07,01

Влияние термомеханических воздействий на наноразмерные несплошности и механические свойства аморфного сплава на основе Ni, полученного при сверхбыстрой закалке

© А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, В.И. Бетехтин, О.В. Амосова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: Andrei.Kadomtsev@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 июля 2023 г. В окончательной редакции 12 июля 2023 г. Принята к публикации 13 июля 2023 г.

Для аморфных лент толщиной $\sim 70\,\mu$ m, полученных при сверхбыстрой закалке, изучено влияние термомеханической обработки на параметры несплошностей избыточного свободного объема и комплекс механических свойств. Анализируются особенности влияния избыточного свободного объема на свойства и стабильность аморфного сплава повышенного объема (толщины).

Ключевые слова: аморфные сплавы, свободный объем, давление, отжиг, механические свойства, избыточный свободный объем.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56554.147

1. Введение

Аморфные сплавы (AC), полученные при сверхбыстрой закалке (CБЗ) из расплава, обладают полезными физико-механическими свойствами (магнитные характеристики, высокая прочность, твердость и т.д.) и применяются поэтому в целом ряде областей современных технологий [1–6]. Одним из важных недостатков этих сплавов является их механотермическая нестабильность, ведущая к деградации этих свойств при длительной эксплуатации. Эта нестабильность связана с релаксацией части огромной энергии, вносимой в сплавы при СБЗ и проявляется в изменении их свободного объема. Концепция свободного объема [7–10] основана на том, что плотность АС приблизительно на 2% меньше, чем его кристаллического аналога.

В работах [5,11-13] предполагается, что в общем случае свободный объем АС можно разделить на структурно-обусловленный и избыточный (ИСО). Структурная составляющая свободного объема является неотъемлемой характеристикой аморфного состояния, атомных комплексов, определяющих топологические, а также композиционные характеристики аморфного состояния. Она полностью удаляется только после перехода аморфного сплава в кристаллическое состояние, например, при нагреве до температуры кристаллизации. Описание в терминах избыточного свободного объема не накладывает ограничений на структурную модель собственного аморфного состояния. ИСО может рассматриваться в качестве дефекта структуры (наноразмерной области пониженной плотности, в предельном случае — нанопоры). Параметры ИСО и их эволюция могут при этом существенно влиять на свойства аморфных сплавов [6,13–15].

Представляется, что физическая природа образования после СБЗ областей пониженной плотности может быть связана с идеями С.М. Френкеля [16], согласно которым жидкий металл содержит множество наноразмерных областей пониженной плотности, которые то образуются, то залечиваются. Таким образом, полученный после СБЗ аморфный сплав "наследует" дефектную структуру своего жидкого состояния. При таком подходе величина температуры жидкого сплава должна влиять на параметры ИСО; повышение этой температуры интенсифицирует процесс эволюции областей пониженной плотности. В [14] было установлено, что рост температуры жидкого сплава ведет к заметному увеличению образовавшихся после СБЗ областей ИСО.

В ряде работ методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (МРР), была определена форма ИСО, их бимодальное распределение по размерам (~ 100 и ~ 30 nm), а главное, влияние термобарического воздействия на параметры ИСО и, как следствие, на физико-механические свойства ряда аморфных сплавов на основе Fe, Co [6–12]. Все эти исследования проводились, в основном, для достаточно тонких (~ $20-30\,\mu$ m) аморфных лент.

В данной работе впервые все параметры ИСО и их эволюция при термомеханическом воздействии, а также связь этой эволюции с механическими свойствами определялись для существенно более толстых ($\sim 70\,\mu$ m) лент аморфного сплава. Представлялось, что увеличение объема изучаемого аморфного сплава (приблизительно в три раза) позволит получить новую информацию о природе влияния параметров ИСО на его свойства и на этой основе — на методы и пути повышения механотермостабильности этих высокопрочных материалов. Полученные данные могут оказаться полезными при

использовании на практике более крупных изделий с аморфной структурой.

2. Материалы и методы исследования

В нашем исследовании изучался аморфный сплав Ni_{82.1}Cr_{7.8}Si_{4.6}Fe_{3.1}Mn_{0.3}Al_{0.1}Cu < 0.1B₂. Представляется, что сложный химический состав этого сплава стал одним из важных факторов получения после CE3 достаточно "толстых" (~ $65-75\,\mu$ m) аморфных лент. Из полученных лент вырезали прямоугольные участки размером 20 × 10 mm, из которых на специальной установке приготовляли образцы в форме "восьмерки" с длиной квазиоднородной части 8 mm и минимальной шириной 3 mm.

Механические испытания образцов проводились в условиях их растяжения до разрыва при нагружении с постоянной скоростью увеличения приложенного напряжения 25 MPa/s. Перед испытанием образцы тщательно центрировались в испытательной машине. Это позволяло снизить разброс величины напряжения разрыва σ_r от образца к образцу до 5%. Термическая обработка образцов перед испытанием проводилась в условиях отжига в интервале температур 293-623 К, время отжига при каждой температуре составляло 5 h. Для проведения барической обработки образцы помещались в металлическую капсулу с масляной средой и подвергались в специальной "бомбе" гидростатическому давлению 1 GPa в течении 15 min при 293 К. Определение плотности образцов ρ и её эволюции после термического воздействия проводилось методом гидростатического взвешивания с точностью до 10⁻⁴%. Модуль Юнга Е измерялся электростатическим методом на изгибных колебаниях [17].

Параметры неоднородной плотности типа областей ИСО измеряли методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) на модернизированной рентгеновской установке с коллимацией по Кратке с использованием Мо K_{α} -излучения. Меняя ширину рентгеновского пучка от 4 до 120 μ m, фиксировали неоднородности электронной плотности в диапазоне размеров от единиц нанометров до ~ 300 nm. Обработка данных МРР проводилась как методом касательных по Гинье [18], так и с помощью построения и анализа инвариантов индикатрисы МРР [19].

Все измерения МРР проводились для аморфных лент, полученных после СБЗ и воздействия высокого гидростатического давления, позволяющего выявить "пустотную" природу неоднородностей электронной плотности [6].

3. Результаты проведенных исследований и их анализ

Прежде всего рассмотрим данные по зависимости прочности (напряжения разрыва σ_r при 293 K) от тем-



Рис. 1. Зависимость разрывной прочности σ_r и микротвердости *H* от температуры отжига. Сплошными символами обозначены σ_r после отжига под нагрузкой (квадраты) и *H* после воздействия гидростатического давления (кружки) при температуре 510 К.

пературы предварительного отжига (рис. 1). Видно, что эта зависимость имеет немонотонный характер. С повышением температуры отжига прочность сначала растет и при 510 К достигает наибольшего значения, а в интервале 515-595 К величина σ_r немного понижается и частично стабилизируется. При $T \ge 600$ К прочность резко падает. Близкий характер имеет зависимость микротвердости H от температуры отжига. До температуры предварительного отжига 510 К значение H (при 293 К) увеличивается, а в области 510-600 К наблюдается размытый максимум H.

Наиболее сильное влияние отжига на прочность наблюдалось для образцов, находящихся в процессе отжига в поле механических сил. Так, для образцов, которые во время отжига при 510 К находились под действием растягивающей нагрузки ~ 80% от напряжения разрыва при этой температуре, прочность после испытания при 293 К резко увеличилась (рис. 1). (Значение растягивающей нагрузки определялось после разрыва образцов при 510 К).

Учитывая, что наибольшее влияние на σ_r и H оказывает отжиг при 510 К и особенно отжиг при этой температуре под нагрузкой, в работе было изучено влияние этих способов обработки на модуль упругости E и плотность ρ аморфного сплава.

В результате комплексного исследования были получены значения σ_r , H, E, ρ для четырех состояний аморфного сплава: исходного (после СБЗ); после отжига при оптимальной (для увеличения σ_r) температуре 510 К; после отжига при этой же температуре под нагрузкой; после воздействия на сплав в исходном состоянии высокого гидростатического давления (табл. 1). В табл. 1 приведены также оценки изменения плотности

Исследованные параметры материала	После СБЗ	После отжига при 510 К	После отжига при 510 К под нагрузкой 0.8 <i></i> _r	После воздействия гидростатического давления 1 GPa	
σ, GPa	1.05	1.4	1.7	1.39	
H, GPa	8.03	8.92	9.0	9.23	
E, GPa	183	204	220	180	
ho	7.734	7.84	7.857	7.838	
$\Delta ho / ho$	_	$1.37\cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	

Таблица 1. Параметры аморфного сплава в различных состояниях

 $\Delta \! \rho / \rho$ после обработки сплава описанными выше способами.

Из табл. 1 видно, что именно величина образовавшегося после термомеханических обработок разуплотнения $\Delta \rho / \rho$ определяет эффект повышения (по сравнению с исходным состоянием) значений σ_r , *H*, *E*. При этом важна величина $\Delta \rho / \rho$ а не метод воздействия на плотность, ведущий к уменьшению $\Delta \rho / \rho$. Так величина $\Delta \rho / \rho$ оказалась практически одинаковой после отжига при 510 К и после воздействия гидростатического давления $(1.37 \cdot 10^{-2}$ и $1.34 \cdot 10^{-2}$ соответственно). Близкими оказались и значения σ_r (1.4 и 1.39 GPa соответственно).

Отметим некоторые особенности влияния различных методов обработки на модуль упругости. Из табл. 1 видно, что после термомеханической обработки модуль закономерно растет, а после воздействия гидростатического давления он уменьшился и стал даже ниже, чем в исходном состоянии. Аналогичный эффект наблюдался авторами ранее при изучении тонких ($\sim 20 \,\mu$ m) аморфных лент [6].

Представляется, что этот эффект изменения модуля связан со следующими факторами.

При росте температуры (отжига) происходит уменьшение исходных (после СБЗ) внутренних напряжений и начинается залечивание несплошностей. Залечивание, как показал термоактивационный анализ, объясняется вязким течением аморфной структуры, стимулированной повышенной температурой [20].

При наложении давления происходит дополнительный к СБЗ рост напряжений. Такие напряжения, как показал анализ с позиции нелинейной теории упругости, возникают на поверхности несплошностей (типа пор), форма которых отличается от "идеального" шара [21]. Возникшие дополнительные напряжения ведут к упругой и квазипластической деформациям (локализованным сдвигам), стимулирующим залечивание.

Возникающие при давлении упруго-пластические сдвиги на поверхности несплошностей и ведут, возможно, к образованию центров кристаллизации, обнаруженных методом атомно-силовой микроскопии [15].

Более заметный рост Н после действия гидростатического давления (по сравнению с изменением *Н* при отжиге под нагрузкой) может быть связан с появлением центров кристаллизации на поверхности несплошности (табл. 1, рис. 1)

Подведем предварительные итоги описанных выше экспериментов. Из табл. 1 видно, что имеется четкая связь между изменением при термомеханических и барических воздействиях роста плотности и увеличением значений механических характеристик (σ_r , H) аморфного сплава. Для выяснения физической природы этих изменений важна идентификация факторов, ведущих к повышению плотности и прежде всего — свободного объема, характерного для аморфного состояния. Проведенные нами рентгеновские исследования однозначно показали, что полученные после СБЗ ленты сплава на основе Ni толщиной 70 µm находятся в аморфном состоянии. Это аморфное состояние остается и после использованных в работе термомеханических и барических воздействий. Отметим, что некоторые результаты подобного рода были получены и проанализированы для "тонких" (толщиной 20-30 µm) лент аморфных сплавов на основе Fe и Co [6,12].

Полученные данные о стабильности аморфного состояния позволяют полагать, что изменение плотности исследуемого сплава (табл. 1) не связаны, очевидно, с изменением структурно-обусловленного свободного объема аморфного состояния.

В этом случае естественно связать уменьшение плотности (рост $\Delta \rho$) с залечиванием наноразмерных несплошностей, определяющих ИСО, за счет снижения их размеров. Информация подобного рода была получена также методом малоуглового рентгеновского рассеяния при изучении "тонких" (толщиной 20–30 μ m) лент аморфных сплавов.

В настоящей работе с помощью МРР была проведена полная оценка не только размеров, но и концентрации элементов ИСО для достаточно больших по изучаемому объему (толщине) образцов аморфного сплава. Это позволило проанализировать физические механизмы трансформации параметров ИСО при СБЗ и дополнительной механотермической и барической обработке образцов аморфного сплава толщиной ~ 70 µm.

Перейдём к рассмотрению и анализу результатов изучения методом малоуглового рентгеновского рассеяния аморфных лент толщиной $\sim 70\,\mu$ m. Эти исследования

проводились с целью выявления наноразмерных областей пониженной плотности и определению их параметров. Для установления связи данных структурных исследований с результатами механических испытаний (табл. 1) данные МРР были получены также для четырех состояний аморфного сплава: для "исходного" состояния (после СБЗ), после отжига при 510 К в свободном состоянии и под нагрузкой, а также после воздействия высокого гидростатического давления.

На рис. 2 приведены инварианты индикатрисы рассеяния для сплава в исходном (после СБЗ) состоянии и этого же сплава после воздействия давления. Обработка инварианта согласно [19] позволила уже для исходного состояния сплава уверенно выявить два максимума, связанных с неоднородностями, имеющими характерные размеры ~ 160 и 40 nm.

Из рис. 2 видно, что наложение высокого гидростатического давления привело к общему уменьшению интенсивности рассеяния и сдвигу максимумов в сторону меньших размеров неоднородностей.

Аналогичные результаты влияния на размеры наноразмерных областей пониженной плотности были получены и после воздействия на аморфные ленты толщиной $70\,\mu$ m при отжиге 510 K в свободном состоянии и под нагрузкой (рис. 3).

Из рис. З видно, что отжиг, и особенно отжиг под нагрузкой, также ведет к уменьшению интенсивности малоуглового рассеяния. Обработка методом Гинье [18] показала, что этот эффект связан с уменьшением размеров неоднородностей.

Таким образом, данные о залечивающем влиянии давления и отжига на размеры областей пониженной плот-



Рис. 2. Второй инвариант индикатрисы рассеяния $I\varphi^2$, где I — интенсивность рассеяния, φ — угол рассеяния, для аморфного сплава Ni_{82.1}Cr_{7.8}Si_{4.6}Fe_{3.1}Mn_{0.3}Al_{0.1}Cu_{<0.1}B₂ в исходном состоянии (1) и после воздействия высокого гидростатического давления (2).



Рис. 3. Индикатрисы рассеяния для аморфного сплава $Ni_{82.1}Cr_{7.8}Si_{4.6}Fe_{3.1}Mn_{0.3}Al_{0.1}Cu_{<0.1}B_2$ в приближении Гинье для одной из фракций пор в исходном состоянии (1), после отжига при температуре 510 К (2) и после отжига при температуре 510 К под нагрузкой (3).

ности (в предельном случае — нанопоры), полученные для аморфных лент толщиной ~ 70 μ m, подтвердили полученные ранее результаты для более тонких (толщиной 20–30 μ m) лент аморфных сплавов на основе Fe, Co [6,14].

Для более точного определения методом МРР параметров неоднородностей, особенно их концентрации, была определена их форма. На основании анализа данных, полученных методом МРР при ориентации рентгеновского пучка вдоль и поперек аморфной ленты толщиной $\sim 70 \mu$ m, было установлено, что неоднородности (как и для лент толщиной 20μ m [6]) имеют эллипсоидальную, близкую к сферической, форму, при этом короткая и длинная оси эллипса относятся как 1.12/1.14. В связи с этим при дальнейшем анализе данных МРР, проведенном согласно [18,19], размер несплошностей считался близким к их приведенному диаметру, а сами несплошности рассматривались как нанопоры.

Полученные с учетом сделанных выше уточнений значения размеров и концентрации несплошностей в исходном (после СБЗ) аморфном сплаве и в этом же сплаве после воздействия отжига, отжига под нагрузкой и гидростатического давления приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что средние размеры пор после СБЗ составляют приблизительно 160 и 40 nm. После воздействия отжига и давления размеры "больших" и "малых" несплошностей уменьшаются примерно на 30%.

Установлено (табл. 2), что концентрация "малых" по размеру несплошностей почти на четыре порядка больше, чем "больших", и за счет этого их вклад в **Таблица 2.** Размеры $D_{1,2}$ и концентрация $N_{1,2}$ неоднородностей в образцах аморфного сплава Ni_{82.1}Cr_{7.8}Si_{4.6}Fe_{3.1}Mn_{0.3}Al_{0.1}Cu_{<0.1}B₂ в различных состояниях.

Οδηγοιιτι	Большие поры		Мелкие поры	
Образцы	D_1 , nm	$N_1, { m m}^{-3}$	D_2, nm	$N_2, { m m}^{-3}$
Исходный	162	$5.3\cdot10^{17}$	44	$5.1\cdot10^{20}$
После воздействия гидростатического давления $P = 1 \text{ GPa} = 10 \text{ kbar}$ при температуре 293 K в течение 10 min	110	$5.6 \cdot 10^{17}$	35	$5.3 \cdot 10^{20}$
После отжига при температуре 510 К в течение 5.5 h	130	$5.2\cdot10^{17}$	33	$4.9\cdot10^{20}$
После отжига под нагрузкой $\sigma = 0.8\sigma_r$ при температуре 510 K в течение 5.5 h	114	$5.1 \cdot 10^{17}$	30	$6.1 \cdot 10^{20}$

общий избыточный свободный объем является основным ($\geq 90\%$). Для выяснения причин этого эффекта распределение "больших" неоднородностей по толщине аморфной ленты было изучено методом МРР. Установлено, что в лентах толщиной ~ 70 μ m "большие" несплошности наблюдаются практически только в поверхностном слое (толщиной ~ 4 μ m), который не контактирует при СБЗ с охлаждающим диском. (Для образцов аморфных сплавов толщиной ~ 30 μ m такой внешний поверхностный слой имеет толщину ~ 2 μ m, природа этого эффекта рассмотрена в [6]).

При анализе данных табл. 2 хотелось бы отметить также следующие особенности влияния термомеханической обработки на свойства аморфных сплавов.

Уменьшение при термомеханической обработке размеров несплошностей ведет к снижению упругой энергии, связанной с ИСО. Согласно [22], в аморфных сплавах уменьшение упругой энергии наиболее интенсивно идет на поверхности, на которой, как установлено в настоящей работе, наблюдается эффект повышенной концентрации "крупных" несплошностей. Проведенный выше анализ позволяет предположить, что обнаруженное методом атомно-силовой микроскопии после термомеханической обработки "разглаживание" поверхности связано с эволюцией ИСО [15].

Из табл. 2 также видно, что хотя концентрация "больших" и "мелких" несплошностей при обработке практически не меняется, для крупных намечается тенденция к уменьшению их концентрации, а для мелких — к небольшому увеличению. Иными словами, после термомеханической обработки идет некоторое выравнивание по размерам.

Таким образом, можно полагать, что термомеханическая обработка ведет не только к улучшению механических (табл. 1) и магнитных [23] характеристик и к повышению сопротивления микроразрушению [13], но и способствует за счет залечивания ИСО переводу аморфного сплава из неравновесного в более стабильное состояние.

Для практики могут оказаться полезными как данные по исследованию аморфных сплавов повышенного размера (толщины), так и выбор методов и последовательности термомеханических обработок сплава, полученного после СБЗ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [2] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьянин. ФТТ 49, 6, 983 (2007).
- [3] N. Iturriza, M. Nazmunnahar. J. Nanosci. Nanotechnol. **12**, *6*, 5071 (2012).
- [4] M. Dośpial, M. Nabialek, M. Szota, P. Pietrusiewicz, K. Gruszka, K.Bloch. Acta Phys. Pol. A **126**, *1*, 170 (2014).
- [5] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. Металлургия, М. (1992). 206 с.
- [6] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. ФТТ 40, 1, 85 (1998).
- [7] D. Turnbull, M.H. Cohen. J. Chem. Phys. 34, 1, 120 (1961).
- [8] M.L. Falk, J.S. Langer. Phys. Rev. E 57, 6, 7192 (1998).
- [9] L. Anand, C. Su. J. Mech. Phys. Solids 53, 6, 1362 (2005).
- [10] J.-Z. Jiang, D. Hofmann, D.J. Jarvis, H.-J. Fecht. Adv. Eng. Mater. 17, 6, 761 (2015).
- [11] Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. Металлургия, М. (1988). 382 с.
- [12] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, Т.В. Ларионова, М.В. Нарыкова. МиТОМ 10, 712, 38 (2014).
- [13] А.М. Глезер, В.И. Бетехтин. ФТТ 38, 6, 1784 (1996).
- [14] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ФТТ 43, 10, 1815 (2001).
- [15] П.Н. Бутенко, В.И. Бетехтин, В.Е. Корсуков, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова. ФТТ 62, 11, 1781 (2020).
- [16] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Наука, Л. (1972). 424 с.
- [17] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.

- [18] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-Rays. Wiley, N. Y. (1955). 268 p.
- [19] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 198 с.
- [20] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова. Изв. АН. Сер. физ. 67, 6, 818 (2003).
- [21] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, С.Ю. Веселков, Ю.Р. Даль. ФТТ **45**, *4*, 42 (2003).
- [22] Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта. Мир, М. 1983, 376 с.
- [23] А.И. Слуцкер, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ЖТФ 76, 12, 57 (2006).

Редактор Е.Ю. Флегонтова