

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 стабільності на 20–60 К, а оброблення аморфних стопів тиском до 225 МПа — на 20 К. Підвищення термічної стабільності аморфних 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

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 неупорядковані системи в твердому стані, розширюючи уявлення фізики конденсованих середовищ. Використання аморфних матеріалів у сучасних нанотехнологіях дозволяє добитися таких характеристик, які майже неможливо досягти, застосовуючи лише матеріали 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, термоциклювання, 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 дилатометричної методики [3]. Методика виконаних дилатометричних досліджень полягає в наступному. Молярний об'єм більшості 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 матеріал з відомим коефіцієнтом теплового розширення закріплюється відрізок аморфної фольги і задається прогин. Вимір довжини досліджуваної в процесі нагрівання фольги безперервно фіксується за зміною стріли прогину, викликаної розширенням фольги відносно матеріалу з відомим коефіцієнтом теплового розширення.

Об'єктами досліджень у роботі були зразки аморфних стопів, одержаних в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України методом 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: термоциклювання: 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. РІВНЯННЯ 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 впливає з теорії термодинамічної стабільності 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 різницею хемічних потенціалів компонентів стопу в аморфній і кристалічній фазах, вираз для якої наведено в роботі [1]:

$$\Delta\mu_i(T, P) = \Delta\mu_{0i}(T, P) - \frac{\chi_\alpha V_\beta + \chi_\beta V_\alpha}{\chi_\alpha + \chi_\beta} \frac{2\sigma}{r_{02}} - \frac{(V_\beta - V_\alpha)(\bar{V}_\beta^i - \bar{V}_\alpha^i) \left[1 - \left(\frac{r_{01}}{r_{02}} \right)^3 \right]}{(\chi_\alpha + \chi_\beta) \bar{V}}, \quad (1)$$

де V_α, V_β — молярні об'єми α - та β -фаз; $\bar{V}_\alpha^i, \bar{V}_\beta^i$ — парціальні 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 переохолодженному стані; r_{02} — радіус критичного зародка; $\mu_{0i}^\alpha, \mu_{0i}^\beta$ — хемічні потенціали 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:

$$\Delta\mu_i = 0. \quad (2)$$

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

4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою високочутливої дилатометричної 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 $\Delta V/V(T)$ (а) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (б) при неперервному нагріванні та охолодженні стопів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ та $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$ у вихідному стані, після термоциклювання 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 $T_k = 500^\circ\text{C}$, після термоциклювання збільшується на 20°C і дорівнює $T_k = 515^\circ\text{C}$, а після ізотермічного відпалу збільшується на 30°C і досягає $T_k = 530^\circ\text{C}$. 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 $T_k = 475^\circ\text{C}$, після термоциклювання збільшується на 20°C і дорівнює $T_k = 520^\circ\text{C}$, а після ізотермічного відпалу збільшується на 45°C і дося-

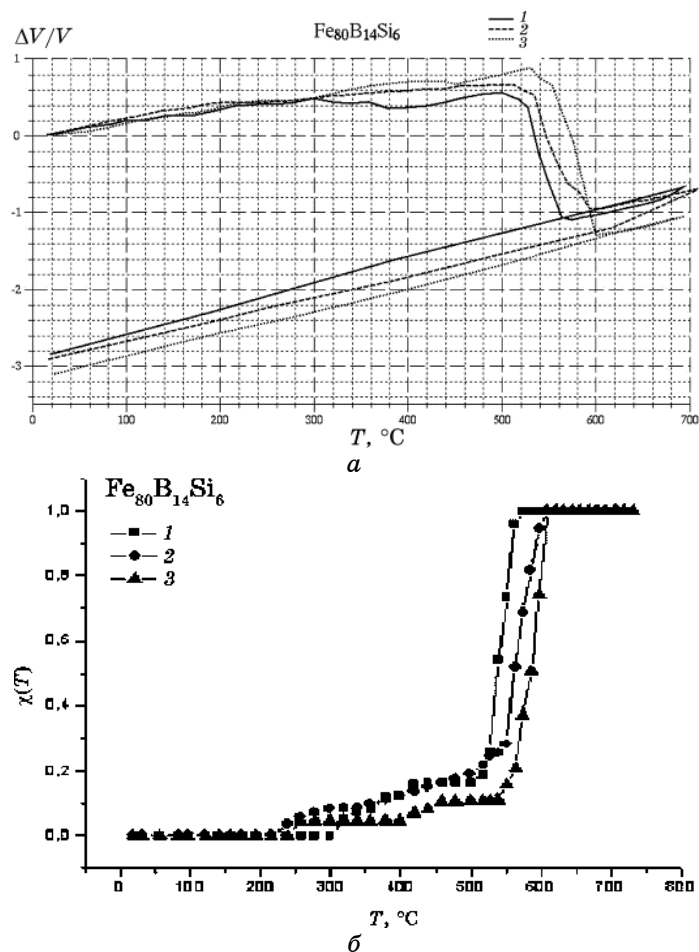


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ (а) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (б) при неперервному нагріванні аморфного стопу $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ у вихідному стані (1), після термоциклювання: 3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50 \text{ K}$ з наступним охолодженням до кімнатної температури (2) та після ізотермічного відпалу протягом 1 години при $T = T_k - 50 \text{ K}$ (3).

гає $T_k = 530^{\circ}\text{C}$.

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

Виконані дослідження показали, що для стопу $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ застосоване термооброблення призводить до таких результатів: термоциклювання не впливає на температуру початку інтенсивної кристалізації T_k , а ізотермічний відпал розширює інтервал термічної стабільності на 60°C . Аналізуючи одержані раніше дані щодо дос-

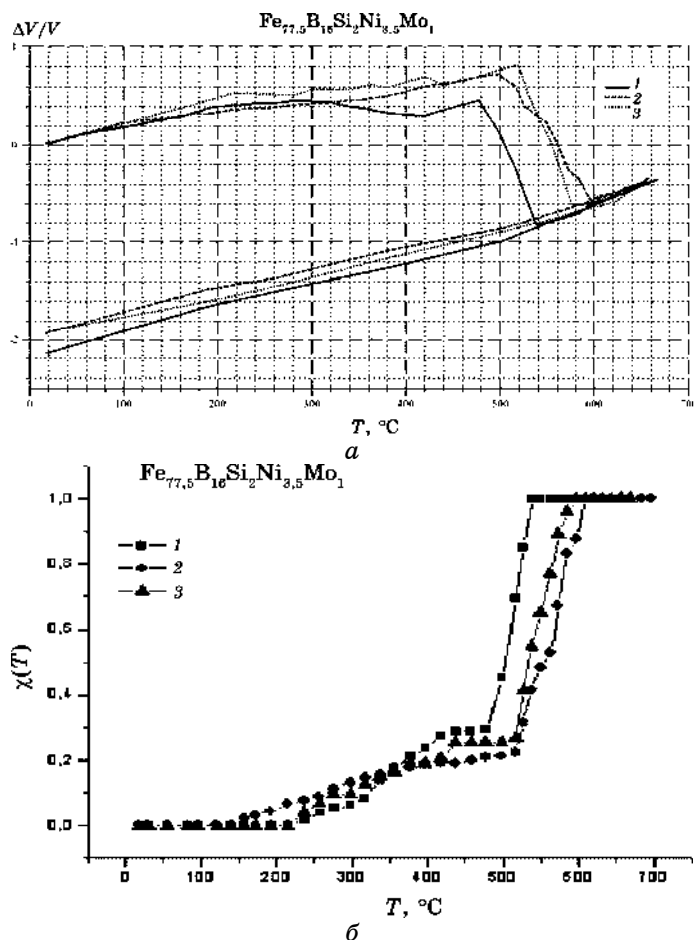


Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ (а) та об'ємної частки кристалічної фази $\chi(T)$ (б) при неперервному нагріванні аморфного ступу $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3.5}\text{Mo}_1$ у вихідному стані (1), після термоцикльовання: 3 цикли нагрівання 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 ступу $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, було зроблено висновок про те, що склад цього ступу є оптимальним з точки зору температурно-часової стабільності, 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 стабільності даного ступу.

Для аморфного ступу $\text{Fe}_{76.2}\text{B}_{14}\text{Si}_6\text{Ni}_{3.8}$ термоцикльовання та ізоте-

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

Склад аморфного стопу	T_k^0 , °C (початковий)	T_k^1 , °C термоциклювання: 3 цикли нагрівання до $T = T_k - 50$ К з наступним охолодженням до кімнатної температури	T_k^2 , °C ізотермічний відпал впродовж 1 години при $T = T_k - 50$ К
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$	480	480	540
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	500	515	530
$\text{Fe}_{76,2}\text{B}_{14}\text{Si}_6\text{Ni}_{3,8}$	500	520	520
$\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$	475	495	520
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	400	460	440

рмічний відпал однаково впливає на температурну стабільність: температура початку інтенсивної кристалізації T_k збільшується на 20°C. Інтервал термічної стабільності для аморфного стопу $\text{Fe}_{70}\text{Mo}_{10}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ після термоциклювання збільшується на 50°C, а після ізотермічного відпалу збільшується на 60°C. Температура початку інтенсивної кристалізації T_k для аморфного стопу $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ після термоциклювання збільшується на 40°C, а після ізотермічного відпалу збільшується на 60°C і досягає $T_k = 460^\circ\text{C}$.

Підвищення термічної стабільності 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 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_6$, 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 $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$, 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 $\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском $P = 200$ МПа

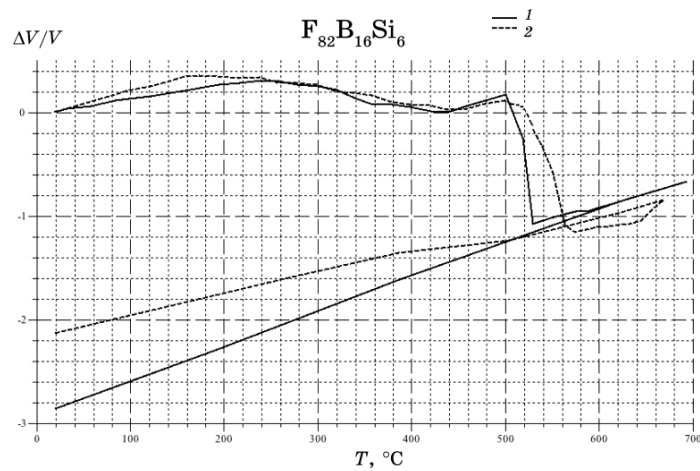


Рис. 3. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного ступу $\text{Fe}_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_6$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском $P = 170$ МПа (2).

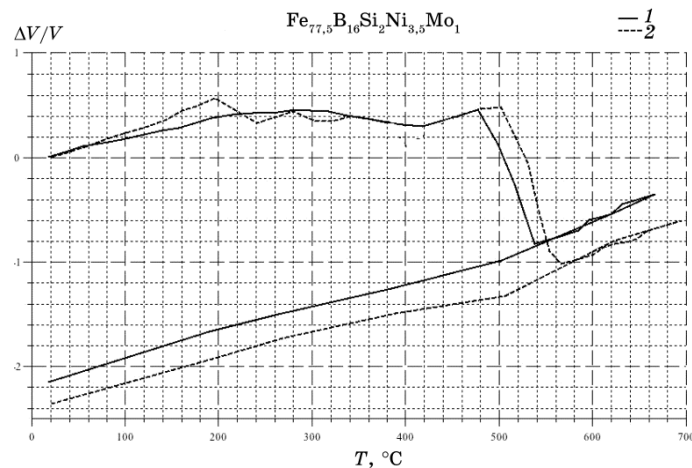


Рис. 4. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного ступу $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3.5}\text{Mo}_1$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском $P = 225$ МПа (2).

(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-

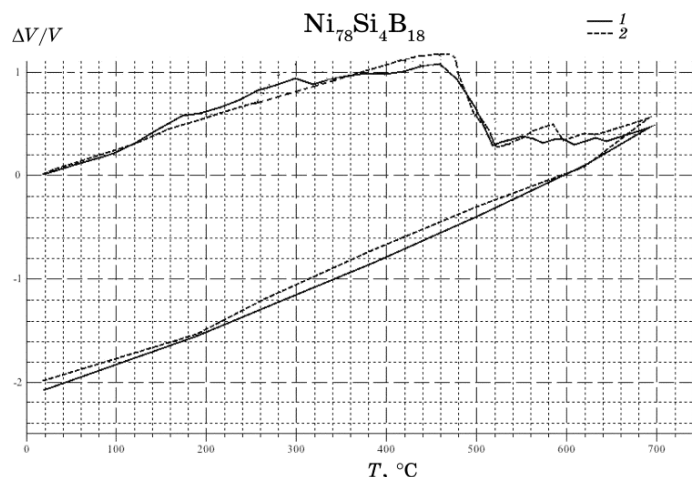


Рис. 5. Температурна залежність відносної зміни об'єму $\Delta V/V(T)$ аморфного стопу $\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$, що утворюється при неперервному нагріванні (1) та після оброблення тиском $P = 200$ МПа (2).

ТАБЛИЦЯ 2.

Склад аморфного стопу	$T_k, ^\circ\text{C}$ (початковий)	$T_k, ^\circ\text{C}$ (після оброблення тиском)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	500	520 ($P = 170$ МПа)
$\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$	460	480 ($P = 200$ МПа)
$\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{16}\text{Si}_2\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_1$	480	500 ($P = 225$ МПа)

шення інтервалу температурно-часової стабільності більшості 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 $T = T_k - 50$ К 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 стабільності 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 стабільності 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).
3. В. Н. Новиков, Е. И. Харьков, *Фізика металлов и металловедение*, 54, вып. 6: 1210 (1982).