

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТАБІЛІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ВПЛИВІВ

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

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

*вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна*

(Отримано 14 травня 2013 р.; в остаточному вигляді — 20 червня 2013 р.)

За допомогою високочутливої дилатометричної методики проведено експерименти з визначення впливу термообробки (відпал, термоцикування, криообробка) на інтервал термічної стабільності аморфних сплавів. Виявлене збільшення інтервалу термічної стабільності можна пояснити тим, що проведена термообробка аморфних сплавів призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця — “вморожені” центри кристалізації. При термообробці аморфних сплавів відбувається руйнування і дроблення “вморожених” центрів кристалізації, наявних у початкових зразках. За допомогою запропонованого методу термообробки отримано сплави в нанокристалічному стані, що підтверджується результатами рентгенодифракційних експериментів.

**Ключові слова:** аморфні сплави, термічна стабільність, температура початку інтенсивної кристалізації, нанокристалізація.

PACS number(s): 74.70.Ad, 64.75.+g

### ВСТУП

Актуальність експериментальних та теоретичних досліджень аморфних металевих сплавів (металевих стекол) зумовлена можливістю вивчати невпорядковані системи у твердому стані, що розширює уявлення фізики конденсованого стану. З практичного погляду велике зацікавлення металевими стеклами зумовлене як незвичайною структурою й унікальними фізико-хімічними властивостями цих матеріалів, так і з можливістю отримати нанокристалічні структури частковою кристалізацією аморфних сплавів. Вихідний метастабільний аморфний стан, що отримується надшвидким гартуванням, не завжди має оптимальні характеристики; головним недоліком металевих стекол є недостатня температурно-часова стабільність [1, 2]. Актуальним напрямком досліджень металевих стекол є розробка методів керованого наноструктурування, до яких відносять: термообробку (ізотермічні та неізотермічні відпали за температур, нижчих за температуру кристалізації, термоцикування, криообробка, імпульсний лазерний відпал); 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 становить інтерес дослідження поведінки аморфних сплавів як при підвищених, так і при понижених температурах, а надто, що залишаються відкритими питання про механізми впливу зовнішніх чинників на властивості цих матеріалів [3, 4].

### І. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень були зразки аморфних сплавів, отриманих в Інституті металознавства НАН України методом спінінгування розплаву. Багатокомпонентні сплави одержували додаванням до базової бінарної системи Fe–В модифікуючих домішок, таких, як Si, Mo, Mn, Ni, Cr. Для аморфних сплавів проведено експерименти з термообробки з метою підвищення термічної стабільності сплавів та розробити шляхи отримання сплавів у наноструктурному стані. Як параметр термічної стабільності найчастіше використовують температуру початку інтенсивної кристалізації  $T_k$ , яка для сплавів на основі перехідних металів з металоїдами приблизно дорівнює  $0.5T_p$  ( $T_p$  — температура плавлення). Експериментальні дослідження кристалізації аморфних сплавів проводили за допомогою високочутливої дилатометричної методики [5], яка полягає в такому. При нагріванні аморфного сплаву його об'єм монотонно зростає. Із досягненням певної температури (температури кристалізації) відбувається різке зменшення об'єму, що свідчить про початок кристалізації, оскільки молярний об'єм сплавів в аморфному і кристалічному станах відрізняється на (1–3)%. Отже, можна досліджувати кристалізацію аморфного сплаву, фіксуючи зміну довжини зразка і перераховуючи її в об'ємні зміни. За допомогою дилатометричної методики отримували залежності  $\Delta V/V(T)$  для вихідних аморфних сплавів та сплавів, що пройшли термообробку, а саме: термоцикування (3 цикли нагрівання до  $T = T_k - 50$  K; ізотер-

мічний відпал протягом 1 години при  $T = T_k - 50$  К; кріообробка (нагрівання до  $T = T_k - 50$  К, витримування при цій температурі протягом 1 хвилини та різке охолодження до температури рідкого азоту 77 К з метою стабілізації отриманого наноструктурного стану).

## II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

За допомогою високочутливої дилатометричної методики досліджено вплив термообробки на температуру початку інтенсивної кристалізації аморфних

сплавів. На рис. 1 та рис. 2 показано результати досліджень відносної зміни об'єму при неперервному нагріванні й охолодженні сплавів  $Fe_{80}B_{20}$  та  $Fe_{80}B_{14}Si_6$  у вихідному стані та після термообробки: термоциклування, ізотермічного відпалу та кріообробки. З порівняння залежностей, наведених на рисунках, видно, що температура початку інтенсивної кристалізації  $T_k$  для вихідного аморфного сплаву  $Fe_{80}B_{20}$  становить  $T_k = 380^\circ C$ , після термоциклування та кріообробки збільшується на  $60^\circ C$ , а після ізотермічного відпалу — на  $40^\circ C$ . Температура початку інтенсивної кристалізації  $T_k$  для вихідного аморфного сплаву  $Fe_{80}B_{14}Si_6$  становить  $T_k = 500^\circ C$ , після термоциклування збільшується на  $15^\circ C$ , після ізотермічного відпалу — на  $30^\circ C$ , а після кріообробки зростає на  $40^\circ C$ .

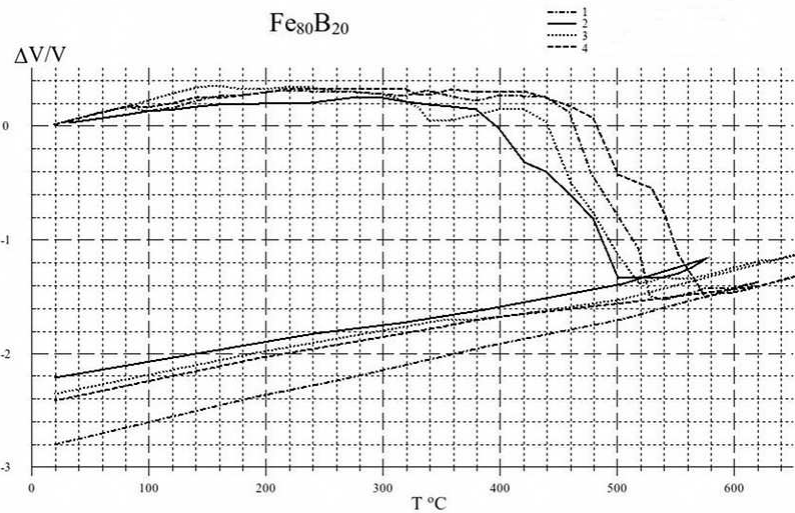


Рис. 1. Температурна залежність відносної зміни об'єму аморфного сплаву  $Fe_{80}B_{20}$  у вихідному стані (крива 1) та після термообробки: термоциклування (крива 2) ізотермічного відпалу (крива 3), кріообробки (крива 4).

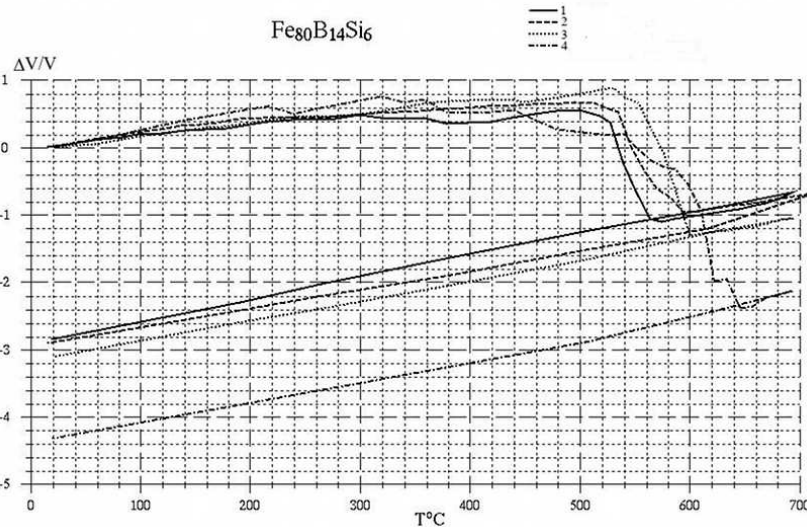


Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму аморфного сплаву  $Fe_{80}B_{14}Si_6$  у вихідному стані (крива 1) та після термообробки: термоциклування (крива 2), ізотермічного відпалу (крива 3), кріообробки (крива 4).

Склад аморфного сплаву	$T_k^0, ^\circ\text{C}$ вихідний	$T_k^1, ^\circ\text{C}$ термоциклування	$T_k^2, ^\circ\text{C}$ відпал	$T_k^3, ^\circ\text{C}$ кріообробка
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	380	440	420	440
Fe <sub>83</sub> B <sub>17</sub>	400	460	440	480
Fe <sub>70</sub> Cr <sub>15</sub> B <sub>15</sub>	480	480	540	500
Fe <sub>80</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>6</sub>	500	515	530	540
Fe <sub>70</sub> Mo <sub>10</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>14</sub>	550	600	610	610
Fe <sub>77,5</sub> B <sub>16</sub> Si <sub>2</sub> Ni <sub>3,5</sub> Mo <sub>1</sub>	480	500	520	500
Fe <sub>76,2</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> Ni <sub>3,8</sub>	500	520	520	540

Таблиця 1. Температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних аморфних сплавів та сплавів після термообробки.

Fe <sub>70</sub> Cr <sub>15</sub> B <sub>15</sub>	$2\Theta_{\text{max}}$ , град.	$\Delta$ , град.	$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$ , нм <sup>-1</sup>	$L$ , нм
Вихідний (аморфний) зразок	52.626	2.694	31.07	4.2
Після термообробки: нагрівання зразка до $T_k - 50$ К + кріообробка	52.374	1.321	30.93	8.2

Таблиця 2. Характеристики, визначені з дифрактограми для сплаву Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub>.

У таблиці 1 наведено значення температури початку інтенсивної кристалізації для низки аморфних сплавів до та після термообробки, визначені за допомогою дилатометричної методики. Підвищення термічної стабільності досліджених аморфних сплавів після проведеної термообробки можна пояснити розчиненням наявних в аморфній фазі “вморожених” центрів кристалізації та формуванням наноструктурного стану.

### III. РЕНТГЕНОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМООБРОБКИ НА СТРУКТУРУ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Для дослідження структурних змін в аморфних сплавах використано метод рентгенівської дифракції. Дифрактограми отримували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4. На рис. 3. зображено дифрактограму (ділянка 1-го дифузного гало) сплаву Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> у вихідному аморфному стані (1) та після термоциклування (2). У таблиці 2 показано визначені з дифрактограми параметри, а саме: кутове положення максимумів, значення півширини дифракційної лінії, модуля хвильового вектора та розміру нанокристалів, оцінених за формулою Селякова-Шерера

$$L = \frac{\lambda}{\cos \Theta \Delta}, \quad (1)$$

де  $L$  – розмір нанокристалів, що утворюють зразок,  $\lambda(\text{Co}) = 0.179026$  нм – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\Theta$  – кут дифракції (град),  $\Delta$  – півширина дифракційної лінії (рад). Для сплаву

Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub>, що пройшов термоциклування спостерігається зміщення положення дифракційного максимуму  $2\Theta$  у бік менших кутів дифракції та зменшення хвильового вектора  $K = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ . Значення півширини дифракційного максимуму зменшується, а розмір нанокристалів збільшується майже вдвічі: від 4.2 нм до 8.2 нм. Зміна положення дифракційного максимуму під дією зовнішніх впливів є доказом зміни радіуса першої координаційної сфери. Зміни, що спостерігаються, можна пояснити формуванням нанокристалічного стану. Параметром порівняння механічних властивостей металевих стекел у вихідному стані та після термообробки є мікротвердість. Для низки аморфних сплавів проведено вимірювання мікротвердості за Віккерсом на приладі ПМТ-3. Мікротвердість зразків після ізотермічного відпалу протягом 1 години при температурі  $T = T_k - 50$  К істотно збільшується (в 1.5–2 рази) порівняно з початковими зразками: з (400 – 600) кгс/мм<sup>2</sup> до (900 – 1100) кгс/мм<sup>2</sup>. Отже, додатковим підтвердженням формування нанокристалічного стану є результати зі збільшенням величини мікротвердості  $H$ .

### IV. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Аморфні сплави є гетерогенними системами: аморфна матриця – “вморожені” центри кристалізації, які перебувають в метастабільному стані, тому їхні властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов (температура, тиск, тривалість ізотермічної витримки та ін.), особливо в області фазових переходів. В щойно отриманих аморфних зразках завжди наявні “вморожені” центри кристалізації, при цьому об’ємна

частка кристалічної фази в зразку не може перевищувати  $10^{-6}$  (умова аморфності матеріалу). “Вморожені” центри кристалізації мають різні розміри, як правило, їх радіус становить 20 – 100 нм. Після тривалої ізотермічної витримки та після термообробки їх розмір змінюється. “Вморожені” центри кристалізації можуть збільшуватись з часом до розмірів 200 – 500 нм, що є проявом їхнього метастабільного стану; при цьому знижується їх температурно-часова стабільність, відбувається процес “старіння” аморфних сплавів. Такий процес є характерним для бінарних сплавів, багатоконпонентні сплави є значно стабільнішими. Під дією зовнішніх впливів розмір “вморожених” центрів кристалізації може зменшуватися, а також відбуватися їх руйнування, розчинення в аморфній матриці; при цьому буде зростати інтервал термічної стабільності сплаву.

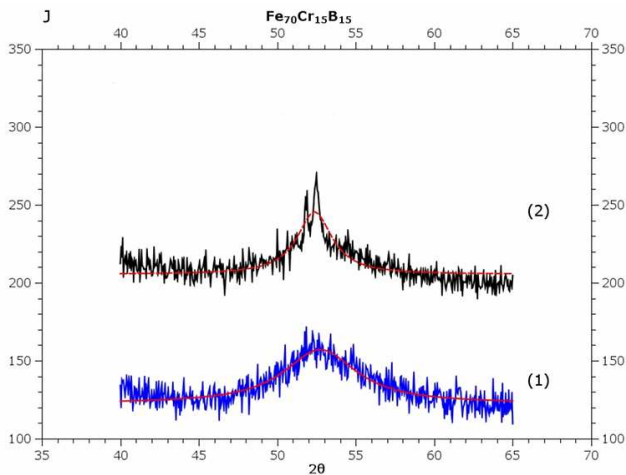


Рис. 3. Дифрактограма (область 1-го дифузного гало) сплаву  $Fe_{70}Cr_{15}V_{15}$  у вихідному аморфному стані (1) та після термоцикування (2), (суцільні криві — апроксимація Лоренца).

Умова термодинамічної рівноваги “вморожених” центрів кристалізації — аморфна матриця за  $i$ -м компонентом описується рівністю  $\Delta\mu_i = 0$  [6]. 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. За певних значень температури ізотермічного відпалу (нижчих за температуру кристалізації аморфного сплаву), а також при зміні зовнішнього тиску виникають умови для переходу  $\beta$ -кристалічної фази в  $\alpha$ -аморфну. При такому процесі зі зменшенням частки кристалічної фази в аморфній матриці збільшуватиметься температурна стабільність аморфного сплаву. Отже,

збільшення інтервалу термічної стабільності можна пояснити тим, що проведена термообробка аморфних сплавів призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця — “вморожені” центри кристалізації. При термообробці аморфних сплавів відбувається руйнування і дроблення “вморожених” центрів кристалізації, наявних у початкових зразках. Більш значне підвищення температури початку інтенсивної кристалізації для бінарних сплавів можна пояснити тим, що багатоконпонентні аморфні сплави є стабільнішими порівняно з бінарними, тому що додавання високотемпературних легуючих домішок до базових бінарних сплавів системи Fe–V, гальмують дифузію бору в сплавах, отже, і процес кристалізації. Таким чином, результати проведених експериментальних досліджень підтверджують висновки теорії термодинамічної стабільності аморфних сплавів [7], яка показує можливість зсуву фазової рівноваги в системі аморфна матриця — “вморожені” центри кристалізації за рахунок спрямованої зміни зовнішніх впливів та визначає способи розширення температурного інтервалу існування аморфного стану сплавів.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновані режими термообробки приводять до зростання термічної стабільності досліджених аморфних сплавів, про що свідчить підвищення температури початку інтенсивної кристалізації на 15–80°C для багатоконпонентних і бінарних сплавів.
2. Показано, що початок інтенсивної кристалізації для бінарних сплавів відбувається при вищих температурах, оскільки багатоконпонентні аморфні сплави є стабільнішими порівняно з бінарними, тому що додавання високотемпературних легуючих домішок до базових бінарних сплавів системи Fe–V гальмує дифузію бору в сплавах, отже, і процес кристалізації.
3. За допомогою запропонованих методів термообробки отримано аморфні сплави в нанокристалічному стані, що підтверджується результатами рентгенодифракційних експериментів.
4. Доведено, що неізотермічні режими термообробки дає змогу впливати на розмір “вморожених” центрів кристалізації, а саме, термоцикування регулює розмір нанокристалів, що підтверджується результатами рентгенографічних досліджень.

[1] M. Babich, O. Nakonechna, I. Plyushchay, M. Zakharenko, *Phys. Chem. Solid State* **3**, 272 (2002).  
 [2] О. Наконечная, И. Плющай, М. Захаренко, Р. Хасева, *Физ. мет. металлов*. **95**, 5 (2003).

[3] O. Nakonechna, I. Plyushchay, G. Yeremenko, M. Zakharenko, *Phys. Chem. Solid State* **6**, 78 (2005).  
 [4] V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, V. E. Kharkov, *Met. Phys. Adv. Tech.* **19**, 1593 (2001).

- [5] В. Н. Новиков, Е. И. Харьков, *Физ. мет. металловед.* **54**, 1210 (1982).
- [6] А. П. Шпак, В. І. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Цареградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Академперіодика, Київ, 2002).
- [7] Л. А. Булавін, В. І. Лисов, С. Л. Рево, В. І. Оглобля, Т. Л. Цареградська, *Фізика іонно-електронних рідин* (Вид.-поліграфічний центр "Київський університет", Київ, 2008).

**THE STUDIES OF PROCESSES STABILIZING STRUCTURE AND PROPERTIES OF METALLIC GLASSES UNDER EXTERNAL INFLUENCES**

V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. V. Saenko  
*Kyiv Taras Shevchenko National University, 64, Volodymyrska St., UA-01033, Kyiv, Ukraine*

The experiments aimed at revealing the impact of thermal treatment (annealing, thermal cycling, cryogenic treatment) on the thermal stability range of amorphous alloys using a highly sensitive dilatometric technique have been conducted. The observed increase of the thermal stability range can be explained by the fact that the thermal treatment of amorphous alloys leads to an essential shift of the phase equilibrium in the heterogeneous system: amorphous matrix — “frozen-in” crystallization centers. During thermal treatment, destruction and fragmentation occur in the “frozen-in” crystallization centers present in the original samples. The proposed method of thermal treatment allows to produce alloys in the nanocrystalline state, which is confirmed by the results of X-ray diffraction experiments.