

Отримання аморфно-нанокристалічних сплавів частковою кристалізацією металевих стекол

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

(Одержано 07.02.2017; в отредактованій формі – 07.03.2017; опубліковано online 30.06.2017)

На основі аналізу теорії високотемпературної термодинамічної стабільності аморфних сплавів запропоновано метод отримання аморфно-наноструктурного стану з початкового аморфного. Отримано сплави в аморфно-нанокристалічному стані, що підтверджується результатами електронномікроскопічних досліджень. Встановлено, що мікротвердість отриманих матеріалів збільшується в порівнянні з початковим аморфним станом, що пояснюється збільшенням розміру вмерожених центрів кристалізації та формуванням аморфно-нанокристалічного стану.

Ключові слова: Аморфний сплав, Вмерожені центри кристалізації, Термічна стабільність.

DOI: 10.21272/jnep.9(3).03006

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

1. ВСТУП

Одним з найактуальніших напрямів сучасного фізичного матеріалознавства є вивчення структури і властивостей неупорядкованих конденсованих середовищ, до яких відносяться тіла з аморфною структурою, зокрема, металеві стекла. Науковий інтерес до вивчення металевих стекол пояснюється тим, що подібні дослідження розширюють можливості фізики конденсованого стану, і дозволяють вивчати неупорядковані системи в твердому стані. З практичної точки зору значний інтерес до металевих стекол обумовлений поєднанням в них унікальних фізико-хімічних властивостей. Крім того, увага до сплавів з аморфною структурою пов'язана з можливістю набуття особливих властивостей в аморфно-нанокристалічному стані.

Аморфно-нанокристалічні сплави – це новий клас матеріалів, що з'явився в результаті розвитку нанотехнологій та інтенсивних досліджень перспективних аморфних та нанокристалічних матеріалів. За рівнем фізичних властивостей двофазні аморфно-нанокристалічні матеріали перевищують властивості як нанокристалічних, так і аморфних матеріалів, створюючи помітний синергетичний ефект. Відомо, що аморфно-нанокристалічний стан характеризується аномально високою міцністю, що істотно перевершує міцність аморфного або кристалічного станів, а магнітні властивості перевершують властивості аморфних феромагнетиків [1].

В зв'язку із цим, важливим напрямком досліджень металевих стекол є розробка методів керованого наноструктурування з аморфного стану шляхом контрольованої часткової кристалізації металевих стекол за рахунок зовнішніх впливів.

До таких впливів відносять: термообробку (ізотермічні та неізотермічні відпали за температур нижчих за температуру кристалізації, термоцикування); інтенсивну пластичну деформацію; опромінення частинками різної природи.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТА

На розмір нанокристалів аморфно-нанокристалічної структури впливають умови термічної обробки. При ізотермічному відпалі одним з найбільш важливих факторів, що визначають розмір кристаліта, є температура відпалу. Згідно теорії гомогенного зародкоутворення при надшвидкому гартуванні розплаву зародки кристалічної фази утворюються в області температур $T \sim 0,7 T_b$, при цьому переохолодження рідина переходить в тверду аморфну фазу. Таким чином, утворюється гетерогенна система аморфна матриця – вмерожені центри кристалізації. Тобто в шойно отриманих аморфних зразках завжди присутні вмерожені центри кристалізації, при цьому об'ємна частка кристалічної фази в зразку не може перевищувати 10^{-6} (умова аморфності матеріалу). Вмерожені центри кристалізації мають різні розміри; після тривалої ізотермічної витримки та після термообробки їх розмір змінюється.

На процеси зародження та росту центрів кристалізації впливає різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu$ між аморфною і кристалічною фазами. Умова термодинамічної рівноваги гетерогенної системи аморфна матриця – вмерожені центри кристалізації для i -го компонента описується рівністю $\Delta\mu_i = 0$. Зменшення різниці хімічних потенціалів між аморфною і кристалічною фазами $\Delta\mu$ сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів [2].

В гетерогенній системі аморфна матриця – вмерожені центри кристалізації існують пружні напруження, отже на поверхні розділу кристалічний зародок – аморфна фаза виникає додатковий тиск. Врахування цього додаткового тиску призводять до значного зменшення величини $\Delta\mu$ в порівнянні зі значенням $\Delta\mu$ в тому випадку, коли пружні напруження відсутні. Внаслідок цього в інтервалі температур, де значення $\Delta\mu$ є від'ємним, виникає можливість спостерігати перехід кристалічних зародків в аморфну фазу (тобто розчинення зародків кристалічної фази в аморфній матриці, що фізично

пояснюється процесом висхідної дифузії) [3].

В області температур, де значення $\Delta\mu$ є додатним, можна визначити значення температури при якій інтенсивна кристалізація ще не почнеться, а буде відбуватися лише ріст існуючих вморожених центрів кристалізації. Проводячи термічну обробку матеріалу при даній температурі можна здійснити процес керованої нанокристалізації та отримати аморфно-нанокристалічний стан з необхідними параметрами (розміром нанокристалів).

Отже, теорія високотемпературної стабільності аморфних сплавів [4] має наступні напрямки практичного використання:

- підвищення термічної стабільності аморфних сплавів шляхом термообробки в тому інтервалі температур, де кристалічні зародки можуть розчинитися в аморфній фазі ($\Delta\mu < 0$);

- отримання аморфно-нанокристалічного стану з початкового аморфного шляхом ізотермічного відпалу при температурах, де буде відбуватися контрольований ріст кристалічних зародків, що існують ($\Delta\mu > 0$).

Метою роботи було розробка методики отримання аморфно-нанокристалічного стану, базуючись на наведених висновках теорії високотемпературної термодинамічної стабільності аморфних сплавів.

Дослідження проводились на зразках бінарних та багатокомпонентних аморфних сплавів на основі заліза та нікелю ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$), отриманих методом спіннігвання розплаву в Інституті металознавства імені Г.В. Курдюмова НАН України.

Основною характеристикою термостабільності аморфних сплавів є температура початку інтенсивної кристалізації, яка визначалась за допомогою високочутливого дилатометричного методу, суть якого полягає в наступному [5]. 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 $\Delta V/V(T)$ при неперервному нагріванні аморфного сплаву визначалась температура початку інтенсивної кристалізації. При ізотермічному відпалі при певній температурі із залежності $\Delta V/V(T)$ визначалась об'ємна частка кристалічної фази X . Швидкість нагрівання складала 10 К/хв, систематична відносна похибка не перевищувала 5 %. Для аморфних сплавів у вихідному аморфному стані та після проведеної термічної обробки було проведено вимірювання мікротвердості за Віккерсом на приладі ПМТ-3. Метод вимірювання мікротвердості ґрунтується на вимірі лінійної величини діагоналі відбитка, що утворюється при втискуванні алмазної пірамідки в досліджуваний матеріал під певним навантаженням. В результаті вимірювань визначається довжина діагоналі отриманого відбитка за допомогою окулярмікрометра. При вимірах мікротвердості враховувалась мо-

жливність розкиду значень мікротвердості внаслідок впливу сусідніх структурних складових з іншою мікротвердістю, виміри проводились 10 разів в однакових умовах, повторні виміри проводились в новому місті структурної складової.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою дилатометричних досліджень були визначені температури початку інтенсивної кристалізації для вихідних (щойно отриманих) аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ (таблиця 1).

Наступним кроком досліджень було визначення температури термічної обробки для кожного сплаву, при якій можна створити необхідний аморфно-наноструктурний стан. При температурах приблизно на 50 К менших за температуру початку інтенсивної кристалізації створюються умови, коли вморожені центри кристалізації розчиняються, тобто відбувається очищення аморфної матриці та значно зростає термостабільність аморфного стану [6]. При цьому різниця хімічних потенціалів i -го компонента в аморфній та кристалічній фазах $\Delta\mu$ є від'ємною. Для створення аморфно-нанокристалічного стану, необхідно визначити для кожного сплаву таку температуру відпалу, при якій $\Delta\mu$ додатна (що є умовою росту вморожених центрів кристалізації), але процес інтенсивної кристалізації ще не починається. Емпірично визначені температури ізотермічного відпалу (при яких проводилась наступна термічна обробка вихідних зразків) представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Температури початку інтенсивної кристалізації вихідних сплавів T_0 , визначені температури відпалу T_v та об'ємна частка кристалічної фази в зразках після термообробки

Склад аморфного сплаву	$T_0, \pm 5 \text{ K}$	$T_v, \pm 5 \text{ K}$	X
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	650	615	0,31
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	670	635	0,28
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	710	685	0,22
$\text{Ni}_{78}\text{B}_{18}\text{Si}_4$	730	705	0,19
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$	750	730	0,11
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	770	750	0,16

При визначених температурах відпалу була проведена термічна обробка вихідних аморфних сплавів протягом 1 години та визначена об'ємна частка кристалічної фази, що утворилась протягом відпалу. За допомогою дилатометричного методу отримувалась температурна залежність $\Delta V/V(T)$ протягом ізотермічного відпалу та за цими даними розраховувалась об'ємна частка кристалічної фази X .

Проведена термічна обробка призвела до росту об'ємної частки кристалічної фази X в зразках; X в залежності від складу сплаву становить від 11% до 31%.

В якості параметра порівняння механічних властивостей металевих стекол у вихідному стані та сплавів після проведеної термічної обробки було використано значення мікротвердості H . Результати проведених вимірювань мікротвердості наведено в таблиці 2.

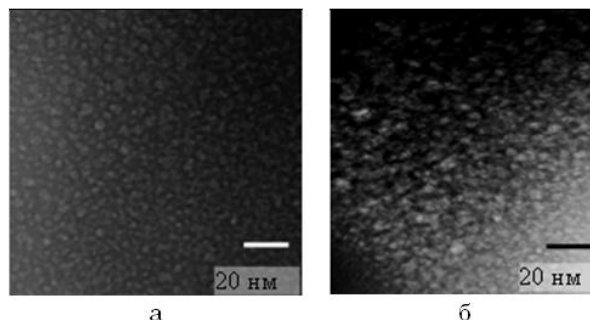
Таблиця 2 – Значення мікротвердості вихідних аморфних сплавів та сплавів після проведеної термообробки

Склад аморфного сплаву	H , кГс/мм ²		Відносна зміна мікротвердості $\frac{(H_s - H_0)}{H_0}$, %
	H_0 вихідний сплав	H_s сплав після обробки	
Fe ₈₀ B ₂₀	781 ± 41	976 ± 47	24,9
Fe ₈₃ B ₁₇	758 ± 38	932 ± 44	22,9
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	526 ± 21	625 ± 25	18,8
Ni ₇₈ B ₁₈ Si ₄	605 ± 30	711 ± 34	17,5
Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅	526 ± 21	599 ± 26	13,8
Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆	747 ± 36	881 ± 40	17,9

Мікротвердість отриманих матеріалів збільшилася на (14 – 25) % в порівнянні з початковим аморфним станом. Аналізуючи отримані результати проходимо до висновку, що збільшення величини мікротвердості можна пояснити зростанням в заморожених центрів кристалізації, а отже збільшенням частки кристалічної фази в зразках та формуванням аморфно-нанокристалічного стану.

Для перевірки даного твердження були проведені електронно-мікроскопічні дослідження вихідних сплавів Fe₈₀B₂₀, Fe₈₃B₁₇, Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, Fe₄₀Ni₄₀B₂₀, Ni₇₈B₁₈Si₄, Fe₈₀B₁₄Si₆ та тих, що пройшли попередній ізотермічний відпал протягом 1 години (температуру відпалу наведено в таблиці 1) у На рис. 1 наведено результати електронно-мікроскопічних досліджень для сплаву Fe₈₀B₂₀. Вихідний стан характеризується наявністю заморожених центрів кристалізації з середнім розміром (2-5) нм (рис. 1а).

Зразки після тривалого ізотермічного відпалу при 610 К характеризуються структурою із середнім розміром нанокристалів (10 – 15) нм (рис. 1б), тобто в цій області температур відбувається ріст існуючих кристалічних зародків. Аналогічні результати були

**Рис 1** – Темнопольні зображення для сплаву Fe₈₀B₂₀ в початковому стані (а) та після ізотермічного відпалу при 610 К (б)

отримані для сплавів Fe₈₃B₁₇, Fe₄₀Ni₄₀B₂₀, Ni₇₈B₁₈Si₄, Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, Fe₈₀B₁₄Si₆. Для всіх досліджуваних сплавів спостерігається збільшення розмірів заморожених в аморфну матрицю центрів кристалізації в 2-3 рази. Отже, отримані результати електронно-мікроскопічних досліджень підтверджують факт формування аморфно-нанокристалічного стану.

4. ВИСНОВКИ

На основі аналізу теорії високотемпературної термодинамічної стабільності аморфних сплавів запропоновано метод отримання аморфно-нанокристалічного стану з початкового аморфного.

Встановлено, що об'ємна частка кристалічної фази зростає на (11 – 31) %, а мікротвердість отриманих матеріалів на (14 – 25) % в порівнянні з початковим аморфним станом, що пояснюється зростанням заморожених центрів кристалізації та формуванням аморфно-нанокристалічного стану, що підтверджено результатами електронно-мікроскопічних досліджень.

Producing of Amorphous-nanocrystalline Materials by Partial Crystallization of Metallic Glasses

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

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

Based on the analysis of theory high-temperature thermodynamic stability of amorphous alloys proposed a method for producing amorphous-nanocrystalline state from the initial amorphous. The alloys in the amorphous-nanocrystalline state were made, as evidenced by the results of electronmicroscopic studies. It was found that the microhardness of the obtained materials is increased as compared to the amorphous state to initial due to an increase in the size of frozen crystallization centers and the formation of amorphous-nanocrystalline state.

Keywords: Amorphous alloy, Frozen crystallization centers, Thermal stability.

**Получение аморфно-нанокристаллических материалов
частичной кристаллизацией металлических стекол**

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

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина*

На основе анализа теории высокотемпературной термодинамической стабильности аморфных сплавов предложен метод получения аморфно-кристаллического состояния из исходного аморфного. Получены сплавы в аморфно-нанокристаллическом состоянии, что подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований. Установлено, что микротвердость полученных материалов возрастает по сравнению с исходным аморфным состоянием, что объясняется увеличением размера замороженных центров кристаллизации и формированием аморфно-нанокристаллического состояния.

Ключевые слова: Аморфный сплав, Замороженные центры кристаллизации, Термическая стабильность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.М. Глезер, *Рос. Хим. Ж.* **46** No 5, 57 (2002).
2. А.П. Шпак, В.І. Лисов, Ю.А. Куницький, Т.Л. Цареградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Київ: Академперіодика: 2002).
3. В.И. Лысов, Т.Л. Цареградская, О.В. Турков, Г.В. Саенко, *Ж. Физ. Хим.* **88** No 12, 1981 (2014).
4. V.I. Lysov, T.L. Tsaregradskaya, O.V. Turkov, G.V. Saenko, *J. Phys. Stud.* **7** No 2, 2701 (2013).
5. В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков, *Заводская лаборатория* **55** No 37, 49 (1989).
6. В.И. Лысов, Т.Л. Цареградская, О.В. Турков, Г.В. Саенко, *Ж. Физ. Хим.* **87** No 10, 1798 (2013).