

Влияние отжига на структуру и микромеханические свойства сверхбыстроокалённой ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$

С. А. Фирстов, А. Л. Еременко, В. Ф. Горбань, В. К. Школьный

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: allaia@ukr.net

Методами электронной просвечивающей микроскопии, автоматического индентирования и ВДТ анализа изучена эволюция структуры аморфной ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ при отжигах. Установлено, что кристаллизация аморфного сплава проходит в три этапа. Наибольшая твёрдость характерна именно для аморфно-нанокристаллического состояния, формирующегося на первом этапе кристаллизации, а значения H/E^ приближаются к величине "теоретической твёрдости".*

Ключевые слова: аморфная лента, кристаллизация, нанокристаллы, кластеры, теоретическая твёрдость, аморфно-нанокристаллическое состояние.

Введение

Отжиг аморфных материалов приводит к возникновению нанокристаллической структуры и изменению физических свойств. Например, при кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта количество стадий процесса и последовательность выделения кристаллических фаз определяются термодинамическими условиями модификаций твёрдых растворов (α -, β -Co), его боридов и силицидов [1, 2].

В работе [3] отмечено, что температурная область кристаллизации аморфных сплавов расположена ниже температуры плавления $\sim 0,8T_{\text{пл}}$. При этом центры кристаллизации образуются по механизмам гомо- и гетерогенного зародышеобразования, и трудно отдать предпочтение какому-либо из них. В роли подложки при гетерогенном зарождении центров выступают кластеры разных размеров, зафиксированные в структуре аморфного сплава в результате быстрой закалки.

Для полиморфной и первичной кристаллизаций [3] процесс образования зародышей является одностадийным, для эвтектической кристаллизации — двухстадийным. При формировании эвтектических смесей двух фаз сначала зарождается кристалл одной фазы, а затем на нём гетерогенно — кристалл второй фазы. В аморфных сплавах типа металл—неметалл с бором первым образуется зародыш метастабильного борида, а затем на его поверхности формируются кристаллы соответствующего раствора — ОЦК или ГЦК.

В ряде важных исследований [4] нанокристаллических материалов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, показано, что после образования нанокристаллов в аморфной матрице микротвёрдость почти всегда увеличивается. Но при этом нужно учитывать, что кристаллизация, согласно работе [4], приводит к возрастанию упругих модулей (до 50%), хотя величина H/E может при кристаллизации снижаться.

© С. А. Фирстов, А. Л. Еременко, В. Ф. Горбань, В. К. Школьный, 2015

Одним из современных методов исследования микромеханических свойств материалов, в том числе и аморфных, является метод индентирования с автоматической записью кинетической диаграммы нагрузка—глубина отпечатка $P-h$. Преимущество этого метода заключается в том, что микротвёрдость материала и контактный модуль Юнга E^* — величину, которая учитывает упругое взаимодействие материала с индентором и связана с модулем Юнга соотношением

$$1/E^* = (1 - \nu^2)/E + (1 - \nu^2) E_0, \quad (1)$$

где E — модуль материала; E_0 — модуль упругости индентора; ν — коэффициент Пуассона, можно определять автоматически с использованием программного обеспечения непосредственно в одном эксперименте. Также, согласно методологии, описанной в работе [5], можно установить величину внеконтактной упругой деформации ε_{es} и соответствующее ей напряжение σ_{es} , которые возникают при индентировании материала в области углубления, находящегося вокруг погруженного индентора, используя выражения

$$\varepsilon_{es} = 0,307(H/E^*); \quad (2)$$

$$\sigma_{es} = E^*\varepsilon_{es}; \quad (3)$$

$$H = 3,26\sigma_{es} = 3,26E^*\varepsilon_{es}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{es} = \ln \sin \alpha(h_s/h_c), \quad (5)$$

где H — твёрдость; σ_{es} — внеконтактное напряжение; ε_{es} — внеконтактная упругая деформация; α — угол заточки индентора; h_s — глубина внедрения индентора, на протяжении которой контакт отсутствует; h_c — глубина внедрения индентора, на протяжении которой осуществляется контакт между индентором и материалом после полной нагрузки.

В работе [5] получено новое соотношение, которое позволяет по данным микроиндентирования определить, в каком состоянии находится материал: аморфном, нанокристаллическом или микрокристаллическом. Это уравнение индентирования графически изображается тарировочной прямой и для индентора Берковича имеет вид

$$H/E^* = 0,3206(h_s/h_c). \quad (6)$$

В работе [5] показано, что поскольку величина h_s/h_c имеет предельно возможное значение $(h_s/h_c)_{\text{пред}} = 0,5625$, то, следовательно, и соответствующее ему значение величины H_{IT}/E^* также будет предельным. Для индентора Берковича: $(H_{\text{IT}}/E^*)_{\text{пред}} = 0,1803$.

Цель данной работы — исследовать связи субструктурных изменений с микромеханическими свойствами сверхбыстрозакаленного сплава на основе Co после отжига при различных температурах.

Объект и методики исследования

Объектом исследования в данной работе выбрана сверхбыстрозакалённая лента $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}^*$, полученная спинингованием. Ленту поддавали температурной обработке в защитной атмосфере в нагретой до нужной температуры электропечи на протяжении 10 мин с последующим остыванием на воздухе. Температуры отжига составляли (К): $T_1 = 733$,

*Здесь и далее состав аморфной ленты приведен в атомных процентах.

$T_2 = 773$, $T_3 = 843$, $T_4 = 853$ и $T_5 = 888$. Высокотемпературный дифференциальный термический анализ (ВДТА) сверхбыстрозакалённой ленты проводили со скоростью нагрева 50 К/мин. Структуру ленты исследовали на электронном микроскопе JEM-100СХ до и после отжига, также получены электронограммы. Для утонения образцов применяли электрохимическое травление.

Микромеханические свойства образцов изучали при помощи автоматического индентирования с записью диаграмм нагружения в координатах нагрузка—глубина внедрения $P-h$ на установке "Микрон-Гамма" по методике, описанной в работе [5]. Использовалась пирамида Берковича, в расчётах применены выражения (2)—(6). Максимальное нагружение составляло 90 г, скорость нагружения — в пределах 0,01—0,1 Н/с, время экспозиции — 60 с.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На термограмме ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ (рис. 1) наблюдаются три экзотермических пика с максимумами при температурах (К) $T_{1\text{ВДТА}} = 789$, $T_{2\text{ВДТА}} = 849$, $T_{3\text{ВДТА}} = 875$, которые отвечают необратимым процессам перехода плёнки из аморфного состояния в нанокристаллическое, что свидетельствует о трёхэтапной кристаллизации сплава.

Установлено, что переход исследуемой ленты из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается выделением скрытой теплоты, величина которой равна 694 кал/моль (табл. 1) и составляет 54% от скрытой теплоты кристаллизации расплава данной ленты (54% $Q_{\text{распл}\rightarrow\text{кр}}$). При этом на первый пик перехода (ам→кр) приходится 47% (47% $Q_{\text{ам}\rightarrow\text{кр}}$), на второй пик — 42% (42% $Q_{\text{ам}\rightarrow\text{кр}}$) и на третий — 11% (11% $Q_{\text{ам}\rightarrow\text{кр}}$) от всей теплоты, выделяемой при кристаллизации аморфного состояния ленты (табл. 1).

Для более подробного изучения эволюции структуры образцов проведены отжиги с последующими электронно-микроскопическими и микромеханическими исследованиями.

Светло- (СП) и темнопольные (ТП) изображения структур сверхбыстрозакалённой ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ приведены на рис. 2. В исходном состоянии лента является аморфной (рис. 2, а, б). Пятнистая структура образца, по-видимому, отражает нанонеоднородное распределение легирующих элементов в сплаве. Если лента и фрагментирована на кластеры, то их взаимная разориентация изменяется настолько плавно, что на темнопольном изображении они не создают отдельно светящихся

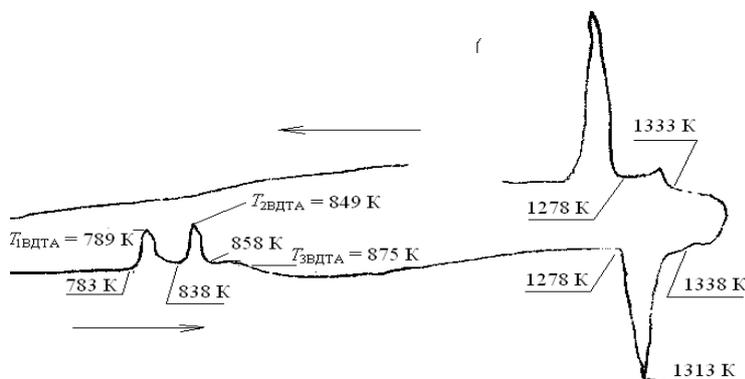


Рис. 1. Термограмма ВДТА аморфной ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$.

Т а б л и ц а 1. Величины скрытой теплоты кристаллизации аморфной ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ и скрытой теплоты, которая выделяется при переходе расплава данного состава в кристаллическое состояние (по данным ВДТА, рис. 1)

Пик кристаллизации	Q , кал/моль	Q , эВ/ат.	Доля $Q_{\text{распл} \rightarrow \text{кр}}$, %	Доля $Q_{\text{ам} \rightarrow \text{кр}}$, %
Распл \rightarrow кр	1293	0,056	—	—
Ам \rightarrow кр	694	0,030	54% $Q_{\text{распл} \rightarrow \text{кр}}$	—
1 пик ам \rightarrow кр ($T_{1\text{ВДТА}} = 789 \text{ К}$)	328	0,014	25% $Q_{\text{распл} \rightarrow \text{кр}}$	47% $Q_{\text{ам} \rightarrow \text{кр}}$
2 пик ам \rightarrow кр ($T_{2\text{ВДТА}} = 849 \text{ К}$)	289	0,013	22% $Q_{\text{распл} \rightarrow \text{кр}}$	42% $Q_{\text{ам} \rightarrow \text{кр}}$
3 пик ам \rightarrow кр ($T_{3\text{ВДТА}} = 875 \text{ К}$)	77	0,003	6% $Q_{\text{распл} \rightarrow \text{кр}}$	11% $Q_{\text{ам} \rightarrow \text{кр}}$

фрагментов. Электронограмма образца (рис. 2, в) характеризуется наличием гало, центру которого соответствует межплоскостное расстояние 0,193 нм, близкое к отражению линии (101) Co ($P64/mmc$ (A3)) с межплоскостным расстоянием 0,192 нм.

Электронограмма образца после отжига при $T_1 = 733 \text{ К}$ (рис. 2, е) состоит из размытого кольца и отдельных рефлексов, что свидетельствует о начале образования кристаллической фазы. На темнопольном изображении (рис. 2, д), снятом в области кольца, преимущественно присутствуют светящиеся области размером 2—3 нм, а также крупный светящийся фрагмент. По-видимому, в область диафрагмы темнопольного изображения попало не только кольцо, отвечающее нанокристаллам-кластерам размером 2—3 нм, но и отдельно светящийся рефлекс от группы довольно крупных (~50 нм) нанокристаллов. Скорее всего, на данном этапе из аморфной матрицы начинает выделяться борид $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$, центрами кристаллизации (роста) которого являются наследованные из расплава кластеры. Выделение боридов, однако, не сопровождается заметным тепловым эффектом на термограмме, поскольку объёмная доля этой фазы незначительна и увеличивается постепенно.

После отжига при $T_3 = 843 \text{ К}$ рефлексы на электронограмме (рис. 2, и) стали чётче и ярче, сплошных колец не наблюдается. Материал полностью кристаллический и состоит из нанокристаллов размером ~68—86 нм (рис. 2, ж, з). На электронограмме присутствуют отражения от твёрдого раствора на основе Co, боридов $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$ и $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$, а также силицида $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Si}$. Наблюдаемое образование зародышей боридов и твёрдого раствора на основе Co соответствует упомянутой эвтектической кристаллизации аморфного состояния [3].

Электронограмма образца после отжига при $T_5 = 888 \text{ К}$ (рис. 2, м) состоит из отдельных, еще более ярких и четких рефлексов, которые принадлежат твёрдому раствору на основе Co, $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{B}$ и $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{B}$. Также видны слабые отражения, соответствующие $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Si}$. На микрофотографиях структур (рис. 2, к, л) существенных изменений не выявлено. Присутствуют нанокристаллы размером ~75—90 нм.

Микромеханические свойства сверхбыстрозакалённой ленты на основе Co в исходном состоянии и после отжигов приведены в табл. 2. Как видно

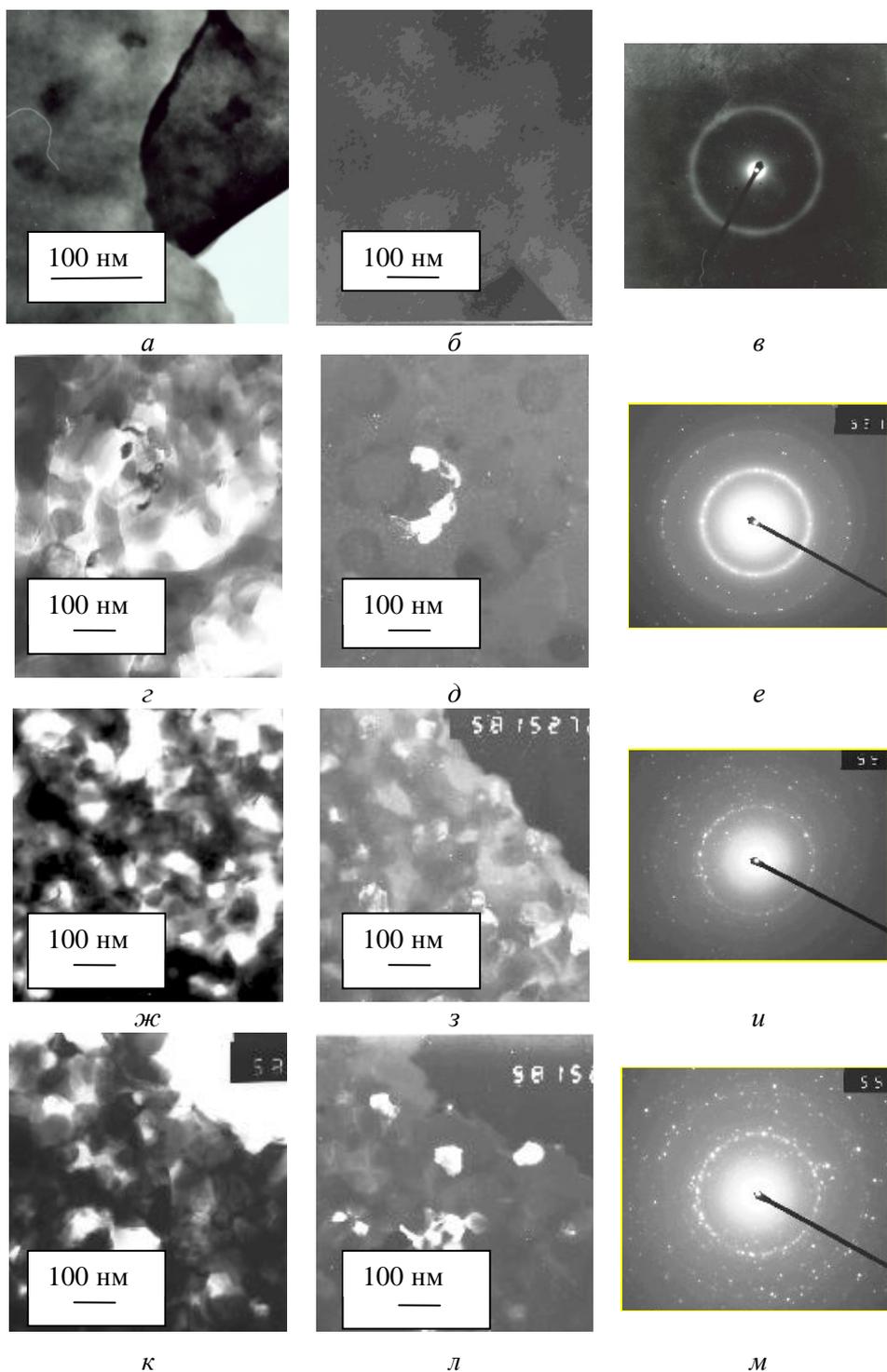


Рис. 2. Светло- (*а, з, ж, к*) и темнопольные (*б, д, з, л*) изображения с электрограммами (*в, е, и, м*) пленки $\text{Co}_{67.3}\text{Fe}_{10.1}\text{Si}_{16.2}\text{B}_{6.4}$: *а—в* — исходное состояние; *з—е* — $T_1 = 733 \text{ K}$; *ж—и* — $T_3 = 843 \text{ K}$; *к—м* — $T_5 = 888 \text{ K}$.

на графиках (рис. 3), механические свойства аморфной ленты при отжиге изменяются нелинейно. Имеются максимумы на зависимостях твёрдости и

Т а б л и ц а 2. Микромеханические характеристики аморфного сплава $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах

Температура отжига, К	Структурное состояние	H , ГПа	E , ГПа	E^* , ГПа	H/E^*	h_s/h_c	ε_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Исходный образец	Аморфное	8,9	79,2	77	0,115	0,366	3,6	2,7
$T_1 = 733$	Аморфно-нанокристаллическое	10,4	106,2	100,9	0,103	0,325	3,2	3,2
$T_2 = 773$	—	12,4	117,8	110,8	0,111	0,346	3,4	3,8
$T_3 = 843$	Нанокристаллическое	11,2	116,9	110,1	0,101	0,315	3,1	3,4
$T_4 = 853$	—	11,3	118,9	111,8	0,101	0,315	3,1	3,5
$T_5 = 888$	Нанокристаллическое	11,2	104,9	99,8	0,112	0,356	3,5	3,4

эффективного модуля Юнга от температуры отжига. Максимумы хорошо согласуются с пиками на термограмме ВДТА. Нелинейный ход зависимостей ещё раз подтверждает, что кристаллизация аморфного состояния происходит поэтапно.

Отношение H/E^* (табл. 2) для данного материала изменяется от 0,101 до 0,115, что, согласно работе [6], близко к значениям теоретической твёрдости. Последняя определяется как максимальная твердость материала, которая может быть достигнута при условии, что напряжение, вызывающее пластическое течение в материале под индентором, соответствует теоретической прочности при сдвиге этого материала. То есть теоретическая

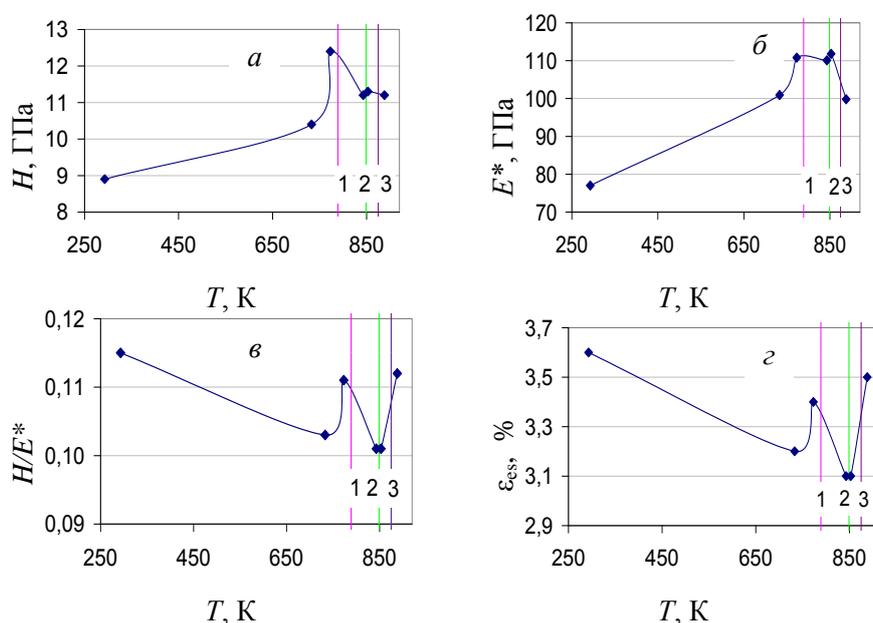


Рис. 3. Микромеханические свойства ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ в исходном состоянии и после отжигов: a — $H(T)$; b — $E^*(T)$; v — $H/E^*(T)$; z — $\varepsilon_{es}(T)$; положение максимумов пиков кристаллизации аморфного состояния: 1 — $T_{1ВДТА} = 789$ К; 2 — $T_{2ВДТА} = 849$ К; 3 — $T_{3ВДТА} = 875$ К.

твёрдость материала соответствует величине максимально возможного для данного материала упрочнения. Согласно работе [6], “нижняя” граница возможной теоретической твёрдости составляет величину $H_{\text{теор}} \approx 0,1E$.

Также в работе [7] с помощью пространственного анализа и метода конечных элементов вычислено отношение работы, затраченной при индентировании упругопластического материала на пластическую деформацию ($W_{\text{полная}} - W_{\text{упругая}}$), к полной работе ($W_{\text{полная}}$). Необходимо отметить, что указанное отношение соответствует характеристике пластичности материала λ , которую предложено рассчитывать из получаемых при индентировании кривых нагрузка—разгрузка, вычисляя работу индентора как площадь под соответствующими кривыми [8]. Согласно работам [7, 9], зависимость отношения твёрдости к приведенному модулю Юнга (H/E^*) от отношения работ, затраченных на пластическую и полную деформации (характеристика пластичности при индентировании λ) материала (рис. 4), может быть аппроксимирована как

$$\lambda = (W_{\text{полная}} - W_{\text{упругая}})/W_{\text{полная}} = 1 - 5H/E^*. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что максимальное отношение H/E^* может достигать значений 0,14—0,16 при значениях отношения работ (характеристике пластичности) примерно 0,2—0,3. Если выражение (7) верно, то совершенно очевидно также, что отношение H/E^* не может превышать 0,2.

На рис. 4 изображено размещение значений H/E^* (λ) для исследованной ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ после отжигов при различных температурах. Значения нанесены на аналогичный график, опубликованный в работе [7]. Расположение значений H/E^* (h_s/h_c) на тарировочной прямой, согласно работе [5], соответствует аморфному и аморфно-нанокристаллическому состоянию (рис. 5).

В результате исследования микромеханических свойств исследуемого аморфного сплава после отжигов установлено, что максимальная твёрдость характерна именно для аморфно-нанокристаллического состояния образцов, которое соответствует первому этапу кристаллизации аморфной ленты (при $T_2 = 773$ К). А факт нелинейного изменения

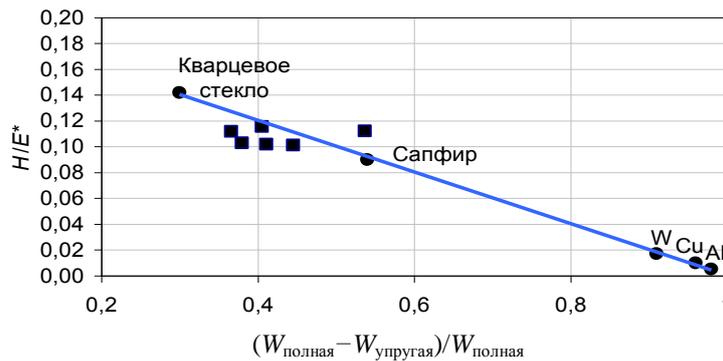


Рис. 4. Зависимость отношения твёрдости к приведенному модулю Юнга (H/E^*) от отношения работ, затраченных индентором на пластическую и полную деформации материала: ● — данные работы [7]; ■ — наши результаты для исследуемой ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$.

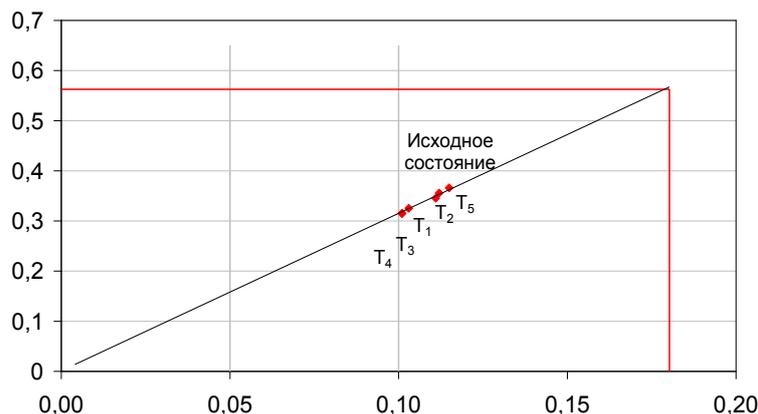


Рис. 5. Расположение значений $H/E^*(h_s/h_c)$ для ленты $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ на тарировочной прямой согласно работе [5] (см. табл. 2).

механических свойств от температуры отжига для данного образца обусловлен именно трёхэтапной кристаллизацией аморфного состояния.

Выводы

В исходном состоянии сверхбыстрозакалённая плёнка $\text{Co}_{67,3}\text{Si}_{16,2}\text{Fe}_{10,1}\text{B}_{6,4}$ является аморфной.

В процессе температурной обработки аморфный сплав $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ кристаллизуется в три этапа.

Максимумы на зависимостях $H(T)$, $E^*(T)$, $H/E^*(T)$ и $\varepsilon_{es}(T)$ хорошо согласуются с данными ВДТА. Это свидетельствует о том, что механические свойства изменяются в связи с кристаллизацией материала и образованием новых фаз.

Значения H/E^* для данных материалов изменяются от 0,101 до 0,115, что близко к значениям теоретической твёрдости.

Максимальная твёрдость сплавов характерна именно для аморфно-нанокристаллического состояния, которое отвечает 1 этапу кристаллизации ($T_2 = 773 \text{ K}$).

1. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов. — К. : Академперіодика, 2002. — 539 с.
2. Куницкий Ю. А. Структурні особливості аморфних плівок / Ю. А. Куницкий, Я. І. Купина, В. М. Коржик. — К. : Либідь, 1998. — 80 с.
3. Ефимов Ю. В. Метастабильные и неравновесные сплавы / [Ю. В. Ефимов, Г. Варлимонт, Г. Г. Мухин и др.] / Под ред. Ю. В. Ефимова. — М. : Металлургия, 1988. — 381 с.
4. Андриевский Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Физика металлов и металловедение. — 2000. — **89**, № 1. — С. 91—112.
5. Фирстов С. А. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский. — К. : ЛОГОС, 2009. — 82 с.
6. Фирстов С. А. Теоретическая (предельная) твердость / С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль // Доп. Нац. академії наук України. — 2007. — № 4. — С. 110—114.

7. *Cheng Yang-Tse*. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation/ Yang-Tse Cheng, Che-Min Cheng // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — **73**, No. 5. — P. 614—619.
8. *Фирстов С. А.* Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления / [С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль, В. Л. Свечников и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2003. — **25**, № 9. — С. 1153—1164.
9. *Oliver W. C.* Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *J. Mater. Res.* — 2004. — **19**, No. 1. — P. 3—21.

Вплив відпалу на структуру і мікромеханічні властивості надшвидкозагартованої стрічки $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$

С. О. Фірстов, А. Л. Єременко, В. Ф. Горбань, В. К. Школьній

Методами електронної просвічуючої мікроскопії, автоматичного інденування та ВДТ аналізу досліджено еволюцію структури аморфної стрічки $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ при відпалах. Встановлено, що кристалізація аморфного сплаву проходить в три етапи. Відмічено, що найбільша твердість характерна саме для аморфно-нанокристалічного стану, який відповідає першому етапу кристалізації, а значення H/E^ наближаються до значень "теоретичної твердості".*

Ключові слова: аморфна стрічка, кристалізація, нанокристали, кластери, теоретична твердість, аморфно-нанокристалічний стан.

Influence of annealing on the structure and micromechanical properties of amorphous ribbon $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$

S. A. Firstov, A. L. Eremenko, V. F. Gorban, V. K. Shkolniy

The structure evolution of the amorphous ribbon $\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Si}_{16,2}\text{B}_{6,4}$ after annealing is studied by transmission electron microscopy, automatic indentation and high differential thermal analysis methods. The amorphous alloy crystallization is found to occur in three stages. It is noted that the maximum hardness typical for amorphous-nanocrystalline state, which corresponds to the first stage of crystallization, and the values of H/E^ approach to the "theoretical hardness."*

Keywords: amorphous ribbon, crystallization, nanocrystals, clusters, "theoretical hardness", amorphous-nanocrystalline state.