

Исследование температурно-временной стабильности аморфных сплавов

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

Показано, что длительная выдержка бинарных аморфных сплавов при нормальных внешних условиях приводит к снижению их термической стабильности, что является следствием значительной перестройки структуры аморфных сплавов, которая заключается в расслоении аморфной матрицы и увеличении средних размеров “вмороженных” нанокристаллов. В многокомпонентных аморфных сплавах наличие высокотемпературных легирующих примесей (Si, Mo, Nb, Ni) замедляет процесс диффузии, что приводит к блокировке роста нанокристаллов; при этом образуется более стабильная структура с меньшим размером нанокристаллов, что подтверждает расширение интервала термической стабильности на 30 – 50°C после длительной изотермической выдержки. С целью получения сплавов в наноструктурном состоянии проведены эксперименты по термообработке аморфных сплавов. Показано, что предложенные режимы термообработки приводят к повышению термической стабильности аморфных сплавов, о чем свидетельствует увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации. С помощью предложенных методов термообработки, получены сплавы в нанокристаллическом состоянии, что подтверждено результатами рентгенодифракционных исследований.

Ключевые слова: аморфные сплавы, старение сплавов, нанокристаллизация.

It is obtained, that long-term exposure of binary amorphous alloys at normal external conditions leads to the decline of their thermal stability, which is results of the considerable re-erecting of structure of amorphous alloys, which consists in stratification of amorphous matrix and increase of middle sizes of the “freezes” nanocrystals. In multicomponental amorphous alloys the presence of high temperature alloying admixtures (Si, Mo, Nb, Ni) is slowed by the process of diffusion, that to result in blocking growth of nanocrystals, thus, more stable structure appears with the less size of nanocrystals, that confirms an increase temperature of beginning of intensive crystallization on 30 – 50°C after the long-term exposure. Experiments on heat treatment of amorphous alloys with the purpose of receipt of alloys in the nanocrystalline state are conducted. It is rotined that over the offered modes of heat treatment bring to the increase of thermal stability of amorphous alloys, what the increase of temperature of beginning of intensive crystallization testifies to. The alloys in the nanocrystalline state by the help of the offered methods of heat treatment were got, that is confirmed the results of X-rays diffraction experiments.

Key words: amorphous alloys, senescence of alloys, nanocrystallization.

Введение

Актуальность исследования аморфных металлических сплавов обусловлена возможностью изучать неупорядоченные системы в твердом состоянии, расширяя представления физики конденсированных сред. С практической точки зрения повышенный интерес к аморфным сплавам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. В последнее время вопросам изучения температурно-временной стабильности аморфных сплавов уделяется значительное внимание исследователей. Использо-

вание аморфных материалов в современных нанотехнологиях позволяет добиться таких характеристик, которые невозможно достичь, применяя только материалы с кристаллической структурой. Но метастабильное аморфное состояние, получаемое сверхбыстрой закалкой, не всегда имеет оптимальные характеристики, поэтому актуальным направлением исследований металлических стекол является разработка методов управляемого наноструктурирования. Наноструктурные материалы можно получать путем направленной кристаллизации металлических стекол, а их структура при этом включает кроме нано-

кристаллической фазы и аморфную составляющую. Необходимый размер нанокристаллов и их количество достигается подбором оптимальных режимов термообработки металлических стекол [1 – 3]. Большое внимание к обработке сплавов с аморфной структурой (термическая обработка, обработка давлением) связана с возможностью приобретения особых свойств в нанокристаллических состояниях.

Цель работы — исследование температурно-временной стабильности бинарных и многокомпонентных аморфных сплавов.

Экспериментальные исследования процесса старения бинарных аморфных сплавов

Для бинарных аморфных сплавов системы Fe–В и многокомпонентных аморфных сплавов, которые получали добавлением к базовому бинарному аморфному сплаву системы Fe – В модифицирующих примесей — Si, Nb, Mo, Mn, Ni, Co были проведены эксперименты по изотермической выдержке при комнатной температуре и проведено

сравнение результатов dilatометрических исследований проведенных для исходных образцов, и после выдержки данных сплавов при нормальных условиях. Исследование процесса кристаллизации проводили при помощи высокочувствительной dilatометрической методики. Молярный объем большинства сплавов в аморфном и кристаллическом состояниях отличается на 1 – 3 %. При нагревании аморфного сплава его объем монотонно возрастает, при достижении определенной температуры (температуры кристаллизации) происходит резкое снижение объема, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации. Таким образом, можно исследовать процесс кристаллизации аморфного сплава, фиксируя изменение длины образца и пересчитывая его в объемные изменения [4].

На рис. 1а представлена температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V/V(T)$ аморфного сплава $Fe_{87}B_{13}$ для исходного сплава и для образца после длительной выдержки (13 лет) при комнатной температуре, а на рис. 1б — $\Delta V/V(T)$ аморфного сплава $Fe_{74}B_{14}Si_2Nb_2Co_2Ni_4Mo$ для исходного сплава и для образца после длительной выдержки (9 лет) при комнатной температуре.

В табл. 1 приведены данные по температурам начала интенсивной кристаллизации для исходных и выдержанных при комнатной температуре аморфных сплавов.

Для бинарных аморфных сплавов температура начала интенсивной кристаллизации уменьшается на 20 – 60°C. Данный факт можно объяснить значительной перестройкой структуры аморфных сплавов, которая заключается в расслоении аморфной матрицы и увеличении средних размеров “вмороженных” центров кристаллизации. Для трехкомпонентного аморфного сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ температура начала интенсивной кристаллизации за 13 лет почти не изменилась — уменьшилась лишь на 5°C, то есть состав данного сплава можно считать оптимальным с точки зрения температурно-временной стабильности. Интервал термической стабильности многокомпонентных аморфных сплавов увеличивается на 40 – 60°C после длительной изотермической выдержки. Таким образом, многокомпонентные аморфные сплавы становятся стабильнее после длительной выдержки при комнатной температуре.

Электронно-микроскопические исследования структуры исходных и выдержанных образцов бинарных сплавов показывают, что за счет процесса диффузии в образцах выдержанных на протяжении 9 лет средний диаметр кристаллических зародышей увеличивается в 10 раз: средние размеры нанокристаллов в выдержанных образцах $Fe_{80}B_{20}$ имеют

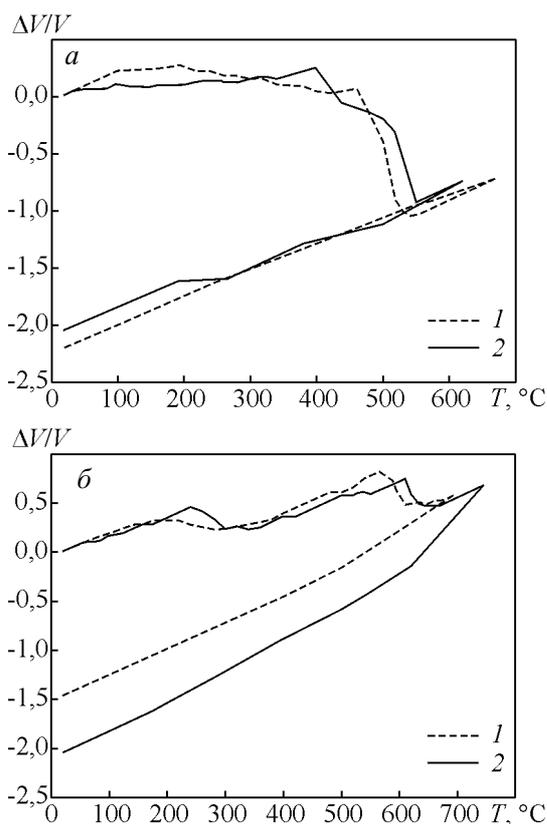


Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V/V(T)$ для сплавов: а — $Fe_{87}B_{13}$, б — $Fe_{74}B_{14}Si_2Nb_2Co_2Ni_4Mo$. 1 — исходный образец; 2 — образец после длительной выдержки (а — 13 лет, б — 9 лет) при комнатной температуре.

Таблица 1

Температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных (T_k) и выдержанных (T_k^c) многокомпонентных аморфных сплавов

| Состав аморфного сплава | T_k , °C исходный | T_k^c , °C после изотермической выдержки | Время выдержки, t , годы | $\Delta T = T_k^c - T_k $, °C |
|---|------------------------|---|----------------------------|---------------------------------|
| Бинарные сплавы | | | | |
| Fe ₈₅ B ₁₅ | 460 | 425 | 8 | 35 |
| Fe ₈₀ B ₂₀ | 420 | 400 | 8 | 20 |
| Fe ₈₃ B ₁₇ | 460 | 400 | 13 | 60 |
| Fe ₇₅ B ₂₅ | 420 | 400 | 13 | 20 |
| Многокомпонентные сплавы | | | | |
| Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅ | 495 | 490 | 13 | 5 |
| Fe ₇₀ Mo ₁₀ Si ₆ B ₁₄ | 540 | 600 | 9 | 60 |
| Fe ₇₈ B ₁₂ Si ₆ Ni ₁ Mo ₂ Nb ₂ | 550 | 590 | 9 | 40 |
| Fe ₇₄ B ₁₄ Si ₂ Ni ₂ Co ₂ Ni ₀₄ Mo ₂ | 560 | 610 | 9 | 50 |
| Fe ₇₆ B ₁₂ Si ₆ Ni ₁ Mo ₂ Mn ₂ Nb ₁ | 575 | 615 | 9 | 40 |
| Fe ₇₇ B ₁₂ Si ₅ Ni ₂ Mo ₂ Nb ₂ | 550 | 600 | 9 | 50 |
| Fe _{77,5} B ₁₄ Si ₂ Mo ₃ Mn ₂ Nb _{0,5} I ₁ | 540 | 580 | 9 | 40 |
| Fe ₇₈ B ₁₄ Si ₂ Nb _{0,5} Mo _{4,5} Ni ₁ | 560 | 610 | 9 | 50 |

порядок 50 – 100 нм, тогда как в исходных образцах средние размеры кристаллических зародышей не превышают 5 – 10 нм [5].

Эти данные позволяют уточнить коэффициенты диффузии D в данных бинарных сплавах. Поскольку нанокристаллы образуются при диффузионном перераспределении компонентов, то их размер можно описать соотношением Зенера [1]:

$$R = a(Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

где R — размер нанокристалла, a — константа, t — время.

Определив размер нанокристалла R из электронно-микроскопических исследований, можно по формуле (2) определить коэффициент диффузии D . Для сплава Fe₈₀B₂₀ коэффициент диффузии, рассчитанный на основе результатов электронно-микроскопических исследований, равен $D = 1,13 \cdot 10^{-23}$ м²/с.

Оценим коэффициент диффузии для многокомпонентных сплавов, применив эмпирическое соотношение [6]

$$D = D_0 \exp(-AT_k / RT), \quad (2)$$

где T_k — температура кристаллизации аморфного сплава, D_0 — предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, A — константа, R — молярная газовая постоянная.

Таким образом,

$$D_2 = D_1 \exp(-T_{k1} / T_{k2}),$$

где $D_1 = 1,13 \cdot 10^{-23}$ м²/с — коэффициент диффузии для бинарного сплава Fe₈₀B₂₀, $T_{k1} = 673$ К — температура кристаллизации бинарного сплава Fe₈₀B₂₀, $T_{k2} = 883$ К — температура кристаллизации много-

компонентных сплавов Fe₇₈B₁₄Si₂Nb_{0,5}Mo_{4,5}Ni₁ и Fe₇₄B₁₄Si₂Ni₂Co₂Ni₀₄Mo₂. Расчет показывает, что коэффициент диффузии многокомпонентных сплавов равен $D_2 = 0,35 \cdot 10^{-23}$ м²/с, то есть в 3 раза меньше, чем для бинарного сплава.

Следовательно, в многокомпонентных аморфных сплавах наличие высокотемпературных легирующих примесей (особенно Nb и Mo) замедляет процесс диффузии, которая приводит к блокированию роста нанокристаллов, то есть образуется более стабильная структура с меньшим размером нанокристаллов.

Влияние термической обработки на температурно-временную стабильность аморфных сплавов

С целью повышения термической стабильности аморфных сплавов и разработки путей получения сплавов в наноструктурном состоянии были проведены эксперименты по термообработке. С помощью высокочувствительной дилатометрической методики были определены температуры начала интенсивной кристаллизации T_k для исходных образцов. Были предложены 3 типа термообработки: 1) термоциклирование — 3 цикла нагревания до $T = T_k - 50$ К; 2) изотермический отжиг в течение 1 ч при до $T = T_k - 50$ К, 3) криообработка — нагрев до до $T = T_k - 50$ К ($t = 1$ мин) и быстрое охлаждении до температуры жидкого азота $T = -196$ °C для стабилизации полученного наноструктурного состояния.

Далее определяли влияние трех типов термообработки на интервал термической стабильности аморфных сплавов. На рис. 2 приведена температурная зависимость относительного изменения объема аморфных сплавов Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁ (a) и

Температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных аморфных сплавов и сплавов после термообработок

| Состав аморфного сплава | T_k^0 , °C исходный | T_k^1 , °C термоциклирование | T_k^2 , °C отжиг | T_k^3 , °C криообработка |
|--|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Fe ₈₃ B ₁₇ | 400 | 460 | 440 | 480 |
| Fe ₇₀ Cr ₁₅ B ₁₅ | 490 | 480 | 540 | 500 |
| Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆ | 500 | 515 | 530 | 540 |
| Fe _{77,5} B ₁₆ Si ₂ Ni _{3,5} Mo ₁ | 475 | 495 | 520 | 500 |
| Fe _{76,2} B ₁₄ Si ₆ Ni _{3,8} | 500 | 520 | 520 | 540 |

Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ (б) в исходном состоянии и после трех типов термообработки. Из рис. 2 видно, что температуру начала интенсивной кристаллизации сплава путем термообработки можно увеличить на 20–45°C. В табл. 2 приведены обобщенные данные по температурам начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и после проведенных термообработок.

Таким образом, предложенные режимы термообработки позволяют расширить интервалы тер-

мической стабильности бинарного аморфного сплава Fe₈₃B₁₇ на 80°C, а многокомпонентных сплавов — на 20–40°C.

Полученные результаты можно объяснить тем, что проведенная термообработка аморфных сплавов приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – “вморожены” центры кристаллизации. При обработке аморфных сплавов происходит разрушение и дробление “вмороженных” центров кристаллизации, присутствующих в исходных образцах, что подтверждается увеличением температуры начала интенсивной кристаллизации сплавов.

Рентгенодифракционные исследования влияния термообработки на структуру аморфных сплавов

На рис. 3 представлены результаты рентгенодифракционных экспериментов для сплавов Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁ и Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ в исходном аморфном состоянии и после термообработок.

В табл. 3 представлены определенные из дифрактограмм сплавов Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁ и Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ параметры (рис. 3): угловое положение максимумов (2θ), значения полуширины дифракционной линии (Δ), модуль волнового вектора (K) и размер нанокристаллов (L), определенный по формуле Селякова – Шерера

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta \Delta}, \quad (3)$$

где L — размер нанокристаллов, присутствующих в образце, λ — длина волны рентгеновского излучения (λ(Co) = 0,179026 нм), θ — угол дифракции, град., Δ — полуширина дифракционной линии, рад.

На дифрактограмме аморфного сплава Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁ после криообработки по сравнению с исходным наблюдаются следующие изменения: незначительное смещение положения дифракционного максимума 2θ в сторону больших углов дифракции; уменьшение полширины дифракцион-

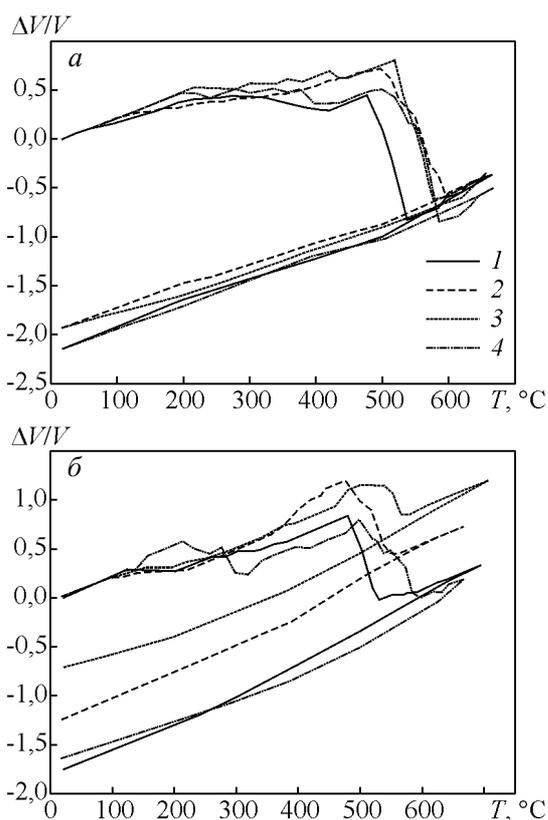


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения объема аморфных сплавов: а – Fe_{77,5}B₁₆Si₂Ni_{3,5}Mo₁, б – Fe₇₀Cr₁₅B₁₅. 1 – исходное состояние и после термообработки; 2 – термоциклирование – 3 цикла нагрева до $T = T_k - 50$ К; 3 – изотермический отжиг в течение 1 ч при $T = T_k - 50$ К; 4 – нагрев до $T = T_k - 50$ К с последующей криообработкой.

Таблица 3

Параметры, определенные из дифрактограмм для сплавов $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ и $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$

| Сплав | $(2\theta)_{max}, ^\circ$ | $\Delta, ^\circ$ | $K = 4\pi\sin\theta/\lambda, nm^{-1}$ | L, nm | |
|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------|-------|
| $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$ | Исходный сплав | 52,37 | 3,71 | 30,955 | 3,11 |
| | Сплав после криообработки | 53,15 | 3,50 | 31,376 | 3, 30 |
| $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ | Исходный сплав | 52,626 | 2,694 | 31,07 | 4,2 |
| | Сплав после термоциклирования | 52,374 | 1,321 | 30,93 | 8,2 |

ного максимума Δ ; увеличение модуля волнового вектора K и увеличения размера нанокристаллов L .

Для сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ после термоциклирования наблюдается смещение положения дифракционного максимума 2θ в сторону меньших углов дифракции и уменьшения волнового вектора K . Значение полширины дифракционного максимума Δ уменьшается, а размер нанокристаллов увеличивается почти вдвое — от 4,2 нм до 8,2 нм. Таким образом, наноструктура, полученная при термоциклировании характеризуется большим размером нанокристаллов, чем при криообработке. Изменения, которые наблюдаются можно объяснить формированием нанокристаллического состояния.

Выводы

1. Показано, что длительная выдержка бинарных аморфных сплавов при нормальных внешних условиях приводит к снижению их термической стабильности на 20 – 60°C, что является следствием значительной перестройки структуры аморфных сплавов, которая заключается в расслоении аморфной матрицы и увеличении средних размеров “вмороженных” нанокристаллов.

2. Установлено, что многокомпонентные аморфные сплавы оказываются более стабильными по сравнению с бинарными — температура начала интенсивной кристаллизации увеличивается на 40 – 60°C после длительной изотермической выдержки.

3. Предложены методы получения наноструктурного состояния из исходного аморфного — криообработка и термоциклирование.

4. С помощью предложенных методов управляемого наноструктурирования получены сплавы в нанокристаллическом состоянии, что подтверждается результатами рентгенодифракционных экспериментов. Показано, что структура, полученная с помощью термоциклирования характеризуется большим размером нанокристаллов, чем при криообработке.

Литература

1. Шпак А.П., Лисов В.И., Куницкий Ю.А., Цареградська Т.Л. Кристалізація і аморфізація металевих систем. Київ: Академперіодика, 2002, 208 с
2. Булавін Л.А., Лисов В.И., Рево С.Л., Оглобля В.И., Цареградська Т.Л. Фізика іонно-електронних рідин. Монографія. Київ, Вид.-поліграфічний центр “Київський університет”, 2008, 384 с.
3. Глезер А.М. Аморфные та нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. Рос.хим.ж., 2002, т. XLVI, № 5, с. 57 – 63.
4. Новиков В.Н., Рябчиков Б.Е. Методика дилатометрических исследований металлических стекол. Заводская лаборатория, 1989, т. 55, № 37, с. 49 – 53.
5. Kharkov E.I., Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. The Regularities of Crystallization of some Amorphous Alloys.– Metalurgija, 2000, v. 39, no. 1, p. 29 – 32.
6. Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е. М.: Металлургия, 1987, с. 582.

Статья поступила в редакцию 10.12.2012 г.

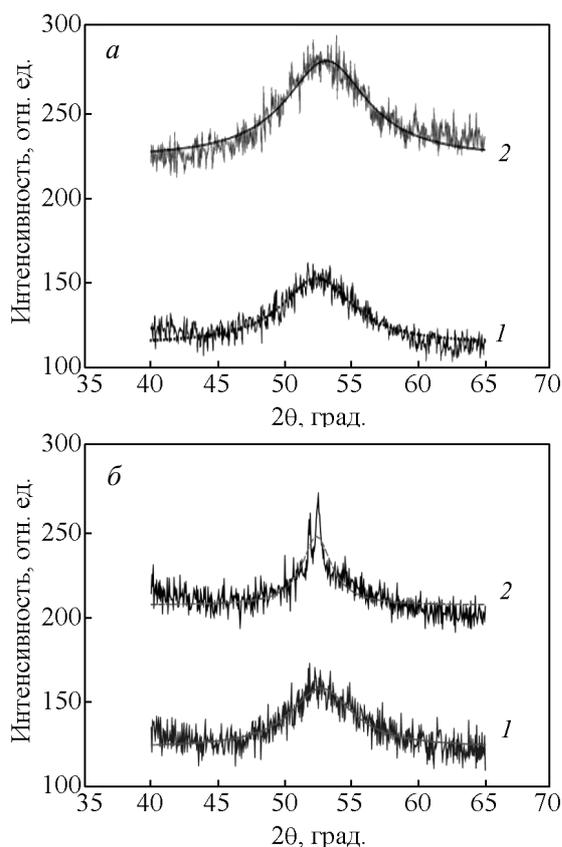


Рис. 3. Дифрактограмма (первый максимум) сплавов: а – $Fe_{77,5}B_{16}Si_2Ni_{3,5}Mo_1$, б – $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$. 1 – в исходном аморфном состоянии, 2 – после термообработок (а – криообработки, б – термоциклирования). Сплошные кривые – аппроксимация Лоренца.

Лысов Владимир Иванович — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: tsar_grd@ukr.net.

Цареградская Татьяна Леонидовна — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: tsar_grd@ukr.net.

Турков Олег Владимирович — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, ведущий инженер. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: turkov@mail.univ.kiev.ua.

Саенко Галина Владимировна — Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, аспирантка. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: saenko@mail.univ.kiev.ua.