

PACS numbers: 43.35.+d, 61.43.Dq, 62.25.-g, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 81.65.-b

Нанокристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ (FINEMET) под действием ультразвуковой ударной обработки

М. А. Васильев, В. А. Тиньков, Ю. Н. Петров, С. М. Волошко*,
Г. Г. Галстян, В. Т. Черепин, А. С. Ходаковский

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина
*Национальный технический университет Украины «КПИ»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

В работе впервые исследованы изменения морфологии поверхности и структуры аморфной ленты состава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ (FINEMET) в результате интенсивной деформации с помощью ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) при комнатной температуре на воздухе. Показано, что микроструктура поверхности данного сплава является результатом локализованной пластической деформации, при которой образуется большое количество полос сдвига. Установлен эффект деформационно-индуцированного структурного изменения в объеме аморфной ленты при УЗУО, обусловленный формированием равномерно распределенных наночастиц. Данный эффект связывается с усилением атомной мобильности в процессе деформации.

У роботі вперше досліджено зміни морфології поверхні і структури аморфної стрічки складу $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ (FINEMET) в результаті інтенсивної деформації за допомогою ультразвукової ударної обробки (УЗУО) при кімнатній температурі на повітрі. Показано, що микроструктура поверхні даного сплаву є результатом локалізованої пластичної деформації, при якій утворюється велика кількість смуг зсуву. Встановлено ефект деформаційно-індукованої структурної зміни в об'ємі аморфної стрічки при УЗУО, обумовлений формуванням рівномірно розподілених наночастинок. Даний ефект пов'язується з посиленням атомної мобільності в процесі деформації.

Changes of the surface morphology and structure of the amorphous ribbon with composition of $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ (FINEMET) because of the intensive deformation by ultrasonic shock treatment (USST) at a room temperature on air are first studied. As shown, the surface microstructure of this

alloy is the result of the local plastic deformation, when the shear bands are appeared. The effect of the deformation structural changes is established in the bulk of the amorphous ribbon at USST, which is caused by formation of uniform distributed nanoparticles. This effect is connected with increasing of the atomic mobility during the deformation process.

Ключевые слова: аморфный сплав, FINEMET, УЗУО, пластическая деформация, нанокристаллизация.

(Получено 17 ноября 2012 г.; окончат. вариант — 29 апреля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД) при относительно низких гомологических температурах является эффективным способом структурных изменений, как в объеме, так и на поверхности металлов и сплавов, в частности, благодаря формированию в них нанокристаллической структуры [1, 2]. Механизм упрочнения при ИПД металлов основан на измельчении кристаллических зерен за счет фрагментации, наряду с формированием неравновесных состояний границ зерен, имеющих высокий уровень локальных внутренних напряжений. При этом большую роль играет плотность и распределение дислокаций, а также взаимодействие между ними. Именно существенное повышение плотности дислокаций и последующее изменение дислокационной структуры в процессе ИПД обуславливает возникновение внутренней субзеренной структуры, а затем и наноразмерных зерен. В последние годы большое внимание привлекают исследования изменений структурно-фазового состояния аморфных сплавов в условиях ИПД, которые, как известно, не имеют таких структурных дефектов, как дислокации и межзеренные границы. Вопрос о механизме деформации и образовании деформационной структуры в аморфных металлических сплавах (АМС), наряду с изучением особенностей ее строения, является одним из важнейших и интересных при поиске новых путей модифицирования структуры и свойств таких материалов. Результаты недавних исследований показали, что ИПД металлов в аморфном состоянии может быть одним из контролируемых способов получения нанокристаллических материалов с новыми свойствами. Этот метод позволяет получать нанокристаллическое состояние в аморфных сплавах, когда его невозможно получить традиционными термическими обработками. Одним из преимуществ нанокристаллизации при ИПД является возможность создания аморфно-кристаллических композиций с более совершенными межзеренными границами. Комбинация ИПД и последующего отжига является эффективной для получения беспористых нанокристаллических материалов, в том числе и массивных. Деформацион-

ная кристаллизация АМС может также способствовать улучшению пластических свойств таких материалов.

Изучение деформационной нанокристаллизации в АМС при комнатной температуре проводилось, в основном, при воздействии двух способов ИПД: в условиях сдвига под давлением (в камере Бриджмена) и при обработке в высокоэнергетических шаровых мельницах. Впервые образование кристаллов с размерами 10–15 нм в аморфной ленте состава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ при сильной сдвиговой деформации под высоким давлением было установлено авторами [3]. В работах [4, 5] показано, что такой же способ ИПД аморфной ленты $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ также приводит к формированию нанокристаллов (5–15 нм), количество которых растет с ростом степени деформации. Деформационная нанокристаллизация при кручении под давлением обнаружена и в аморфных лентах на основе Al [6, 7]. Большой интерес вызывают также исследования нанокристаллизации при обработке кусочков аморфных лент в шаровых мельницах. Так, например, формирование нанокристаллов обнаружено при обработке АМС следующих систем: $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [8], CoFeZrB [9] и $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1,5}\text{V}_2\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [10].

Известно, что АМС-системы Fe–Cu–Nb–Si–B (FINEMET), полученные методом сверхбыстрой закалки расплава, после соответствующей термообработки имеют магнитомягкие свойства в аморфно-нанокристаллическом состоянии, что обуславливает их широкое практическое применение. К настоящему времени, в основном, установлены общие закономерности термической нанокристаллизации при отжиге АМС на основе железа [11, 12]. Однако на сегодняшний день вопрос о механизме нанокристаллизации аморфных сплавов, склонных к термической нанокристаллизации под действием ИПД, остается открытым.

Один из эффективных способов ИПД металлических поверхностей основан на использовании энергии мощных ультразвуковых колебаний. В работе [13] показано, что накопление пластической деформации при высокочастотном ударном воздействии происходит очень быстро и достигает 3–4 единиц истинной деформации за время около 1 минуты при обработке чистых металлов, таких как Al, Fe, Ti. В связи с этим в последние годы интенсивно разрабатываются устройства и развиваются технологии ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) [14–17]. Многочисленные исследования показывают, что УЗУО изделий является более технологичным и управляемым процессом по сравнению с обработкой в шаровых мельницах или в камере Бриджмена. Установлено, что под действием УЗУО происходит измельчение структуры металлов и сплавов с образованием микро- и наноструктур, формирование сжимающих внутренних напряжений, что обеспечивает повышение эксплуатационных характеристик изделий и конструкций [14–17]. Роль по-

верхности в зарождении деформации и разрушении является предметом многочисленных исследований не только кристаллических материалов, но и АМС. В связи с этим изучение изменений морфологии и рельефа поверхности АМС в результате воздействия многократных ударных нагрузок является актуальной задачей.

В настоящей работе впервые исследованы изменения морфологии поверхности и структуры аморфной ленты FINEMET состава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ в результате интенсивной деформации с помощью УЗУО при комнатной температуре на воздухе.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовался магнитомягкий аморфный сплав состава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{B}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ в виде ленты толщиной 25–30 мкм и шириной 15–20 мм, полученной методом закалки из расплава на вращающийся медный валок со скоростью охлаждения $\sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ (метод спиннингования). Аморфное состояние сплава в исходном состоянии перед исследованиями контролировалось с помощью рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции. Согласно результатам структурных исследований образцы ленты в состоянии поставки и после длительной выдержки на воздухе были аморфными.

Ультразвуковая ударная обработка проводилась на установке [20–22], состоящей из ультразвукового генератора частотой 21 кГц, мощностью 0,6 кВт и вибратора со ступенчатым концентратором. На вибраторе с помощью пружин размещалась ударная головка с одним цилиндрическим бойком (из закаленной стали ШХ15) диаметром 5 мм и длиной 18 мм. Частота непосредственного ударного воздействия составляла 3 кГц [15]. УЗУО поверхности образцов проводилась при комнатной температуре на воздухе. Длительность обработки варьировалась от 10 до 60 с, а амплитуда ультразвуковых колебаний составляла 25 мкм. Образцы фиксировались на подложке углеродным токопроводящим скотчем.

Исследования морфологии поверхности и структуры после УЗУО выполнены с помощью сканирующего (JSM-6490LV) и просвечивающего (JEM-2000FXII) электронных микроскопов. Структурные исследования проводились со стороны свободной (блестящей) поверхности аморфных лент.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция морфологии поверхности в зависимости от длительности УЗУО приведена на рис. 1 при одном и том же увеличении. Для исходного состояния поверхности аморфной ленты (рис. 1, а) не обнаружено каких-либо структурных неоднородностей, что является

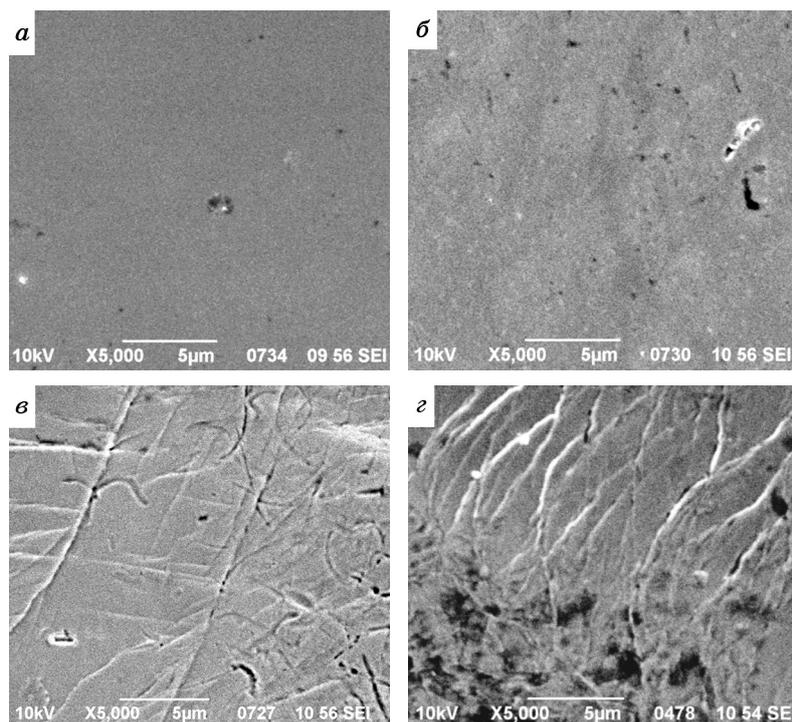


Рис. 1. Морфология поверхности аморфной ленты в зависимости от времени УЗУО: *а* — исходный, *б* — 10 с, *в* — 30 с, *г* — 60 с ($\times 5000$).

характерным для изображений поверхности быстрозакаленных аморфных сплавов в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

После УЗУО в течение 10 с (рис. 1, *б*) наблюдаются слабые структурные элементы, свидетельствующие о протекании первого этапа пластической деформации. Возможно, они связаны с процессами сглаживания микронеровностей и возникающей вследствие этого неоднородной деформации поверхности. Более длительная обработка (рис. 1, *в*) приводит к существенному изменению морфологии поверхности, обусловленному формированием различных дефектов и началом возникновения полос сдвига. После 60 с УЗУО (рис. 1, *г*) на поверхности ленты отчетливо видны следы интенсивной локализованной пластической деформации. Как известно, она характерна для пластического течения гетерогенного типа, реализующегося в АМС при температурах ниже $(0,7-0,8)T_k$ (T_k — температура кристаллизации) [18, 19]. При изучении картины сдвига по РЭМ-изображениям было отмечено достаточно сложное распределение деформационных полос. На микрофотографии (рис. 1, *г*) наблюдается система параллельных дугообразных полос сдвига. Между более грубыми сдвиговыми полосами обнаруживаются тонкие полоски, характеризую-

щие, по-видимому, разные системы сдвигов в аморфной ленте при УЗУО. Зоны сдвига имеют протяженную форму и волнистый характер с размерами порядка 50–100 нм. Их ширина составляет несколько микрометров. Особо следует отметить, что УЗУО в течение 60 с не приводит к заметному изменению формы образца, как в случае обработки чистых металлов [18–23]. Это говорит о том, что деформационные процессы протекают в ограниченном объеме на поверхности образца.

Наблюдаемые полосы аккумулируют большую пластическую деформацию, не приводя к заметному макропластическому течению. Волнистый характер сдвиговых полос, по-видимому, обусловлен особенностями ударно-сдвигового воздействия бойка с поверхностью образца. Вдоль локализованных сдвигов при больших увеличениях наблюдаются трещины, которые могут переходить из одной деформационной полосы в другую. При продолжительности УЗУО более 60 с образец полностью разрушается без эффекта пластического утонения ленты за счет формирования большого числа хрупких микротрещин. Этот факт подтверждает хрупкую природу разрушения аморфной ленты при интенсивной УЗУО, что характерно и для других видов деформационного разрушения аморфных материалов [24, 25].

Результаты электронно-микроскопического анализа аморфных лент, полученные методом тонких фольг на просвет (ПЭМ), приведены на рис. 2, *а* и *б*. На ПЭМ-изображении исходного образца аморфной ленты не видно никаких структурных особенностей (рис. 2, *а*). На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры. На электронограмме присутствуют только диффузные гало (вставка электронограммы на рис. 2, *а*). Небольшие степени деформации (УЗУО 10 и 30 с) при комнатной температуре, не приводят к заметным структурным изменениям в аморфной ленте. После такой обработки образцы остаются аморфными, на электронограммах присутствуют только диффузные гало, аналогичные тем, что наблюдаются для исходного образца.

Структурные исследования обнаружили влияние УЗУО в течение 60 с на объемную структуру аморфного сплава. Из рисунков 2, *а* и *б* видно, что при данном режиме УЗУО более интенсивная деформация приводит к существенным изменениям в объеме исходной аморфной ленты. Основная особенность деформационно-индуцированной структурной модификации состоит в образовании большого количества равномерно распределенных наночастиц, размеры которых находятся в диапазоне, приблизительно, от 5 до 50 нм. На картине микродифракции видны точечные рефлексы, подтверждающие присутствие нанокристаллов (вставка электронограммы на рис. 2, *б*). Оценка показала, что образовавшиеся кристаллики являются ОЦК-фазой α -Fe(Si) (по аналогии с термической нанокри-

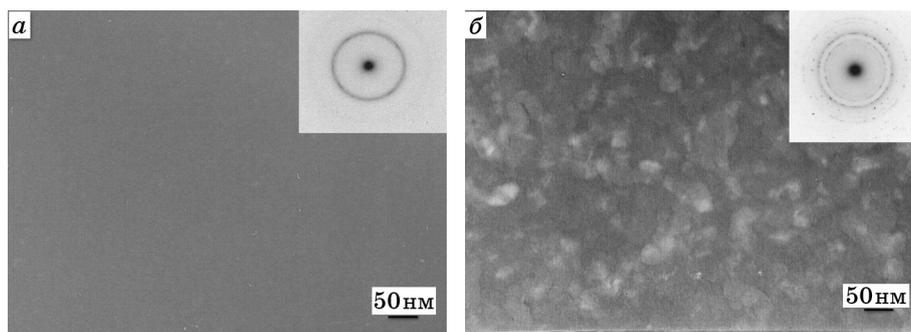


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца аморфной ленты: *a* — исходный, *б* — после УЗУО (60 с).

сталлизацией). В образце присутствуют также области, в которых нанокристаллы не обнаруживаются.

До сих пор нет единого мнения о механизме деформационной нанокристаллизации аморфных сплавов при интенсивной пластической деформации, в частности, при обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице и в условиях сдвига под давлением (в камере Бриджмена). Эти способы ИПД применительно к АМС исследуются сейчас наиболее интенсивно.

Выше отмечались особенности деформации и разрушения АМС. Известно, что в аморфных сплавах, для которых характерно отсутствие дальнего порядка в атомной структуре, исключается такой эффективный механизм диссипации подводимой механической энергии, как пластическая деформация путем движения дислокаций, типичная для кристаллических материалов. По нашему мнению нанокристаллизация при УЗУО исследуемого аморфного сплава обусловлена теми же механизмами, что и при других видах ИПД. Как известно, при деформации АМС образуются локальные полосы сдвига, в окрестности которых материал не претерпевает деформации [24, 25]. Впервые аналогичные полосы сдвига обнаружены в настоящей работе в случае УЗУО (рис. 1, *з*). Можно предположить, что при УЗУО растет плотность таких полос сдвига и они, в свою очередь, оказывают влияние на структурные изменения в аморфной матрице. По мнению многих исследователей деформационная нанокристаллизация при комнатной температуре наблюдается только в локальных местах, а именно, в полосах сдвига и деформационный нагрев не является фактором нанокристаллизации. [3–10]. Считается, что нанокристаллизация возникает в результате атомных перемещений в процессе ИПД. Коэффициент диффузии в случае УЗУО можно оценить с помощью простого соотношения: $D \sim L^2/(4t)$, где L — длина пути миграции атомов, принимаемая равной двойному значению среднего размера наночастицы, т.е. 20 нм, а $t = 60$ с (длительность

УЗУО). Таким образом, $D \cong 2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. Такого порядка коэффициент диффузии характерен для температуры кристаллизации АМС [20].

Объяснить столь высокую подвижность при комнатной температуре можно следующим образом. Вблизи полос сдвига повышается вероятность возникновения стабильных кластеров благодаря миграции атомов внутри этих полос при интенсивной деформации. Известно, что при деформации АМС наблюдается расширение материала за счет образования полос сдвига. Свободный объем при деформации сначала растет, а с увеличением деформации и началом нанокристаллизации он уменьшается, что приводит к аннигиляции свободного объема путем роста нанокристаллов. Таким образом, за счет сдвиговых напряжений и повышения количества свободного объема растет диффузионная подвижность атомов, способствующая зарождению кристаллов в процессе УЗУО.

4. ВЫВОДЫ

1. Морфология поверхности аморфного сплава состава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{V}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ после УЗУО является результатом локализованной пластической деформации (гетерогенного пластического течения), протекающей путем формирования большого количества полос сдвига.

2. Установлен эффект деформационно-индуцированного структурно-фазового изменения в объеме аморфной ленты состава $\text{Fe}_{73,6}\text{Si}_{15,8}\text{V}_{7,2}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{2,4}$ при УЗУО, обусловленный формированием равномерно распределенных кристаллических наночастиц. Данный эффект связывается с усилением атомной мобильности в процессе деформации, которая может быть достаточной для образования нанокристаллов по диффузионному механизму.

3. Понимание природы механического поведения АМС в условиях УЗУО на различных структурных уровнях важно для более эффективного практического использования аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов.

Авторы выражают благодарность В. К. Носенко за предоставление экспериментальных образцов аморфных лент и Г. И. Прокопенко за помощь в освоении методики УЗУО.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).
2. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физ. мет.*, 5: 345 (2005).
3. Н. И. Носкова, Н. Ф. Вильданов, Р. И. Кузнецов и др., *ФММ*, 65: 669 (1988).

4. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, С. В. Добаткин и др., *ФТТ*, **49**: 983 (2007).
5. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, С. В. Добаткин и др., *ФММ*, № 6: 612 (2008).
6. Zs. Kovács, P. Henits, A. P. Zhilyaev, and Á. Révész, *Scr. Mater.*, **54**: 1733 (2006).
7. N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner et al., *Scr. Mater.*, **53**: 823 (2005).
8. M. Kondo, T. Shibata, H. Kawanowa et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **232**: 134 (2005).
9. J. Bednarčík, E. Burkel, K. Saksl et al., *J. Appl. Phys.*, **100**: 014903 (2006).
10. Voqu Chen, Sha Yang, Xingxing Liu et al., *J. Alloys Compd.*, **448**: 234 (2008).
11. А. Г. Ильинский, Г. М. Зелинская, В. В. Маслов и др., *Металлофизика*, **26**, № 11: 1501 (2004).
12. Г. М. Зелинская, Т. М. Христенко, А. В. Романова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 7: 961 (2001).
13. А. А. Казимиров, А. А. Грузд, Г. И. Прокопенко, *Автомат. сварка*, № 7: 38 (1980).
14. И. Г. Полоцкий, Г. И. Прокопенко, В. П. Кривко, *МиТОМ*, № 5: 46 (1983).
15. V. N. Morduyk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855(2007).
16. M. Liao, W. R. Chen, and N. C. Bellinger, *Int. J. Fatigue*, **30**: 717(2008).
17. Г. І. Прокопенко, М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк та ін., *Ультразвуковий пристрій для зміцнення та наноструктуризації поверхні металів*, Патент України № 9175 (Опубл. 15.09.2005) (Бюл. № 9).
18. А. М. Глезер, *Российский химический журнал*, **XLVI**, № 5: 57 (2002).
19. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, *УФН*, **160**, № 9: 75 (1990).
20. F. J. Kedves and D. L. Beke, *Proc. of Int. Conf. on Diffusion in Metals and Alloys 'DIMETA-88', Defect and Diffusion Forum (September 1988)* (Hungary: Balatonfüred: 1989), vol. **66–69**, p. 189.