

## Вплив інтенсивної пластичної деформації на процеси фазоутворення в аморфних сплавах

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Отримано 03.03.2016; опубліковано online 21.06.2016)

В роботі експериментально досліджено вплив інтенсивної пластичної деформації на властивості та структуру аморфних сплавів. За допомогою високочутливої дилатометричної методики показано, що інтенсивна пластична деформація аморфних сплавів приводить до розширення інтервалу термічної стабільності, що можна пояснити зміщенням фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця – вмерозені центри кристалізації. При цьому відбувається розчинення вмерозених центрів кристалізації, присутніх в початкових зразках, що підтверджено результатами електронномікроскопічних досліджень.

**Ключові слова:** Аморфний сплав, Процеси фазоутворення, Вмерозені центри кристалізації, Інтенсивна пластична деформація, Електронномікроскопічні дослідження.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02032](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02032)

PACS numbers: 64.70.pe, 61.43.Dq, 71.23.Cq

### 1. ВСТУП

Сучасні матеріали з аморфною структурою характеризуються комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей, проте при нагріванні до певної температури аморфні металеві сплави переходять в більш стабільний кристалічний стан, втрачаючи при цьому свої характерні властивості. Високотемпературну стабільність аморфних сплавів часто пов'язують із повною відсутністю зародків кристалічної фази, але численні електронномікроскопічні дослідження показують, що аморфні сплави є гетерогенними системами аморфна матриця – вмерозені центри кристалізації. Аморфні сплави знаходяться в метастабільному стані, тому їх властивості істотно залежать від впливу зовнішніх умов, таких як температура, тиск, час ізотермічної витримки, особливо в області фазових перетворень. Фізико-хімічні властивості аморфних сплавів залежать від умов їх отримання та подальшої обробки, що обумовлює необхідність заздалегідь передбачати температурно-часову стабільність сплавів в аморфному стані. Оскільки залишаються відкритими питання про механізми впливу зовнішніх чинників на властивості та структуру аморфних сплавів, представляє інтерес дослідження поведінки аморфних сплавів під впливом інтенсивної пластичної деформації.

### 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТА

Постановка задачі впливає з термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів [1-2]. Згідно з теорією термодинамічної стабільності аморфних сплавів зовнішні впливи (ізотермічний відпал, тривала витримка при кімнатній температурі або інтенсивна пластична деформація) можуть призводити до істотного зсуву фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця – вмерозені центри кристалізації. Рівновага в такій системі визначається різницею хімічних потенціалів компонентів сплаву в аморфній та кристалічній фазах. На процес зародження центрів кристалізації

впливає різниця хімічних потенціалів між аморфною та кристалічною фазами  $\Delta\mu_i$ , при цьому зменшення  $\Delta\mu_i$  сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів. В роботі експериментально досліджувався вплив інтенсивної пластичної деформації на властивості та структуру аморфних сплавів. Дослідження проводились на зразках аморфних сплавів, отриманих методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України. Багатокомпонентні аморфні сплави створювались шляхом додавання до базових бінарних сплавів модифікуючих домішок.

Інтенсивна пластична деформація зразків аморфних сплавів створювалась за допомогою обробки квазігідростатичним тиском 5 ГПа. Зразок аморфного сплаву (з відомою площею  $S$ ) розміщувався між пластинами металу та здійснювалось пресування. Величина сили  $F$ , що діяла при пресуванні, розраховувалась таким чином, аби результуючий тиск на даний зразок дорівнював необхідному значенню  $P$ .

Основною характеристикою термостабільності аморфних сплавів є температура початку інтенсивної кристалізації, яка визначалась за допомогою високочутливого дилатометричного методу, суть якого полягає в наступному [3]. Молярний об'єм більшості сплавів в аморфному та кристалічному станах відрізняється на (1-3) %. Процес кристалізації аморфного сплаву можна дослідити, фіксуючи зміну довжини зразка при нагріванні та перераховуючи її в об'ємні зміни. При нагріванні аморфного сплаву з постійною швидкістю його об'єм монотонно зростає, коли температура досягає певного значення (температури початку інтенсивної кристалізації) відбувається перехід аморфного сплаву в кристалічний стан. Цей процес супроводжується різким зменшенням об'єму. З температурної залежності відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  при нагріванні аморфного сплаву визначають температуру початку інтенсивної кристалізації. Швидкість нагрівання складала 10 К/хв, систематична відносна похибка не перевищувала 5 %.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою високочутливої дилатометричної методики з метою визначення впливу інтенсивної пластичної деформації на термостабільність, для низьки бінарних та багатокомпонентних аморфних сплавів були отримані температурні залежності відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  для вихідних зразків та після обробки квазігідростатичним тиском  $P = 5$  ГПа.

На рисунках 1-2 наведено температурні залежності відносної зміни об'єму аморфних сплавів  $\Delta V/V$  при неперервному нагріванні та охолодженні для вихідних зразків та для зразків, оброблених тиском.

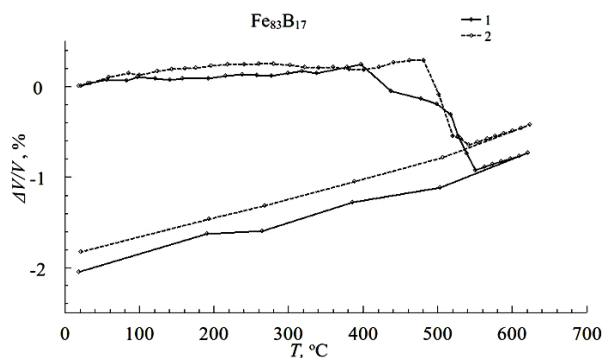


Рис. 1 – Температурна залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  у вихідному стані (1) та після обробки тиском  $P = 5$  ГПа (2)

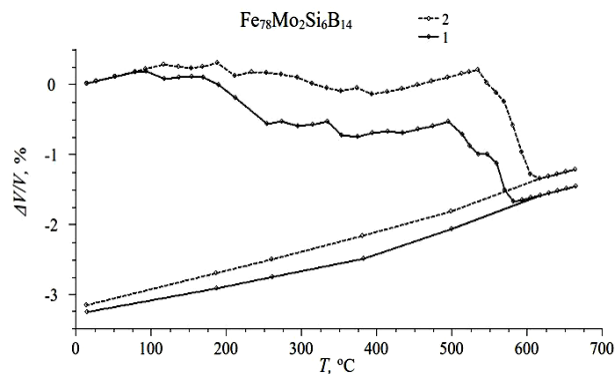


Рис. 2 – Температурна залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву  $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$  у вихідному стані (1) та після обробки тиском  $P = 5$  ГПа (2)

З рисунка 1 видно, що температура початку інтенсивної кристалізації аморфного сплаву  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  до обробки складала  $400^\circ\text{C}$ , після обробки тиском складає  $480^\circ\text{C}$ , тобто збільшилась на  $80^\circ\text{C}$ .

На рисунку 2 представлена температурна залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  при неперервному нагріванні та охолодженні аморфного сплаву  $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$  у вихідному стані та після обробки тиском  $P = 5$  ГПа; температура початку інтенсивної кристалізації до обробки складала  $500^\circ\text{C}$ , після обробки тиском досягає  $525^\circ\text{C}$ , тобто збільшилась на  $25^\circ\text{C}$ .

В таблиці 1 наведено температури початку інтен-

сивної кристалізації для вихідних зразків та після обробки квазігідростатичним тиском  $P = 5$  ГПа.

Таблиця 1 – Температури початку інтенсивної кристалізації  $T_k$  для вихідних зразків та після обробки квазігідростатичним тиском  $P = 5$  ГПа

Склад аморфного сплаву	$T_k, ^\circ\text{C}$ для вихідного аморфного сплаву	$T_k^o, ^\circ\text{C}$ після обробки тиском $P = 5$ ГПа	$T_k - T_k^o, ^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	380	440	60
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	400	480	80
$\text{Fe}_{76}\text{Ni}_4\text{Si}_6\text{B}_{14}$	475	500	25
$\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{Si}_6\text{B}_{14}$	500	525	25
$\text{Ni}_{78}\text{Si}_4\text{B}_{18}$	460	480	20

Аналіз результатів, наведених в таблиці 1, показав, що обробка зовнішнім тиском призводить до розширення інтервалу температурно-часової стабільності аморфних сплавів на  $(20-80)^\circ\text{C}$ , про що свідчить збільшення температури початку інтенсивної кристалізації.

Більш значне збільшення температури початку інтенсивної кристалізації після обробки тиском для бінарних сплавів можна пояснити тим, що багатокомпонентні аморфні сплави є більш стабільними у порівнянні з бінарними, оскільки додавання кремнію та високотемпературних легуючих домішок до базових бінарних сплавів системи Fe-B, гальмують дифузію бора в сплавах, отже і процес кристалізації.

Проаналізуємо отримані експериментальні результати. Чисельні електронномікроскопічні дослідження показують, що навіть при надшвидкому гартуванні з рідкої фази, при швидкостях гартування порядку  $(10^4-10^6)$  К/с, в аморфних сплавах існують центри кристалізації, які є вмороженими в аморфну матрицю; при цьому об'ємна частка кристалічної фази в зразку не може перевищувати  $10^{-6}$ , що є умовою аморфності матеріалу. Вморожені центри кристалізації мають різні розміри; як правило, їх радіус не перевищує  $(20-100)$  нм. Після тривалої ізотермічної витримки, після термообробки або пластичної обробки їх розмір змінюється. Вморожені центри кристалізації можуть збільшуватись з часом (при  $\Delta\mu_i > 0$ ) до розмірів  $(200-500)$  нм; при цьому буде знижуватись температурно-часова стабільність аморфного сплаву. Такий процес є характерним для більшості бінарних сплавів, багатокомпонентні сплави є значно стабільнішими. Під дією зовнішніх впливів розмір вморожених центрів кристалізації може зменшуватись (при  $\Delta\mu_i < 0$ ), а також відбуватися їх руйнування, розчинення в аморфній матриці; при цьому буде зростати інтервал термічної стабільності сплаву.

В роботі [1] отримані термодинамічні умови існування вморожених центрів кристалізації в аморфній матриці з урахуванням додаткового тиску, що виникає за рахунок пружних напружень на границі розділу кристалічний зародок – аморфна матриця.

Для функції  $\Delta\mu_i$ , яка визначає різницю хімічних потенціалів в аморфній ( $\alpha$ ) та кристалічній ( $\beta$ ) фазах, при відхиленні системи від стану термодинамічної рівноваги, справедлива формула:

$$\Delta\mu = -(P_\beta V_\beta - P_\alpha V_\alpha) + \Delta\mu_0,$$

де  $\Delta\mu_0 = \mu_0^\alpha - \mu_0^\beta$ ,

$\mu_0^\alpha, \mu_0^\beta$  – хімічні потенціали недеформованих  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз відповідно,  $P_\alpha$  – тиск в  $\alpha$ -фазі на границі з поверхнею розділу  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз;  $P_\beta$  – тиск в  $\beta$ -фазі,  $V_\alpha, V_\beta$  – молярні об'єми  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз відповідно.

Якщо величина  $\Delta\mu_i < 0$ , то відбувається перехід від  $\beta$ - до  $\alpha$ -фази, тобто стабільні зародки розчиняються в метастабільній  $\alpha$ -фазі. Якщо величина  $\Delta\mu_i > 0$ , то відбувається звичайна кристалізація – перехід від  $\alpha$ - до  $\beta$ -фази.

На рисунку 3 наведено результати електронномікроскопічних досліджень для сплаву  $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$  у вихідному стані та після обробки квазігідростатичним тиском. Результати електронномікроскопічних досліджень показали, що вихідний аморфний стан характеризується наявністю в заморожених центрів кристалізації з середнім розміром порядку (20-30) нм (рис. 3а). Після обробки тиском розмір кристалічних зародків зменшується до (2-5) нм (рис. 3б).

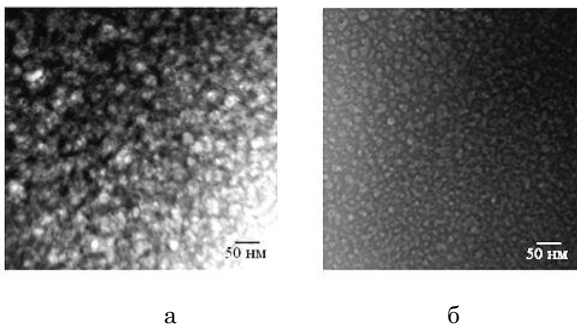


Рис. 3 – Електронномікроскопічні темнопольні зображення для сплаву  $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$  у вихідному стані (а) та після обробки тиском (б)

Таким чином, дією зовнішніх впливів, таких як, наприклад, створення додаткового тиску, можна

впливати на значення функції  $\Delta\mu_i$ , та при  $\Delta\mu_i < 0$  створювати умови, за яких розчиняються в заморожених центри кристалізації, і внаслідок цього підвищується термічна стабільність аморфних сплавів. Крім цього, при обробці аморфних сплавів зовнішнім тиском може відбуватись і механічне руйнування та дроблення центрів заморожених кристалізації, присутніх в початкових зразках.

Виникнення процесів часткового руйнування та розчинення заморожених центрів кристалізації відбувається за рахунок утворення в смугах зсуву в аморфній матриці значних механічних напружень в результаті пластичної деформації та підвищення локальної температури в цих смугах.

Значні напруження в смугах зсуву призводять до механічного руйнування заморожених центрів кристалізації, а локальне підвищення температури в смугах зсуву переводять їх в ту область температур, де згідно термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів в системі аморфна матриця – заморожені центри кристалізації відбувається розчинення заморожених центрів кристалізації.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Показано, що обробка аморфних сплавів квазігідростатичним тиском  $P = 5$  ГПа призводить до підвищення температури початку інтенсивної кристалізації бінарних сплавів на (60-80) °С, багатокомпонентних – на (20-25) °С.
2. Збільшення інтервалу термічної стабільності аморфних сплавів можна пояснити тим, що механічна обробка призводить до істотного зміщення фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця – заморожені центри кристалізації; при цьому відбувається розчинення заморожених центрів кристалізації, присутніх в початкових зразках, що підтверджено результатами електронномікроскопічних досліджень.
3. Більш значне збільшення температури початку інтенсивної кристалізації після обробки тиском для бінарних сплавів можна пояснити тим, що багатокомпонентні аморфні сплави є більш стабільними у порівнянні з бінарними, оскільки додавання кремнію та високотемпературних легуючих домішок до базових бінарних сплавів системи Fe-V, гальмують дифузю бора в сплавах, отже і процес кристалізації.

### Influence Intensive Plastic Deformation on Phase Formation Process in Amorphous Alloys

V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine

The influence of intensive plastic deformation on structure and properties of amorphous alloys were investigated experimentally. Using highly sensitive dilatometer techniques shown that *intensive* plastic deformation of amorphous alloys leads to increased of thermal stability interval that can be explained by a shift of the phase equilibria in heterogeneous system: amorphous matrix - frozen crystallization centers. Thus there is a dissolution frozen crystallization centers present in the original sample that confirmed by electron researches.

**Keywords:** Amorphous alloy, Phase formation processes, Frozen crystallization centers, Intensive plastic deformation, Electron microscope examination.

**Влияние интенсивной пластической деформации на процессы фазообразования в аморфных сплавах**

В.И. Лысов, Т.Л. Цареградская, О.В. Турков, Г.В. Саенко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина*

В работе экспериментально исследовано влияние интенсивной пластической деформации на свойства и структуру аморфных сплавов. С помощью высокочувствительной дилатометрической методики показано, что интенсивная пластическая деформация аморфных сплавов приводит к расширению интервала термической стабильности, что объясняется смещением фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – замороженные центры кристаллизации. При этом происходит растворение замороженных центров кристаллизации, присутствующих в начальных образцах, что подтверждено результатами электронномикроскопических исследований.

**Ключевые слова:** Аморфный сплав, Процессы фазообразования, Замороженные центры кристаллизации, Интенсивная пластическая деформация, Электронномикроскопические исследования.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. А.П. Шпак, В.І. Лисов, Ю.А. Куніцький, Т.Л. Цареградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Київ: Академперіодика: 2002) (A.P. Shpak, V.I. Lysov, Yu.A. Kuniyts'kyu, T.L. Tsarehrads'ka, *Krystalizatsiya i amorfizatsiya metalevykh system* (Kyiv: Akadempriodyka: 2002)).
2. V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko, *J. Phys. Stud.* **7** No 2, 2701 (2013).
3. В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков, *Заводская лаборатория* **55** No 37, 49 (1989) (V.N. Novikov, B.Ye. Ryabchikov, *Zavodskaya laboratoriya* **55** No 37, 49 (1989)).