

PACS: 81.40.Vw

В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, А.С. Сынков, Я.Е. Бейгельзимер,  
Е.И. Пушенко

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА И СПОСОБА ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ  
НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АМОРФНОГО  
СПЛАВА  $Fe_{69.6}Co_{24.4}Si_{2.9}B_{3.1}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

*Методами рентгеновской дифракции и резистометрии изучено влияние предварительной обработки гидростатическим давлением (ОГД) и гидроэкструзией (ОГЭ) на структуру и термическую устойчивость аморфного сплава (АС)  $Fe_{69.6}Co_{24.4}Si_{2.9}B_{3.1}$ . Показано, что после ОГД и ОГЭ аморфное состояние сплава сохраняется. При этом обнаружены изменения величин интегральной ширины гало и степени когерентности структуры АС. Термическая устойчивость сплава после ОГД и ОГЭ при величине относительной деформации  $\psi = 16\%$  снижается, а после ОГЭ при  $\psi = 60\%$  – повышается. Предварительные ОГД и ОГЭ не изменяют механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации.*

Уникальные свойства (высокий уровень физико-механических и физико-химических параметров) металлических сплавов в аморфном и нанокристаллическом состояниях [1,2] настоятельно заставляют искать новые и совершенствовать имеющиеся способы получения таких материалов в виде массивных образцов и заготовок. Ведущее место среди них занимают методы компактирования, использующие различные виды обработки давлением [3–5].

Цель настоящей работы – изучить влияние предварительных ОГД и ОГЭ на структуру и термическую устойчивость АС  $Fe_{69.6}Co_{24.4}Si_{2.9}B_{3.1}$ .

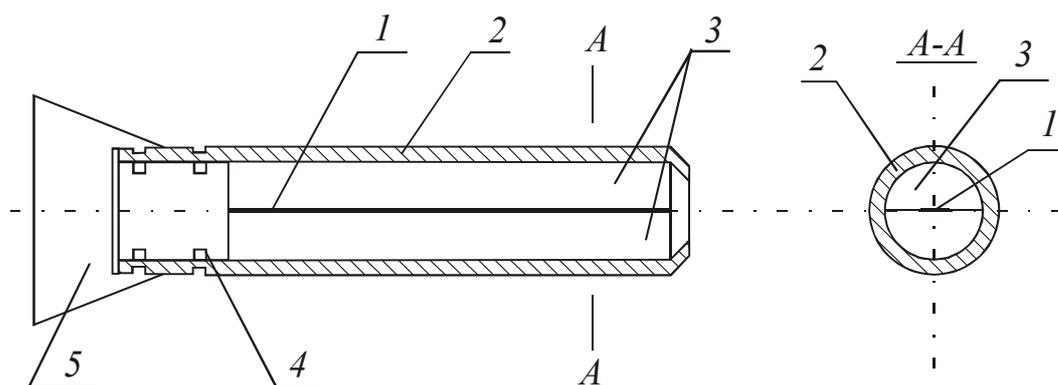
#### Материал и методика эксперимента

Аморфный сплав  $Fe_{69.6}Co_{24.4}Si_{2.9}B_{3.1}$  получен быстрой закалкой из расплава на вращающемся диске в виде ленты шириной 11 mm при толщине 0.025 mm. Обработка давлением выполнена двумя (I и II) способами.

I способ представляет собой предварительную ОГД. Она проведена при комнатной температуре в повторно-статическом режиме с разным числом

циклов ( $n = 1, 3, 5$ ) нагружения при давлении  $P = 1$  ГПа и подробно описана в [6]. В данной работе ОГД осуществлена в двух режимах, отличающихся временем выдержки под нагрузкой  $\tau$ . В первом режиме при  $n = 1$  и  $n = 3$  для каждого цикла нагружения  $\tau = 180$  s, во втором – при  $n = 1$  и  $n = 5$  соответственно  $\tau = 300$  s и  $\tau = 60$  s, т.е. суммарное время под нагрузкой было одинаковым и равным  $\tau = 300$  s.

II способ – предварительная ОГЭ. Для этого отрезок ленты  $1$  (рис. 1) длиной 100 mm помещали между двумя половинами цилиндрической заготовки  $3$  диаметром 24 mm и запаковывали в медную трубу с внутренним диаметром  $24^{+0.5}$  mm и наружным 28 mm. Один из торцов заготовки закрывали внутренней заглушкой  $4$  с канавками, в которые закатывали медную трубу с целью герметизации заготовки от высокого давления, и устанавливали внешнюю заглушку из прочной стали для предотвращения «отстрела» заготовки. ОГЭ проводили в установке для гидропрессования с рабочим каналом контейнера  $\varnothing 50$  mm, степенями относительной деформации  $\psi = 16$  и 60% и уровнем давления гидроэкструзии соответственно  $P = 420$  и 1100 МПа.



**Рис. 1.** Схема упаковки ленты для ОГЭ: 1 – аморфная лента; 2 – медная труба; 3 – разрезанный стальной цилиндр; 4 – внутренняя заглушка; 5 – внешняя заглушка

Структурные данные получены методом рентгеновской дифракции в фильтрованном железном излучении на установке ДРОН-3 и фотометодом в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в камере Дебая–Шеррера на установке УРС-55.

За меру термической устойчивости сплава принята температура  $T_s$  начала кристаллизации, фиксируемая при нагреве образцов со скоростью 0.25 K/s методами резистометрии или рентгеноструктурного анализа (РСА). Электросопротивление  $R$  измерено (с погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-5} \Omega$ ) 4-контактным методом на постоянном токе. Падение напряжения (пропорциональное  $\Delta R$ ) и температура (с точностью  $\pm 1.0$  K) при нагреве образцов записаны с помощью 6-канального потенциометра КСП-4. Проанализированы температурные зависимости относительного электросопротивления  $R/R_0$  ( $R$ ,  $R_0$  – текущее и измеренное перед началом нагревания значения электросопротивления образца).

Результаты и их обсуждение

1 способ (ОГД). Данные РСА, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что после предварительной ОГД аморфное состояние сплава сохраняется: дифракционные картины представляют собой широкое гало, максимум интенсивности которого соответствует углу  $2\theta = 57.2^\circ$  и практически не зависит от режима ОГД. Однако тонкая структура АС, характеризующаяся такими величинами, как интегральная ширина  $\beta$  гало и степень  $\xi$  когерентности структуры ( $\xi = I_{\text{coh}}/(I_{\text{coh}} + I_{\text{incoh}})$ , где  $I_{\text{coh}}$  и  $I_{\text{incoh}}$  – интенсивности соответственно когерентного (гало) и некогерентного рассеяния рентгеновских лучей) претерпевают заметные изменения. Так, с ростом числа циклов ОГД величина  $\beta$  растет, а  $\xi$  – уменьшается, достигая минимального значения при  $n = 3$ .

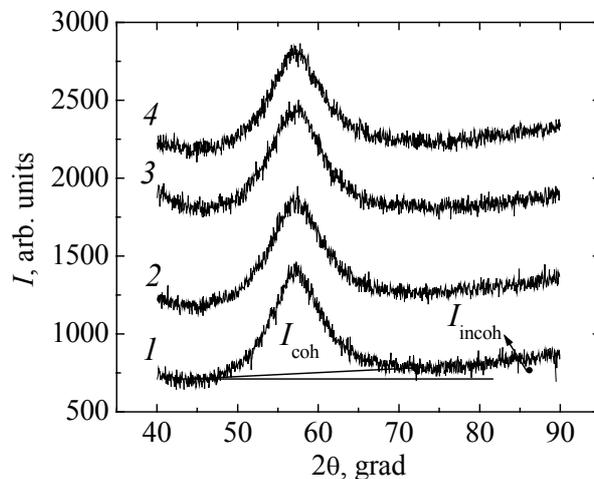
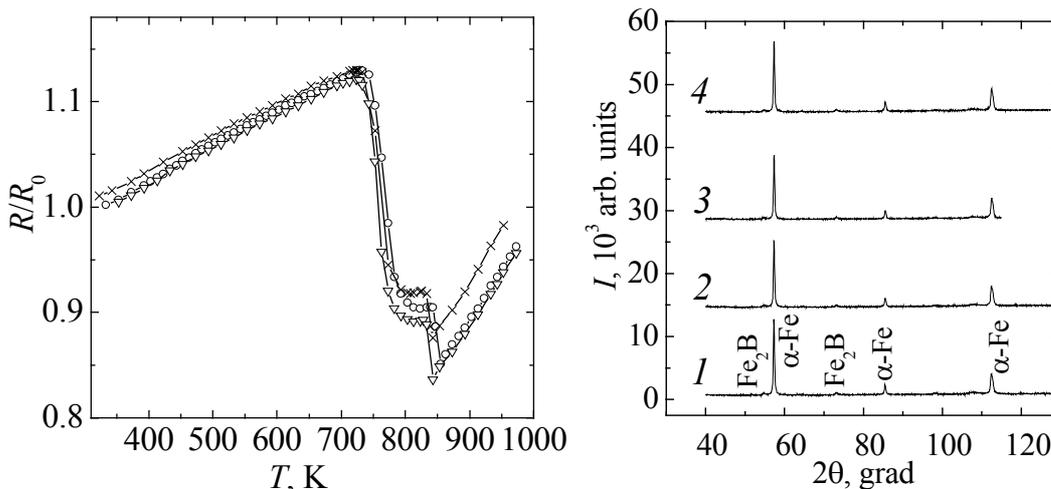


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для образцов исследуемого сплава без ОГД (кривая 1 –  $\xi = 0.65$ ,  $\beta = 7.2^\circ$ ) и после ОГД: 2 –  $n = 3$ ,  $\xi = 0.60$ ,  $\beta = 7.5^\circ$ ; 3 –  $n = 5$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$ ; 4 –  $n = 1$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$

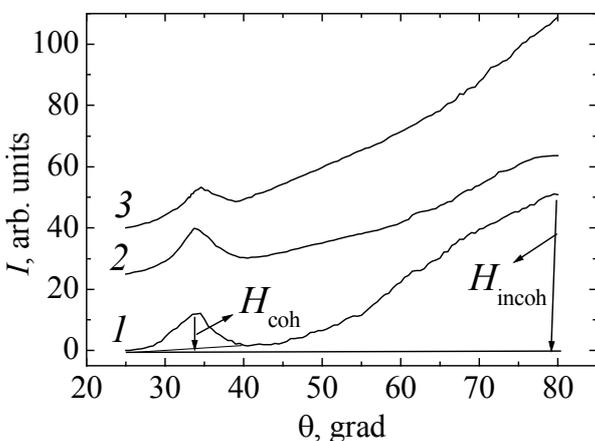
На рис. 3 приведены кривые изменения относительного электросопротивления  $R/R_0$ , полученные при нагреве образцов без и после ОГД. Температура начала кристаллизации  $T_s$  (соответствует температуре первого резкого падения  $R$ ) снижается с ростом  $n$ . Минимальное значение  $T_s = 718$  К получено для образца, подвергнутого ОГД при  $n = 3$  (для образца без ОГД  $T_s = 728$  К). Кроме того, из анализа данных рис. 2 следует, что режим ОГД не оказывает существенного влияния на величину  $T_s$  и конкретный вид кривых  $R/R_0(T)$ . Существенное значение при этом имеет суммарная продолжительность выдержки образца под нагрузкой. Температура, при которой наблюдается второе резкое падение  $R$  на кривых рис. 2, соответствует началу второй стадии кристаллизации. По данным РСА, первая стадия – первичная кристаллизация с выделением твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe. Конечный продукт кристаллизации представляет собой смесь твердых растворов на основе двух фаз (рис. 4):  $\alpha$ -Fe (ОЦК) и борида  $\text{Fe}_2\text{B}$  (ОЦТ). Кроме того, РСА-данные свидетельствуют о том, что предварительная ОГД не изменяет механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного электросопротивления  $R/R_0$  для образцов сплава без ( $\circ$ ,  $T_s = 728$  К) и после ОГД:  $\times - n = 3$ ,  $T_s = 718$  К;  $\Delta - n = 5$ ,  $T_s = 723$  К;  $\square - n = 1$ ,  $T_s = 723$  К

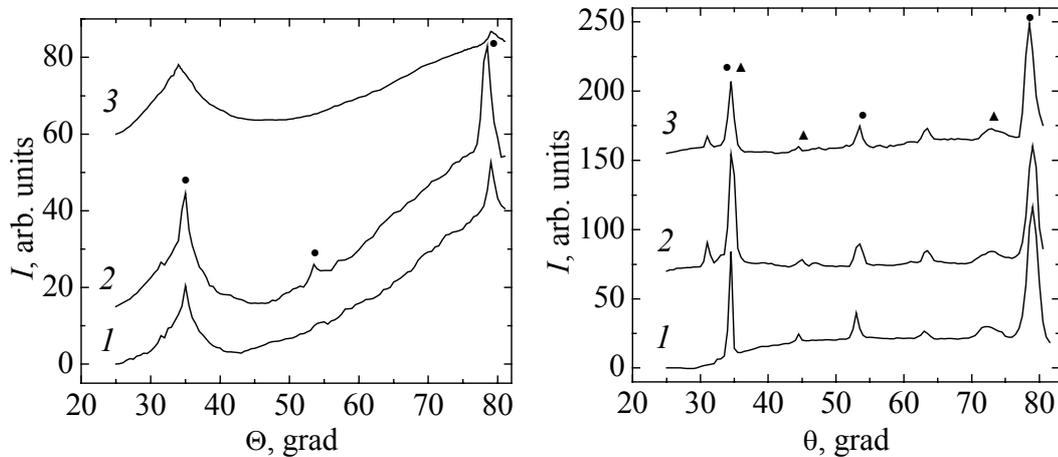
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов после нагрева до 973 К (охлаждение с печью) без (1) и после ОГД: 2 –  $n = 1$ ; 3 –  $n = 3$ ; 4 –  $n = 5$

II способ (ОГЭ). После предварительной ОГЭ сплошность ленты нарушается. При относительной деформации  $\psi = 16\%$  лента по всей длине распилась на слои, расположенные под углом  $45^\circ$  к оси деформирования, а после деформации до  $\psi = 60\%$  раздробилась на отдельные кусочки. Структурные данные после ОГЭ получены фотометодом с последующим микрофотометрированием в интервале углов  $\theta = 25-80^\circ$ . Из рис. 5 видно, что и после ОГЭ аморфное состояние сплава сохраняется. При этом следует обратить внимание на немонотонную зависимость величин  $\xi$  и  $\psi$ . Степень  $\xi$  когерентности структуры АС после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  возросла до  $\xi = 0.09$ , а при  $\psi = 60\%$  – понизилась до  $\xi = 0.03$  (для образца без ОГЭ  $\xi = 0.08$ ). Использование фотометода позволило в более наглядном виде выявить влияние деформационных эффектов на некогерентную часть общей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми образцами.



**Рис. 5.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава без ОГЭ (кривая 1 –  $\xi = 0.08$ ,  $\beta = 5.8^\circ$ ,  $\gamma = H_{incoh}/H_{coh} = 4.6$ ) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ,  $\xi = 0.09$ ,  $\beta = 5.3^\circ$ ,  $\gamma = 3.2$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ,  $\xi = 0.03$ ,  $\gamma = 9.4$

Для определения  $T_s$  образцы сплава без и после ОГЭ ( $\psi = 16$  и  $60\%$ ) нагрели одновременно со скоростью  $0.25$  K/s (как и при использовании метода резистометрии) до  $725$ ;  $733$  и  $873$  K, быстро охладили и провели РСА. Оказалось, что в образце после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  и нагреве до  $725$  K наряду с аморфной обнаружено  $\sim 10\%$  кристаллической ( $\alpha$ -Fe) фазы, а при  $\psi = 60\%$  при нагреве до  $733$  K (напомним, что сплав без предварительной обработки имеет  $T_s = 728$  K) зафиксировано  $\sim 2\%$  кристаллической фазы (рис. 6). Таким образом, предварительная ОГЭ при величине относительной деформации  $\psi = 16\%$  снижает, а при  $\psi = 60\%$  – повышает термическую устойчивость изучаемого АС. При этом механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяются (рис. 7).



**Рис. 6.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава после нагрева до  $733$  K без (1) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ; ● –  $\alpha$ -Fe

**Рис. 7.** Микрофотометрические кривые для образцов сплава после нагрева до  $873$  K без (1) и после ОГЭ: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ; ● –  $\alpha$ -Fe, ▲ –  $Fe_2B$

Аморфное состояние сплава термодинамически неустойчивое. Предварительная обработка давлением, вызывая заметные изменения в тонкой структуре АС, способствует протеканию процесса необратимой структурной релаксации. Последняя в рамках микроскопической модели [7] протекает путем рекомбинации и аннигиляции структурных дефектов  $p$ - и  $n$ -типов. В зависимости от преобладания того или иного процесса может быть ускорен или замедлен процесс кристаллизации при нагреве АС (оба типа этих дефектов участвуют в процессах массопереноса).

Полученные в работе данные указывают, что после ОГД и ОГЭ при  $\psi = 16\%$  термическая устойчивость сплава понизилась. Однако влияние этих обработок на тонкую структуру сплава оказалось различным. С ростом числа циклов ОГД степень когерентности  $\xi$  уменьшается, а после ОГЭ при  $\psi = 16\%$  – увеличивается. С позиции кластерной модели [8] это означает, что в первом случае растет доля неупорядоченных областей структуры, дающих основной

вклад в некогерентную часть интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Во втором случае, наоборот, увеличивается доля кластеров (скопление атомов с упорядоченным расположением атомов, удерживаемых тем или иным типом связи), принимающих участие в когерентном рассеянии. Иными словами, после ОГЭ (при  $\psi = 16\%$ ) степень порядка в структуре АС увеличивается и сплав оказывается более подготовленным к процессу кристаллизации при дальнейшем его нагреве. Можно предположить, что в первом случае (после ОГД) наряду с процессами перераспределения уже имеющихся структурных дефектов возникли новые, которые при последующем нагреве стали центрами кристаллизации. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по измерению удельного электросопротивления (оно выше на 15% в образцах после ОГД) и поведение кривых  $R/R_0(T)$ . После ОГЭ при  $\psi = 60\%$  величина  $\xi$  снизилась примерно в 3 раза по сравнению с образцом без ОГЭ. Термическая устойчивость образца после ОГЭ оказалась самой высокой, т.е. в результате предварительной обработки структурные дефекты, по-видимому, стали мельче и термодинамически более устойчивыми. Для корректного объяснения полученных данных необходимо изучить влияние предварительных ОГД и ОГЭ на кинетику процессов структурной релаксации и кристаллизации исследуемого сплава.

### Выводы

1. После предварительных ОГД и ОГЭ аморфное состояние исследуемого сплава сохраняется, но тонкая структура его претерпевает заметные изменения.

2. Термическая устойчивость сплава после ОГД с ростом числа циклов  $n$  снижается, достигая минимального значения при  $n = 3$ . При этом температура начала кристаллизации сплава  $T_s$  определяется суммарным временем выдержки образца под нагрузкой и не зависит от режима ОГД.

После ОГЭ при относительной деформации  $\psi = 16\%$  термическая устойчивость сплава понижается, а при  $\psi = 60\%$  – увеличивается по сравнению со сплавом без ОГЭ.

3. ОГД и ОГЭ не изменяют механизм, последовательность выделения и фазовый состав продуктов кристаллизации при последующем нагреве исследуемого аморфного сплава.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
3. Аморфные металлические сплавы, Ф.Е. Люборский (ред.), Металлургия, Москва (1987).
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
5. Б.С. Митин, В.А. Васильев, Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов, Металлургия, Москва (1992).

6. В.Н. Варюхин, Т.Т. Мороз, В.С. Абрамов, В.Г. Сынков, В.П. Кравченко, ФТВД **13**, № 2, 7 (2003).
7. T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz, in: Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981), p. 517.
8. Т.Т. Мороз, З.А. Самойленко, Неорганические материалы **32**, 413 (1996).

V.N. Varyukhin, T.T. Moroz, A.S. Synkov, Ya.E. Beygelzimer, E.K. Pushenko

### INFLUENCE OF THE REGIME AND TYPE OF PRELIMINARY PRESSURE TREATMENT ON THE STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$ ALLOY

The effect of preliminary treatment by means of hydrostatic pressure (PT) and hydroextrusion (EXT) on the structure and thermal stability of the amorphous alloy (AA)  $\text{Fe}_{69.6}\text{Co}_{24.4}\text{Si}_{2.9}\text{B}_{3.1}$  was studied using X-ray diffraction and the resistance measurement. It is shown that after PT and EXT the amorphous state of alloy remains stable, but its fine structure is changed taking into account the variation in the integrated width of halo and coherence degree of the structure. The thermal stability of the alloy is decreased after PT and EXT to the relative deformation  $\psi = 16\%$ , but that is enhanced after EXT to  $\psi = 60\%$ . PT and EXT do not alter the crystallization mechanism, the sequence of the crystalline phase formation, and the phase composition of the crystallization products.

**Fig. 1.** Plan of the amorphous ribbon packing for the preliminary treatment by means of hydroextrusion: 1 – amorphous ribbon; 2 – copper tube; 3 – cut steel circular cylinder; 4 – internal plug; 5 – external plug

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the investigated alloy without PT (curve 1 –  $\xi = 0.65$ ,  $\beta = 7.2^\circ$ ) and after PT: 2 –  $n = 3$ ,  $\xi = 0.60$ ,  $\beta = 7.5^\circ$ ; 3 –  $n = 5$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$ ; 4 –  $n = 1$ ,  $\xi = 0.63$ ,  $\beta = 7.3^\circ$

**Fig. 3.** Temperature dependences of the relative electrical resistance  $R/R_0$  for alloy samples without ( $\circ$ ,  $T_s = 728$  K) and after PT:  $\times$  –  $n = 3$ ,  $T_s = 718$  K;  $\Delta$  –  $n = 5$ ,  $T_s = 723$  K;  $\square$  –  $n = 1$ ,  $T_s = 723$  K

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns for alloy samples after heating to 973 K followed by quenching without (1) and after PT: 2 –  $n = 1$ ; 3 –  $n = 3$ ; 4 –  $n = 5$

**Fig. 5.** Microphotograms from alloy samples without (curve 1 –  $\xi = 0.08$ ,  $\beta = 5.8^\circ$ ,  $\gamma = H_{\text{incoh}}/H_{\text{coh}} = 4.6$ ) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ,  $\xi = 0.09$ ,  $\beta = 5.3^\circ$ ,  $\gamma = 3.2$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ,  $\xi = 0.03$ ,  $\gamma = 9.4$

**Fig. 6.** Microphotograms from alloy samples after heating to 733 K without (1) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ;  $\bullet$  –  $\alpha$ -Fe

**Fig. 7.** Microphotograms from alloy samples after heating to 873 K without (1) and after EXT: 2 –  $\psi = 16\%$ ; 3 –  $\psi = 60\%$ ;  $\bullet$  –  $\alpha$ -Fe,  $\blacktriangle$  –  $\text{Fe}_2\text{B}$