

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-37-40>

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ И ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ КРИОТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

© Галина Евгеньевна Абросимова*, Никита Андреевич Волков, Александр Семенович Аронин

Институт физики твердого тела РАН; Россия, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2;

*e-mail: gea@issp.ac.ru

Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 19 сентября 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

Создание новых технологий включает разработку новых материалов, среди которых выделяются композитные аморфно-нанокристаллические материалы, характеризующиеся уникальной комбинацией магнитных и механических свойств (последние включают высокие прочность, твердость, износостойкость и др.). Однако потенциальные возможности использования таких материалов ограничены, поскольку даже при комнатной температуре сравнительно быстро происходит их охрупчивание (потеря пластичности), которое не может быть восстановлено путем термообработки аморфной фазы. Установлено, что пластичность можно восстановить, применяя термоциклирование в интервале между температурами жидкого азота (77 K) и комнатной (295 K). Этот процесс обработки, получивший название «омоложение» (rejuvenation), оказался приемлемым только для массивных образцов, получаемых в виде стержней. Он непригоден для образцов в виде лент толщиной 20 – 50 мкм (а именно в таком виде получают абсолютное большинство аморфных сплавов). В работе представлена модернизированная методика обработки таких образцов аморфных и частично кристаллических сплавов с помощью криотермоциклирования, позволяющая восстанавливать аморфную структуру и пластичность тонких лент. Рентгенограммы предварительно отожженных при температуре 170 °С ленточных образцов сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с долей нанокристаллической фазы, не превышающей 10 %, до и после нескольких последовательных циклов «охлаждение – нагрев» показали, что с увеличением количества циклов до двухсот аморфная структура исходного образца может быть полностью восстановлена.

Ключевые слова: аморфные материалы; восстановление структуры; кристаллизация; термоциклирование; криообработка.

RESTORATION OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS AND PARTIALLY CRYSTALLINE ALLOYS USING CRYOGENIC THERMOCYCLING

© Galina E. Abrosimova*, Nikita A. Volkov, Aleksandr S. Aronin

Institute of Solid State Physics, RAS; ul. Akademika Osipyana 2, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia;

*e-mail: gea@issp.ac.ru

Received April 18, 2019. Revised September 19, 2019. Accepted September 25, 2019.

Creation of the new technologies includes the development of the materials, among which composite amorphous-nanocrystalline materials, characterized by a unique combination of the magnetic and mechanical properties (high strength, hardness, wear resistance, etc.) hold a specific position. However, their potential application is limited due to the loss of plasticity (embrittlement) which occurs relatively soon even at room temperature and cannot be restored by heat treatment of the amorphous phase. The plasticity can be restored when thermocycling is carried out in a temperature range between the temperature of liquid nitrogen (77 K) and room (295 K) temperature. This process dubbed “rejuvenation” turned out to be acceptable only for bulk samples obtained in the form of rods etc. and appeared to be entirely unsuited for ribbon samples with a thickness of 20 – 50 μm (i.e., the thickness of the absolute majority of amorphous alloys currently obtained). We present a modernized method for processing thin samples of amorphous and partially crystalline alloys using cryogenic thermocycling, which provides restoration of the amorphous structure and ductility of the samples. X-ray diffraction patterns of tape samples of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ alloy annealed at 170°C with a fraction of the nanocrystalline phase not exceeding 10% before and after several successive cooling-heating cycles show that with an increase in the number of cycles up to two hundred the amorphous structure of the initial sample can be completely restored.

Keywords: amorphous materials; structure restoration; crystallization; thermal cycling; cryogenic processing.

Введение

Создание новых технологий базируется на разработке новых материалов, что, в свою очередь, требует исследования процессов, протекающих в материалах при различных внешних воздействиях.

В последние годы наиболее активно исследуют композитные аморфно-нанокристаллические материалы, характеризующиеся уникальной комбинацией магнитных и механических свойств [1 – 7]. Среди последних выделим высокие прочность, твердость, износостойкость и др. К сожалению, потенциальные возможности использования таких материалов ограничены, поскольку даже при комнатной температуре сравнительно быстро происходит их охрупчивание (потеря пластичности), которая не может быть восстановлена путем термообработки аморфной фазы. Восстановление пластичности с помощью интенсивной пластической деформации [8 – 10] также не привело к заметным результатам. Однако обнаружили, что пластичность можно восстановить при проведении термоциклирования в интервале между температурами жидкого азота (77 К) и комнатной (295 К) [11 – 13]. Этот процесс получил название «омоложение» (rejuvenation).

Термообработку с помощью термоциклирования применяют к самым разным кристаллическим материалам. При этом, как правило, происходят заметные изменения морфологии структуры, размера структурных составляющих, а в ряде случаев — и фазового состава. Установлено, что термоциклирование образцов из аморфных сплавов в традиционном интервале температур (между комнатной и повышенной температурами) неизбежно приводит к деградации аморфной фазы и постепенной ее кристаллизации. Поэтому в качестве нижней границы интервала выбрали температуру жидкого азота, предполагая, что в процессе подобного криотермоциклирования в неоднородной аморфной фазе может происходить изменение структуры за счет увеличения доли избыточного свободного объема, обусловленного значительными внутренними напряжениями [11]. Было обнаружено, что после такой обработки, например, массивные образцы из аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ становились более пластичными, однако изменений структуры не фиксировали [11]. Полученные результаты указывали на возможность применения метода криотермоциклирования для восстановления не только свойств, но и структуры материала, собственно и определяющей эти свойства.

Первоначально при криотермоциклировании использовали массивные образцы из аморфных сплавов в форме стержней, полученные при за-

калке расплава с относительно небольшой скоростью охлаждения ($10^3 - 10^4$ К/с) [11]. Однако таким способом можно готовить образцы из сравнительно немногих сплавов, имеющих высокую склонность к стеклованию. Абсолютное большинство образцов из аморфных сплавов получают скоростной закалкой расплава (скорость охлаждения — $\sim 10^6$ К/с) в виде лент толщиной 20 – 50 мкм, которые при криотермоциклировании легко гнутся. В случае охрупчивания их при изгибе очень сложно предотвратить разрушение образца. Это означает, что в процессе обработки форма образца должна оставаться неизменной. Поскольку при термоциклировании меняются структурные характеристики образца (в частности, морфология частиц), при криообработке аморфных или частично кристаллических сплавов важно не допустить развития процессов кристаллизации, а в идеале — восстановить исходную аморфную структуру.

Цель работы — разработка метода криотермоциклирования, который можно использовать для восстановления аморфной структуры и пластичности тонких лент из аморфных и частично кристаллических сплавов.

Материалы, методы, оборудование

Ленты аморфных сплавов на основе алюминия номинального состава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ получали методом скоростной закалки расплава на быстро движущейся подложке (толщина лент — 30 мкм, ширина — 1 см). Образцы обрабатывали по нескольким схемам криотермоциклирования: охлаждение в криостате с жидким азотом и затем выдержка при комнатной температуре на воздухе, то же плюс нагрев теплым воздухом с помощью фена или в кипящей воде. Продолжительность выдержки при температуре жидкого азота и комнатной (или повышенной) температуре в разных экспериментах менялась от 0,5 до 3 мин, количество циклов обработки составляло 30 – 200.

На рис. 1 показана схема обработки для случая термоциклирования с выдержкой при комнатной температуре.

Чтобы обеспечить возможность полного погружения образца в жидкий азот без изгиба, использовали специальный держатель с грузом (рис. 2). Металлический стакан груза 3 закрепляли на стальной проволоке 1 (диаметр проволоки — 2 мм, длина — 70 см). Внутрь стакана закладывали подготовленный заранее «конверт» 2 с образцом. Поскольку и нагрев, и охлаждение должны проходить очень быстро, стакан и «конверт» изготавливали из материала с высоким коэффициентом теплопроводности (в нашем случае — алюминия). Внутренний диаметр стакана составлял 1,5, длина — 5 см, толщина стенок —

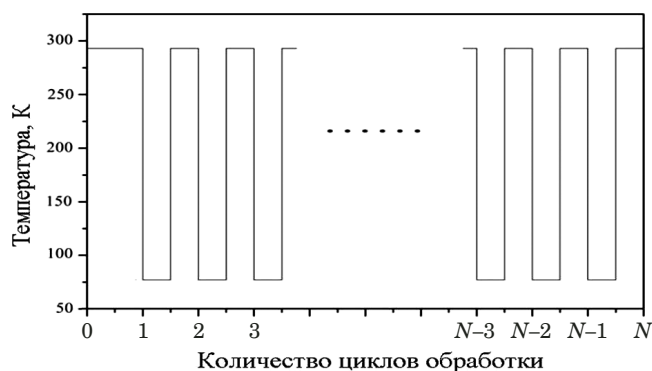


Рис. 1. Схема криотермоциклирования в температурном интервале 77 – 295 К

Fig. 1. A scheme of cryogenic thermocycling within a temperature range of 77 – 295 K

3 мм, толщина алюминиевой фольги — материала «конверта» — 11 мкм. Размеры образцов варьировали в следующих пределах, см: 0,5 – 1 — ширина, 0,7 – 3 — длина. Размеры «конверта» — 1,3 × 3,5 см.

Длительность процесса обработки зависела от скоростей нагрева до заданной температуры и изменения структуры в объеме образца. Температуру образца, извлеченного из жидкого азота, контролировали с помощью термопары, которая находилась внутри «конверта» и касалась образца.

При термоциклировании с погружением стакана с образцом в жидкий азот и затем естественным нагревом на воздухе оказалось, что нагрев происходит недостаточно быстро, поэтому в дальнейшем стакан обдували теплым воздухом с помощью фена. Это позволяло нагреть образец до 20 – 30 °С за примерно 30 с. Применяли также нагрев в кипящей воде (держатель с образцом вначале погружали в криостат с жидким азотом, а затем — в сосуд с кипятком). При такой обработке стакан полностью заполнялся кипящей жидкостью, так что охлаждение и нагрев образца проходили максимально быстро (не более 10 с).

Изменение структуры образцов контролировали методом рентгенографии, для чего использовали дифрактометр Siemens D500 (CoK α -излучение). При рентгеноструктурных исследованиях применяли специальные подложки, не дающие собственных отражений [14]. Рентгенограммы снимали при комнатной температуре после завершения процесса криотермоциклирования. Хранившиеся в жидком азоте образцы извлекали непосредственно перед началом съемки.

Обсуждение результатов

Исследовали частично закристаллизованные образцы аморфного сплава Al₈₇Ni₈Gd₅, имеющего высокие прочностные характеристики [15, 16].

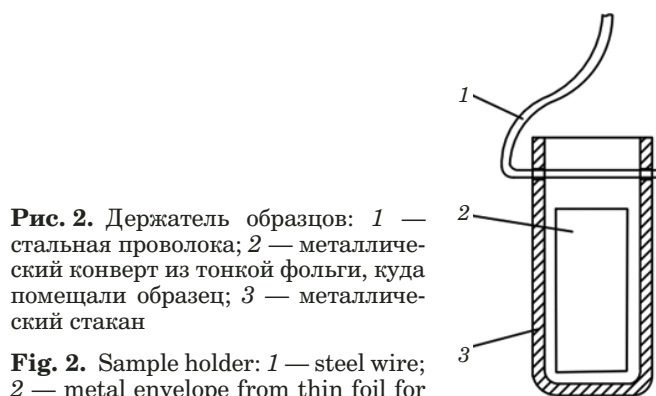


Рис. 2. Держатель образцов: 1 — стальная проволока; 2 — металлический конверт из тонкой фольги, куда помещали образец; 3 — металлический стакан

Fig. 2. Sample holder: 1 — steel wire; 2 — metal envelope from thin foil for

Для формирования частично кристаллической структуры исходные аморфные ленты подвергали изотермическому отжигу при температуре 170 °С в течение 1 ч, затем осуществляли криотермоциклирование.

На рис. 3 приведена рентгенограмма образца до и после криотермоциклирования (200 циклов продолжительностью 3 мин каждый, стрелками отмечены отражения от нанокристаллов Al). Видно, что основная структурная составляющая — аморфная фаза, однако вершина максимума заострена, что указывает на наличие кристаллических выделений в ней (кривая 1). На врезке — пример разложения на диффузную (от аморфной фазы) и дифракционную (от кристаллов алюминия) составляющие (без учета отражения (200) Al). После криотермоциклирования интенсивность дифракционных отражений уменьшается, что свидетельствует о снижении доли кристаллической фазы в образце, т.е. восстановлении аморфной структуры. Степень восстановления зависит от длительности криотермоциклирования и доли нанокристаллической составляющей до начала обработки.

На рис. 4 показано изменение формы максимума в зависимости от количества циклов термоциклирования.

После минимального количества циклов обработки (кривая 1) рентгенограмма образца мало отличается от рентгенограммы отожженного сплава (кривая 1, см. рис. 3). Однако по мере увеличения циклов (кривые 2 и 3) интенсивность отражения от нанокристаллической фазы снижается. При росте продолжительности обработки сплава Al₈₇Ni₈Gd₅ с долей нанокристаллической фазы, не превышающей 10 %, до 200 циклов аморфная структура практически полностью восстанавливается.

Заключение

Проведенные исследования показали, что возможно восстановление аморфной структуры в частично закристаллизованных образцах с помо-

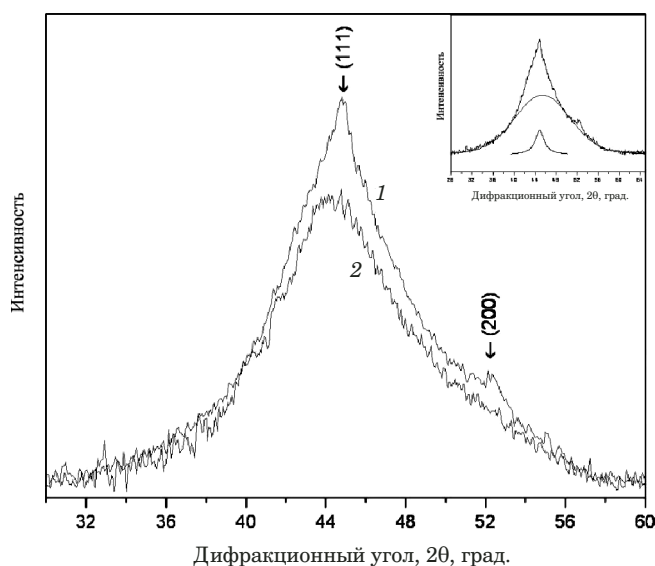


Рис. 3. Рентгенограмма образца из отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ до (1) и после (2) криотермоциклирования

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of annealed $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ sample before (1) and after (2) cryogenic thermocycling

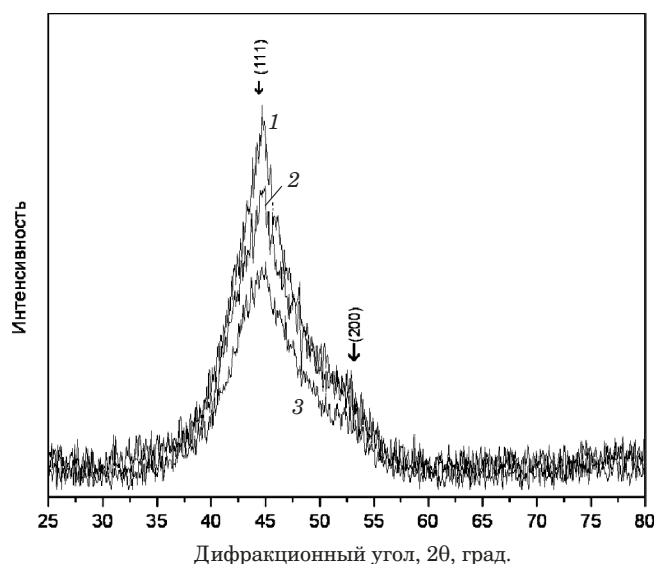


Рис. 4. Рентгенограмма образца после криотермоциклирования: 10 (1), 100 (2) и 150 циклов (3)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the sample after cryogenic thermocycling: 10 (1), 100 (2) and 150 cycles (3)

стью метода криотермоциклирования. На основании полученных данных модернизирована методика обработки аморфных и частично кристаллических сплавов в разных температурных интервалах. Предложенный подход позволяет осуществлять криотермоциклирование тонких (толщина — 20 – 50 мкм) лент без изгиба. Установлено, что обработка тонких лент из частично кристаллического сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ методом криотермоциклирования дает возможность восстановить аморфную структуру и пластичность образцов. При этом степень восстановления аморфной структуры зависит от длительности криообработки.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Chunchu V., Markandeyulu G. Magnetoimpedance studies in as quenched $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{CuV}_{3-x}\text{AlNb}_x$ nanocrystalline ribbons / *Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. P. 17A321. doi: 10.1063/1.4795800.
2. Guo W., Kato H. Development and microstructure optimization of Mg-based metallic glass matrix composites with in situ B2-NiTi dispersoids / *Mater. Des.* 2015. Vol. 83. P. 238 – 248. doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.033.
3. Eckert J., Calin M., Yu P., et al. Al-Based Alloys Containing Amorphous and Nanostructured Phases / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 169.
4. Aronin A., Abrosimova G., Matveev D., Rybchenko O. Structure and Properties of Nanocrystalline Alloys Prepared by High Pressure Torsion / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 25. P. 52.
5. Gunderov D., Kuranova N., Lukyanov A., et al. Structure and Properties of Ageing and Nonageing Alloys $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ and $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ Subjected to High Pressure Torsion / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. Vol. 25. P. 58 – 66.
6. Zheng Q. Design Strategies to Improve the Plasticity of Bulk Metallic Glasses / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 40. P. 1 – 14.
7. Xiang R., Zhou Sh., Dong B., et al. Effect of Co addition on crystallization and magnetic properties of FeSiBPC alloys / *Progr. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014. Vol. 24. P. 649.
8. Meng F., Tsuchiya K., Yokoyama Y. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass / *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. P. 121914. doi: 10.1063/1.4753998.
9. Tong Y., Iwashita T., Dmowski W., et al. Structural rejuvenation in bulk metallic glasses / *Acta Mater.* 2015. Vol. 86. P. 240 – 246. doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.020.
10. Dmowski W., Yokoyama Y., Chuang A., et al. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation / *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 429 – 438. doi: 10.1016/j.actamat.2009.09.021.
11. Guo W., Yamada R., Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling / *Intermetallics.* 2018. Vol. 93. P. 141 – 147. doi: 10.1016/j.intermet.2017.11.015.
12. Tong Y., Dmowski W., Bei H., et al. Mechanical rejuvenation in bulk metallic glass induced by thermo-mechanical creep / *Acta Mater.* 2018. Vol. 148. P. 384 – 390. doi: 10.1016/j.actamat.2018.02.019.
13. Abrosimova G., Volkov N., Tran Van Tuan, et al. Cryogenic rejuvenation of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys / *Mater. Lett.* 2019. Vol. 240. P. 150 – 152. doi: 10.1016/j.matlet.2018.12.131.
14. Abrosimova G. E., Shmytko I. M. The use of single-crystal cuvettes with the properties of an optical shutter in X-ray diffractometers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 6. P. 34 – 37. doi: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37 [in Russian].
15. Abrosimova G., Aronin A. Effect of the concentration of a rare-earth component on the parameters of the nanocrystalline structure in aluminum-based alloys / *Physics of the Solid State.* 2009. Vol. 51. P. 1765 – 1771. doi: 10.1134/S1063783409090017.
16. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. Amorphous phase decomposition in Al – Ni – RE alloys / *Mater. Lett.* 2015. Vol. 1239. P. 194 – 196. doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.076.