинамічної стабільності аморфних сплавів [1], яка показує можливість зсуву фазової рівноваги в системі аморфна матриця – вморожені центри кристалізації за рахунок спрямованої дії зовнішніх впливів.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що для бінарних та багатокомпонентних аморфних сплавів на основі заліза спостерігається підвищення термічної стабільності після проведеної термічної або термомеханічної обробки на (20-80) К.

2. Встановлено, що мікротвердість отриманих матеріалів зменшується в порівнянні з початковим аморфним станом, що можна пояснити розчиненням вморожених центрів кристалізації в початкових зразках та формуванням наноструктурного стану.

Список літератури

1. Кристалізація і аморфізація металевих систем / А. П. Шпак, В. І. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Цареградська. – Київ.: Академперіодика, 2002. – 208 с.
2. Глезер А. М. Аморфные та нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57-63.
3. Новиков В. Н. Изменение объема при переходе аморфной пленки $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (2826) в кристаллическое состояние / В. Н. Новиков, Е. И. Харьков // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 54, вып. 6. – С. 1210.
4. The cryogenic treatment effect on the magneto-impedance properties of the Co- and Fe-based amorphous ribbons / M. E. Dokukin, N. S. Perov, Chong-Oh Kim, Cheol Gi Kim // Physica Status Solidi (a). – 2004. – Vol. 202. – P. 1988-1991.
5. The researches of influence of alloying on thermal stability and process of senescence of amorphous alloys / V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. V. Saenko // Journal of Physical Studies. – 2011. – Vol. 15 (2). – P. 2704-2710.

Лысов В. И. Исследование свойств наноструктурных материалов, полученных частичной кристаллизацией аморфных сплавов / В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская, О. В. Турков, Г. В. Саенко, П. О. Теселько // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия : Физико-математические науки. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 143-150.

Проведено дослідження впливу термічної і термомеханічної обробки на стабільність аморфних сплавів і показано, що ці впливи значительно підвищують температуру початку інтенсивної кристалізації. Збільшення термічної стабільності і зменшення мікротвердості аморфних сплавів пояснюється тим, що проведена обробка приводить до суттєвому зміщенню фазового рівноважя в гетерогенній системі: аморфна матриця–вморожені центри кристалізації, що супроводжується зменшенням розмірів вморожених центрів кристалізації і формуванням аморфно-нанокристалічного стану.

Ключевые слова: аморфні сплави, кристалізація, термічна стабільність.

Lysov V. I. The Researches of the Properties of Nanostructure Materials, Got Partial Crystallization of Amorphous Alloys / V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. V. Saenko, P. O. Teselko // Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University. – Series : Physics and Mathematics Sciences. – 2013. – Vol. 26 (65), No 2. – P. 143-150.

The research of heat treatment influence and thermomechanical processing concerning amorphous alloys stability has been conducted. It has been shown that these effects significantly enhance the thermal stability of amorphous alloys based on iron. The increase of thermal stability and diminishing of microhardness of amorphous alloys is explained by the fact that the conducted treatment results in substantial displacement of phase equilibrium in the heterogeneous system, amorphous matrix–frozen crystallization centers which is accompanied by diminishing of frozen crystallization centers sizes and amorphous-nanocrystalline state forming.

Keywords: amorphous alloys, crystallization, thermal stability.

References

1. A. P. Shpak, V. I. Lysov, Yu. A. Kunits'kii, and T. L. Tsaregradskaya, *Crystallization and Amorphisation of Metal Systems* (Akademperiodika, Kiev, 2002) [in Ukrainian].
2. M. Glezer, *Russian Chemical Magazine XLVI*, No. 5, 57 (2002) [in Russian].
3. V. N. Novikov, Eu. I. Kharkov, *Physics of metals and physical metallurgy* **54** (6), 1210 (1982) [in Russian].
4. M. E. Dokukin, N. S. Perov, Chong-Oh Kim, Cheol Gi Kim, *Physica Status Solidi (a)* **202**, 1988 (2004).
5. V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. V. Saenko, *Journal of Physical Studies* **15** (2), 2704 (2011).

Поступила до редакції 3 вересня 2013 р.