

УДК 539.5

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ФОТОННОЙ ОБРАБОТКАХ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{77}V_7Nb_{2.1}Si_{13}Cu_{0.9}$ И НЕМОНОТОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2019 г. В. М. Иевлев^{1,2}, С. В. Канныкин^{2, *}, Т. Н. Ильинова²,
В. В. Вавилова³, С. Б. Куцев⁴, Д. В. Сериков⁴, А. С. Байкин³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

²Воронежский государственный университет, Россия, 394006 Воронеж, Университетская пл., 1

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 49

⁴Воронежский государственный технический университет, Россия, 394026 Воронеж, Московский пр., 14

*e-mail: svkannykin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2019 г.

Совокупностью методов (дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, измерение удельного электросопротивления, наноиндентирование и одноосное нагружение) исследованы изменения в структуре аморфной фазы сплава $Fe_{77}V_7Nb_{2.1}Si_{13}Cu_{0.9}$ в результате нагревания в вакууме до $t = 750^\circ\text{C}$ или фотонной обработки (ФО) излучением импульсных ксеноновых ламп при дозе энергии поступающего на поверхность образца излучения до $D = 120 \text{ Дж/см}^2$. Структурные изменения с увеличением t или D происходят в три стадии: структурная релаксация аморфной фазы при $t < 450^\circ\text{C}$ и две стадии кристаллизации, проявляющиеся в немонотонном изменении твердости и локальной пластичности образцов. При общем характере структурных изменений эффект ФО проявляется в ускорении процесса кристаллизации (время обработки меньше в 200 раз). При обоих вариантах обработки доля пластической деформации в работе индентирования аморфных и кристаллизованных образцов на 25% больше, чем в аморфно-кристаллическом композите. Установлено, что необратимая деформация аморфных образцов одноосным нагружением приводит к структурной релаксации и увеличению размера зоны релаксированной структуры.

Ключевые слова: аморфный сплав, фотонная обработка, локальная пластичность

DOI: 10.1134/S0002337X19070078

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на экстенсивное исследование металлических аморфных сплавов (АС), создаваемых быстрым охлаждением расплавов соответствующего состава, интерес к ним не ослабевает как в фундаментальном научном, так и прикладном аспектах [1].

Во-первых, это обусловлено тем, что остается открытым вопрос о вариантах структурной организации АС в зависимости от их элементного состава. Определение понятия “аморфная структура” наличием только “ближнего порядка” или отсутствием трансляционной симметрии, что несколько прозрачнее, остается только первым приближением к характеристике атомного строения АС [2]. Это в первую очередь связано с ограниченностью методов структурного анализа, развитого применительно к кристаллическим материа-

лам. Молекулярно-динамическое моделирование структуры АС не только имеет свои ограничения по количественному составу моделируемого сплава, но даже для двойных систем наблюдается несоответствие смоделированных структур реальным. Хотя следует отметить, что развивавшиеся этим методом представления о кластерной субструктуре АС коррелируют с изменениями их свойств [3]. При давно установленных качественных и количественных особенностях деформации АС [4] механизм пластической деформации продолжает обсуждаться во многих вариантах [5]. Достижения в раскрытии фундаментальных основ пластичности АС обобщены в прекрасной монографии [6]. Пока остаются невыясненными природа упрочнения на стадии “структурной релаксации” АС при нагревании, природа высокой локальной пластичности при макроскопической хрупкости.

В прикладном аспекте АС дают возможность создания естественным путем (их неполной кристаллизации) композитов различного фазового состава с высокими механическими характеристиками [7].

Цель данной работы — накопление доступными методами качественных и количественных данных о структуре и структурных превращениях в АС, о корреляции свойств с изменением структуры, активируемым существенно отличающимися скоростью ввода энергии в образец методами термической обработки (ТО) или быстрой фотонной обработки (ФО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АС состава $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2,1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0,9}$ был получен методом спиннингования в виде лент шириной 20 мм и толщиной 40 мкм.

Структурные превращения в АС активировали ТО или ФО в вакууме 10^{-3} Па. ТО проводили в камере AntonPaar НТК-1200N в диапазоне температур 200–750°C (время обработки 10 мин). ФО АС проводили излучением импульсных ксеноновых ламп ($\lambda = 0.2\text{--}1.2$ мкм) на установке УОЛ.П-1М при дозах энергии поступающего на образец излучения $D = 5\text{--}120$ Дж/см² (время обработки 0.25–6 с).

Возможные структурные превращения прогнозировали с использованием методов ДСК в режиме непрерывного нагрева со скоростью 5–40 К/мин в атмосфере азота на приборе Hitachi DSC 7020, а также измерением температурной зависимости удельного электросопротивления. Калориметр¹ был откалиброван по температурам плавления чистых (99.99%) металлов: In, Sn, Pb и Al. Погрешность в расчетах тепловых эффектов не превышала 3.5%. Энергию активации первой стадии кристаллизации определяли по методу Киссинджера [8].

Структуру исходных образцов и после ФО и ТО исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

РД проводили на приборе ARL X'TRA в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало—тонкопленочный коллиматор). Съемку проводили в режиме $\theta\text{--}\theta$, образцы помещали на кремниевые подложки с “нулевым фоном”. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$), дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по методу Селякова—

Шеррера, а степень кристалличности — по методу Хуанга [9] из соотношения: $V_{cr} = I_{cr} (I_{cr} + \alpha I_a)^{-1}$, где I_{cr} и I_a — интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фаз соответственно, α — константа (параметр Хуанга), которая для сплавов на основе железа близка к единице [10]. Параметры решетки кристаллических фаз определяли по методу Ле Беля [11] с использованием программы Jana 2006 [12]. В качестве инструментального стандарта использовали образец SRM NIST 1976a. Профильный анализ гало проводили в программе Fityk 0.9.8 [13]. Исследование методом ПЭМ ВР проводили на приборе FEI Titan 80-300, ультратонкие срезы были приготовлены на установке Quanta 3D.

Твердость по Мейру (H), модуль Юнга (E), долю пластической деформации ($W_{пл}/W$) в работе наноиндентирования по методу Оливера и Фарра [14] определяли по результатам динамического наноиндентирования на приборе NanoHardness-Tester (CSM Instruments) в следующем режиме: линейное нагружение со скоростью 0.02 Н/мин, выдержка при максимальной нагрузке 1 с, разгрузка со скоростью 0.03 Н/мин. Максимальная нагрузка на индентор (P) составляла 15 мН для избежания процесса кристаллизации [15].

Одноосное нагружение АС с последующим анализом структурных изменений методом РД проводили на разрывной машине INSTRON 3382. Оценку остаточной пластической деформации при одноосном нагружении проводили в цикле: нагружение до деформации 1.5% — снятие нагрузки. Статические механические испытания при одноосном нагружении проводили при $\sigma = 800$ МПа с выдержкой образца до разрушения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение структуры АС в процессах ТО и ФО. Рентгеновская дифрактограмма, ПЭМ-изображение и микроэлектроннограмма (рис. 1) подтверждают аморфную структуру исходного образца. Положение максимума первого гало на электронограмме и на рентгеновской дифрактограмме для аморфной фазы соответствует в пределах погрешности положению рефлексов 110 α -твердого раствора Fe.

ДСК-анализ (рис. 2) показывает три стадии структурных изменений: в области температур до 450, 450–650 и от 650°C. Из сравнения дифрактограмм (рис. 3) исходного образца и прошедшего ТО (200°C) и ФО (40 Дж/см²) следует, что уже при этих режимах активируются изменения в аморфной структуре (релаксация структуры), проявляющиеся в смещении гало в сторону меньших углов 2θ на 0.14° и 0.03° соответственно, характеризующем увеличение радиуса первой координационной сферы, и в сужении профиля дифракционного максимума соответственно на 0.1° и 0.16°, что указывает

¹ Авторы благодарят Г. В. Афонина (ВГПУ) за помощь в проведении исследования.

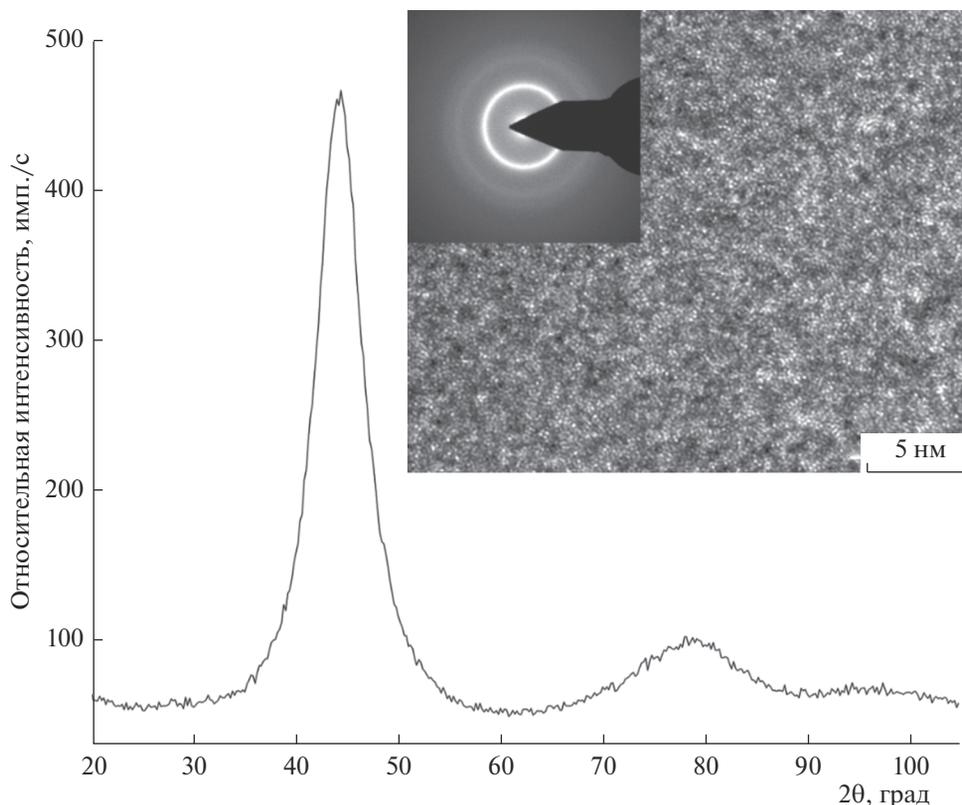


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исходного АС (на вставке ПЭМ-изображение и микроэлектроннограмма).

на упорядочение атомной структуры (т.е. увеличение размера зоны “ближнего порядка”).

В варианте ФО быстрый ввод энергии увеличивает скорость процесса и соответственно размер локальных зон химического упорядочения (малоатомных кластеров).

Сдвиг и изменение ширины пика рассеяния рентгеновских лучей может служить не только качественной, но и количественной оценкой процесса химического упорядочения, если исходить из представления о размерном эффекте дифракции.

От 450°C или 60 Дж/см² начинается первая стадия кристаллизации (рис. 4). Поскольку кремний стабилизирует ОЦК-структуру согласно диаграмме состояния [16], основной кристаллической фазой является твердый раствор α -Fe(Si) (куб., пр.гр. $Im\bar{3}m$, $a = 2.8453 \pm 0.0002 \text{ \AA}$), в предельно малом количестве образуется фаза Fe₃Si (куб., пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.6905 \pm 0.0002 \text{ \AA}$). На вставке к рис. 4а выделены слабые рефлексы 111 и 200, остальные совпадают с рефлексами α -фазы.

Микроэлектроннограмма и ПЭМ-изображение (рис. 5) характеризуют структуру сплава после завершения первой стадии кристаллизации. Разрезаемые плоскости (110) α -фазы и полосы муара большого периода (выделены на рис. 5) как результат двойной дифракции на перекрывающихся

нанокристаллах исследованного тонкого среза показывают, что сформировался композит из нанокристаллов α -твердого раствора размером до 15 нм, разделенных аморфной фазой.

При $t < 650^\circ\text{C}$ и $D < 80 \text{ Дж/см}^2$ фазовый состав АС сохраняется, увеличивается доля кристаллической фазы. При 650°C и 80 Дж/см² начинается вторая стадия кристаллизации: добавляются интерметаллиды Fe₂V (тетр., пр. гр. $I4/mcm$, $a = 5.1064 \pm 0.0012$, $c = 4.2126 \pm 0.0005 \text{ \AA}$) и т.н. X-фаза, предположительно состоящая из Fe, Nb и V [17, 18] (гекс., $a = 12.3156 \pm 0.0008$, $c = 7.7280 \pm 0.0006 \text{ \AA}$). Дальнейшее увеличение t и D не изменяет фазовый состав. Особенностью структуры, образовавшейся в результате ФО, является, при качественно одинаковом фазовом составе, увеличение доли интерметаллидов относительно α -фазы, большая дисперсность кристаллических фаз при меньшей (на два порядка величины) продолжительности обработки.

Приведенная на рис. 6 зависимость удельного электросопротивления АС от температуры отжига в вакууме отражает стадии структурных превращений при ТО: линейная зависимость $\rho(t)$ до начала превращения, его необратимость на каждом выделенном этапе структурной релаксации, крутой спад при реализации каждой стадии кри-

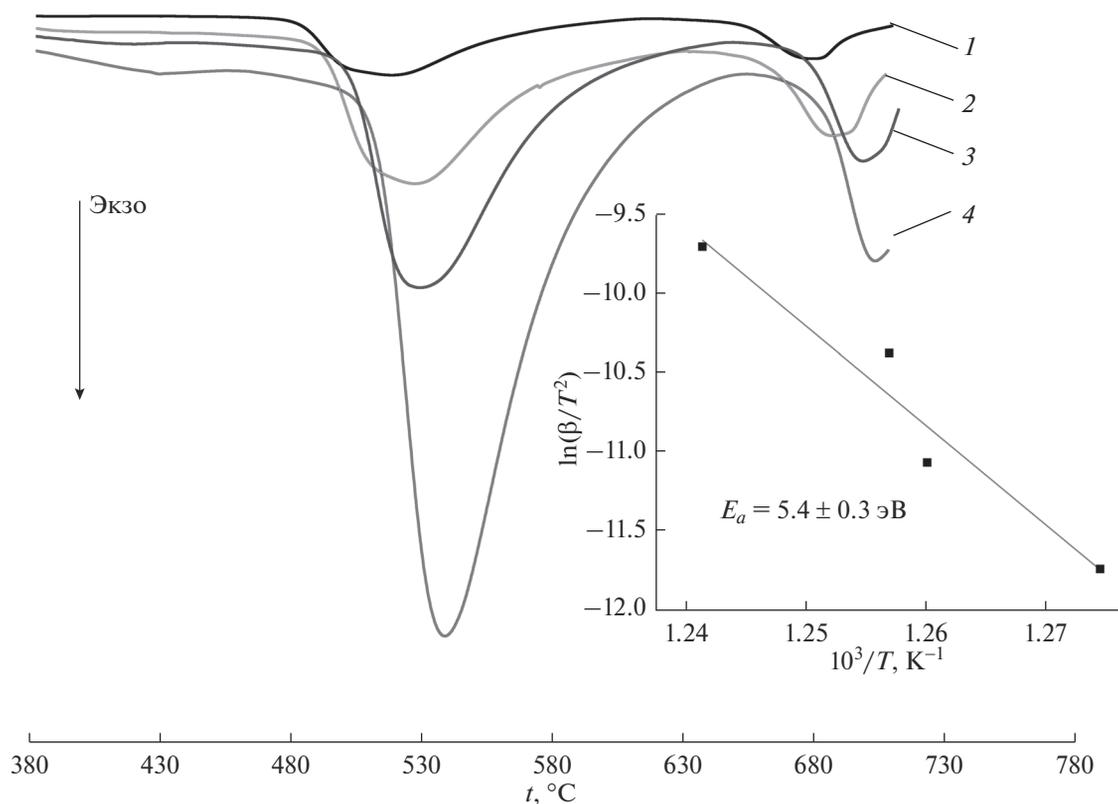


Рис. 2. ДСК-характеристики нагрева АС, полученные при скорости нагревания 5 (1), 10 (2), 20 (3), 40°С/мин (4); на вставке – график расчета энергии активации первичной кристаллизации по методу Киссинджера.

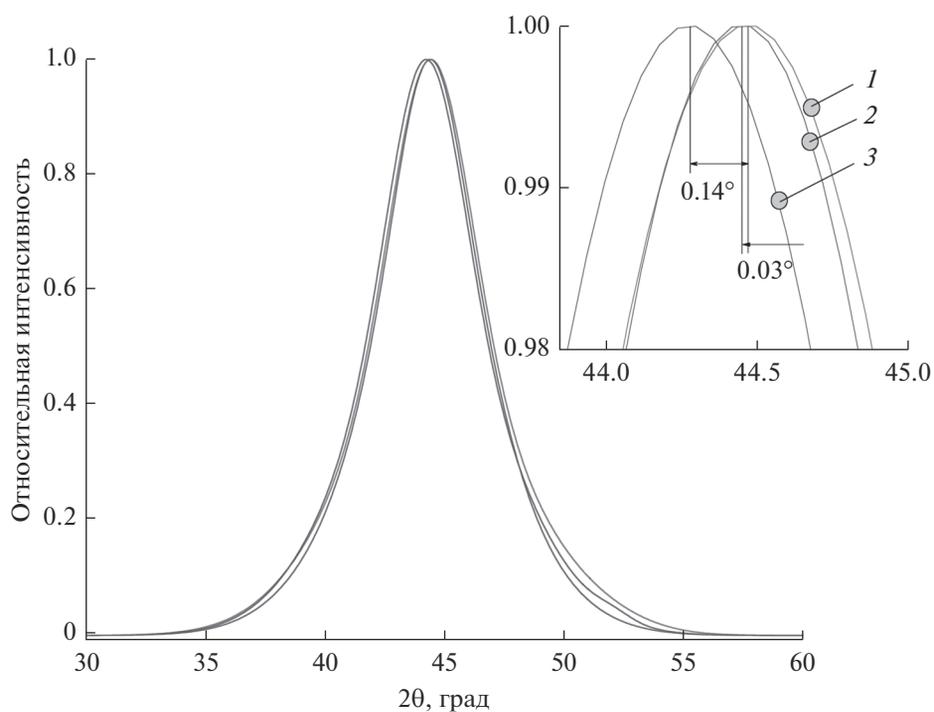


Рис. 3. Результат обработки профильными функциями дифрактограммы исходного (1), после ФО при $D = 40$ Дж/см² (2) и ТО при $t = 200$ °С (3) образцов АС (на вставке – увеличенный участок).

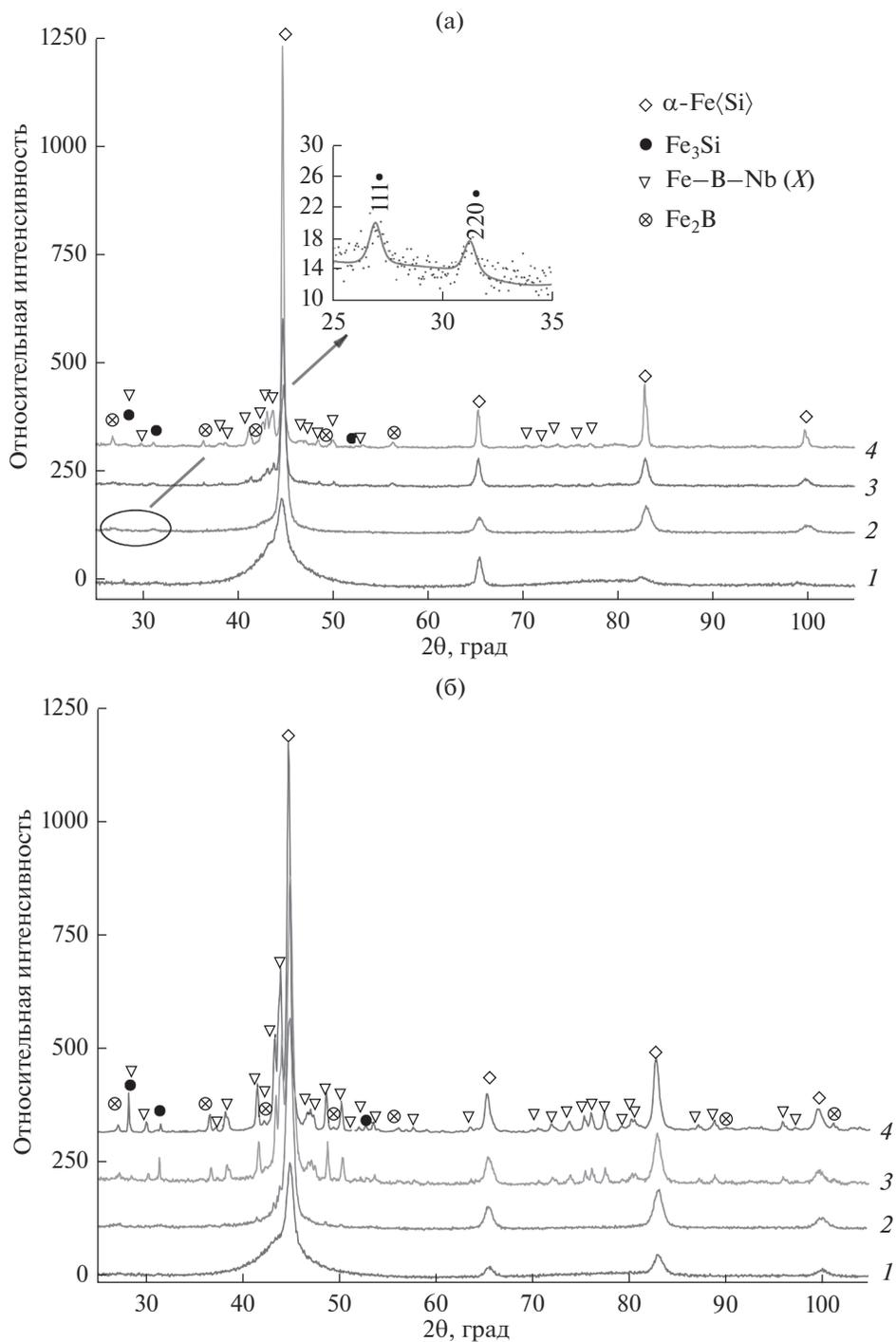


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы АС, прошедшего ТО при $t = 450$ (1), 550 (2), 650 (3), 750°C (4) (а) и ФО при $D = 60$ (1), 80 (2), 100 (3), 120 Дж/см² (4) (б).

сталлизации. Эти результаты хорошо согласуются с данными ДСК и структурного анализа.

Механические свойства. Рис. 7 характеризует зависимость процесса деформации при наноиндентировании исходного АС от скорости нагружения. При малой скорости на диаграмме $P-h$ (левая вставка) проявляется совокупность “скач-

ков”, обусловленных т.н. “прерывистым течением”, морфологически проявляющимся в виде образования полос сдвига [19, 20]. При увеличении скорости нагружения на два порядка величины “скачки” на диаграмме состояния не выявляются, при этом доля пластической деформации в работе индентирования уменьшается (хорошо вид-

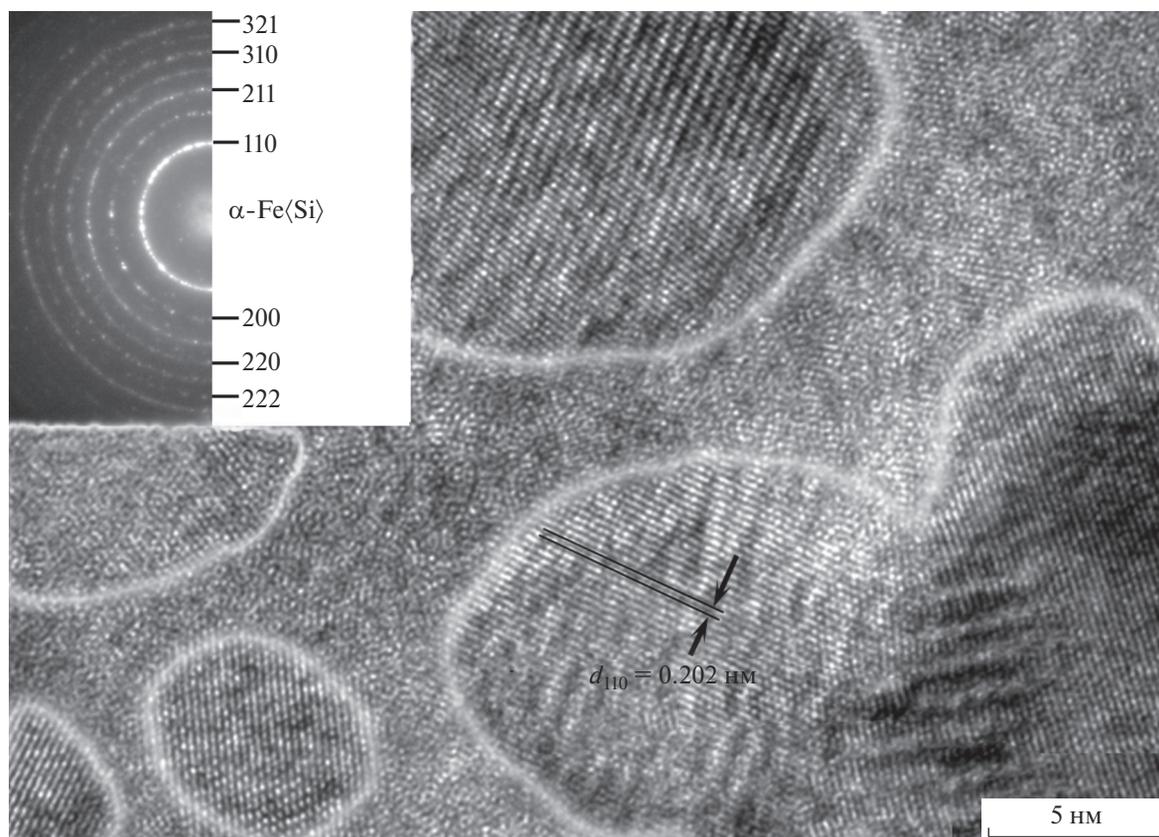


Рис. 5. ПЭМ-изображение высокого разрешения и микроэлектронграмма образца АС, прошедшего ТО при $t = 550^\circ\text{C}$.

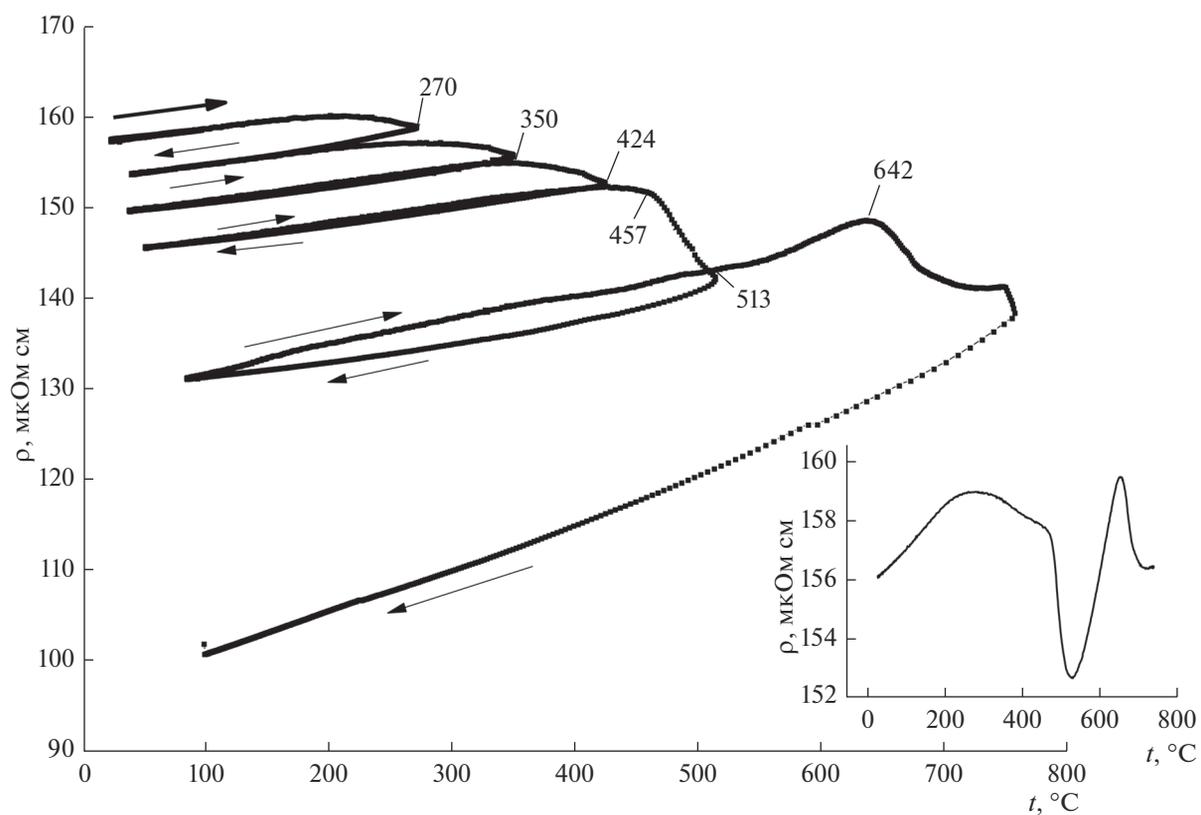


Рис. 6. Удельное электросопротивление АС при циклическом нагревании—охлаждении (на вставке приведен график зависимости удельного электросопротивления от температуры при непрерывном нагреве).

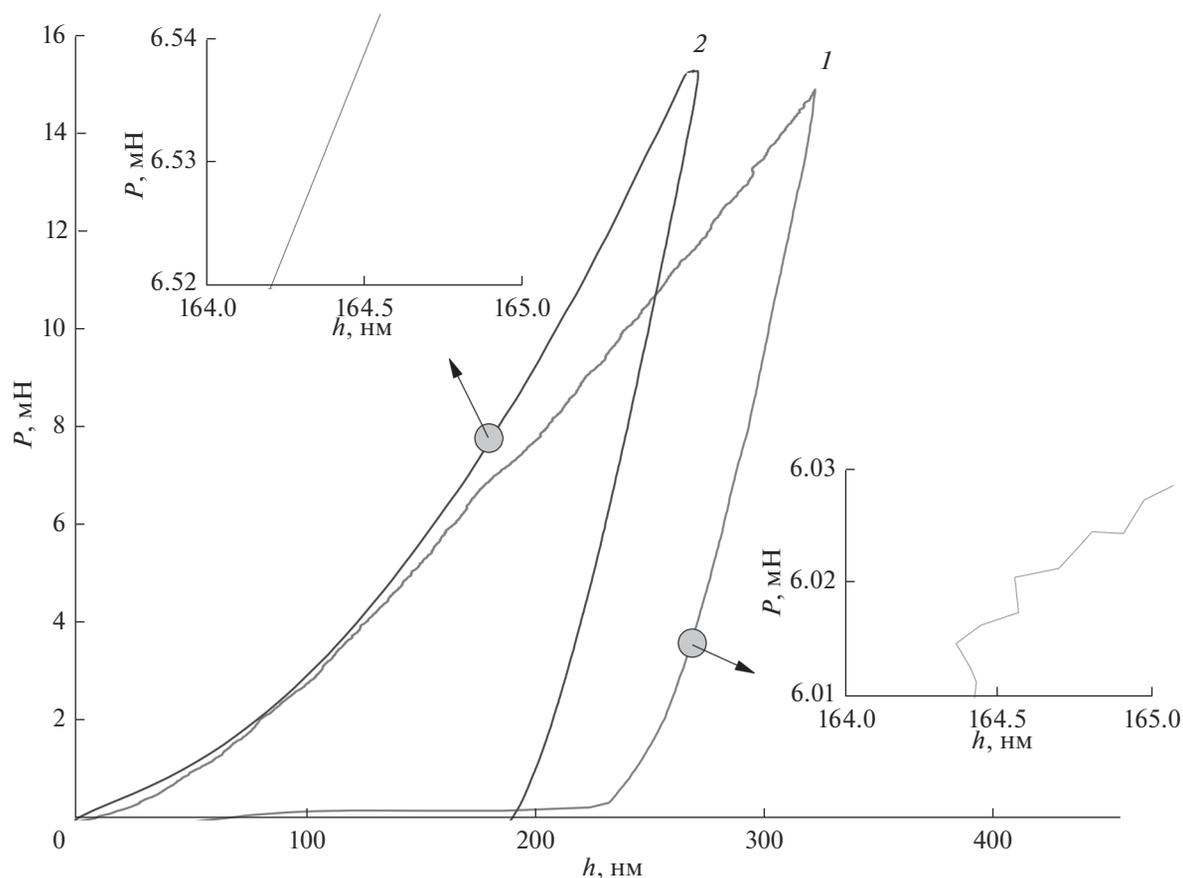


Рис. 7. Диаграмма нагрузка на индентор (P)—глубина проникновения (h) при различных скоростях нагружения, мН/мин: 1 (1), 100 (2); на вставках указаны увеличенные участки кривых для максимальной (слева) и минимальной (справа) скорости нагружения.

но из уменьшения площади петли механического гистерезиса). Уменьшение доли пластической деформации в работе индентирования при увеличении скорости нагружения отражает специфику процесса деформации АС: лимитируется предельной частотой элементарных актов сдвига малоатомных кластеров, характеризующих ближний порядок в аморфной структуре. Обращает также внимание большая доля пластической деформации в работе индентирования образца с аморфной структурой.

Деформация образцов при всех режимах ТО и ФО имеет упруго-пластический характер. Диаграммы (рис. 8) иллюстрируют немонотонную зависимость H и E от режимов обработки как следствие структурных превращений. Исходный сплав имел твердость 9.3 ГПа при $E = 150$ ГПа. Увеличение t или D и, соответственно, развитие процесса кристаллизации приводят к увеличению H и E , закономерно для композитных структур [7]. Максимум твердости (16.5 ± 0.5 ГПа) и модуля упругости (212 ± 5 ГПа) достигался в результате ТО при $t = 550^\circ\text{C}$ (доля кристаллических фаз 60%). Увеличение температуры приводило к уменьшению твердости, модуля упругости и возрастанию доли пластической деформации при индентировании.

В результате ФО при $D = 120$ Дж/см² достигается максимальная величина твердости $H = 17.5 \pm 0.5$ и модуля упругости $E = 203 \pm 5$ ГПа (доля кристаллических фаз 80%). Это можно объяснить тем, что большая скорость ввода энергии в образец позволяет преодолеть энергетические барьеры образования всех возможных кристаллических фаз (что снижает вероятность зарождения дислокаций), способствует большей дисперсности при сохранении тонких прослоек аморфной фазы (“аморфные границы” [7]).

Деформация при одноосном нагружении в основном имеет упругий характер. Ее величина достигает $\sim 3\%$, при $\sigma_b = 1035$ МПа (рис. 9). Петля механического гистерезиса при циклическом нагружении (вставка) свидетельствует об остаточной пластической деформации образца, которая при деформации 1.5% составляла 0.021%. Исследуемый сплав имеет самый большой предел прочности и самую малую остаточную пластическую деформацию среди всех изученных нами ранее АС на основе железа, что, по-видимому, обусловлено более высокой стеклообразующей способностью и термической стабильностью аморфной фазы вследствие наличия в его составе меди и ни-

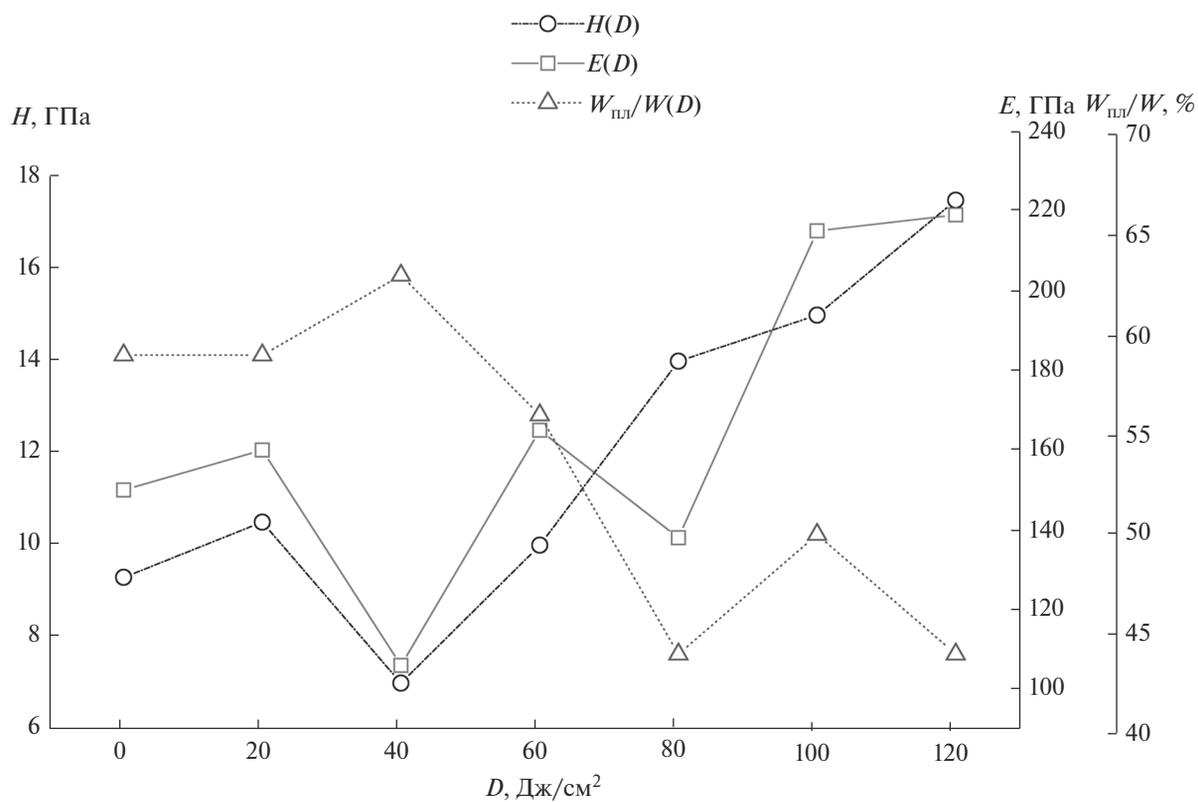
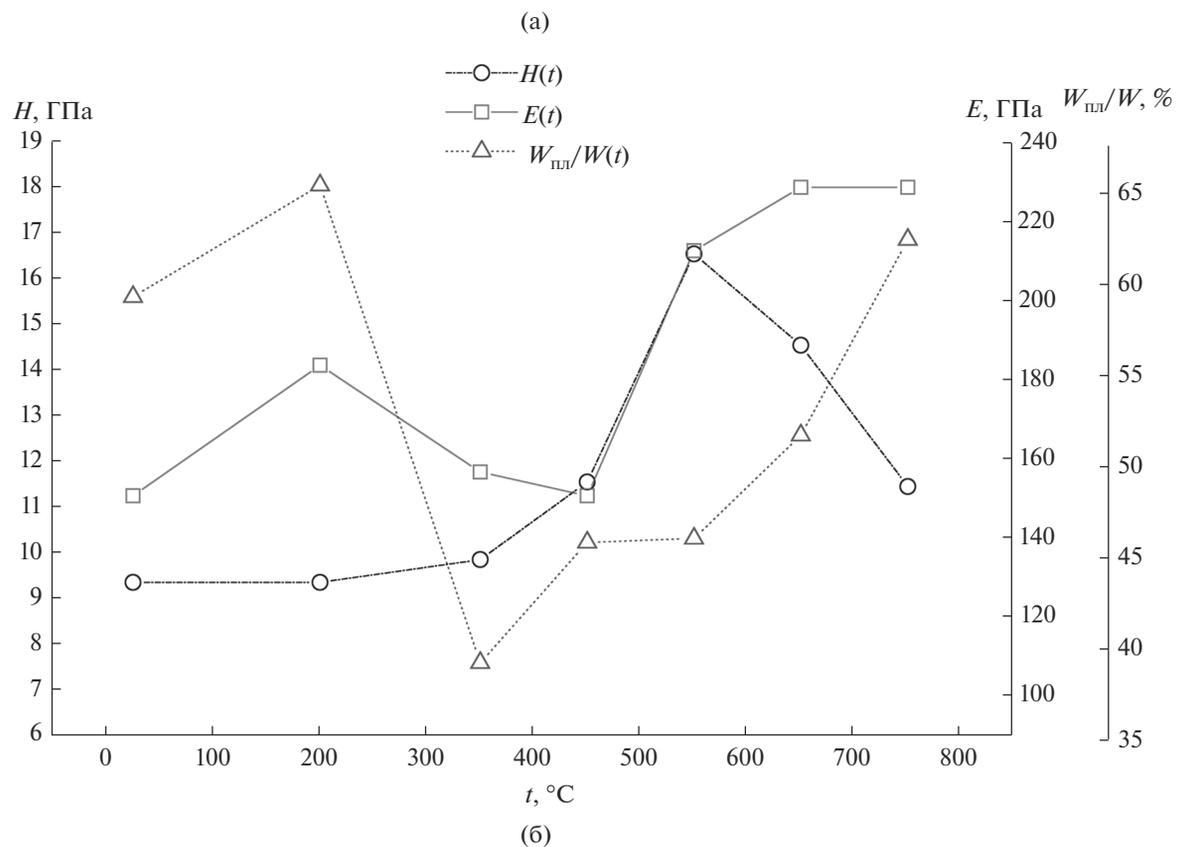


Рис. 8. Твердость, модуль упругости и доля пластической деформации в работе наноиндентирования исходного образца после ТО (а) или ФО (б) при соответствующих температурах или дозах поступающего на образец излучения.

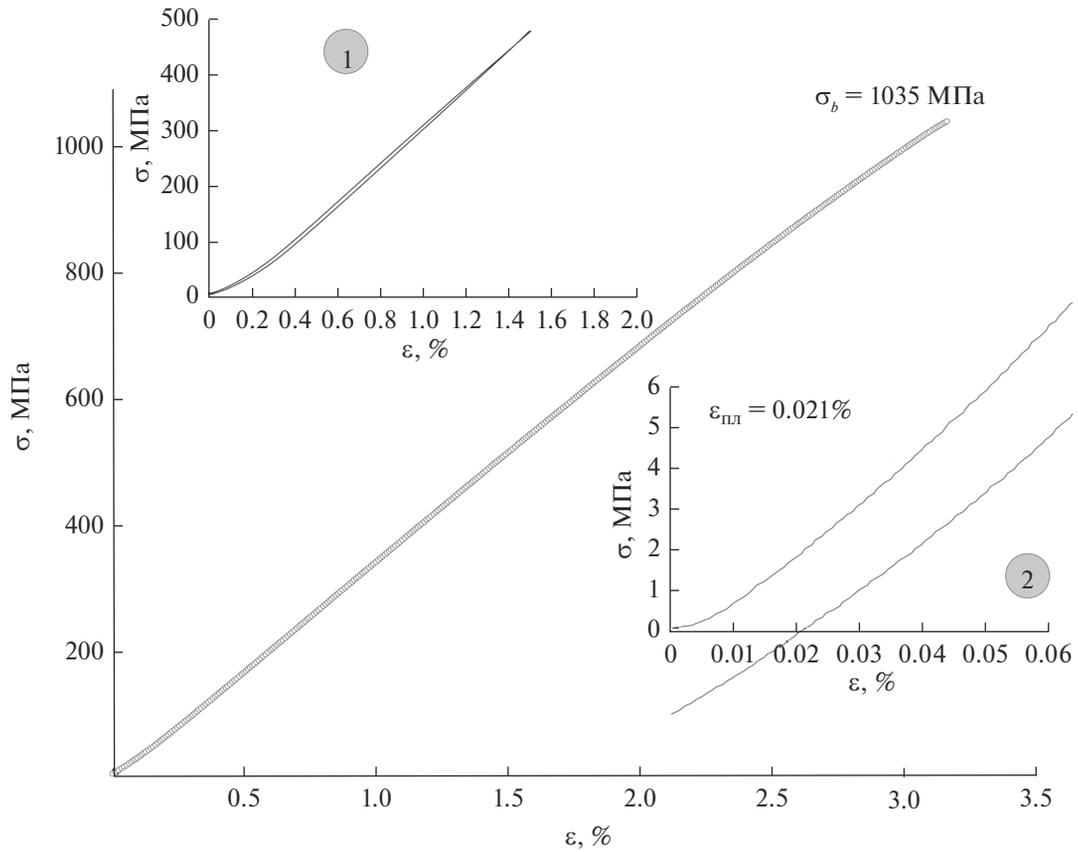


Рис. 9. Диаграмма напряжение–деформация при испытаниях на разрыв исходного АС (на вставке 1 показана диаграмма циклического растяжения АС с последующим снятием нагрузки, на вставке 2 – ее увеличенный участок).

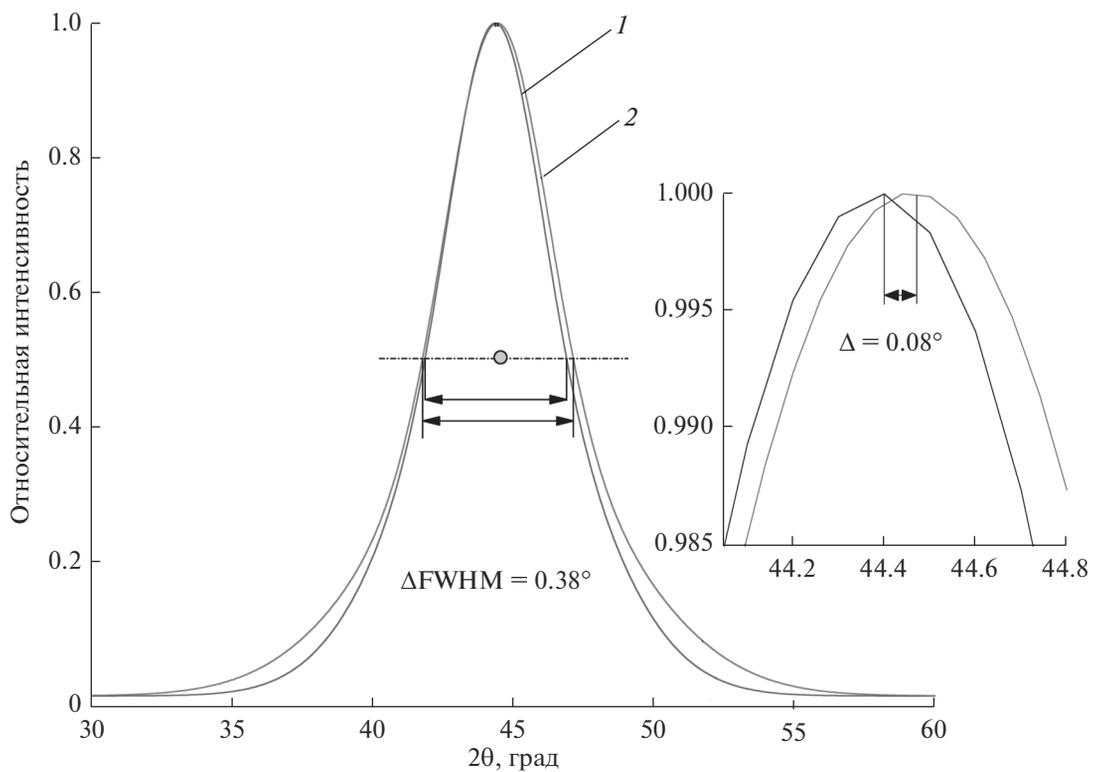


Рис. 10. Результат обработки профильными функциями исходного (1) и после испытаний на статическое нагружение ($\sigma = 800$ МПа, $\tau = 48$ ч) образцов АС (на вставке показан увеличенный участок).

обия, которые подавляют рост зародышей кристаллитов при быстром охлаждении расплава [7].

Результаты статических испытаний АС на растяжение показали, что при нагрузке 800 МПа разрыв образца произошел через ~48 ч. Исследование структуры образцов методом РД (рис. 10) показало, что после испытаний произошло смещение положения гало относительно такового у исходного образца в сторону меньших углов 2θ на 0.08° и сужение профиля на 0.38° . Отсюда следует, что структурные изменения в АС после испытания по сути эквивалентны релаксации структуры при ТО или ФО, что подтверждает высказанные в [6] предположения.

Малая макропластичность АС при растяжении отражает проявление локальной пластичности, механизм которой может быть связан с движением малоатомных кластеров, соответствующих структурным единицам будущих кристаллических фаз или зон химического упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при ТО исследуемого АС структурные превращения происходят в три стадии: структурная релаксация в аморфной фазе от 200°C до начала кристаллизации, первая (от 430°C) и вторая (от 650°C) стадии кристаллизации. Первая стадия кристаллизации соответствует образованию твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, вторая – интерметаллидов, содержащих остальные элементы сплава.

Результаты РД (смещение гало в область малых углов) говорят о том, что структурная релаксация приводит к увеличению межатомных расстояний и расширению зон химического упорядочения (химического ближнего порядка).

Увеличение скорости ввода энергии в образец АС ускоряет на два порядка величины процесс кристаллизации (эффект ФО).

Немонотонный характер изменения твердости и локальной пластичности АС с изменением режима ТО или ФО отражает изменения фазового состава и структуры сплава.

Проявляющаяся долей пластической деформации в работе индентирования локальная пластичность исходного АС (аморфного) и кристаллизованного в результате ТО имеет соизмеримые величины.

Отклик аморфной структуры на нагревание или деформацию одноосным растяжением подтверждает положение о том, что во втором случае происходит процесс, аналогичный структурной релаксации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-01140-а) с использованием оборудования ЦКПНО Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L. Metallic Glasses // Physical Metallurgy / Eds Laughlin D.E., Hono K., fifth ed. Amsterdam: Elsevier, 2015. P. 305–385.
2. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
3. Батаронов И.Л., Бондарев А.В., Уразов Д.В., Бармин Ю.В. Анализ атомной структуры аморфных сплавов в рамках теории протекания // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 8. С. 1162–1167.
4. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Масумото Ц; пер. с яп. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
5. Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. Mechanical Behavior of Amorphous Alloys // Acta Mater. 2007. V. 55. № 12. P. 4067–4109.
6. Глезер А.М., Потеев А.И., Чертаева А.О. Температурно-временная стабильность аморфных сплавов. Т.: Изд-во НТЛ, 2015. 192 с.
7. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. 452 с.
8. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702–1706.
9. Huang S. Structure and Structure Analysis of Amorphous Materials. Oxford: Clarendon, 1984. P. 48.
10. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстин Н.Н. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417–422.
11. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-ray Powder Diffraction // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 447.
12. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA 2006: General Features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
13. Wojdir M. Fityk. General-Purpose Peak Fitting Program // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126–1128.
14. Oliver W.C. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
15. Антонова М.С., Белоногов Е.К., Боряк А.В., Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канькин С.В., Палий Н.А. Активируемая фотонной обработкой нанокристаллизация и твердость сплава $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 333–337.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т.: Т. 2 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
17. Tomida T. Crystallization of Fe-Si-B-Ga-Nb Alloy // Mater. Sci. Eng. 1994. V. 180. P. 521–525.
18. Серебряков А.В. Роль ниобия в формировании нанокристаллов в аморфном сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ // Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 42.
19. Schuh C.A., Lund A.C., Nieh T.G. New Regime of Homogeneous Flow in the Deformation Map of Metallic Glasses // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 5879.
20. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.