

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: «Вплив лазерних нагрівів на структурний стан аморфного сплаву системи Со-В»

Виконав: спеціальності	<u>магістр 2 курсу, групи 8.1041-з-дн</u> <u>104 фізика та астрономія</u> <small>(шифр і назва спеціальності)</small> Гаврилук І.К. <small>(ініціали та прізвище)</small>
Керівник	<u>професор кафедри загальної та прикладної фізики, д-р фіз.-мат. наук, доцент</u> <u>Смоляков О.В.</u> <small>(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)</small>
Рецензент	<u>доцент кафедри обладнання та технології зварювального виробництва НУ «Запорізька політехніка», канд. техн. наук Капустян О.Є.</u> <small>(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)</small>

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, професор	23.06.2022	30.08.2022
2	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, професор	05.09.2022	25.11.2022
3	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, професор	29.11.2022	22.12.2022

7. Дата видачі завдання 23.06.2022

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Розробка плану роботи	23.06.2022	виконано
2.	Літературний пошук	27.06.22 – 22.08.22	виконано
3.	Оформлення літературного огляду	23.08.22 – 12.09.22	виконано
4.	Підготовка зразків для лазерної обробки	13.09.22 – 19.09.22	виконано
5.	Лазерна обробка зразків	19.09.22	виконано
6.	Рентгенографічний якісний фазовий аналіз	20.09.22	виконано
7.	Метод кількісного фазового аналізу	21.09.22	виконано
8.	Дифрактометричні дослідження	26.09.22	виконано
9.	Оформлення дипломної роботи	22.12.22	виконано
10.	Корегування дипломної роботи згідно вимогам ГОСТів	11.01.22	виконано
11.	Захист кваліфікаційної роботи	08.02.23	виконано

Студент

(підпис)

І.К. Гаврилюк

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи

(підпис)

О.В. Смоляков

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

О.В. Смоляков

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Вплив лазерних нагрівів на структурний стан аморфного сплаву системи Co-B»: 51 с., 1 табл., 14 рис., 26 джерел.

АМОРФНІ СПЛАВИ, КРИСТАЛІЗАЦІЯ, СТРУКТУРА, ІМПУЛЬСНА ЛАЗЕРНА ОБРОБКА

Об'єкт дослідження – аморфний сплав системи Co-Si-B після комбінованої термообробки ізотермічний відпал – лазерний нагрів.

Мета роботи: вивчення процесів формування структури в аморфному сплаві $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ під впливом комбінованої термообробки в різних режимах.

Метод дослідження – рентгенівський фазовий, метод кількісного фазового аналізу. За допомогою наведених методів були досліджені зразки у вихідному стані та після різних режимів термічної обробки.

В кваліфікаційній роботі за допомогою рентгенівського фазового аналізу було досліджено фазовий склад зразків у вихідному стані та після лазерної обробки. В ході експерименту використовували такі прилади, як імпульсну лазерну установку КВАНТ-12, електричну муфельну піч типу РWR (Польща), рентгенівський дифрактометр загального призначення ДРОН-3М. Проаналізували структуру фазового стану зразків.

SUMMARY

Qualification work of the master "Effect of laser heating on the structural state of the amorphous alloy of the system Co-B ": 51 pp., 1 tables, 14 figures, 51 sources.

AMORPHOUS ALLOYS, CRYSTALLIZATION, STRUCTURE, PULSE LASER PROCESSING.

The object of research is an amorphous alloy of the Co-Si-B system after combined heat treatment, isothermal annealing and laser heating.

The purpose of the work: to study the processes of structure formation in the amorphous alloy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ under the influence of combined heat treatment in different modes.

The research method is X-ray phase analysis, the method of quantitative phase analysis. With the help of the given methods, the samples were examined in their initial state and after various modes of heat treatment.

In the qualifying work, the phase composition of the samples in the initial state and after laser treatment was investigated using X-ray phase analysis. In the course of the experiment, such devices were used as a KVANT-12 pulse laser unit, an electric muffle furnace of the PWP type (Poland), and a general-purpose X-ray diffractometer DRON-3M. The structure of the phase state of the samples was analyzed.

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ρ	– густина потужності лазерного випромінювання
λ	– довжина хвилі рентгенівських променів
ГЦК	– гранецентрована кубічна ґратка
ГЩУ	– гексагональна щільноупакована ґратка
ОЦК	– об'ємноцентрована кубічна ґратка
ЗЛВ	– зона лазерного впливу
ЗТВ	– зона термічного впливу
АМС	– аморфні металеві сплави
ЛН	– лазерний нагрів
РФА	– рентгенівський фазовий аналіз
ХБП	– хімічний ближній порядок
ТО	– термічна обробка
ХЩУМС	– хаотична щільна упаковка м'яких сфер
ХЩУЖС	– хаотична щільна упаковка жорстких сфер

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу	2
Реферат	4
Summary	5
Скорочення та умовні позначки	6
Вступ	8
1 Літературний огляд	9
1.1 Методика отримання аморфних сплавів	9
1.2 Моделі структури АМС	19
1.3 Структурні перетворення АМС під впливом термообробки	23
1.4 Дефекти в АМС	31
2 Матеріали та методи дослідження	35
2.1 Вибір матеріалів і термообробка зразків	35
2.2 Рентгенівський фазовий аналіз	35
2.3 Методика дифрактометричних досліджень	39
3 Результати та їх обговорення	41
Висновки	48
Перелік посилань	49

ВСТУП

Аморфний стан твердого тіла – це одна з найменш вивчених галузей сучасної фізики конденсованого стану. Його можна визначити як стан з відсутністю дальнього порядку (відсутністю кореляцій між атомами на великих відстанях) при збереженні ближнього порядку. Далі мова йтиме головним чином про так зване металеве скло, тобто про аморфні метали або сплави, які були отримані переохолодженням розплаву. Аморфні сплави є дуже перспективними матеріалами, вони володіють високими фізико-механічними властивостями. Недоліком цих сплавів є низька термічна стабільність, обумовлена тим, що отримані дуже швидким охолодженням (найбільш розповсюджений метод їх одержання) аморфні сплави перебувають або в нестабільному, або в метастабільному стані. Перехід у рівноважний кристалічний стан веде до істотної зміни усіх властивостей цих сплавів.

У аморфних металевих сплавах є ще одна властивість: на процес кристалізації в них можна впливати різними методами. Наприклад, різними видами нагріву (при постійній температурі, при температурі, що змінюється з постійною швидкістю, імпульсним нагрівом) аморфного сплаву. Кінетика кристалізаційних процесів та особливості фазоутворення в аморфних сплавах при різних видах термічного впливу на цей час вивчені недостатньо, особливо при надвисоких швидкостях нагріву. Тому метою роботи було дослідження процесів кристалізації аморфного сплаву $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ в умовах комбінованого термічного впливу відпалів при різних температурах та лазерних обробок.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Методика отримання аморфних сплавів

Аморфні метали – це тверді метали та сплави, які знаходяться у аморфному стані. Експериментально аморфність металевих і неметалевих речовин встановлюється по відсутності характерних для кристалів дифракційних максимумів на рентгено-, нейтроно- і електроннограмах зразків. Існує чотири основних метода одержання аморфних металів та сплавів:

- 1) Швидке охолодження (зі швидкостями $10^4 - 10^6$ К/с) рідкого розплаву; отримані аморфні сплави мають назву металеве скло;
- 2) Конденсація парів, або напилювання атомів на холодну підложу з утворенням тонких плівок аморфного металу;
- 3) Електрохімічне осадження;
- 4) Опромінення кристалічних металів інтенсивними потоками іонів або нейтронів.

Аморфні метали – це метастабільні системи, які термодинамічно нестійкі відносно процесу кристалізації. Їхнє існування обумовлене тільки сповільненістю кінетичних процесів при низьких температурах. Стабілізації аморфних металів сприяє присутність так званих аморфізуючих домішок. Так, аморфні плівки з чистих металів значно менше стабільні, ніж плівки зі сплавів. Відразу ж після отримання аморфних металевих сплавів (АМС) виникли питання, пов'язані з їх атомною структурою. Чи змінився структурний хаос атомів, властивий рідкому стану, при швидкому охолодженні? Якщо змінився, то яким став новий структурний безлад? Нажаль, відповіді на ці питання непрості. Трудності посилюються тим, що до теперішнього часу немає прямих експериментальних методів, які могли б дати однозначну відповідь про структуру аморфних сплавів. Проте за допомогою рентгенівської, нейтронної, електронної дифракції було показано, що в АМС є більш-менш чітко

обумовлений на відстані двох-трьох сусідніх атомів, так званий, ближній порядок. Щоб розібратися в суті цього поняття, скористуємося модельними уявленнями, які служать для ілюстрації просторового розташування атомів в кристалічних ґратках. В таких моделях атоми вважаються кульками. Структура кристала утворюється в результаті багаторазового повторення в трьох напрямках одиничної елементарної комірки. Елементарна комірка представляє собою групу атомів, взаємне розташування яких однозначно визначено.

На рисунку 1.1 а, б подані моделі структури кристала, елементарної коміркою якої служить група з восьми атомів, розташованих у вершинах куба.

Переміщуючи елементарну комірку вздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямків, можна побудувати весь об'ємний кристал. Розміщення атомів у вигляді нескінченних рядів, що йдуть далі, називають дальнім порядком [1].

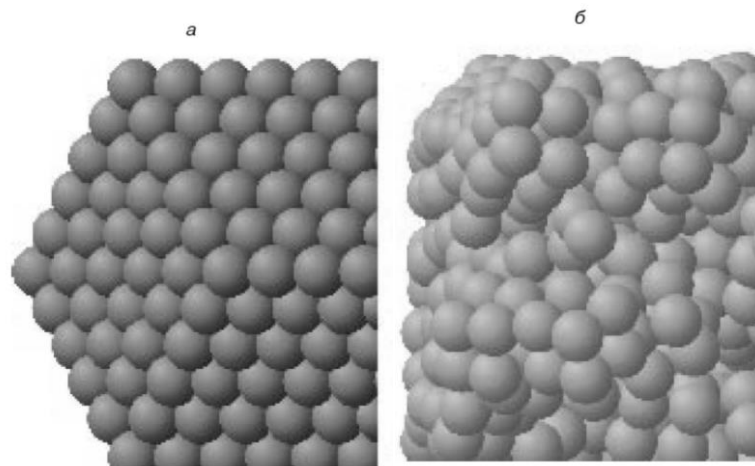


Рисунок 1.1 – Комп'ютерні моделі структури дальнього (а) і ближнього (б) порядку [2]

Повернемося до визначення ближнього порядку. Вважається, що в аморфному металевому сплаві елементарна комірка, характерна для кристалічного стану, також зберігається. Однак при стикуванні елементарних комірок в просторі порядок їх порушується, і стрункість лав атомів,

характерна для далекого порядку, відсутня. Елементарні комірки складаються з восьми атомів, характерні для ближнього порядку. При цьому дальній порядок, очевидно, відсутній.

Ближній порядок, який лежить в основі структури аморфних сплавів, є метастабільною системою. При нагріванні до температури кристалізації T_x він перебудовується в звичайну кристалічну структуру. У середньому для більшості аморфних сплавів T_x знаходиться в межах 650-1000 К. На щастя, при кімнатній температурі аморфні сплави можуть зберігати структуру і властивості протягом сотень років.

Особливості структури АМС позначилися і на багатьох фізичних властивостях. Так, незважаючи на те, що щільність аморфних сплавів на 1-2% нижче щільності кристалічних аналогів, міцність їх вище в 5-10 разів. Більш висока міцність пов'язана з тим, що в АМС відсутні такі дефекти, як дислокації і межі зерен, властиві кристалічному стану. Навіть вакансії (порожні місця, що утворюються при видаленні атомів з вузлів кристалічної решітки) в аморфних сплавах мають іншу форму і розміри. Вони більше схожі на порожнечі чечевице подібної форми. Їх називають вакансійно подібними дефектами. Ці пустоти мають вигляд вузьких щілин, і в них не може розміститися атом. Наявність таких дефектів сильно ускладнює дифузію (проникнення атомів) через аморфні металеві шари.

Безлад розташування атомів у вигляді ближнього порядку впливає на електропровідність металевих стекел. Їх питомий електричний опір у 3-5 разів вище, ніж у кристалічних аналогів. Це пов'язано з тим, що при русі електронів через нерегулярну структуру АМС вони відчують набагато більше зіткнень з іонами, ніж у кристалічній решітці.

Утворення аморфних матеріалів. Нанокристалічна тверда фаза відповідає граничному стану метастабільного твердого тіла і може бути отримана різними способами, включаючи тверднення з рідкої або газоподібної фази, хімічне осадження з розчину, опромінювання кристалічного матеріалу

високоенергетичними іонами або нейтронами. Некристалічне тверде тіло, отримане безперервним охолодженням з рідини, називають склом або аморфним твердим тілом. Аморфізація розплаву вимагає, щоб розплав був охолоджений з достатньо великою швидкістю, з метою придушення процесів кристалізації і отримання неупорядкованого розташування атомів [1].

Процеси кристалізації легко пригнічуються у ряді неметалічних матеріалів (силікати, органічні полімери). У цих матеріалів, за рахунок природи міжатомних зв'язків, розплав може перейти в скло при достатньо малих швидкостях охолодження ($<10^2$ К/с).

У металевих розплавах немає направлених зв'язків і атомні перебудови протікають дуже швидко навіть при великих ступенях охолодження нижче рівноважної температури твердіння. Проте, дуже високі швидкості охолодження ($>10^6$ К/с) дозволяють отримувати аморфний стан сплаву, а в багатокомпонентних системах аморфні металеві фази можуть бути отримані при нижчих швидкостях охолодження [1].

З термодинамічної точки зору існує тільки одна температура, при якій чистий метал у твердому стані може перебувати в рівновазі із чистим рідким металом. При цій температурі вільні енергії двох фаз рівні, що схематично показано на рисунку 1.2 [3].

Ниже температури кристалізації або плавлення T_x тверда фаза є стабільною, тому що вона має меншу вільну енергію; вище температури T_x стабільна рідка фаза. Нижче точки плавлення метал повинен перебувати у твердому стані, тому що в цьому випадку переходу з рідкого стану в твердий відповідає зменшення об'ємної вільної енергії системи. Наприклад, перетворення деякої кількості рідини в тверду фазу при температурі T_1 призведе до зменшення вільної енергії системи від G_1 до G_2 .

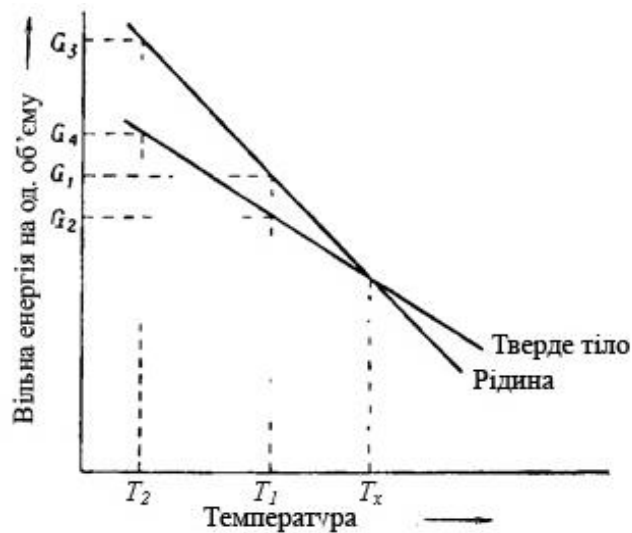


Рисунок 1.2 – Зміна вільних енергій чистого металу в рідкому й твердому станах залежно від температури [4]

Якщо перетворення рідини у тверде тіло відбудеться при температурі T_2 , то це викличе ще більш значне зменшення вільної енергії системи від G_3 до G_4 . Інакше кажучи, чим більша величина переохолодження, тим більший вигравш у вільній енергії при переході з рідкого стану в твердий. Якщо зміна вільної енергії ΔG негативна при перетворенні переохолодженої рідини у тверде тіло, то чому це перетворення не відбувається одразу ж після того, як температура розплаву виявиться нижче рівноважної температури кристалізації? Вище розглядалася лише зміна об'ємної вільної енергії системи. Коли ж атоми групуються таким чином, що утворюється зародок або центр кристалізації, то між ним і рідиною виникає поверхня розділу. Утворення поверхні розділу призводить до витрати енергії, що викликає деяке збільшення вільної енергії системи при виникненні зародка. Зародок може рости тільки в тому випадку, якщо сумарна вільна енергія системи зменшується. Припустимо, що рідкий метал у посудині переохолоджений до температури T_1 (рисунок 1.2). Якщо утвориться зародок твердої фази, це призведе до зменшення об'ємної вільної енергії від G_1 до G_2 . Для зародка сферичної форми ця зміна об'ємної вільної

енергії ΔG_V дорівнює: $(G_1 - G_2)4/3\pi r^3$, де r — радіус зародка, що утворився, G_1 — вільна енергія одиниці об'єму рідини, а G_2 — вільна енергія одиниці об'єму твердої фази.

Так як

$$G = H - T S, \text{ а } H_L - H_S = H_m \quad (1.1)$$

де H_L — ентальпія рідкої фази;

H_S — ентальпія твердої фази;

H_m — прихована теплота плавлення [5].

Можна показати, що $G_1 - G_2 = (G_L - G_S) = (H_L - H_S) - T (S_L - S_S) = H_m - T \Delta S$,

де T — температура переходу [6].

Враховуючи те, що при температурі кристалізації вільні енергії рідини і твердої фази рівні, тобто $H_L - T_x S_L = H_S - T_x S_S$, отримаємо

$$\Delta S = \frac{H_m}{T_x} \quad (1.2)$$

де T_x — термодинамічна температура кристалізації, то для сфери радіусом r :

$$\Delta G_V = (G_L - G_S) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = -\frac{H_m}{T_x} \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.3)$$

де ΔT — величина переохолодження [6].

Залежність $\Delta G_V(r)$ показана на рисунку 1.3. Однак як тільки утворився зародок твердої фази, виникла й границя розділу між твердою й рідкою

фазами; виникнення цієї границі розділу викликало витрати енергії ΔG_s . Для сферичного зародка з радіусом r величина $\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma$, де γ — питома поверхнева вільна енергія [6].

Для ілюстрації виникнення поверхневої енергії розглянемо границю розділу між рідкою й твердою фазами шириною принаймні в один атом, схематично зображену на рисунку 1.3. Спрощено атоми на цій границі розділу можуть розглядатися як ті, що належать наполовину рідині, наполовину твердій фазі й поверхнева енергія, яка припадає на атом, може бути прийнята приблизно рівна половині прихованої теплоти плавлення в перерахунку на атом. Дійсно, ця оцінка підтверджується експериментами.

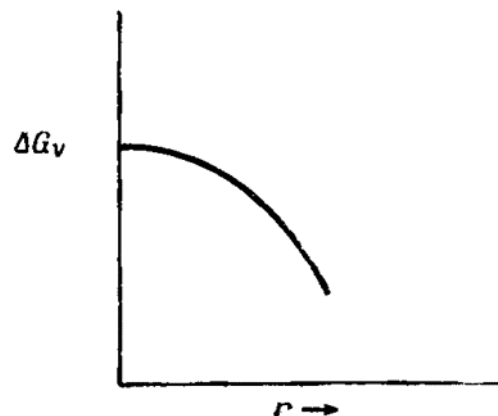


Рисунок 1.3 – Зміна ΔG_v в залежності від радіуса зародка [7]

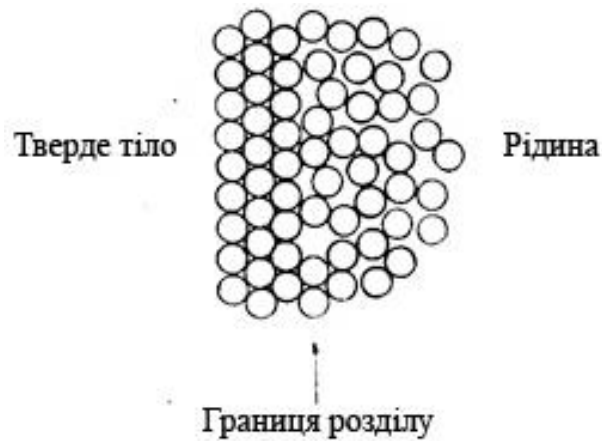


Рисунок 1.4 – Границя розділу між твердою й рідкою фазою [6]

Загальна зміна вільної енергії при утворенні зародка твердої фази радіусом r може бути записана як сума двох частин ΔG_V і ΔG_S , тобто

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -H_m \frac{\Delta T}{T_x} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.4)$$

Залежність обох частин, а також сумарної вільної енергії системи від радіуса зародка показана на рисунку 1.5. З аналізу кривих випливає, що при деякому критичному значенні радіуса r^* величина ΔG має максимум і може бути виражена як:

$$\Delta G_{\text{макс}} = -H_m \frac{\Delta T}{T_x} \cdot \frac{4}{3} \pi r^{*3} + 4\pi r^{*2} \gamma \quad (1.5)$$

$$\text{де } r^* = \frac{2\gamma T_x}{L\Delta T} \quad (1.6)$$

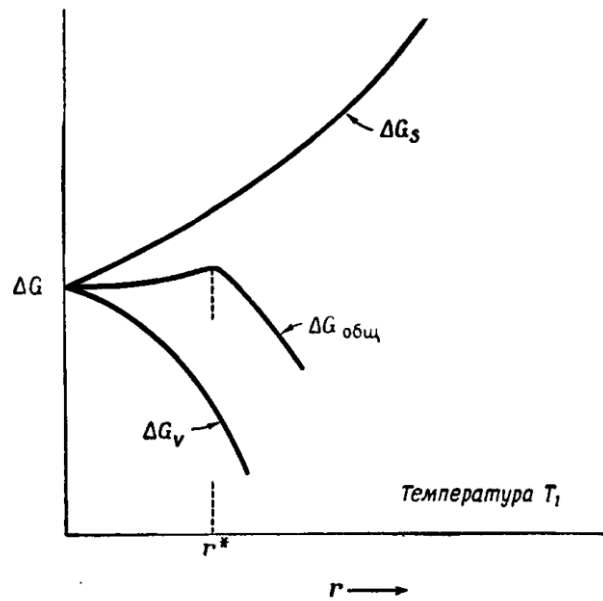


Рисунок 1.5 – Зміна ΔG залежно від радіуса зародка [7]

Якщо утвориться зародок з радіусом, більшим ніж r^* , то по мірі його подальшого росту відбувається зменшення ΔG . Таким чином, будь-який зародок з радіусом, більшим ніж r^* , є центром кристалізації, здатним до росту, а будь-який зародок з радіусом, меншим ніж r^* , має тенденцію зникнути, тому що завжди проявляється прагнення до зменшення вільної енергії системи [4].

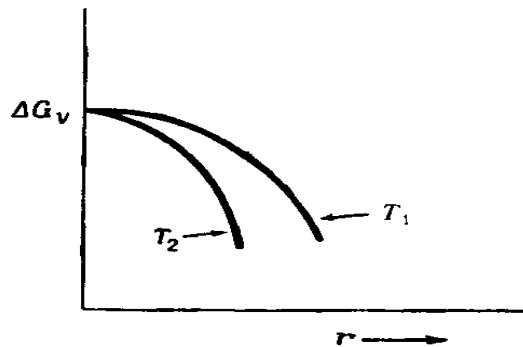


Рисунок 1.6 – Вплив температури на зміну ΔG_v в залежності від радіуса зародка [8]

При перетворенні переохолодженого до температури T_1 (рисунок 1.6) рідкого металу у твердий відбудеться деяке зменшення об'ємної вільної енергії системи. Якщо рідина переохолоджена до температури T_2 , то зменшення вільної енергії одиниці об'єму, яке відбуває в результаті перетворення, буде більш значним. Причиною цього є те, що ΔG_V зменшується більш швидко зі збільшенням радіуса r при температурі T_2 , ніж при температурі T_1 , що може бути проілюстровано кривими на рисунку 1.6.

Зміна вільної енергії ΔG_S майже не залежить від температури і, отже, зв'язок розмірів критичного зародка з величиною переохолодження визначається в основному тільки залежністю ΔG_V від температури, як показано на рисунку 1.6.

Поблизу від точки плавлення розміри критичного зародка повинні бути нескінченно великими, тому що при наближенні ΔT до нуля зменшення об'ємної вільної енергії, пов'язане з перетворенням рідини у тверду фазу, не може компенсувати збільшення поверхневої вільної енергії. По мірі збільшення переохолодження розміри критичного зародка зменшуються, як показано на рисунку 1.7 [9].

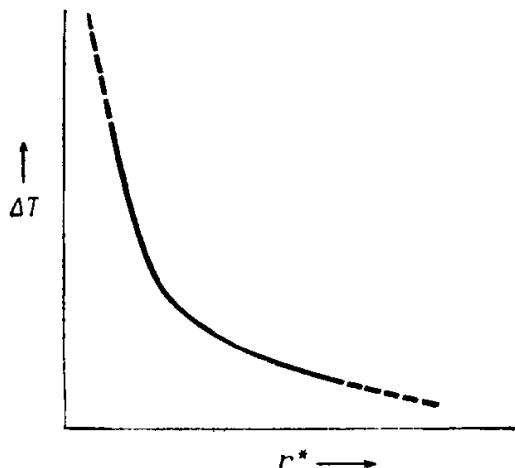


Рисунок 1.7 – Залежність критичних розмірів зародків від переохолодження [10]

Протікання процесу аморфізації. При плавленні металу або сплаву кристалічна решітка руйнується і в рідині атоми коливаються навколо позицій, які постійно і швидко взаємно перерозподіляються. При плавленні рідка і тверда фази знаходяться в рівновазі, ентальпія і ентропія зазнають стрибкоподібну зміну. При температурах вище за точку кристалізації рідка фаза знаходиться в стані внутрішньої рівноваги і нездідна чинити опір зсувній напрузі. Металевим розплавам характерна в'язка текучість, тоді як розплави силікатів, боратів і ін. подібних речовин володіють дуже низькою текучістю, тобто мають високу в'язкість.

1.2 Моделі структури АМС

До теперішнього часу запропоновано низку структурних моделей АМС, які можуть бути розділені на дві великі групи. Перша група моделей ґрунтується на квазіжідкостному описі структури за допомогою безперервної мережі хаотично розташованих щільноупакованих атомів, друга - на квазикристалічному описі структури за допомогою кристалів, що містять високу щільність дефектів різного типу. Атомна структура аморфних сплавів може бути експериментально визначена за допомогою дифракційних методів дослідження. Короткий зміст цих методів було дано в попередньому розділі. Далі зупинимося лише на результатах, отриманих цими методами [11,12]. Для опису структури однокомпонентних аморфних систем спочатку була використана модель Бернала, яка свого часу пропонувалася для опису структури простих рідин. Вона заснована на хаотичній щільній упаковці жорстких сфер (ХЩУЖС). У цій моделі атоми металу представлені великими жорсткими сферами, які не перекриваються і не деформуються. Атоми взаємодіють між собою за законом Ленарда-Джонса. Однак структура ХЩУЖС не дозволяє отримати величину щільності матеріалу, яка спостерігається в експерименті. Крім того, адекватно не описує поведінку функції радіального розподілу (ФРР) [12].

Більшу згоду з експериментальними результатами дає модель хаотичних щільноупакованих м'яких сфер (ХЩУМС), в якій сфери можуть деформуватися. Структуру в рамках моделей ХЩУЖС і ХЩУМС можна охарактеризувати за допомогою полієдрів Бернала і Вороного. Було показано, що на одну атомну сферу в такій структурі припадає в середньому дві тетраедричні, 0,2 октаедричні і значно менше число складних дельтаедричних порожнин (рисунок 1.8).

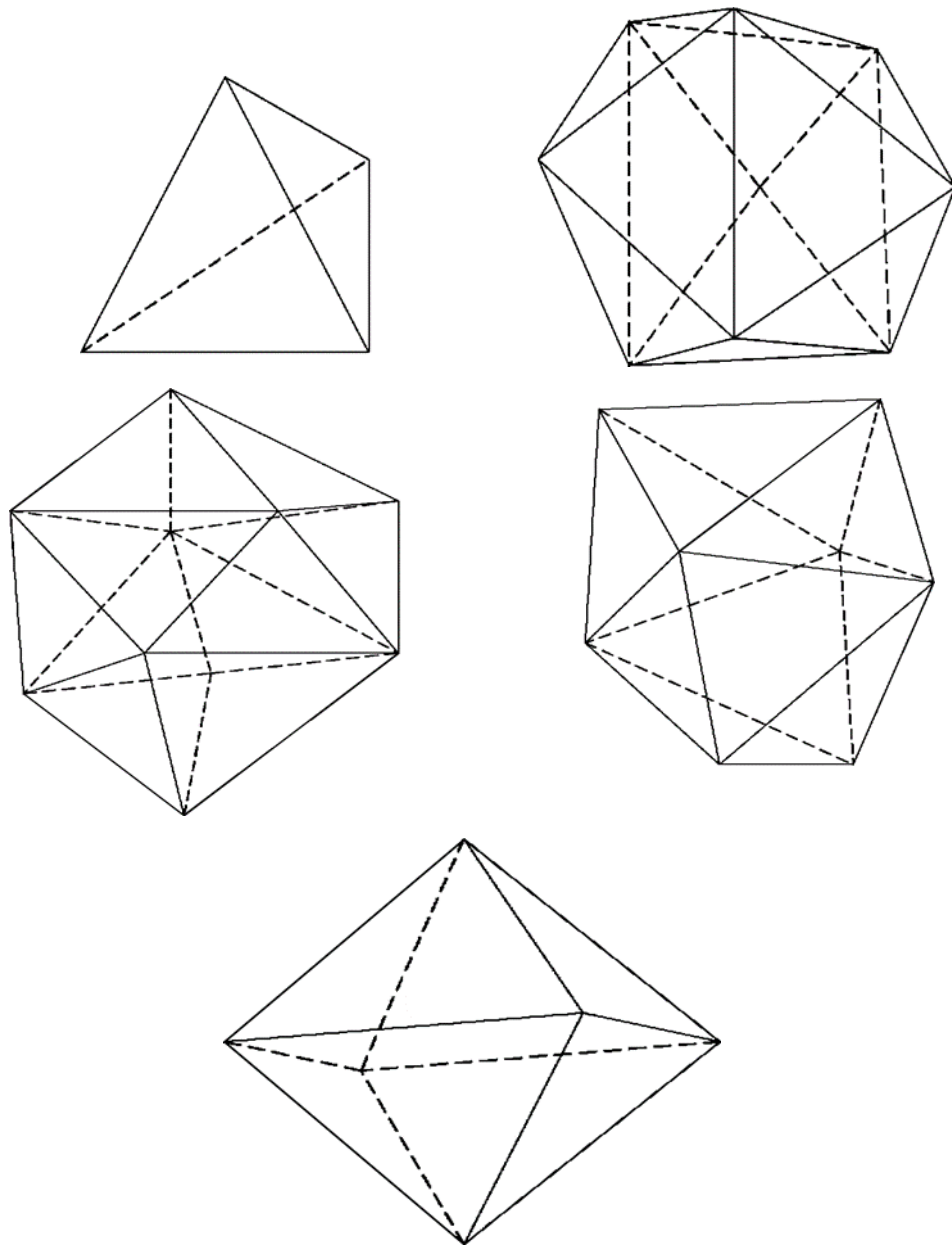


Рисунок 1.8 – Полієдри Бернала і Вороного для моделей структури АМС

Перші спроби вирішити проблему моделювання двокомпонентного аморфного сплаву ґрунтувалися на припущенні, що сплав типу метал - металоїд можна змоделювати в рамках моделі ХЩУЖС. "Скелетом" служать атоми металу, а атоми металоїда займають найбільші за розміром порожнини між сферами атомів металу. Але виявилось, що великих за розміром порожнин в моделі ХЩУЖС недостатньо для розміщення приблизно 20% атомів металоїда. Подібне моделювання привело до важливого якісного аспекту розуміння структури аморфних сплавів: координаційна комірка навколо атома металоїда складається тільки з атомів металу та аналогічна тій, яка має місце в кристалічних фазах, що утворюються в сплавах з великою концентрацією атомів металоїда. Наприклад, в кристалічному сплаві Ni_3P кожен атом фосфору оточений дев'ятьма атомами нікелю, утворюють тригональну призму. Аналогічна координація була виявлена експериментально в аморфних сплавах того ж складу [11].

Подальші спроби побудови моделей структури можна розділити на два основних напрямки:

1. Машинна побудова в рамках моделі ХЩУЖС структури і подальший розгляд релаксації цієї структури з використанням відповідних потенціалів парних міжатомних взаємодій. Кінцева структура при цьому повинна правильно описувати основні особливості ФРР.

2. Побудова "стереохімічних" моделей, при якому кластери, що складаються з атома металоїда та оточуючих його атомів, утворюють координаційну комірку. При цьому бінарні сплави різного складу розглядаються як проста суміш щільноупакованих областей чистого металу і областей зі структурою щільної упаковки тригональних призм в околиці атомів металоїда. Хоча в аморфних сплавах типу метал - металоїд чітко показано існування дуже сильного хімічного ближнього порядку, його кількісні характеристики є важко обумовленими величинами. Одним із

способів визначення параметра порядку є такий, який заснований на використанні парціального координаційного числа $Z_{i,j}$, причому [13]:

$$Z_{AA} = Z_{AA} + Z_{AB} = Z_B = Z_{BB} + Z_{BA}$$

$$\eta_{AB} = [Z_{AB}(x_A Z_A + x_B Z_B) x_B Z_A Z_B] - 1 \quad (1.7)$$

де $Z_{AB}=(x_B/x_A)$ і x_i частка атомів відповідного типу. Для повністю разупорядоченості сплавів $\eta=0$. Величини $\eta<0$ або $\eta>0$ відповідають тенденціям до розшарування або упорядкування.

Перейдемо тепер до розгляду мікрокристалічної моделі АМС. Існує ряд експериментальних робіт, в яких показано, що аморфний стан більшості сплавів, отриманих загартуванням з розплаву, має мікрокристалічну природу. Всі ці експерименти були виконані методом просвічуваної електронної мікроскопії. У цих випадках при певних умовах вдається візуалізувати окремі атоми.

Таким способом досліджувалися сплави системи $Fe_{100-x}B_x$. На підставі отриманих результатів було зроблено висновок, що структуру сплавів FeB можна описати мікрокристалітами, радіус яких змінюється від 0,7 до 1,1 нм по мірі зниження концентрації бору від 50% до 15%. Разом з тим, на підставі вивчення ФРР для сплавів системи $Fe_{100-x}B_x$ був зроблений висновок: незважаючи на те що ансамбль хаотично орієнтованих мікрокристалітів не має трансляційної симетрії на великих відстанях, їх ФРР не можна описати мікрокристалічної моделлю, навіть якщо кристали дуже малі і деформовані. Неприйнятність мікрокристалічної моделі відображає фундаментальна відмінність у характері ближнього порядку аморфних та кристалічних фаз [14].

Ще однією моделлю, яка заслуговує самої серйозної уваги, є модель, запропонована Егамі. Він запропонував розглядати аморфну структуру як

сукупність трьох типів областей, які розташовані хаотично: області розтягування (n -області); області стиснення (p -області); області, де відбувається накладення стискаючих і розтягуючих напруг - області зсувних деформацій (τ - області).

Область p являє собою область, у якій число атомів більше, ніж в середньому по об'єму. В області n число атомів менше, ніж в середньому по об'єму, а в області τ середнє число атомів приблизно збігається із середнім за об'ємом числом атомів. У цій області відбувається анігіляція структурних напруг. Подібна модель дає добру якісну згоду з експериментальними результатами. Слід зазначити, що дана модель знаходиться в процесі свого розвитку і поки ще рано говорити про її придатність для опису структури аморфних металевих матеріалів [15].

Таким чином, на підставі покладених фактів можна зробити наступні висновки:

1. Поки не існує єдиної моделі, яка могла б дати адекватний опис структури та властивостей аморфних металевих сплавів.

2. Найбільші труднощі при побудові моделей полягають в тому, що відсутня трансляційна симетрія в розташуванні атомів. До аморфної системи важко застосувати поняття про елементарну комірку. Крім того, для аморфного матеріалу малоефективні методи, засновані на взаємодії твердого тіла з електромагнітним випромінюванням.

3. Моделі, які були запропоновані, можуть добре описувати тільки певні властивості аморфного матеріалу, але дати повний опис всіх властивостей вони не можуть.

1.3 Структурні перетворення АМС під впливом термообробки

Аморфні металеві сплави характеризуються структурою з високим ступенем розупорядкування, метастабільною по відношенню до рівноважної кристалічної фази. Отже, при наступному нагріві енергія скла спочатку

знижується в результаті релаксації до більш стабільного стану в межах фази скла, і лише при більш високих температурах скло починає кристалізуватись. При витримках при $T < T_X$ (де T_X — температура переходу з аморфного стану в кристалічний), протікають процеси структурної релаксації, у результаті яких збільшується питомий об'єм (рисунок 1.9), поліпшується топологічний і композиційний ближній порядок.

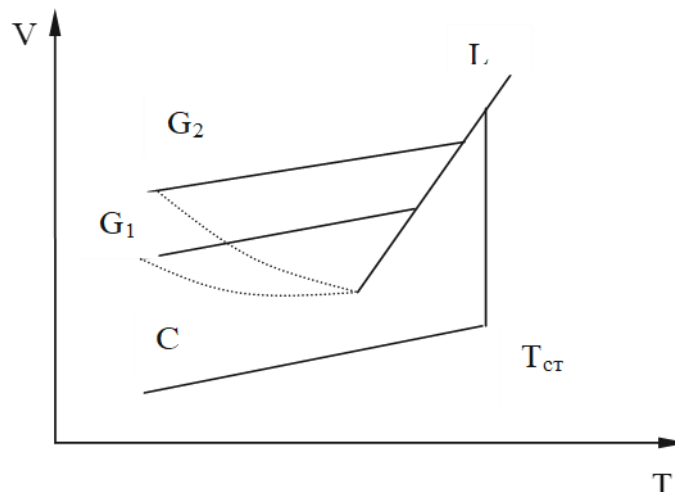


Рисунок 1.9 – Залежність питомого об'єму від температури T в системі, що аморфізується: L-рідина, C- кристал, G_1 , G_2 - скло, $T_{ст}$ - температура склотворення [17].

Передбачається, що в структурі аморфних металевих сплавів мається два класи дефектів: 1) дефекти, обумовлені флуктуаціями локальної густини (n і p -типа дефекти); 2) дефекти (τ -типу, обумовлені як області високих сдвигових напруг і значних відхилень від сферичної симетрії. Густина матеріалу в дефектах n -типу на 10 % нижче, а густина дефектів p -типа на 10% вище, ніж середня густина матеріалу. Збільшення об'єму, зайнятого дефектами n -типу, може приводити до зменшення об'єму, займаного дефектами p -типа, отже, зміни густини металевих сплавів можуть бути обумовлені рекомбінацією дефектів n і p -типа, наприклад, у процесі структурної релаксації. Описана вище модель дефектів структури аморфного стану

використовувалася для аналізу ФРР. Стиск (наявність дефектів p -типу) приводить до зсуву по фазі усієї ФРР убік менших r ; розтягання, що відповідає дефектам n -типу, приводить до зсуву убік великих r . Розподіл p і τ -дефектів впливає на величину і форму піків ФРР, а також на ті зміни, що зв'язані з релаксацією. Сумарне число дефектів n і p -типа оцінюється як 2,5 % від загального обсягу досліджуваного об'єкта. Порівняння модельних представлень з експериментом показало, що при відпалі сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ протягом 30 хв при 350°C рекомбінує приблизно 10 % дефектів [16].

Завершення цих процесів супроводжується підвищенням термічної стабільності аморфізованих сплавів. Зміни в просторовому розташуванні атомів, перебудова зв'язків у результаті структурної релаксації приводить до зміни фізичних властивостей: збільшуються густина, модуль Юнга, твердість, змінюються магнітні характеристики, зменшуються електричний опір, внутрішнє тертя і т.д. Вивчення процесів структурної релаксації ускладнюється, оскільки дотепер немає ясного розуміння того, що можна називати дефектом у структурі з безладним розташуванням атомів. За критерій стабільності аморфних сплавів найчастіше вибирають температуру кристалізації $T_{кр}$. Наявність двох і більше металоїдів підвищує термічну стабільність аморфних сплавів, тобто підвищує температуру кристалізації. Так наприклад, в роботі [12], показано що аморфні сплави на основі W, Mo, Re, Ru мають більш високу термічну стабільність, порівнянно з іншими. Кристалізація більшості аморфних сплавів відбувається шляхом зародження і росту центрів кристалізацій. Проте більшість аморфних сплавів кристалізується таким чином, що відбувається зміна концентрації елементів в утворенні кристалічної фази і матриці. Перехід метастабільного аморфного стану в кристалічний може відбуватися (в залежності від концентрації) за допомогою одного з таких, найбільш загальних, механізмів кристалізації [18]. Поліморфна кристалізація, тобто кристалізація, при якій аморфний сплав, не змінюючи концентрації, переходить в пересичений твердий розчин, стабільний кристалічний стан. Первина кристалізація характеризується тим,

що спочатку утворюється кристали, склад яких відмінний від складу аморфного сплаву. Швидкість росту первинних кристалів контролюється кінетикою відводу розчиненого компонента в аморфну матрицю. Збагачена матриця дещо пізніше чи при більш високих температурах може кристалізуватись або за поліморфною, або за евтектичною реакцією. Евтектична кристалізація, при якій аморфна матриця перетворюється одночасно в дві кристалічні фази. Оскільки при евтектичній кристалізації відбувається розділення двох фаз, то вона продовжується довше, ніж реакція без розділення компонентів. Розглянемо явища, які відбуваються при нагріві АМС. Всі перетворення, що проходять при цьому, можна умовно грубо розділити на два типи: структурну релаксацію і кристалізацію. Проте в реальних сплавах структурні зміни під час нагріву надто різноманітні і їх не можна звести до цих двох типів перетворень.

Закономірності структурної релаксації АМС при низькотемпературних відпалах пояснюються, виходячи з рисунка 1.9. В процесі охолодження рідина стискується, а в точці плавлення відбувається стрибкоподібна зміна об'єму при утворенні кристалу [17]. У випадку охолодження, достатнього для аморфізації, стрибка не відбувається. При температурі склоутворення T_g змінюється лише коефіцієнт теплового розширення. При цьому, в залежності від швидкості охолодження, відбувається утворення скла в різних станах: чим вища швидкість охолодження, тим більше ступінь розупорядкування скла і надлишковий вільний об'єм. При подальшому відпалі скло релаксує до свого низькоенергетичного стану (пунктирні лінії на рисунку 1.9). В АМС така релаксація відбувається шляхом зміни топологічного і хімічного близьких порядків, а також шляхом дифузії на значні відстані. Така структурна релаксація супроводжується зміною розмірів тіла, магнітної анізотропії, температури Кюрі, теплоємності, твердості, а в багатьох випадках і пластичності АМС [19].

За критерій стабільності аморфних сплавів найчастіше вибирають температуру кристалізації $T_{кр}$. В деяких випадках аналізують температурні

залежності часу нагріву до початку кристалізації [16]. В загальному випадку для сплавів на основі перехідних металів з металоїдами температура кристалізації $T_{кр} = (0,4...0,6) T_k$. При постійній швидкості нагріву $T_{кр}$ визначається переважно хімічним складом сплаву [16]. Значний вплив на термічну стабільність АМС має в'язкість. Згідно [20], швидкість кристалізації, яка визначається дифузійними процесами, пропорційна величині, обернено пропорційній в'язкості. В аморфних сплавах кристалізація здійснюється тоді, коли в'язкість досягає критичної величини $\eta = 10^{12}$ Па·с.

Термічна стабільність АМС визначається густиною пакування і розмірами атомів. Якщо припустити, що енергія активації процесу кристалізації пропорційна енергії утворення пор в аморфному сплаві, діаметр яких приблизно дорівнює діаметрові найменшого атома, який входить до складу сплаву, то температуру $T_{кр}$ можна ототожнити з ентальпією утворення порожнин вакансійного типу. Ентальпію ж можна визначити, скориставшись розрахунком ентальпії утворення вакансій в кристалічних металах [21]. Кристалізація переважної більшості АМС відбувається шляхом зародження і росту кристалів. Проте більшість аморфних сплавів кристалізуються таким чином, що відбувається зміна концентрацій елементів в утвореній кристалічній фазі і матриці. Крім того, в АМС кристалізація ускладнюється реакціями розпаду. Кристалізацію поділяють на три механізми: поліморфна, первинна і евтектична кристалізація.

Розглянемо процеси зародження кристалічних фаз. Згідно класичної теорії зародження, критичний радіус r_c для гомогенного поліморфного зародження в переохолодженому розплаві дорівнює:

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{H_v \Delta T} \quad (1.8)$$

де σ - енергія міжфазної поверхні твердої і рідкої фаз; T_m — температура плавлення; ΔT - переохолодження; H_v – ентальпія.

Згідно концепцій класичної теорії зародкоутворення Беккера-Вольмера, для передбачення швидкостей гомогенного зародкоутворення на вже встановленій стадії зародження I_{st} звичайно користуються виразом [20]:

$$I_{st} = I_0 \exp\left(-\frac{N\Delta G_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right), \quad (1.9)$$

де ΔG_c - вільна енергія, необхідна для утворення зародків критичного розміру

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (1.10)$$

де ΔG - зміна хімічної вільної енергії на 1 моль, яку можна вважати величиною, пропорційною до ступеня переохолодження. Для сферичного зародку з ізотропною поверхневою енергією σ та при відсутності енергії деформації критична енергія ΔG_c обчислюється за формулою:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (1.11)$$

де V_m - молярний об'єм; Q_n - енергія активації переходу атома з матриці в ембріон нової фази; ΔF_v - різниця вільних енергій аморфної та кристалічної фаз; I_0 - звичайно змінюється від 10^{30} до 10^{35} зародків/см³ в залежності теорії, що використовується; N - число Лошмідта.

В теорії зародкоутворення звичайно вважають, що стаціонарна концентрація кластерів або зародків існує завжди. Проте спочатку повинен існувати кінцевий проміжок часу, на протязі якого встановлюється стаціонарний розподіл кластерів. Згідно теорії, таке перехідне, залежне від часу, зародження центрів кристалізації повинно існувати при кристалізації

АМС з високою в'язкістю. Швидкість зародкоутворення $I(t)$ при цьому може бути наближено обчислена за допомогою виразу [20]:

$$I(t) = I_{st} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1.12)$$

де I_{st} - стаціонарна швидкість зародкоутворення, що визначається за формулою (1.9); τ - час спізнення.

Час спізнення визначається з формули:

$$\tau \approx \left(\frac{T_m}{\Delta T} \right) \eta \quad (1.13)$$

де T_m - температура плавлення; η - в'язкість розплаву при переохолодженні на $\Delta T = T_m - T$

Оскільки кристалізація АМС є процесом зародження і росту, то загальна швидкість обох процесів [21]. Проте більшість досліджень кінетики перетворення виконані набагато нижче виступу на діаграмі в лінійній області. Зародження і ріст при перетвореннях в твердому тілі звичайно описують рівнянням Джонсона - Мела –Аврамі [21]:

$$\chi(t) = 1 - \exp\left[-b(t - t_0)^n\right] \quad (1.14)$$

де χ - частка перетвореного об'єму за час t ; t_0 - час інкубаційного періоду; b - константа швидкості; n - показник експоненти, який може бути і нецілим числом.

Дані щодо кінетики перетворення для ряду АМС цілком задовільно укладаються в рівняння (1.12), але особливо добрим збіг є в тих випадках, коли виділяються лише сферичні частки. Показник експоненти n , який в загальному

випадку коливається від 1,5 до 4, може бути записаним як $n = n_n + n_g$ де n_n описує часову залежність швидкості зародження ($0 < n_n < 1$) і n_g залежність швидкості росту ($1,5 < n_g < 4$). Безпосередня інтерпретація величини n може бути отримана лише за допомогою паралельних досліджень мікроструктури та незалежних вимірювань швидкості зародження і росту. Звичайно n_n повинно дорівнювати нулю для атермічного росту "заморожених зародків" і одиниці для стаціонарної стадії зародження. В випадку первинної, евтектичної та поліморфної кристалізації для n_g треба очікувати значень 1, 5 і 3 відповідно. Якщо кристали проявляють яскраво виражену спрямованість росту, ці величини можуть виявитись дещо меншими. Енергія активації E_x для загального процесу кристалізації може бути визначена як на основі часу, необхідного для отримання певної частки кристалічної фази, так і температурної залежності константи швидкості [20]:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{E_x}{kT}\right) \quad (1.15)$$

а також з експериментів по неперервному нагріву з використанням методу Кіссенджера чи Озави. E_x за порядком величини складає звичайно декілька сотень кілоджоулів на 1 моль, тобто є близькою до того, що має місце під час в'язкої течії. Проте E_x відображає як енергію активації зародження E_n , так енергію активації росту E_g і є величиною, яка має глибокий фізичний зміст, оскільки дає можливість визначити їх нарізно. Рингантхан і Хаймендаль показали, що ці енергії пов'язані співвідношенням:

$$E = \frac{n_n E_n + n_g E_g}{n} \quad (1.16)$$

де n , n_n та n_g відповідають вказаним вище значенням.

1.4 Дефекти в АМС

Більшість дефектів, які властиві кристалам, не існують в аморфному стані. Тим не менш, численні експерименти з вивчення структурно чуйних властивостей аморфних сплавів показують, що структурні дефекти можуть існувати і в аморфних сплавах. Відхилення в структурі аморфних тіл від низько енергетичного рівноважного стану можуть бути визначені з позиції зростання щільності таких дефектів [22].

Було зроблено кілька спроб дати загальну класифікацію дефектів в аморфних тілах. Наведемо лише основні результати.

Деякі дослідники підрозділяють дефекти аморфних сплавів на внутрішні і зовнішні. Внутрішні дефекти властиві матеріалу навіть після глибокої структурної релаксації, а зовнішні дефекти анігілюють в процесі релаксаційних змін структури. Дефекти аморфних сплавів можна розділити на точкові, мікроскопічні протяжні, а також макроскопічні [15].

Основними точковими дефектами, існуючими в аморфному тілі, є: обірвані зв'язки між атомами, неправильні зв'язки, пари зі зміненою валентністю, атоми з малим полем внутрішніх напружень (квазівакансії), атоми з великим полем внутрішніх напружень (квазівпроваджені атоми).

До протяжних мікроскопічних дефектів можна віднести дислокації (можуть бути утворені або квазівакансіями, або квазівпровадженнями), межі між двома аморфними фазами, міжкластерні границі.

До макроскопічних дефектів відносяться пори, тріщини, смуги зсуву та інші макронедосконалості [13].

Важливим джерелом для формування дефектів структури аморфних сплавів є вільний обсяг, обумовлений високим коефіцієнтом розширення рідини.

При швидкому загартовуванні відбувається перерозподіл вільного об'єму через те, що швидкість охолодження рідини різна для різних частин сплаву. При охолодженні відбувається заморожування цього вільного об'єму.

Зважаючи на відмінності атомних радіусів іонів різного сорту оптимальна щільна упаковка не формується і виникають порожнини між атомами. При температурі трохи нижче температури склоутворення ці порожнини досить рухливі. Вільні обсяги можуть агломерувати і мігрувати до вільної поверхні зразка. У той же час частина вільного простору може бути заблокована в аморфній матриці у вигляді мікропор. Перерозподіл вільного об'єму веде до структурної релаксації. У ході такої структурної релаксації можуть виникати локальні пружні напруги, в результаті чого утворюються так звані квазідислокаційні диполі.

Експерименти по малокутовому розсіянню рентгенівських променів виявили існування в аморфних сплавах областей з флуктуаціями електронної густини від кількох нанометрів до декількох сотень нанометрів. Передбачається, що основними центрами розсіювання є саме області вільного об'єму.

Було показано, що області вільного об'єму мають еліпсоїдальну форму і характеризуються підвищеною концентрацією в областях аморфної матриці, розташованих поблизу поверхні [14].

Наявність або відсутність дислокацій в аморфній структурі є на сьогоднішній день дуже суперечливим питанням. Зокрема, ряд теорій пропонують розглядати аморфну структуру як кристалічну, з щільністю дислокацій вище деякої критичної величини. При цьому дислокації повинні бути притаманні аморфному стану і не можуть зникати при структурній релаксації.

У ряді робіт була запропонована спроба описати структурні дефекти в аморфних сплавах з іншої, більш загальної позиції, у вигляді джерел внутрішніх напружень.

Розглянемо цей підхід докладніше [23]. Виберемо атом, розташований в деякому ансамблі взаємодіючих між собою атомів, що знаходяться в рівновазі. У тому випадку, коли атомна взаємодія визначається першим потенціалом

Ленарда-Джонса $\Phi(r_{i,j})$, енергія E ансамбля атомів при постійному обсязі тіла задається виразом:

$$E = 1/2 \sum_{i,j} \Phi(r_{i,j}) \quad (1.17)$$

де $r_{i,j}$ - відстань між атомами i і j .

У тому випадку, коли відстані між однаковими атомами різні, в структурі виникають напруги.

Напряга визначається з умови, що стан є рівноважним, так що сила:

$$f = 1/2 \sum_{i,j} \Phi'(r_{i,j}) = 0 \quad (1.18)$$

для будь-якого атома дорівнює нулю.

Тензор напружень дозволяє ідентифікувати дефекти, оскільки він дає розподіл внутрішніх напружень в окремих атомних позиціях, а кожен дефект є джерелом певного типу внутрішніх напружень. При ідентифікації структурних дефектів необхідно вибрати параметри, які не залежать від вибору системи координат [23].

За результатами аналізу подібної моделі може бути зроблено висновок про те, що, на відміну від будь якої ідеальної кристалічної структури, аморфна структура має високий рівень внутрішніх напружень, сумірний з тим, який виникає в дислокаціях в кристалах. При цьому оточення окремих атомів сильно відрізняється при переході від одного атома до іншого. За результатами аналізу подібної моделі може бути зроблено висновок про те, що, на відміну від будь якої ідеальної кристалічної структури, аморфна структура має високий рівень внутрішніх напружень, сумірний з тим, який виникає в дислокаціях в кристалах. При цьому оточення окремих атомів сильно відрізняється при переході від одного атома до іншого. З цієї моделі також

впливає існування областей з високими внутрішніми напругами і низькою симетрією атомів. Такі області можуть розглядатися як центри дефектів. Разом з тим, слід зазначити, що, незважаючи на велику кількість теорій, присвячених поясненню існування дефектів, єдиної теорії поки не існує.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вибір матеріалів і термообробка зразків

В роботі досліджувався аморфний сплав $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ одержаний гартуванням з рідкого стану. Загартування з розплаву виконувалось методом спінінгування на мідний диск. Плавлення відбувалось в індукційній печі у атмосфері очищеного гелію. Розплав видувався на диск за допомогою гелієвого потоку. Зразки мали вигляд пружної неперервної стрічки товщиною 20 мкм, шириною 9 мм.

В роботі виконувались ізотермічні відпали на протязі 30 хвилин в температурному інтервалі 723-1123 К з шагом 323 К. Також використовувалась лазерна обробка на імпульсному лазері КВАНТ-12 ($\lambda = 1,067$ мкм, $\tau = 3$ мс). Лазерна пляма мала форму кола з гаусовим розподіленням густини міцності потужності та перекривала ширину стрічки.

2.2 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенограма багатофазної системи є результатом накладання рентгенограм окремих фаз, інтенсивності ліній яких пропорційні кількості фази в системі. Тому фаза, вміст якої в системі незначний, буде представлена на рентгенограмі лише невеликим числом найбільш інтенсивних (із властивого їй ряду $dhkl$) ліній [24].

Рентгенівський фазовий аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН-3М в $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванні[25]. Рентгенівські трубки є джерелами рентгенівського випромінювання. Вони визначають характер рентгенівського випромінювання – тип спектру, довжини хвиль характеристичного випромінювання, геометрію рентгенівського променя. Рентгенівські камери та дифрактометри визначають спосіб реєстрації дифракційної картини. В

камерах ця картина фіксується на фотоплівку, у дифрактометрі – за допомогою різних лічильників (сцинтиляційних, пропорційних напівпровідникових). Сучасні дифрактометри дозволяють отримати не тільки кутову залежність положення дифракційних максимумів, але й автоматично записати кількісну оцінку їх інтенсивності. Вони суттєво прискорюють аналіз структури та є основним способом реєстрації дифракційного випромінювання. Завданням якісного рентгенофазового аналізу є встановлення елементної або фазової сполуки матеріалу шляхом порівняння спектра експериментальних даних зі спектрами відомих стандартів, наприклад, що втримуються в картотеці PDF-2 або інших картотеках. База даних PDF-2 (PDF - Powder Diffraction File) Міжнародного центра порошкових дифракційних стандартів складається із двох незалежних частин, що включають відомості про неорганічні й органічні сполуки відповідно. Інформація про яку-небудь сполуку втримується на картках певного формату, що значно відрізняється більшим обсягом інформації стосовно карток, які використовувалися на зорі становлення й розвитку бази даних PDF. Найповнішим, постійно оновлюваним визначником фаз є картотека ASTM (“Американське товариство випробувань матеріалів”), подальші випуски якого видаються “Об’єднаним комітетом порошкових дифракційних стандартів” (JCPDS). У картці вказується хімічна формула сполуки, просторова група, періоди елементарної комірки, міжплощинні відстані і індекси дифракційних ліній.

По результатам зйомки виконувався якісний фазовий аналіз, який давав можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз, які формувалися при нагріві аморфного сплаву.

Кожна кристалічна речовина має свою кристалічну ґратку. Сукупність атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій набір міжплощинних відстаней d_{hkl} , характерний тільки для даної ґратки. Знання міжплощинних відстаней досліджуваного об’єкта дозволяє встановити, з якою речовиною ми маємо справу. Дані про міжплощинні відстані різних фаз приведені в спеціальних таблицях (PDF1, PDF2) у порядку збільшення n , де $n = 1, 2, 3$, так

званий порядок дифракції. Значення d_{hkl}/n можна розглядати як площинні відстані для фіктивних площин з індексами (HKL) , де HKL -індекси інтерференції, рівні добутку відповідних індексів площини (hkl) на порядок дифракції n ($H=nh$, $K=nk$, $L=nl$) [25].

Рентгенівський фазовий аналіз, це один з методів прямої ідентифікації фаз, який заснований на тому, що кожна фаза має свою кристалічну ґратку з чітко визначеними параметрами і характеризується індивідуальним набором міжплощинних відстаней. На дифрактограммі відбиванню від кожної системи площин $(h k l)$ відповідає дифракційний максимум під певним кутом ковзання θ .

Для ідентифікації фази, яка присутня в зразку, за дифрактограммою були визначені значення міжплощинних відстаней d , віднесених до порядку відбивання n від даної площини. Згідно з формулою Вульфа – Бреггів [25]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Випливає, що

$$\frac{d_{hkl}}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.2)$$

Де d_{hkl}/n – шукане значення міжплощинної відстані; λ – довжина хвилі характеристичного випромінювання; 2θ – відповідний кут дифракції.

Отриманий набір експериментальних значень d/n зіставляли зі значеннями електронної картотеки ASTM. У картці вказується хімічна формула сполуки, просторова група, періоди елементарної комірки, міжплощинні відстані і індекси дифракційних ліній.

Відносну похибку при визначенні міжплощинних відстаней в кристалічних фазах знаходять із співвідношення:

$$\frac{\Delta d}{d} = \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta \quad (2.3)$$

Після індиціювання рентгенограми речовини з кубічною ґраткою, період останньої визначають за допомогою формули:

$$a = d_{HKL} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.4)$$

Періоди ґратки a та c фаз середніх сингоній розраховують для останніх ліній рентгенограми за допомогою формул:

$$a = \sqrt{\frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}} \quad (2.5)$$

$$c = \sqrt{\frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}}} \quad (2.6)$$

де $A = H^2 + K^2$ і $B = L^2$ – для тетрагональної сингонії.

$$a = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}} \quad (2.7)$$

$$c = \sqrt{\frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}}} \quad (2.8)$$

де $A = H^2 + HK + K^2$ і $B = L^2$ – для гексагональної сингонії [26].

2.3 Методика дифрактометричних досліджень

У даній роботі для рентгенографічних досліджень використовується дифрактометр ДРОН-3М.

Принцип дії дифрактометра заснований на дифракції рентгенівського проміння від атомних площин кристалічних ґраток досліджуваної речовини. Пучок рентгенівського проміння, потрапляючи на кристал, відображається від атомних площин відповідно до рівняння Вульфа-Брегга.

У дифрактометрі ДРОН-3М використовується фокусування з плоским зразком за Бреггом-Брентаном, схема якої в горизонтальній площині приведена на рисунку 2.1. Фокус рентгенівської трубки F і приймальна щілина детектора D розташовані на колі гоніометра радіусу, в центрі якої знаходиться плоский зразок P. Регістрація дифракційної картини здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обертання детектора удвічі більше кутової швидкості обертання зразка. Пучок рентгенівського проміння, що розходить, дифрагує від площин (hkl), паралельних поверхні зразка P, і фокусується на приймальній щілині детектора D. Фокусування засноване на рівності вписаних кутів, що спираються на одну дугу.

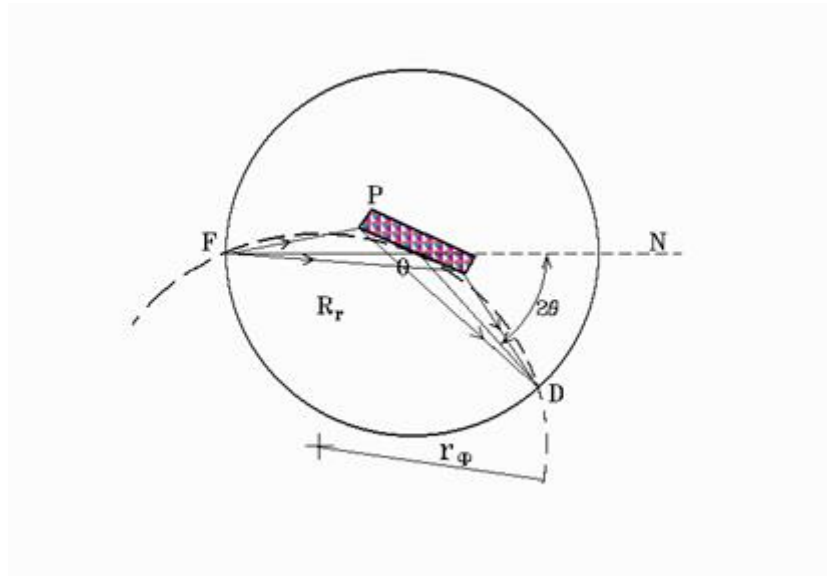


Рисунок 2.1 – Схема фокусування за Бреггом – Brentаном:

P – зразок;

N – нульова лінія гоніометра;

O – центр кола гоніометра;

R_r – радіус гоніометра;

F – фокус рентгенівської трубки;

D – приймальна щілина детектора;

r_ϕ – радіус кола фокусування [25]

Фокус трубки F, площина зразка P і приймальна щілина детектора D знаходяться на колі фокусування змінного радіусу: $r_\phi = Rr/2\sin\theta$, і якщо нехтувати відхиленням плоскої поверхні зразка від кола фокусування, проміння, відображене від різних точок зразка, потрапляє в приймальну щілину детектора.

Для виконання умов фокусування необхідно розташувати на одній прямій, званій нульовою лінією гоніометра N, проекцію фокусу рентгенівської трубки F (або вісь повороту кристала), вісь гоніометра O і центр приймальної щілини детектора D. Це є суттю юстирування і досягається переміщенням трубки, щілин і площини зразка для поєднання з віссю гоніометра.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження процесів кристалізації в АМС, яке відбувається під час різних видів термічної дії є актуальним як з точки зору фізики аморфного стану, так і з точки зору практичного використання АМС. Це пов'язано з тим, що практично всі властивості матеріалів є дуже чутливими до зміни їх структури. Тому чіткі уявлення про особливості структурних перетворень в АМС і способах цілеспрямованої дії на них дозволяють прогнозувати формування заданого структурного стану, який дає змогу забезпечити необхідний комплекс фізико-механічних властивостей сплавів.

Тому метою роботи було вивчення особливостей кристалізаційних процесів у аморфному сплаві $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ за допомогою комбінованого термічного впливу – ізотермічних відпалів та лазерних нагрівів. Ізотермічні відпали виконувались на протязі 30 хвилин в температурному інтервалі 723-1123 К з кроком 50 К. Також використовувалась лазерна обробка на імпульсному лазері КВАНТ-12 ($\lambda=1,067$ мкм, $\tau=3$ мс). Фазовий склад поверхневих шарів досліджуваних зразків визначався за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Рентгенівський фазовий аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН-3М в Co-K_α -випромінюванні.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу відпал зразків при температурах менших 773 К не призводив до змін фазового стану. Ізотермічні відпали зразків досліджуваного сплаву при температурі 773 К призводили до початку кристалізаційних процесів, тобто на фоні аморфного гало зафіксовано формування дифракційних максимумів від ґратки твердого розчину на основі кобальту (рис. 3.1, а). Підвищення температури відпалу до 823 К викликало повну кристалізацію зразків з формуванням твердого розчину на основі кобальту та силіциду типу Co_2Si , бориду типу Co_3B (рис. 3.1, б). Відпали при температурах від 823 К до 923 К не призводили до змін фазового складу, а лише до деякого перерозподілу інтенсивностей дифракційних максимумів від

Co, Co₂Si, Co₃B. Після відпалів в температурному інтервалі від 973 К до 1023К на дифрактограмах були наявні достатньо інтенсивні максимуми від ґраток наступних фаз: Co; Co₂Si; Co₂B; CoB; Co₂₃B₆ (рис. 3.2, а).

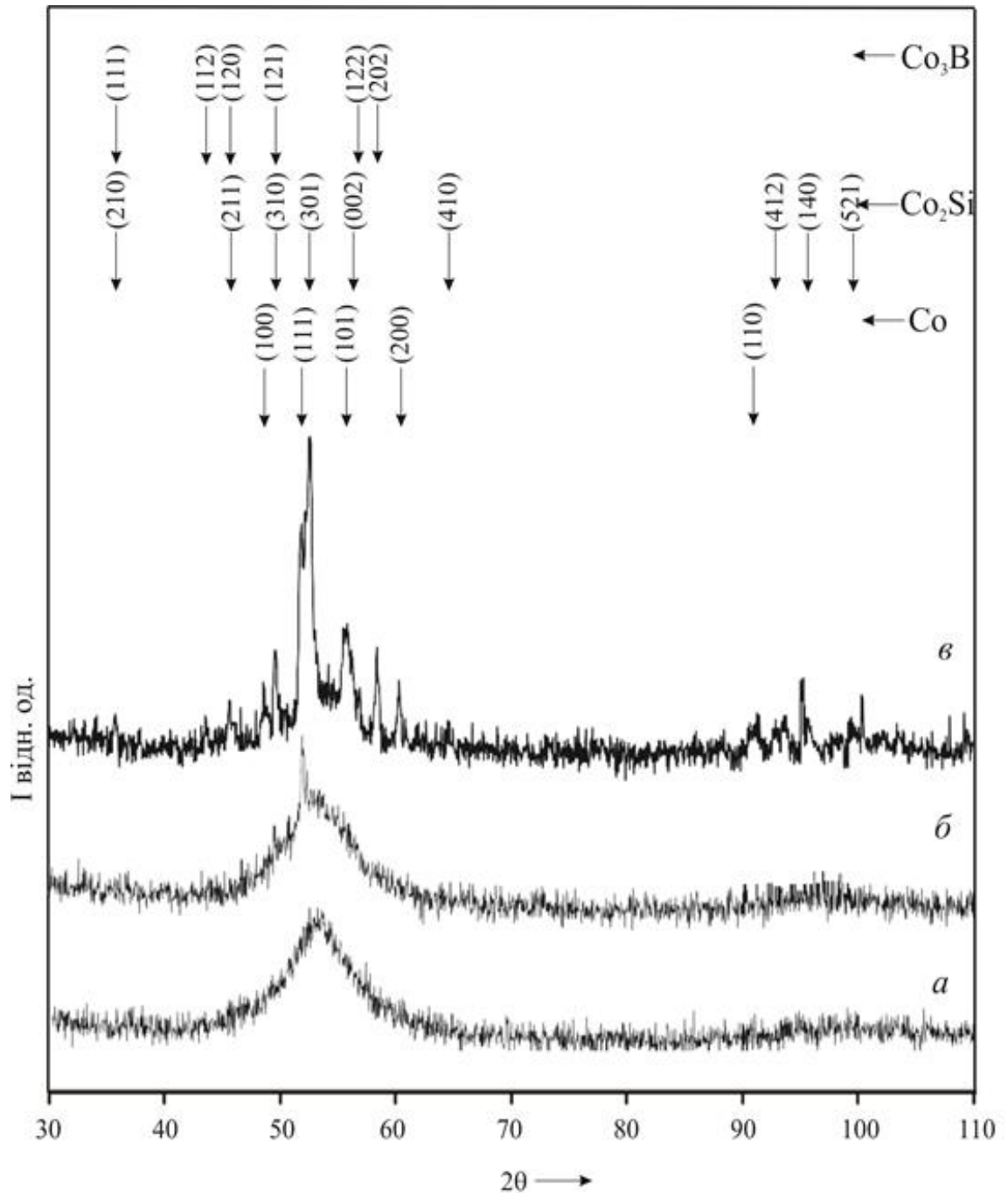


Рисунок 3.1 – Дифрактограми від поверхонь зразків після ізотермічних відпалів: а) вихідна структура; б) відпал при 773 К; в) відпал при 823 К

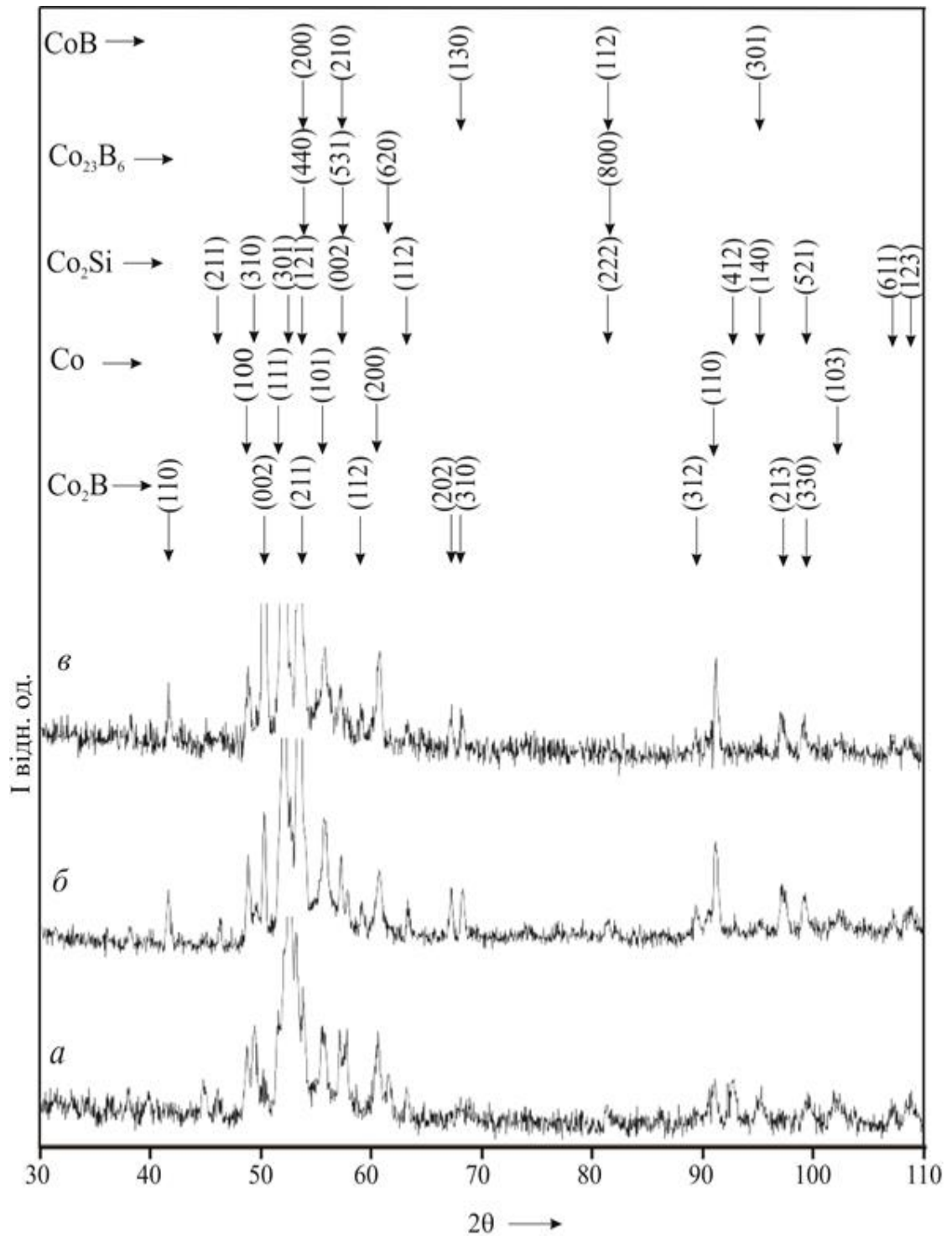


Рисунок 3.2 – Дифрактограми від поверхонь зразків після ізотермічних відпалів: а) відпал при 973 К; б)– відпал при 1073 К; в) відпал при 1123 К

Після відпалів в температурному інтервалі від 973 К до 1023К відбивання від ґратки метастабільного бориду Co_3B були значно послаблені,

що свідчило про розпад цієї фази. Відпал зразків при температурі 1123 К призвів до формування твердого розчину на основі кобальту та стабільного бориду Co_2B , крім того спостерігались сліди силіциду Co_2Si (рис. 3.2в). Подальші відпали призводили до інтенсивного окислення зразків. Фазовий склад зразків сплаву після відпалів при різних температурах наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Фазовий склад аморфної стрічки $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ в процесі кристалізації при різних режимах нагріву.

РЕЖИМИ НАГРІВУ		ФАЗОВИЙ СКЛАД
Ізотермічні відпали T, К	Вихідна структура	Аморфний стан
	723	A*
	773	A* + Co
	823-923	Co + Co_2Si + $(\text{Co},\text{Si})_3\text{B}$
	973-1023	Co + Co_2Si + $\text{Co}_2\text{B} + (\text{Co},\text{Si})\text{B} + \text{Co}_{23}\text{B}_6$
	1073	Co + Co_2Si + $(\text{Co},\text{Si})_2\text{B}$ + сліди Co_{23}B_6
	1123	Co + $(\text{Co},\text{Si})_2\text{B}$ + сліди Co_2Si

Примітки: A* - аморфний стан; Co – з ГЦУ граткою.

Таким чином, перехід аморфного сплаву в рівноважний стан $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при ізотермічних відпалах відбувається не одноетапно. При «низькотемпературних» відпалах відбувається формування метастабільного бориду Co_3B . В подальшому цей борид розпадається та відбувається формування кристалічних фаз, що не є рівноважними для даної стехіометрії сплаву. В стабільний рівноважний стан досліджений сплав переходить лише після відпалів що перевищують приблизно 1073 К.

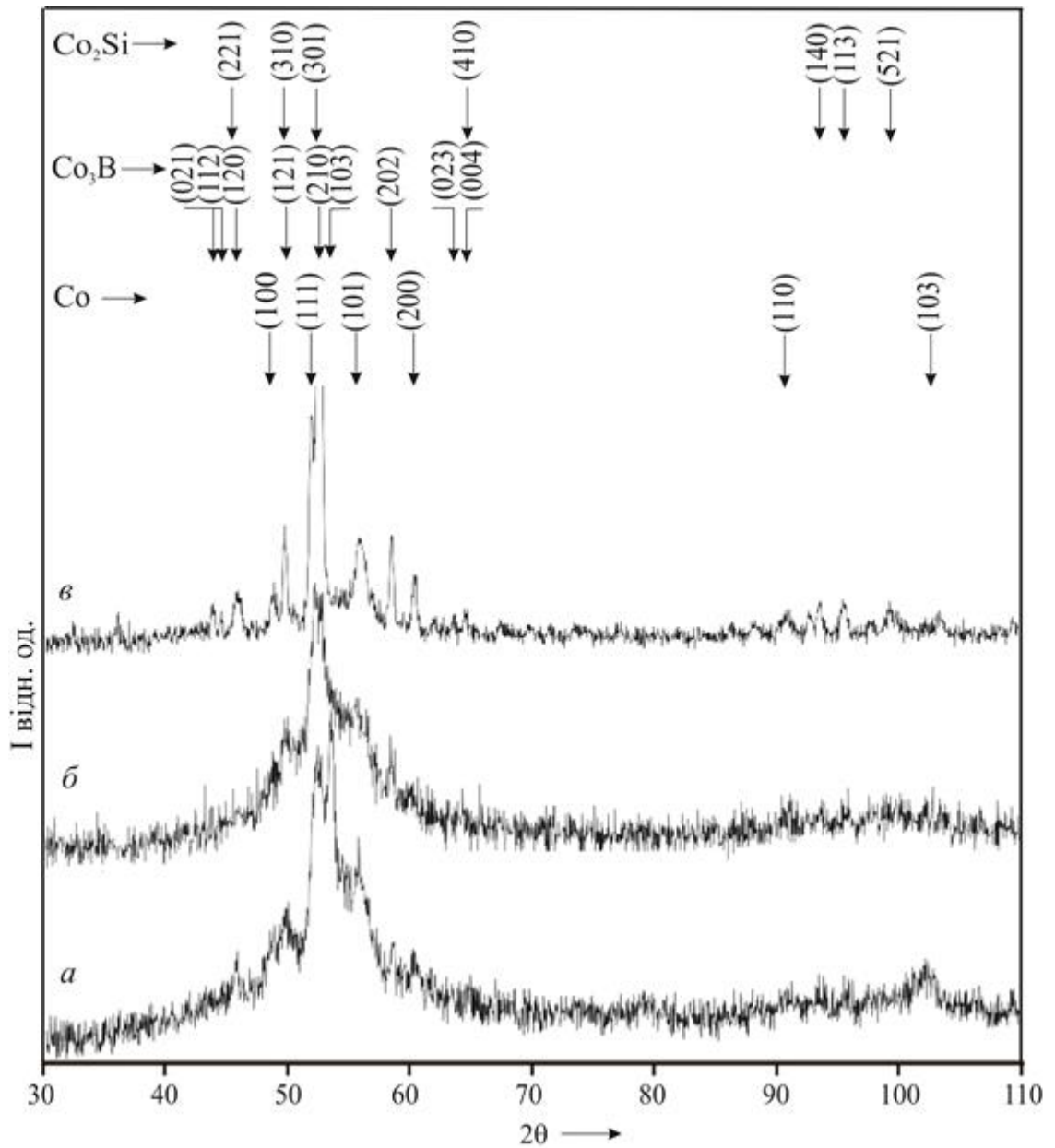


Рисунок 3.3 – Дифрактограми від поверхонь зразків після комбінованих термообробок ізотермічний відпал – лазерний нагрів:

а) ЛО при $q = 38 \text{ МВт/м}^2$;

б) попередній відпал при 773 К та подальша ЛО при $q = 38 \text{ МВт/м}^2$;

в) попередній відпал при 823 К та подальша ЛО при $q = 38 \text{ МВт/м}^2$.

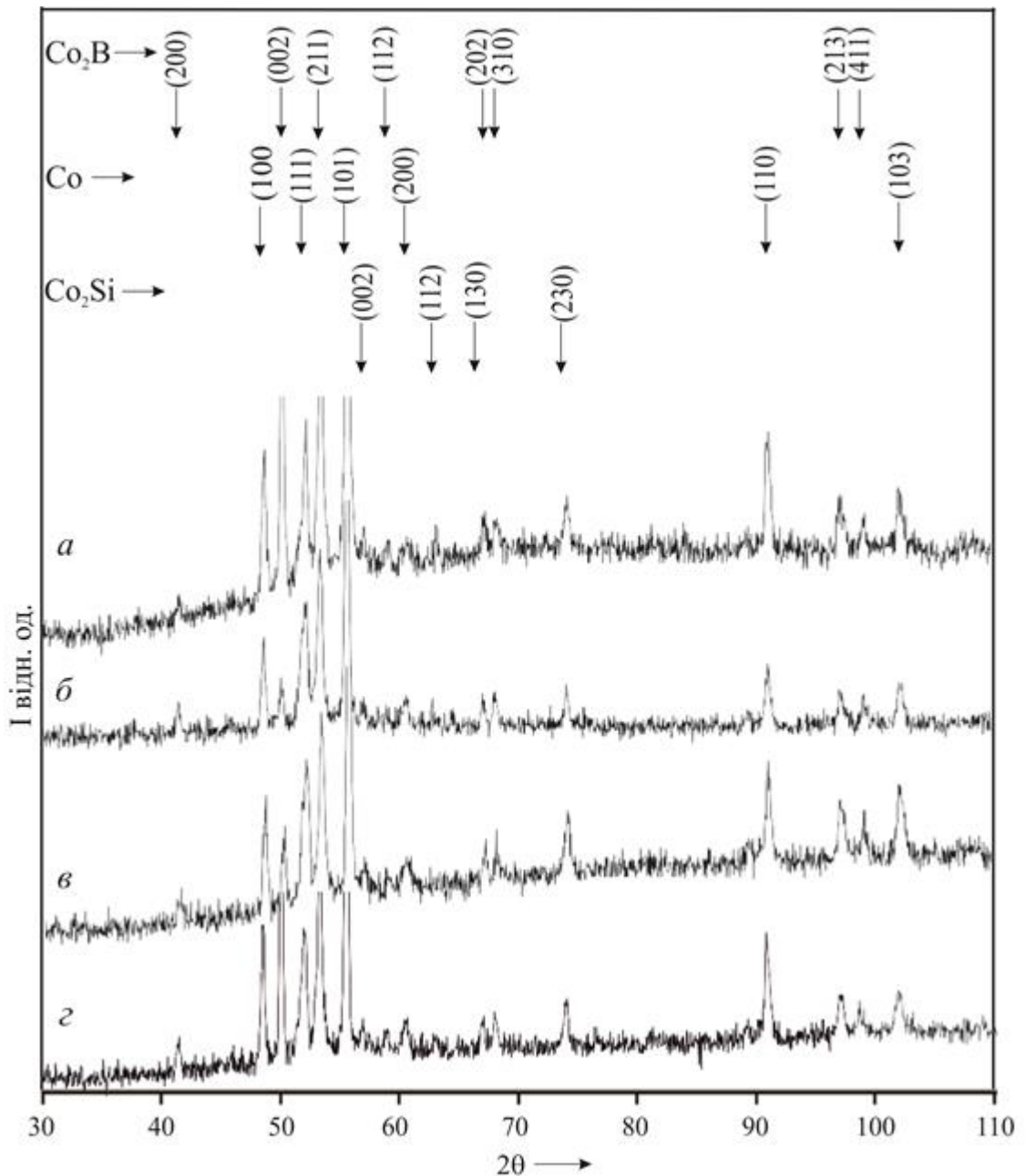


Рисунок 3.4 – Дифрактограми від поверхонь зразків після комбінованих термообробок ізотермічний відпал – лазерний нагрів:

- а) ЛО при $q = 43 \text{ МВт/м}^2$; б) ЛО при $q = 48 \text{ МВт/м}^2$;
 в) попередній відпал при 773 К та подальша ЛО при $q = 48 \text{ МВт/м}^2$;
 г) попередній відпал при 823 К та подальша ЛО при $q = 48 \text{ МВт/м}^2$

В подальшому виконувалась комбінована термічна обробка сплаву після попереднього відпалу при температурах 773 К та 823К, при густині потужності

лазера 38 МВт/м^2 (рис. 3.3, б; в). Видно що ЛО попередньо відпалених зразків призводить лише до зростання дифракційних максимумів які вже з'явилися після ізотермічних відпалів, тобто відбувається формування фаз які з'явилися після ізотермічних відпалів: Co , Co_2Si , Co_3V . Крім того виконувалась ЛО при попередньо відпалених зразків при температурах 773 К та 823К , при густині потужності 48 МВт/м^2 , така лазерна обробка призводила до повної кристалізації зразків у всіх випадках (рис. 3.4, в; г). На дифракційній картині спостерігалось відбивання від ґраток Co , Co_2Si , Co_2V , тобто відбувалось формування метастабільного бориду Co_3V при ізотермічних відпалах, а ЛО призводила до розпаду цієї фази і наближення сплаву до більш стабільного стану, тобто формувалась стабільний Co , орторомбічний силіцид типу Co_2Si , тетрагональний борид типу Co_2V . Виходячи з одержаних результатів видно що «низькоенергетичні» режими ЛО призводить до формування метастабільного стану, збільшення густини потужності очевидно призводить до зростання температури, що досягається в аморфній стрічці при якій відбувається формування стабільного бориду Co_2V . Таким чином фазові перетворення при ЛО визначаються в основному температурою яка досягається при ЛО, тобто при «низькоенергетичних» ЛО досягається температури менші і відбувається формування метастабільного бориду Co_3V при збільшенні густини потужності досягаються більші температури і відбувається формування стабільного бориду Co_2V . Таким чином фазові перетворення при ЛО подібні до процесів при ізотермічних відпалах при різних температурах. Всі кристалічні фази формувались одночасно, що свідчить про евтектичний механізм кристалізації. Розраховані параметри кристалічної ґратки ГЦУ кобальту ($a = 0,2501 \text{ нм}$, $c = 0,4046 \text{ нм}$) виявилися дещо меншими ніж для чистого кобальту ($a = 0,2514 \text{ нм}$, $c = 0,4115 \text{ нм}$), що очевидно обумовлюється утворенням твердих розчинів заміщення Co з металоїдами.

ВИСНОВКИ

1. Лазерна обробка частково закристалізованих зразків в «низькоенергетичних» режимах призводить до подальшого зростання тих же фаз що з'явилися при ізотермічних відпалах .
2. Лазерна обробка попередньо відпалених зразків у «високоенергетичних» режимах призводить до формування стабільного структурно фазового стану і не залежить від температури попереднього відпалу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ковреністий Ю.К. Металловодство і термічна обробка металів / Ковреністий Ю.К. 2005. – № 7 (601). – С.14–16.
2. Ковнерістий Ю.К. Фізико-хімічні основи створення аморфних металічних сплавів / Ковнерістий Ю.К., Осипов Е.К., Трофімова Е.А. – М.: Наука, 1983.- 325 с.
3. Вайнгард У. В. Введення в фізику кристалізації металів / Вайнгард У. В.; під ред. Я. С. Уманського, -М.: Мир, 1967,- 170 с.
4. Кестер У. Кристалізація металічних стеклів / У. Кестер, У. Герольд // Металічні склі, вип.1 / під ред. Г. С. Бека, Г. Т. Гюнтеродта.- М.: Мир, 1983. – С. 325 - 371.
5. Кестер У.Г. Кристалізація металічних стеклів / Кестер У.Г., У. К. Герольд // Металічні склі, вип.1 / під ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1983. – С. 325 - 371.
6. Овруцкий А.М. О термодинамічному аспекті кристалізації аморфних металів/А.М. Овруцкий, А.С. Прохода // ФШ,- 2009, Т.7, № 1-2-С. 31-35.
7. Inoue A., Makino A., Mizushima T. Ferromagnetic bulk glassy alloy // J. Magn. and Magn. Mater. 2000. V. 215–216.
8. Лахтин Ю.М. Металловодство і термічна обробка металів/ Лахтин Ю.М. -М.: Металургія, 1983,- 360 с.
9. Штремель М. А. Прочність сплавів/ Штремель М. А. — М.: МІСІС, 1997. - 326 с.
10. Стародубцев Ю. Н., Сон Л. Д., Цепелев В. С., Тягунов Г. В., Тишкін А. П., Коробка О. Б. Вплив температури нагріву розплаву на механічні і магнітні властивості аморфної ленти // Розплави. 1992. № 4.
11. Манохін А. І. Аморфні сплави / А. І. Манохін, Б. С. Митин,

- В. А. Васильев, А. В. Ревякин. – М. : Металлургия, 1984. – 160 с.
12. Гюнтеродта Г. И. Металлические стёкла / Г. И. Гюнтеродта. – Мир, 1983. – 376 с.
13. Кристалізація і аморфізація металевих систем : навчальний посібник / А. П. Шпак, В. І. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Цареградська. – Київ: Академперіодика, 2002. – 208 с.
14. Люборский Ф. Е. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф. Е. Люборского. - М. : Металлургия, – 1987. – 593 с.
15. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов: сбор трудов / АН СССР, ин-т металлургии им. А.А. Байкова: отв. ред. Ю. К. Ковнеристый. – М.: Наука, - 1987. – 206 с.
16. Брехаря Г. П. Отримання та кристалізація аморфних металевих сплавів / Г. П. Брехаря, В. В. Гіржон. - Запоріжжя : Просвіта, 1998. – 159 с.
17. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; [пер. с япон. под ред. И.Б. Кекало]. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.
18. Контор Б. Быстрозакаленные металлы / Б. Контор - М. : Металлургия, 1983. – 470 с.
19. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. - К. : Наук. думка, 1974. - 239 с.
20. Герман Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Г. Герман - М. : Металлургия, 1986.- 375 с.
21. Быстрозакаленные металлические сплавы: Материалы V международной конференции / под ред. С. Штиба, Г. Варлимонти [пер. с англ.] - М.: Металлургия, – 1989. – 372 с.
22. Серебряков А. В. Особенности кристаллизации аморфных металлических сплавов / А. В. Серебряков, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // Металлофизика. – 1985.- т.7. № 1.- С. 63-67.
23. Гилман Д. Д. Металлические стёкла. / Д. Д. Гилман; [пер. с англ.]. – М. :

Металлургия 1984. – 264с.

24. Горелик С. С. Рентгенографічний електронно - оптичний аналіз / Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. – М. : МІСІС, 1994. – 328 с.
25. Смоляков О. В. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із курсу “Рентгеноструктурний аналіз” / О. В. Смоляков – З.: ЗДУ, 2003. – 38 с.
26. Гиржон В. В. Особенности кристаллизации аморфных металлических сплавов системы Fe-Si-B под влиянием импульсных лазерных нагревов / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Т. С. Ястребова // ФММ. – 2002. – Т. 93, № 1, – С. 64 69.