

## КЕРОВАНЕ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ З АМОРФНОГО СТАНУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

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

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

(Отримано 23 січня 2018 р.; в остаточному вигляді — 08 липня 2018 р.)

Запропоновано метод керованого наноструктурування з початкового аморфного стану в багатокомпонентних сплавах на основі кобальту в результаті аналізу висновків теорії високо-температурної термодинамічної стабільності аморфних сплавів. Отримано сплави в аморфно-нанокристалічному стані за допомогою ізотермічного відпалу за температур, за яких відбувається контрольоване зростання в заморожених в аморфну матрицю центрів кристалізації. З'ясовано, що частка кристалічної фази в отриманих матеріалах становить 17%–31%. Мікротвердість цих сплавів збільшується на (14.6 ÷ 23.7)% порівняно з вихідним аморфним станом, що непрямо доводить зростання в заморожених центрів кристалізації та формування аморфно-нанокристалічного стану.

**Ключові слова:** аморфні сплави, заморожені центри кристалізації, температура початку інтенсивної кристалізації, аморфно-нанокристалічний стан.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.3701>

PACS number(s): 74.70.Ad, 64.75.+g

### ВСТУП

Аморфні сплави на основі кобальту мають велике практичне значення, бо є магнітно-м'якими матеріалами. Фізичні властивості аморфних сплавів залежать від умов їх отримання і подальшої обробки. Через це значну увагу науковців привертають дослідження властивостей аморфних сплавів під дією різноманітних впливів, оскільки, досі не з'ясовані механізми впливу зовнішніх чинників на їхні властивості. Відтак увагу до сплавів з аморфною структурою привертає можливість набуття особливих властивостей в аморфно-нанокристалічному стані [1–3]. Двофазні аморфно-нанокристалічні сплави з'явилися унаслідок розвитку інтенсивних досліджень аморфних та нанокристалічних матеріалів. Аморфно-нанокристалічні сплави мають фізичні властивості, які перевершують властивості як аморфних, так і нанокристалічних матеріалів, наприклад, їхні магнітні властивості кращі за магнітні властивості аморфних феромагнетиків та вони мають аномально високу міцність, що набагато вища за міцність аморфного або кристалічного станів. Розмір зерен нанокристалічної структури, що формується під час кристалізації аморфного сплаву, визначається механізмами кристалізації, пов'язаними з хімічним складом і термодинамічними характеристиками кристалічних фаз.

Незважаючи на наявність значної кількості наукових публікацій у галузі вивчення властивостей аморфних сплавів під дією термічних та механічних впливів [4–6], усе ще відкрите питання про вплив зовнішніх чинників на можливість отримання сплавів в аморфно-нанокристалічному стані. Через це важливим напрямком досліджень металевих стекел є розробка методів керованого наноструктурування з

аморфного стану за допомогою контрольованої часткової кристалізації металевих стекел під дією зовнішніх чинників.

### I. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження виконано на зразках багатокомпонентних аморфних сплавів на основі кобальту:  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5,3}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{2,2}$ ,  $\text{Co}_{72,5}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{5,5}\text{Si}_{6,4}\text{B}_{3,6}$ ,  $\text{Co}_{83,85}\text{Fe}_{5,7}\text{Si}_{7,85}\text{B}_{2,6}$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ ,  $\text{Co}_{55}\text{Fe}_5\text{Ni}_{14}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}$ , отриманих методом надшвидкого гартування (спіннігування) розплаву в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України [7]. Швидкість загартування при цьому становила  $10^6$  К/с.

Для аморфних сплавів проведено експерименти з термообробки з метою розробки шляхів отримання сплавів у наноструктурному стані. Параметром термічної стабільності була температура початку інтенсивної кристалізації. Експериментально досліджували кристалізацію аморфних сплавів за допомогою високочутливої дилатометричної методики [8]. Методика дилатометричних досліджень така. Під час нагрівання аморфного сплаву його об'єм монотонно зростає, і за певної температури (температури кристалізації) відбувається різке зменшення об'єму, що свідчить про початок кристалізації, оскільки молярний об'єм сплавів в аморфному і кристалічному станах відрізняється на 1–3%. На матеріал з відомим коефіцієнтом термічного розширення закріплювали відрізок аморфної фольги та задавали прогин. Вимірювання довжини досліджуваної аморфної фольги в процесі нагрівання фіксували за зміною стріли прогину, що викликана розширенням фольги щодо станка. Зміну



довжини фольги перераховували у відносні зміни об'єму. З отриманої залежності  $\Delta V/V(T)$  визначали температуру початку інтенсивної кристалізації як температуру, за якої відбувається різке зменшення об'єму.

Параметром порівняння пружних властивостей аморфних сплавів у вихідному стані та після обробки було значення мікротвердості  $H$ . Для низки аморфних сплавів у вихідному аморфному стані та після обробки виміряно мікротвердість за Віккерсом на приладі ПМТ-3. Метод вимірювання мікротвердості ґрунтується на вимірюванні довжини діагоналі відбитка, який утворюється під час заглиблення алмазної пірамідки в досліджуваний матеріал під певним навантаженням. Прилад дозволяє вимірювати мікротвердість під час заглиблення алмазної пірамідки з квадратною основою та кутом з вершиною  $136^\circ$  між протилежними гранями під дією навантажень (2–200) г. У результаті вимірювань визначаємо довжину діагоналі отриманого відбитка за допомогою окуляр-мікрометра. Під час вимірювання мікротвердості об'єм, деформований утискуванням, має бути меншим за об'єм вимірюваного зерна.

Число твердості (за Віккерсом) розраховували за формулою:

$$H = \frac{1854P}{d^2} \left[ \frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2} \right],$$

де  $P$  — навантаження в  $\frac{\text{кГс}}{\text{мм}^2}$ ,  $d$  — довжина діагоналі відбитка в мікронах.

Час дії навантаження становив 10 с.

Вимірювання мікротвердості враховувало можливість відхилення значень мікротвердості від середнього внаслідок впливу сусідніх структурних складників з іншою мікротвердістю. Виміри проводили 10 разів в однакових умовах, навантаження становило 200 г, повторні вимірювання зробили в новому місці структурного складника.

## II. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ КЕРОВАНОГО НАНОСТРУКТУРУВАННЯ З АМОРФНОГО СТАНУ

Постановка задачі цього дослідження впливає з теорії термодинамічної стабільності аморфних сплавів, за якою зовнішні чинники можуть спричинити зсув фазової рівноваги в гетерогенній системі: аморфна матриця-вморожені центри кристалізації. За надшвидкого гартування розплаву зародки кристалічної фази утворюються в зоні температур  $T \sim 0.7T_p$ , при цьому переохолоджена рідина переходить у тверду аморфну фазу. Отже, утворюється гетерогенна система аморфна матриця-вморожені центри кристалізації. У щойно отриманих аморфних зразках завжди наявні вморожені центри кристалізації, при цьому об'ємна частка кристалічної фази в зразку  $X$  не може перевищувати  $10^{-6}$  (умова аморфності матеріалу).

Умову термодинамічної рівноваги гетерогенної системи аморфна матриця — вморожені центри кристалізації для  $i$ -го компонента описуємо рівністю:  $\Delta\mu_i = 0$ . Зменшення різниці хімічних потенціалів між аморфною і кристалічною фазами сприяє підвищенню термічної стабільності сплавів [9]. У гетерогенній системі аморфна матриця — вморожені центри кристалізації існують пружні напруження, отже, на поверхні розмежування кристалічний зародок-аморфна фаза виникає додатковий тиск. Урахування його приводить до значного зменшення величини порівняно зі значенням у тому разі, коли пружні напруження відсутні. У праці [9] отримано термодинамічні умови існування вморожених центрів кристалізації в аморфній матриці, які для  $i$ -го компонента в гетерогенній системі аморфна фаза — вморожені центри кристалізації описуються виразом

$$\Delta\mu_i = -\frac{\chi_T^\alpha V_\beta + \chi_T^\beta V_\alpha}{\chi_T^\alpha + \chi_T^\beta} \frac{2\sigma}{r_{02}} - \frac{(V_\beta - V_\alpha)(V_i^\beta - V_i^\alpha)}{(\chi_T^\alpha + \chi_T^\beta)\bar{V}} \left[ 1 - \left( \frac{r_{01}}{r_{02}} \right)^3 \right] + \Delta\mu_{0i}(T), \quad (1)$$

де  $\Delta\mu_i$  — різниця хімічних потенціалів  $i$ -го компонента в  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазах з урахуванням тиску, що виникає на поверхні розмежування кристалічний зародок-аморфна фаза за рахунок поверхневого натягу ( $\sigma$  — питома поверхнева енергія) та пружних напружень;  $V_\beta, V_\alpha, \chi_T^\alpha, \chi_T^\beta$  — молярні об'єми та коефіцієнти ізотермічної стисливості  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз відповідно;  $r_{01}, r_{02}$  — радіуси кристалічних зародків за наявності тиску та його відсутності на границі зародок-аморфна фаза,  $\Delta\mu_{0i} = \mu_{0i}^\beta - \mu_{0i}^\alpha$  — різниця хімічних потенціалів чистих компонентів, яка була обрана за стандартний стан хімічного потенціалу  $i$ -го компонента в чистому кристалічному металі  $i$ -го сорту може бути описана таким виразом:

$$\Delta\mu_{0i} = \frac{\Delta H_{0i}(T_{pi} - T)}{T} + RT \ln a_i^\alpha(C_i^\alpha, T) - RT \ln a_i^\beta(C_i^\beta, T), \quad (2)$$

де  $\Delta H_{0i}$  — ентальпія плавлення  $i$ -го компонента;  $T_{pi}$  — температура плавлення  $i$ -го компонента;  $a_i^\alpha, a_i^\beta$  — активності  $i$ -го компонента в  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазах.

На рис. 1 показано температурну залежність різниці хімічних потенціалів  $i$ -го компонента в  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазах  $\Delta\mu_i$ , розраховану згідно з рівняннями (1–2) термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів [3].

Зона температур, менших за  $0.7T_{pi}$ , є пружною, у якій враховується тиск, спричинений пружними напруженнями через те, що об'єм аморфної фази не дорівнює об'єму кристалічної. Як наслідок цього в інтервалі температур, де значення  $\Delta\mu_i$  є від'ємним (область 1 на рис. 1), спостерігається перехід кристалічних зародків в аморфну фазу (тобто розчинення зародків кристалічної фази в аморфній матриці, що фізично пояснюється процесом висхідної дифузії) [10].

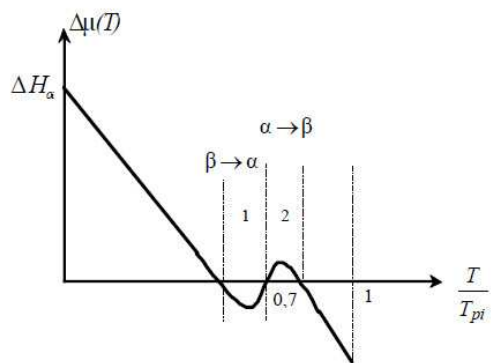


Рис. 1. Температурна залежність різниці хімічних потенціалів  $i$ -ї компоненти в  $\alpha$ - та  $\beta$ -фазах, розрахована згідно рівнянь термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів [9].

В зоні температур, де значення  $\Delta\mu_i$  є додатним (область 2 на рис.1), будуть наявні існуючі

вморожені центри кристалізації. Термічна обробка матеріалу в цій ділянці температур спричиняє керовану нанокристалізацію та отримання аморфно-нанокристалічного стану з необхідними параметрами (розміром нанокристалів).

Отже, висновки термодинамічної теорії високотемпературної стабільності аморфних сплавів [9] дають змогу розробити методику отримання аморфно-нанокристалічного стану з початкового аморфного.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримана за допомогою високочутливої дилатометричної методики температурна залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V/V(T)$  аморфного сплаву  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5,3}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{2,2}$  за неперервного нагрівання та охолодження показана на рис. 2.

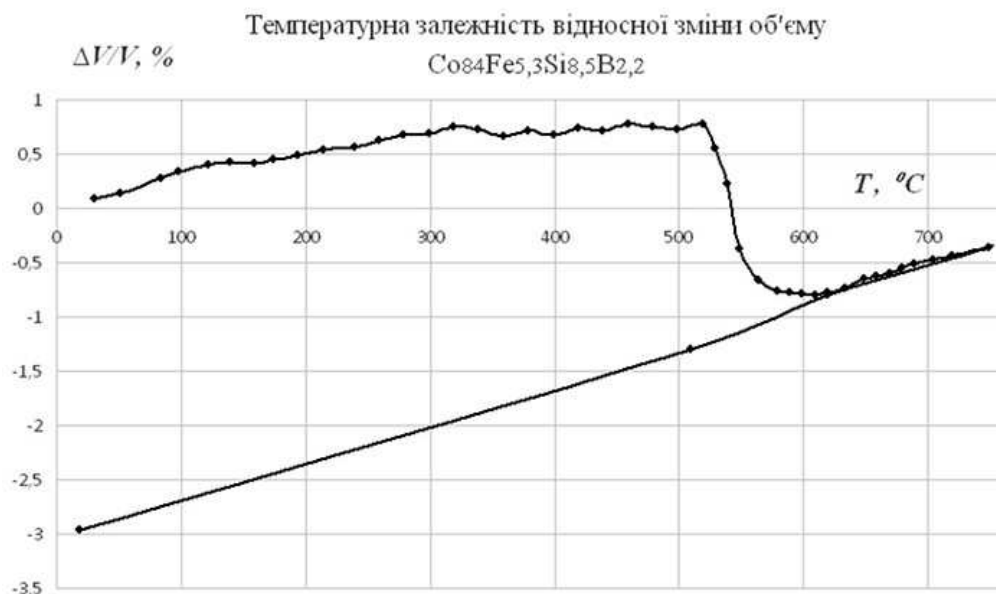


Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V/V$  аморфного сплаву  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5,3}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{2,2}$  за неперервного нагрівання та охолодження.

Склад аморфного сплаву	$T_k, ^\circ\text{C}$ $\pm 5^\circ\text{C}$	$T_B, ^\circ\text{C}$ $\pm 5^\circ\text{C}$	$X$
$\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5,3}\text{Si}_{8,5}\text{B}_{2,2}$	519	485	0.30
$\text{Co}_{72,5}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{5,5}\text{Si}_{6,4}\text{B}_{3,6}$	551	515	0.29
$\text{Co}_{83,85}\text{Fe}_{5,7}\text{Si}_{7,85}\text{B}_{2,6}$	560	520	0.31
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$	458	420	0.17
$\text{Co}_{55}\text{Fe}_5\text{Ni}_{14}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}$	529	500	0.20

Таблиця 1. Температури початку інтенсивної кристалізації вихідних сплавів  $T_k$ , визначені температури відпау  $T_B$  та об'ємна частка кристалічної фази  $X$  у зразках після термообробки.

Аналогічні температурні залежності отримано для

сплавів  $\text{Co}_{72,5}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{5,5}\text{Si}_{6,4}\text{B}_{3,6}$ ,  $\text{Co}_{83,85}\text{Fe}_{5,7}\text{Si}_{7,85}\text{B}_{2,6}$ ,  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  та  $\text{Co}_{55}\text{Fe}_5\text{Ni}_{14}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}$ . Із температурних залежностей визначено температури початку інтенсивної кристалізації  $T_k$ , які наведено в таблиці 1. Умовою створення аморфно-нанокристалічного стану було визначення температури відпау кожного сплаву, за якою  $\Delta\mu_i$  додатна (що є умовою зростання вморожених центрів кристалізації), але інтенсивна кристалізація ще не розпочинається.

Емпірично визначені температури ізотермічного відпау (за яких здійснювалася наступна термічна обробка вихідних зразків) показані в таблиці 1.

За даних температур відпау проведена термічна обробка вихідних аморфних сплавів протягом 1 години та розрахована об'ємна частка кристалічної фа-

зи, що утворилася впродовж відпалу. За допомогою дилатометричної методики отримували температурну залежність  $\Delta V/V(T)$  впродовж ізотермічного відпалу та за цими даними розраховували об'ємну частку кристалічної фази  $X$ . Термічна обробка спричинила зростання об'ємної частки кристалічної фази  $X$  у зразках;  $X$  залежно від складу сплаву становить від 0.17 до 0.31 (таблиця 1). На рис. 3 наведено часову залежність об'ємної частки кристалічної фази, що утворилася протягом 1 години відпалу за температури  $520^\circ\text{C}$  у сплаві  $\text{Co}_{83.85}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{7.85}\text{B}_{2.6}$ . Через 30 хвилин частка кристалічної фази досягає 30% та не змінюється з подальшим відпалом.

Для перевірки твердження, що утворена кристалічна фаза складається саме з нанорозмірних включень, проведені електронно-мікроскопічні дослідження вихідних сплавів та тих, що пройшли попередній ізотермічний відпал. Вихідний стан характеризується наявністю в аморфній матриці вмерожених центрів кристалізації з середнім розміром до 5 нм. Зразки після ізотермічного відпалу характеризуються структурою із середнім розміром нанокристалів (20–25) нм, тобто в результаті термообробки відбувається зростання наявних вмерожених центрів кристалізації.

Значення мікротвердості  $H$  використано як пара-

метр порівняння механічних властивостей металевих стеклол у вихідному стані та сплавів після термічної обробки. Значення мікротвердості вихідних зразків та після термообробки, а також відносна зміна мікротвердості між початковим аморфним станом та отриманим у результаті термообробки наведено в таблиці 2.

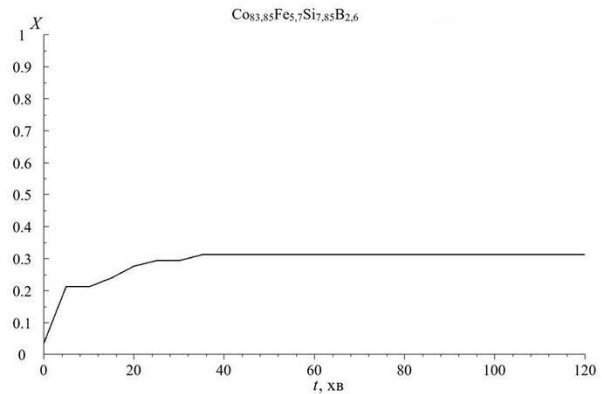


Рис. 3. Часова залежність об'ємної частки кристалічної фази, що утворилася протягом 1 години відпалу за температури  $520^\circ\text{C}$  у сплаві  $\text{Co}_{83.85}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{7.85}\text{B}_{2.6}$

Склад аморфного сплаву	$H$ , кГс/мм <sup>2</sup>		$(H_B - H_0)/H_B$ , %
	вихідний сплав	після ізотермічного відпалу	
$\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5.3}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{2.2}$	$890 \pm 45$	$1081 \pm 54$	21.4
$\text{Co}_{72.5}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{5.5}\text{Si}_{6.4}\text{B}_{3.6}$	$1180 \pm 60$	$1451 \pm 72$	22.9
$\text{Co}_{83.85}\text{Fe}_{5.7}\text{Si}_{7.85}\text{B}_{2.6}$	$745 \pm 38$	$922 \pm 46$	23.7
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$	$687 \pm 34$	$795 \pm 40$	15.7
$\text{Co}_{55}\text{Fe}_5\text{Ni}_{14}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}$	$840 \pm 42$	$963 \pm 48$	14.6

Таблиця 2. Мікротвердість вихідних зразків аморфних сплавів на основі кобальту, зразків після термообробки та відносна зміна мікротвердості між початковим аморфним станом та отриманим у результаті термообробки.

Мікротвердість одержаних матеріалів збільшилася на (14.6–23.7)% порівняно з початковим аморфним станом. Спостерігається кореляція між мікротвердістю матеріалу та часткою утвореної в ньому нанокристалічної фази. Для сплаву  $\text{Co}_{84}\text{Fe}_{5.3}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{2.2}$  частка кристалічної фази  $X$  після обробки становить 30%, при цьому мікротвердість збільшилася на 21.4%: а для сплаву  $\text{Co}_{55}\text{Fe}_5\text{Ni}_{14}\text{Si}_{16}\text{B}_{10}$  після обробки  $X = 20\%$ , при цьому мікротвердість збільшилася на 14.6%. Збільшення величини мікротвердості пояснюється зростанням вмерожених центрів кристалізації, а отже збільшенням частки кристалічної фази в зразках та формуванням аморфно-нанокристалічного стану.

#### IV. ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу теорії високотемпературної термодинамічної стабільності аморфних спла-

вів запропоновано метод отримання аморфно-нанокристалічного стану з початкового аморфного для багатокомпонентних аморфних сплавів на основі кобальту шляхом ізотермічного відпалу за температур, за яких відбувається контрольоване зростання вмерожених центрів кристалізації.

2. Отримано зразки в аморфно-нанокристалічному стані та встановлено, що частка кристалічної фази в отриманих матеріалах становить

$$X = (0.17 \div 0.31).$$

3. Мікротвердість отриманих сплавів збільшується на (14.6 ÷ 23.7)% порівняно з вихідним аморфним станом, що непрямо доводить наявність зростання вмерожених центрів кристалізації та формування аморфно-нанокристалічного стану.

- 
- [1] А. М. Глезер, Рос. хим. журн. **46(5)**, 57 (2002).  
 [2] Г. Е. Абросимова, Усп. физ. наук **181**, 1265 (2011).  
 [3] V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, O. V. Turkov, G. V. Saenko, J. Phys. Stud. **17**, 2701 (2013).  
 [4] Х. Хильман, Х.Р. Хильценгер, *Быстрозакаленные металлы* (Металлургия, Москва, 1983).  
 [5] А. М. Глезер, И. Е. Пермякова, *Нанокристаллы, закаленные из расплава* (Физматлит, Москва, 2012).  
 [6] С. Л. Ратушняк, Н. О. Гончукова, О. В. Толочко, Физ. хим. стекла **33**, 20 (2007).  
 [7] Г. Є. Абросимова *и др.*, Физ. тверд. тела **49**, (2007).  
 [8] В. Н. Новиков, Б. Е. Рябчиков, Заводская лаборатория **55**, 49 (1989).  
 [9] Е.І. Khar'kov, V. I. Lysov, Rasplavy **1**, 30 (1987).  
 [10] В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская, О. В. Турков, Г. В. Саенко, Журн. физ. химии **88**, 1981 (2014).

### CONTROLLED NANOSTRUCTURING FROM AN AMORPHOUS STATE IN MULTICOMPONENTAL ALLOYS BASED ON COBALT

V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskaya, A. M. Kurylyuk, O. V. Turkov, G. V. Saenko  
*Kyiv Taras Shevchenko National University, 64, Volodymyrska St., UA-01033, Kyiv, Ukraine*

Using amorphous materials in current nanotechnology allows us to obtain characteristics that could not be produced by using materials with crystalline structure. The metastable amorphous state obtained by ultrafast quenching does not always have the best characteristics, however, methods of controlled nanostructuring is now an important area of metallic glass research. The great attention to the processing (heat and pressure treatment) of amorphous alloys is due to their ability to acquire new properties in the nanocrystalline state. Amorphous alloys are heterogeneous systems with amorphous matrices and frozen-in crystallization centers that exist in the metastable state; their properties thus substantially depend on the influence of external conditions (e.g., temperature, pressure, isothermal exposure time), especially in the field of phase transitions. Our statement of the problem results from the theory of amorphous alloy thermodynamic stability, according to which external effects (isothermal annealing or long exposure at room temperature) can substantially shift the phase equilibrium in a heterogeneous system with an amorphous matrix and frozen-in crystallization centers. The intervals of thermal stability and microhardness for a number of multicomponent amorphous cobalt-based alloys are determined. Based on the analysis of the theory of high-temperature thermodynamic stability of amorphous alloys, this study proposes a method for obtaining an amorphous-nanocrystalline state from the initial amorphous state by isothermal annealing at the temperatures where the controlled growth of frozen-in crystallization centres takes place. It is established that the part of the crystalline phase in the obtained materials became equal  $X = (0.17 \div 0.31)\%$ , while their microhardness increased by  $(14.6 \div 23.7)\%$  compared to the initial amorphous state, which is explained by the growth of frozen-in crystallization centers and the formation of amorphous-nanocrystalline state.