© 2012 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.43.Dq, 64.75.Nx, 81.05.Bx, 81.30.Mh, 81.40.Vw, 81.70.Bt

Вплив термічного та пластичного оброблення на температурно-часову стабільність аморфних стопів

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, вул. Володимирська, 64, 01601, МСП, Київ, Україна

Представлено результати дослідження впливу термоцикльовання, ізотермічного відпалу та оброблення тиском на температурно-часову стабільність аморфних стопів. Показано, що термоцикльовання (3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступним охолодженням до кімнатної температури) збільшує температуру початку інтенсивної кристалізації T_k на 15–20 К; ізотермічний відпал упродовж 1 години при $T = T_k - 50$ К розширює інтервал термічної стабільности на 20–60 К, а оброблення аморфних стопів тиском до 225 МПа — на 20 К. Підвищення термічної стабільности аморфих стопів під впливом термооброблення та оброблення тиском можна пояснити зменшенням розмірів присутніх у аморфній фазі «вморожених» центрів кристалізації та формуванням наноструктурного стану.

The results of investigation of influence of the isothermal annealing, thermocycling, and pressure treatment on temperature–temporal stability of amorphous alloys are presented. As shown, the thermocycling (three cycles of heating to the temperature $T = T_k - 50$ K with the subsequent cooling to the room temperature) increases the temperature of intensive-crystallization beginning, T_k , by 15–20 K. The isothermal annealing during 1 hour at temperature $T = T_k - 50$ K extends the interval of thermal stability up on 20– 60 K, and pressure treatment up to 225 MPa extends it up on 20 K. Enhance of thermal stability of amorphous alloys under influence of heat treatment and pressure treatment can be explained by downsizing of the 'freeze-in' centres of crystallization appearing in an amorphous phase and forming of the nanostructural state.

Представлены результаты исследования влияния изотермического отжига, термоциклирования и обработки давлением на температурно-временную стабильность аморфных сплавов. Показано, что термоциклирование (3 цикла нагревания до температуры $T = T_k - 50$ К с последующим охлаждением до комнатной температуры) увеличивает температуру начала

437

интенсивной кристаллизации T_k на 15–20 К; изотермический отжиг в течение 1 часа при температуре $T = T_k - 50$ К расширяет интервал термической стабильности на 20–60 К, а обработка давлением до 225 МПа — на 20 К. Повышение термической стабильности аморфных сплавов под влиянием термообработки и обработки давлением можно объяснить уменьшением размеров имеющихся в аморфной фазе «вмороженных» центров кристаллизации и формированием наноструктурного состояния.

Ключові слова: аморфні стопи, термічне оброблення, пластичне оброблення, температурно-часова стабільність стопів.

(Отримано 1 вересня 2011 р.)

1. ВСТУП

Актуальність дослідження аморфних металевих стопів обумовлена тим, що це дає можливість вивчати невпорядковані системи в твердому стані, розширюючи уявлення фізики конденсованих середовищ. Використання аморфних матеріялів у сучасних нанотехнологіях дозволяє добитися таких характеристик, які майже неможливо досягти, застосовуючи лише матеріяли з кристалічною структурою.

Але вихідний метастабільний аморфний стан, що одержується надшвидким гартуванням, не завжди має оптимальні характеристики; тому актуальним напрямом досліджень металевих стекол є розроблення метод керованого наноструктурування. До метод керованого наноструктурування відносять: 1) термооброблення (ізотермічні та неізотермічні відпали за температур, нижчих за температуру кристалізації, термоцикльовання, кріооброблення, імпульсний лазерний відпал); 2) інтенсивну пластичну деформацію; 3) опромінення частинками різної природи.

Велика увага до термічного оброблення стопів з аморфною структурою пов'язана з можливістю набуття особливих властивостей в нанокристалічному стані. У зв'язку з цим викликає інтерес дослідження поведінки аморфних стопів під дією різних температурних впливів, тим більше, що залишаються відкритими питання про механізми впливу зовнішніх чинників на властивості аморфних стопів.

Аморфні стопи є гетерогенними системами аморфна матриця-«вморожені» центри кристалізації, які знаходяться в метастабільному стані; тому їх властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов (температура, тиск, час ізотермічної витримки та ін.), особливо в області фазових переходів. Тому виникає необхідність в умінні заздалегідь передбачати як схильність стопів до аморфізації, так і їх температурно-часову стабільність в аморфному стані.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Експериментальні дослідження процесу кристалізації аморфних стопів виконувалися за допомогою високочутливої дилятометричної методики [3]. Методика виконаних дилятометричних досліджень полягає в наступному. Молярний об'єм більшости стопів в аморфному і кристалічному станах відрізняється на 1-3%. При нагріванні аморфного стопу його об'єм монотонно зростає, досягши певної температури (температури кристалізації), відбувається різке зниження об'єму, що свідчить про початок процесу кристалізації.

Таким чином, можна досліджувати процес кристалізації аморфного стопу, фіксуючи зміну довжини зразка і перераховуючи її в об'ємні зміни. На матеріял з відомим коефіцієнтом теплового розширу закріплюється відрізок аморфної фолії і задається прогин. Вимір довжини досліджуваної в процесі нагрівання фолії безперервно фіксується за зміною стріли прогину, викликаної розширенням фолії відносно матеріялу з відомим коефіцієнтом теплового розширу.

Об'єктами досліджень у роботі були зразки аморфних стопів, одержаних в Інституті металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України методою спінінгування розтопу.

Для даних стопів були одержані залежності $\Delta T/V(T)$ для вихідних стопів та після виконаного термооброблення та оброблення тиском.

Було запропоновано 2 види термооброблення: термоцикльовання: 3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступним охолодженням до кімнатної температури та ізотермічний відпал протягом 1 години при $T = T_k - 50$ К.

3. РІВНАННЯ ДЛЯ ОПИСУ УМОВИ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ АМОРФНИХ СТОПІВ

Аморфні стопи є гетерогенними системами аморфна матриця-«вморожені» центри кристалізації, які знаходяться в метастабільному стані, тому їх властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов (температура, тиск, час ізотермічної витримки та ін.), особливо в області фазових переходів.

Поставлення задачі випливає з теорії термодинамічної стабільности аморфних стопів [1, 2], відповідно до якої зовнішні впливи (ізотермічний відпал або тривала витримка при кімнатній температурі) може призводити до істотного зсуву фазової рівноваги в гетерогенній системі аморфна матриця-«вморожені» центри кристалізації. Рівновага в такій системі визначається ріжницею хемічних потенціялів компонентів стопу в аморфній і кристалічній фазах, вираз для якої наведено в роботі [1]:

$$\Delta \mu_{i}(T,P) = \Delta \mu_{0i}(T,P) - \frac{\chi_{\alpha}V_{\beta} + \chi_{\beta}V_{\alpha}}{\chi_{\alpha} + \chi_{\beta}} \frac{2\sigma}{r_{02}} - \frac{(V_{\beta} - V_{\alpha})(\overline{V}_{\beta}^{i} - \overline{V}_{\alpha}^{i})\left[1 - \left(\frac{r_{0i1}}{r_{02}}\right)^{3}\right]}{(\chi_{\alpha} + \chi_{\beta})\overline{V}},$$
(1)

де V_{α} , V_{β} — молярні об'єми α - та β -фаз; \bar{V}_{α}^{i} , \bar{V}_{β}^{i} — парціяльні молярні об'єми *i*-го компонента в α - та β -фазах; χ_{α} , χ_{β} — ізотермічні стисливості α - та β -фаз; σ — поверхневий натяг на границі α - та β -фаз; r_{01} — параметер розтопу, який враховує в'язкість розтопу в переохолодженому стані; r_{02} — радіюс критичного зародка; μ_{0i}^{α} , μ_{0i}^{β} — хемічні потенціяли *i*-го компонента в α - та β -фазах; $\Delta \mu_{i} = \mu_{0i}^{\alpha} - \mu_{0i}^{\beta}$. Умова термодинамічної рівноваги «вморожених» центрів кристалізації з аморфною матрицею за *i*-м компонентом описується рівністю:

$$\Delta \mu_i = 0. \tag{2}$$

На процес зародження центрів кристалізації значно впливає ріжниця хемічних потенціялів $\Delta \mu_i$ між аморфною і кристалічною фазами, причому, зменшення $\Delta \mu_i$ сприяє підвищенню термічної стабільности стопів.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою високочутливої дилятометричної методики було виконано дослідження впливу термооброблення на температуру початку інтенсивної кристалізації аморфних стопів. На рисунках 1 та 2 наведено результати досліджень відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ (*a*) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (*б*) при неперервному нагріванні та охолодженні стопів Fe₈₀B₁₄Si₆ та Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁ у вихідному стані, після термоцикльовання та після ізотермічного відпалу.

З рисунка 1 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації T_k для вихідного аморфного стопу $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ складає $T_k =$ = 500°C, після термоцикльовання збільшується на 20°C і дорівнює $T_k = 515$ °C, а після ізотермічного відпалу збільшується на 30°C і досягає $T_k = 530$ °C. З порівняння залежностей, наведених на рис. 2, видно, що температура початку інтенсивної кристалізації T_k для вихідного аморфного стопу $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$ складає $T_k = 475$ °C, після термоцикльовання збільшується на 20°C і дорівнює $T_k =$ = 520°C, а після ізотермічного відпалу збільшується на 45°C і дося-



Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ (*a*) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (*b*) при неперервному нагріванні аморфного стопу Fe₈₀B₁₄Si₆ у вихідному стані (1), після термоцикльовання: З цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступним охолодженням до кімнатної температури (2) та після ізотермічного відпалу протягом 1 години при $T = T_k - 50$ К (3).

гає $T_k = 530^\circ$ C.

В таблиці 1 наведено значення температури початку інтенсивної кристалізації, визначені за допомогою дилятометричної методики.

Виконані дослідження показали, що для стопу $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ застосоване термооброблення призводить до таких результатів: термоцикльовання не впливає на температуру початку інтенсивної кристалізації T_k , а ізотермічний відпал розширює інтервал термічної стабільности на 60°С. Аналізуючи одержані раніше дані щодо дос-



Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ (*a*) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (*b*) при неперервному нагріванні аморфного стопу $\operatorname{Fe}_{77,5}\operatorname{B}_{16}\operatorname{Si}_2\operatorname{Ni}_{3,5}\operatorname{Mo}_1$ у вихідному стані (1), після термоцикльовання: З цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступним охолодженням до кімнатної температури (2) та після ізотермічного відпалу протягом 1 години при $T = T_k - 50$ К (3).

лідження процесу старіння трикомпонентного аморфного стопу $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, було зроблено висновок про те, що склад цього стопу є оптимальним з точки зору температурно-часової стабільности, оскільки для нього температура початку інтенсивної кристалізації T_k за 15 років майже не змінилась. Цим фактом можна пояснити те, що термоцикльовання не вплинуло на інтервал термічної стабільности даного стопу.

Для аморфного стопу Fe_{76,2}B₁₄Si₆Ni_{3,8} термоцикльовання та ізоте-

Склад аморфного стопу	<i>T</i> ⁰ _k , °C (початковий)	T_k^1 , °C термоцикльовання: 3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступ- ним охолодженням до кімнатної температури	T_k^2 , °С ізотермічний відпал впродовж 1 години при $T = T_k - 50$ К
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	480	480	540
$\mathrm{Fe_{80}B_{14}Si_6}$	500	515	530
${ m Fe}_{76,2}{ m B}_{14}{ m Si}_6{ m Ni}_{3,8}$	500	520	520
$Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$	475	$\boldsymbol{495}$	520
$Fe_{83}B_{17}$	400	460	440

ТАБЛИЦЯ 1. Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних стопів та стопів, що пройшли термооброблення.

рмічний відпал однаково впливає на температурну стабільність: температура початку інтенсивної кристалізації T_k збільшується на 20° С. Інтервал термічної стабільности для аморфного стопу $Fe_{70}Mo_{10}Si_6B_{14}$ після термоцикльовання збільшується на 50°С, а після ізотермічного відпалу збільшується на 60°С. Температура початку інтенсивної кристалізації T_k для аморфного стопу $Fe_{83}B_{17}$ після термоцикльовання збільшується на 40°С, а після ізотермічного відпалу збільшується на 60°С і досягає $T_k = 460^{\circ}$ С.

Підвищення термічної стабільности всіх досліджених аморфних стопів після виконаного термооброблення можна пояснити розчиненням існуючих в аморфній фазі «вморожених» центрів кристалізації та формуванням наноструктурного стану.

Оброблення тиском зразків аморфних стопів створювалось за допомогою гідравлічного пресу. На рисунках 3–5 наведено температурні залежності відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфних стопів при неперервному нагріванні для щойноодержаних (вихідних) зразків та для зразків після оброблення тиском. На рисунку 3 наведено температурну залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу Fe₈₂B₁₆Si₆, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 170 МПа (2). З рисунка 3 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після оброблення тиском збільшилась на 20 К.

На рисунку 4 наведено температурну залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу $\mathrm{Fe}_{77,5}\mathrm{B}_{16}\mathrm{Si}_{2}\mathrm{Ni}_{3,5}\mathrm{Mo}_{1}$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 225 МПа (2). З рисунку 4 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації після оброблення тиском збільшилась на 20 К.

На рисунку 5 наведено температурну залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу Ni₇₈B₁₈Si₄, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 200 МПа



Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу $\mathrm{Fe}_{82}\mathrm{B}_{16}\mathrm{Si}_6$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 170 МПа (2).



Рис. 4. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу $\mathrm{Fe}_{77,5}\mathrm{B}_{16}\mathrm{Si}_{2}\mathrm{Ni}_{3,5}\mathrm{Mo}_{1}$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 225 МПа (2).

(2). З рисунка 5 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації збільшилась на 20 К після оброблення тиском.

У таблиці 2 наведено дані по температурам початку інтенсивної кристалізації для початкових зразків при неперервному нагріванні та після оброблення тиском.

З таблиці 2 видно, що оброблення тиском призводить до збіль-



Рис. 5. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу Ni₇₈B₁₈Si₄, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском P = 200 MII a (2).

ТАБЛИЦЯ 2.

Склад аморфного стопу	<i>Т _k</i> , °С (початковий)	T_k , °С (після оброблення тиском)
$\mathrm{Fe}_{80}\mathrm{B}_{14}\mathrm{Si}_6$	500	520 ($P = 170 \text{ M}\Pi a$)
$\mathrm{Ni}_{78}\mathrm{B}_{18}\mathrm{Si}_4$	460	480 $(P = 200 \text{ M}\Pi a)$
${ m Fe}_{77,5}{ m B}_{16}{ m Si}_{2}{ m Ni}_{3,5}{ m Mo}_{1}$	480	500 ($P = 225 \text{ M}\Pi a$)

шення інтервалу температурно-часової стабільности більшости аморфних стопів на 20 К, про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації.

Виконані дослідження показали, що при обробленні аморфних стопів зовнішнім тиском відбувається руйнування і подрібнення центрів «вморожених» кристалізації, присутніх в початкових зразках, що підтверджується збільшенням температури початку інтенсивної кристалізації стопів. Отже, можна зробити висновок про те, що оброблення зовнішнім тиском призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця– «вморожені» центри кристалізації.

5. ВИСНОВКИ

1. Показано, що термоцикльовання (3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50 \text{ K}$ з наступним охолодженням до кімнатної температури)

збільшує температуру початку інтенсивної кристалізації T_k для досліджених стопів на 15–50 К; ізотермічний відпал впродовж 1 години при $T = T_k - 50$ К розширює інтервал термічної стабільности досліджених стопів на 20–60 К.

2. Оброблення аморфних стопів зовнішнім тиском до 225 МПа призводить до підвищення температури початку інтенсивної кристалізації на 20 К.

3. Підвищення термічної стабільности аморфних стопів під впливом термооброблення та оброблення тиском можна пояснити зменшенням розмірів існуючих в аморфній фазі «вморожених» центрів кристалізації та формуванням наноструктурного стану, внаслідок істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця-«вморожені» центри кристалізації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. А. П. Шпак, В. І. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Цареградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Київ: Академперіодика: 2002).
- 2. Л. А. Булавін, В. І. Лисов, С. Л. Рево, В. І. Оглобля, Т. Л. Цареградська, Фізика іонно-електронних рідин (Київ: Вид.-поліграф. центр «Київський університет»: 2008).
- В. Н. Новиков, Е. И. Харьков, Физика металлов и металловедение, 54, вып. 6: 1210 (1982).