



УДК 539.3

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОКРИСТАЛЛЛОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ¹³⁾

Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, Е.Н. Блинова

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,
ул. 2-я Бауманская, 9/23, Москва, 105005, Россия, e-mail: shnadya@yandex.ru

Аннотация. Исследована кинетика первичной кристаллизации и влияние структурных параметров выделяющейся нанокристаллической α -фазы Fe-Si на изменение микротвёрдости в аморфном сплаве типа *Finemet* ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$), полученного закалкой из расплава. Установлено, что вклад в упрочнение аморфно-нанокристаллического сплава вносит как увеличение объемной плотности, так и увеличение среднего размера наночастиц.

Ключевые слова: нанокристаллизация, аморфное состояние, электронная микроскопия, структурные параметры, механические свойства.

1. Введение. Контролируемая нанокристаллизация аморфного состояния является эффективным методом получения объемных нанокристаллических материалов с высокими функциональными характеристиками [1]. Под нанокристаллизацией принято понимать такое явление, при котором продукты кристаллизации имеют наномасштабные размеры на протяжении определенного температурно-временного интервала отжига исходного аморфного состояния [2]. Поскольку переход из аморфного состояния в нанокристаллическое является фазовым переходом первого рода, в процессе нанокристаллизации, как правило, возникают двухфазные структуры. Необычность подобных аморфно-нанокристаллических сплавов (АНС) состоит, в первую очередь, в том, что структурные (фазовые) составляющие такой системы кардинальным образом различаются между собой по характеру атомной структуры: неупорядоченная на атомном уровне матрица и полностью упорядоченные (кристаллические) выделения.

Принято считать, что рост прочности при нанокристаллизации обусловлен, главным образом, появлением в структуре высокомодульной кристаллической фазы. В особой степени этот эффект проявляется в АНС типа металл-металлоид при наличии в структуре боридов, силицидов и других аналогичных фаз [3]. Схожая ситуация наблюдается и в АНС типа металл-металл в тех случаях, когда различие модуля упругости аморфной и кристаллической фаз достаточно велико [4]. Вместе с тем, отмечены случаи, когда кристаллизация приводит к снижению прочности [5].

Помимо соотношения упругих модулей наночастиц и аморфной матрицы, важную роль в изменении прочности при нанокристаллизации играют структурные параметры самой нанокристаллической фазы: размер частиц, их объемная плотность, объемная

¹³Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 09-02-00831



доля, тип кристаллической решетки, кристаллографическая текстура, характер распределения по размерам и по объему аморфной матрицы и др. [6].

Среди АНС особое место занимают сплавы типа *Finemet* на основе системы Fe-Si-B-Nb-Cu, обладающие уникально высокой магнитной проницаемостью при средних, высоких и сверхвысоких частотах перемагничивания и широко используемый в настоящее время в приборостроении и электротехнике [7]. Уникальные магнитные свойства этого сплава обусловлены в значительной степени наличием в аморфной матрице нанокристаллической α -ОЦК фазы Fe-(16-18) % Si, упорядоченной по типу DO₃ (объемная доля ~ 40-50%), которая образуется при контролируемом отжиге исходного аморфного состояния, в свою очередь, полученного с помощью закалки из расплава [8].

Вместе с тем, в ряде случаев к этому сплаву предъявляются требования не только высоких магнитных, но и высоких механических характеристик, в частности, высокой прочности (твердости) [9]. Если магнитные свойства на стадии нанокристаллизации сплавов изучены достаточно подробно [7], то основные закономерности изменения прочностных характеристик исследованы для этого типа сплавов весьма фрагментарно.

Целью настоящей работы являлось детальное исследование влияния структурных параметров нанокристаллической фазы, образующейся при контролируемой кристаллизации сплава типа *Finemet*, на изменение его механических характеристик. В работе определялись зависимости микротвердости и нескольких структурных параметров (средний размер, объемная плотность и объемная доля наночастиц) от режимов термической обработки (температура и время изотермического отжига аморфного состояния), а затем анализировались зависимости микротвердости от трех вышеуказанных структурных параметров для сплава Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Nb₃Cu₁ [10].

2. Эксперимент. Исследования проводились на ленточных образцах сплава Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Nb₃Cu₁ с исходно аморфной структурой, полученных методом спиннингования расплава на воздухе (толщина 25 мкм, ширина 15 мм). Термическая обработка осуществлялась серией контролируемых изотермических отжигов в широком интервале температур 450-610 °С. Время термической обработки варьировалось от 0,5 до 2 часов. Изучение структуры проводилось с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе FEI Tecnai G2 20F S TWIN и с помощью рентгеноструктурного анализа (на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA в излучении CuK_{α} при съемке по методу Брегга-Бретано в пошаговом режиме). Измерения микротвёрдости проводились при помощи микротвердомера с нагрузкой на индентор 50 г (0,475 Н).

При температурах отжига $T < 460^{\circ}\text{C}$ методом ПЭМ наблюдается аморфная структура. При повышении температуры отжига до 460-480°С в зависимости от времени отжига происходит первичная кристаллизация с выделением нанокристаллических частиц в аморфной матрице (рис. 1). Эти частицы соответствуют, как и следовало ожидать, α -ОЦК фазе Fe-Si. Результаты рентгеноструктурного анализа полностью подтвердили данные, полученные методом ПЭМ.

Для более корректного рассмотрения в работе подробно изучались только такие структурные состояния АНС, которые соответствуют аморфной матрице и одной кристаллической фазе.

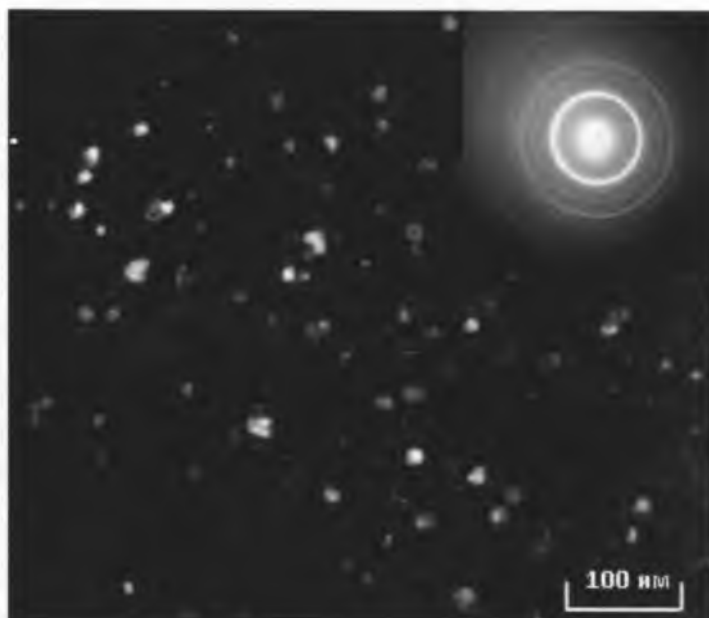


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение сплава *Finemet*, отожженного при 500°C – 1 ч. Темное поле в рефлексе нанокристаллической α -фазы.

С помощью ПЭМ были определены структурные параметры (средний размер D , объёмная плотность N_v и объёмная доля V_v) нанокристаллов α -фазы, выделяющихся на стадии первичной кристаллизации сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ в исследованном температурном интервале.

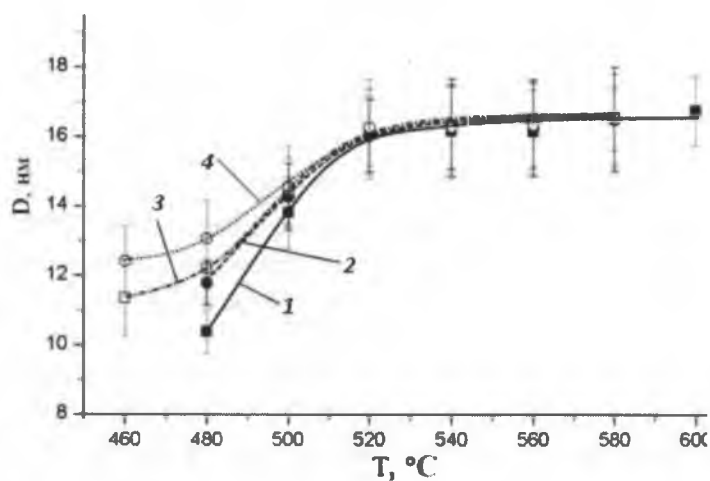


Рис. 2. Зависимости среднего размера нанокристаллов D от температуры отжига T различной продолжительности в сплаве *Finemet* : 0,5 (1), 1 (2), 1,5 (3), 2 (4) час.

Средний размер кристаллов α -фазы D растет в нанометровом диапазоне в интервале температур отжига 460-520°C и далее, практически, не меняется при более высоких



температурах отжига, достигая 16-17 нм (рис. 2). Предельный размер нанокристаллов α -фазы достигается при любой длительности отжига выше 520°C , и плавно растет с увеличением выдержки при более низких температурах, не достигая, однако, предельного значения 16-17 нм. Объемная плотность наночастиц плавно возрастает с увеличением температуры отжига с тем большей скоростью, чем выше длительность отжига, но в любом случае при температуре отжига 560°C и выше она достигает предельного значения $180 \cdot 10^3 \text{ мкм}^{-3}$ и более не увеличивается (рис. 3).

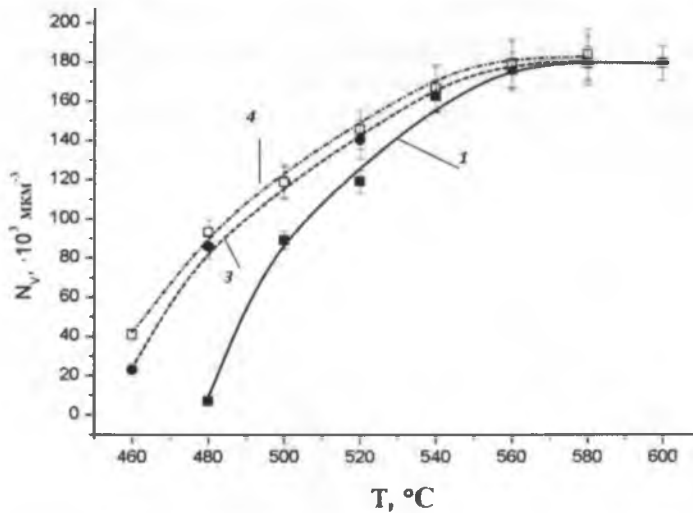


Рис. 3. Зависимости объемной плотности N_v от температуры отжига T различной продолжительности в сплаве *Finemet*: 0,5 (1), 1,5 (2), 2 (3) час.

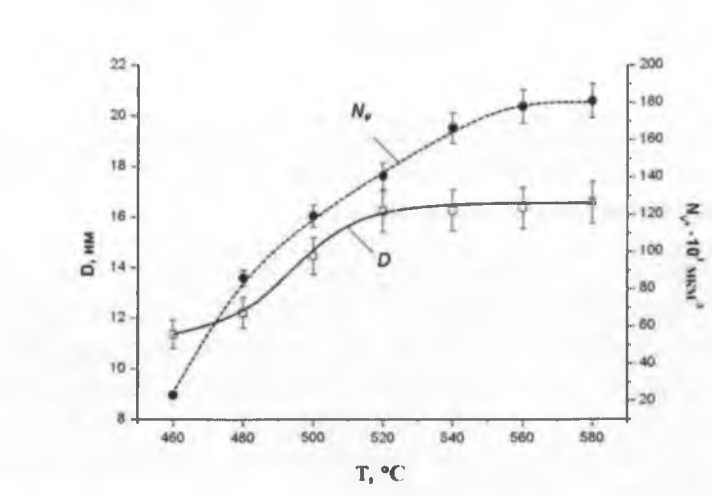


Рис. 4. Зависимости параметров наночастиц D и N_v от температуры отжига T ($\tau = 1,5$ часа) в сплаве *Finemet*.

Иными словами, как ясно следует из рис. 4, при отжиге ниже 520°C в аморфной матрице сплава *Finemet* одновременно увеличивается и размер частиц, и их объемная

плотность; в интервале температур отжига 520-560°C размер частиц уже не меняется, а их объемная плотность продолжает расти и, наконец, при температуре отжига 560°C и выше оба этих параметра наночастиц постоянны, то есть двухфазная аморфно-нанокристаллическая структура стабилизируется.

Можно отметить, что по мере роста обоих параметров термической обработки значение HV постоянно растет, причем для зависимости $HV(T)$ наблюдается три стадии роста: при температуре отжига ниже 500°C зависимости имеют сложный характер, зависящий от времени отжига; в интервале температур 520-560°C зависимости близки к линейным и не зависят от времени отжига; наконец, при температуре отжига 580°C и выше зависимости выходят на насыщение, а значения HV очень близки между собой (рис. 5а). Зависимости $HV(T)$ носят характер типичных кинетических кривых, которые выходят на насыщение после $\tau=1$ час при тем больших значениях HV , чем выше температура отжига (рис. 5б).

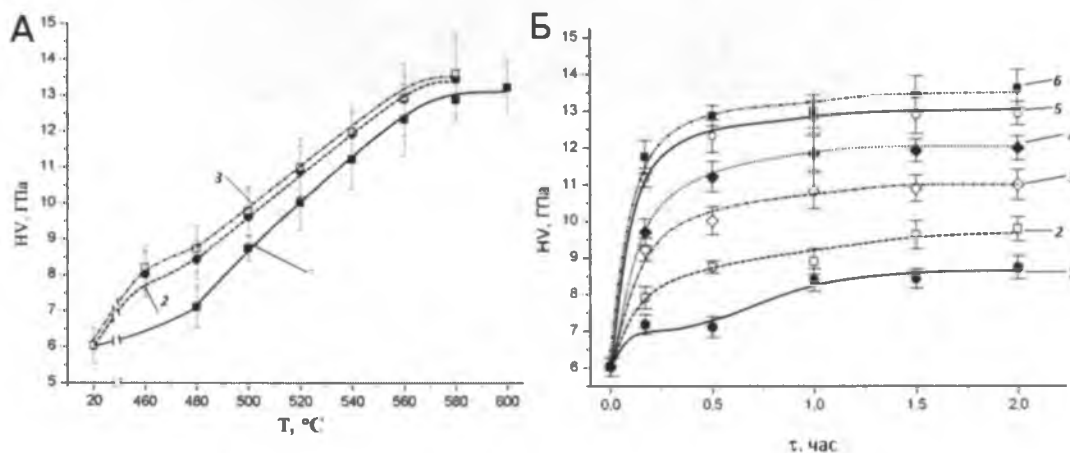


Рис. 5. Зависимости микротвердости HV от температуры отжига T различной продолжительности (А) и от времени выдержки τ при фиксированной температуре (Б): А) 0,5 (1), 1,5 (2), 2 (3) час; Б) 480 (1), 500 (2), 520 (3), 540 (4), 560 (5), 580 (6)°С.

Три стадии на кривых $HV(T)$ можно объяснить, если сопоставить зависимости на рис. 2 - 4. На первой стадии отжига (до 520°C) происходит рост как среднего размера нанокристаллов, так и их объемной плотности, на второй стадии — растет только объемная плотность при постоянном среднем размере, а на третьей стадии — практически постоянными оказываются оба структурных параметра нанокристаллов. Соответственно HV на первой стадии определяется двумя независимыми структурными параметрами (D и N_v), а на второй стадии — только одним (N_v).

Воспользуемся тем обстоятельством, что после термических обработок при 520-560°C в АНС происходит изменение только одного параметра наночастиц (объемной плотности), и проанализируем в чистом виде зависимость $HV(N_v)$ при $D = \text{const} = 16$ нм. С этой целью на рис. 6 нанесены все полученные нами после определенных режимов термической обработки значения HV и соответствующие этим состояниям значения N_v ,



для которых $D = \text{const} = 16$ нм. При этом мы предполагаем, что изменения в значениях прочности (микротвердости) структурных состояний в АНС определяются только изменением объемной плотностью наночастиц, при этом всеми другими возможными различиями в структуре можно пренебречь. Кроме того, поскольку объемная доля нанокристаллической фазы V_ν для наночастиц сферической формы определяется соотношением [11]: $V_\nu = N_{nu} \pi(D)^3/6$, то, следовательно, при $D = \text{const}$ каждому значению V_ν , на рис. 6 соответствует определенное значение N_ν , а зависимости $HV(N_\nu)$ и $HV(V_\nu)$ имеют аналогичный характер.

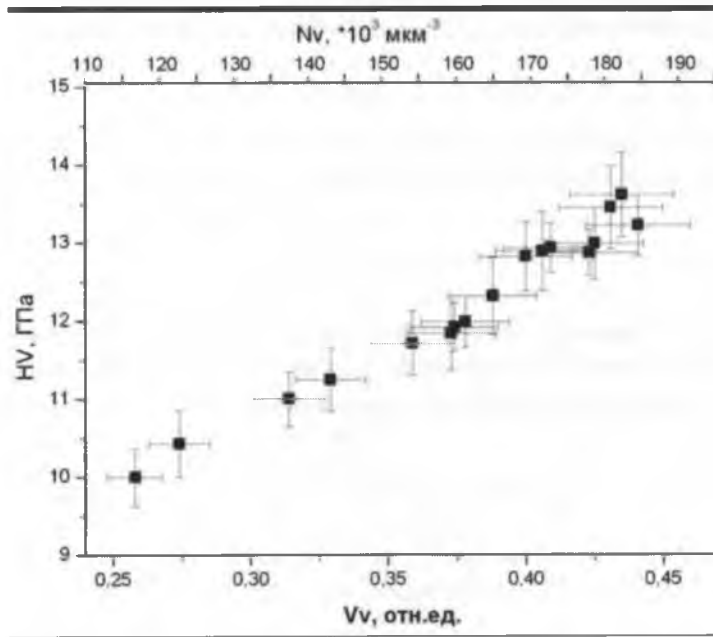


Рис. 6. Экспериментальная зависимость микротвердости HV от объёмной плотности N_ν (объемной доли V_ν) для всех режимов отжига сплава *Finemet* при постоянном значении $D = 16$ нм.

Можно указать две основные причины повышения прочности (микротвердости) по мере роста N_ν и V_ν на стадии нанокристаллизации АНС [12]. С одной стороны, причиной упрочнения может явиться более высокое значение модуля Юнга выделяющихся нанокристаллических частиц по сравнению с аморфной матрицей («модульный» фактор упрочнения). Известно [3], что упругие модули кристаллических сплавов выше, чем металлических аморфных материалов. Как следствие, микротвердость АНС может линейно возрастать по мере увеличения объемной доли кристаллических наночастиц в аморфной матрице в соответствии с правилом аддитивного сложения модулей Юнга аморфной и кристаллической фаз [3, 13]:

$$HV = HV_0^M \left[1 + V_\nu \left\{ \frac{E_K}{E_M} - 1 \right\} \right], \tag{1}$$

где E_M и E_K — модули Юнга аморфной и кристаллической фаз соответственно; HV_0^M



– значение микротвердости аморфной матрицы; HV – объемная доля кристаллических частиц.

С другой стороны, возможной причиной возрастания прочности АНС по мере увеличения N_V и V_V может явиться взаимодействие полос сдвига, распространяющихся при пластической деформации через аморфную матрицу, и наночастиц кристаллической фазы, встречающихся на их пути (подобно торможению движущихся дислокаций в кристалле, содержащем когерентные или некогерентные частицы второй фазы) («структурный» фактор упрочнения). Авторами работы [12] установлено, что при постоянном размере кристаллических частиц зависимость микротвердости HV от объемной плотности N_V (или объемной доли V_V) может быть описана зависимостью типа:

$$HV = K(V_V)^n, \quad \text{где } n \approx 1/3. \quad (2)$$

Попытаемся оценить, в какой степени зависимость, представленная на рис. 6, обусловлена первой и второй причинами. Подставляя в (1) и (2) экспериментальные значения объемной плотности кристаллических частиц, полученные при всех режимах контролируемой термической обработки, а также принимая модуль Юнга матрицы равным модулю Юнга аморфного сплава $Fe_{78}B_{10}Si_{12}$ ($E = 120$ ГПа), а модуль Юнга кристаллических частиц α -фазы (Fe-16 ат.% Si) равным $E = 170$ ГПа [14], получаем две рассчитанные на основании уравнений (1) и (2) зависимости различных вкладов в упрочнение $HV^{(1)}(N_V)$ и $HV^{(2)}(N_V)$, обусловленные приведенными выше причинами (рис. 7а и 7б).

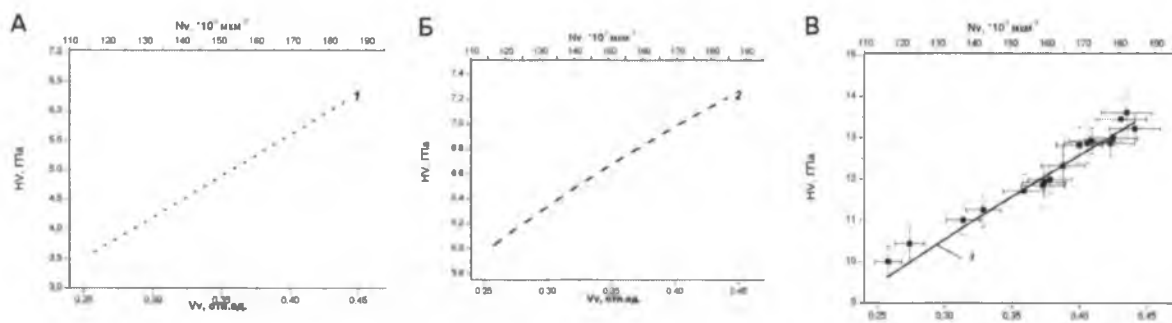


Рис. 7. Зависимости микротвердости HV от объёмной доли $V_V(N_V)$ для всех режимов отжига сплава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$: А, Б – теоретические зависимости (1 – «модульный» и 2 – «структурный» факторы упрочнения), В – экспериментальные значения (■) (3 – регрессионная прямая).

Полученная суммированием общая зависимость микротвердости

$$HV^{(\Sigma)}(N_V) = HV^{(1)}(N_V) + HV^{(2)}(N_V),$$

как видно из рис. 7в, хорошо описывает экспериментальные результаты. Это означает, что в данном случае вклад в упрочнение аморфного сплава в процессе первичной нанокристаллизации вносят оба фактора: и упрочнение, связанное с более высоким модулем Юнга кристаллических частиц («модульный» фактор), и упрочнение, связанное с взаимодействием полос сдвига, реализующих деформацию АНС, с частицами нанокристаллической фазы («структурный» фактор).



3. Заключение.

1. Установлена кинетика первичной кристаллизации и проведено комплексное исследование влияния структурных параметров наночастиц кристаллической фазы α -фазы Fe-Si (среднего размера, объемной плотности и объемной доли), образующихся при нанокристаллизации аморфного сплава при варьируемых температурно-временных режимах изотермического отжига, на изменение микротвёрдости в аморфном сплаве типа *Finemet* ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$), полученного закалкой из расплава.
2. Показано, что микротвердость сплава постоянно растет с увеличением объемной доли наночастиц α -фазы. Установлено, что вклад в упрочнение аморфно - нанокристаллического сплава вносит как увеличение объемной плотности, так и увеличение среднего размера наночастиц. В первом случае определяющее влияние на упрочнение оказывают два фактора: «модульный» (более высокое значение модуля Юнга нанокристаллов) и «структурный» (торможение полос сдвига, распространяющихся в аморфной матрице, на частицах нанокристаллической фазы).

Литература

1. Глезер А.М. Особенности структуры и механического поведения нано-кристаллов, полученных закалкой из жидкого состояния // *Материаловедение*. –1999. –№3. – С.10-19.
2. Glezer A.M. Melt quenched nanocrystals // In «Nanostructured Materials: Science and Technology» (Ed. Gan-Moog Chow & N.I.Noskova)/ NATO ASI Series / Dordrecht/Boston/London: Kluwer Acad. Publ, 1998. – P.163-182.
3. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов / Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. – 412 с.
4. Глезер А.М., Овчаров В.П., Утевская О.Л., Чичерин Ю.Е. Структура и механические свойства сплавов Fe-Cr-B при переходе из аморфного состояния в кристаллическое // *ФММ*. – 1987. – 64;6. – С.1106-1109.
5. Freed R.L., Vander J.B. The effects of devitrification on the mechanical properties of $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ metallic glass // *Met. Trans.* – 1979. – 10A;11. – P.1621-1626.
6. Поздняков В.А. Развитие полос сдвига в аморфно-кристаллических металлических сплавах // *ФММ*. – 2004. – 97;1. – С.9-17.
7. McHenry M.E., Willard M.A., Laughin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Prog. Mater. Sci.* – 1999. – 44. – P.291-433.
8. Маслов В.В., Носенко В.К., Тараненко Л.Е., Бровко А.П. Нанокристаллизация в сплавах типа *FINEMET* // *ФММ*. – 2001. – 91;5. – С.47-55.
9. Koster U., Schunemann U., Blank-Bewersdorff M. et al. Nanocrystalline materials by crystallization of metal-metalloid glasses // *Mat. Sci. Eng.* – 1991. – A133. – P.611-615.
10. Садчиков В.В., Мальцев И.Е., Соснин В.В. Нанокристаллический сплав 5БДСР // *Сталь*. – 1997. – №11. – С.58–61.
11. Чернявский К.С. Стереология в металловедении / М.: Металлургия, 1977. – С.95-100.
12. Глезер А.М., Манаенков С.Е., Пермякова И.Е., Шурыгина Н.А. Влияние нанокристаллизации на механическое поведение аморфных сплавов на основе Fe-Ni // *Деформация и разрушение материалов*. – 2010. – №8. – С.1-10.
13. Zielinski P.G., Ast D.G. Yield and reformation of metallic glasses strengthened by post-extrusion addition of second phase particles // *Acta Met.* – 1984. – 32;3. – P.397-405.
14. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа / М.: Металлургия. – 1984. – 168 с.



ROLE OF NANOSCALE STRUCTURE PARAMETERS IN MECHANICAL BEHAVIOR OF AMORPHOUS-NANOCRYSTALLINE ALLOYS

N.A. Shurygina, A.M. Glezer, E.N. Blinova

I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,
2d Baumanskaya, 9/23, Moscow, 105005, Russia, e-mail: shnadya@yandex.ru

Abstract. It has been studied the primary crystallization kinetic and structure parameters of nanocrystalline α -phase Fe-Si influence on microhardness of amorphous Finemet type alloy ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$). Increase of volume density and average size of nanoparticles makes the contribution to hardening of amorphous-nanocrystalline alloy.

Key words: nanocrystallization, amorphous state, electron microscopy, structure parameters, mechanical properties.