

УДК 537.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ КОМБИНИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

© А.В. Яковлев, В.А. Федоров, Т.Н. Плужникова,
С.А. Сидоров, Д.Ю. Федотов, Д.А. Колесников

Ключевые слова: металлическое стекло; свободный объем; наводороживание; пластичность; водородная хрупкость; импульс тока.

Исследовано влияние водородосодержащей среды на структуру и свойства аморфных металлических сплавов. Установлены закономерности изменения пластичности и температуры начала падения пластичности в зависимости от температуры предварительного отжига. Предложен механизм изменения механических свойств сплавов, основанный на существовании свободного объема.

Повышение надежности и увеличение сроков эксплуатации изделий из *металлических стекол* (МС) находятся в прямой зависимости от содержания вредных примесей. Одной из них является водород, который может попадать в материал не только на всех этапах технологической цепи изготовления, но и в процессе дальнейшей эксплуатации изделий, снижая технологические свойства. Аморфные сплавы проявляют заметную чувствительность к охрупчивающему воздействию водорода и агрессивных сред [1].

Под воздействием различного рода дестабилизирующих факторов (облучение, механические или термические воздействия, химическая обработка) в МС осуществляется переход от метастабильного равновесия к новому, более равновесному состоянию, сопровождающийся изменением совокупности свойств МС, в частности существенным снижением макроскопической пластичности [2]. Изменение пластичности при отжиге зачастую происходит в две стадии [3].

В связи с этим *целью работы* является исследование влияния водородосодержащей среды на свойства металлических стекол после изохронного отжига.

Для проведения исследований использовали ленты аморфных сплавов на основе Co систем Co–Fe–Mn–Si–Cr–B–Ni (АМАГ-172, АМАГ-180) и Co–Fe–Mn–Si–B–Cr (АМАГ-183, АМАГ-186) и нанокристаллического сплава на основе Fe системы Fe–Si–Nb–Cu (АМАГ-200), полученных методом спиннингования. Толщина

лент – 20 мкм. Объектами исследования служили образцы размером 3,5×15×0,02 мм.

Элементный состав исследуемых сплавов представлен в табл. 1.

Образцы подвергали изохронному отжигу в печи при различных заданных температурах с фиксированными выдержками от 1 до 20 мин. Время отжига отмечалось с момента размещения образцов в области между массивными стабилизирующими пластинами специального устройства, обеспечивающего заданные параметры отжига [4].

Далее методом на изгиб исследовали характер изменения пластичности МС в зависимости от температуры и времени отжига.

Меру пластичности оценивали из выражения:

$$\varepsilon = h/(D - h), \quad (1)$$

где ε – некая величина, не являющаяся стандартной характеристикой пластичности, но позволяющая оценивать ее изменение в относительных единицах; h – толщина ленточного образца; D – расстояние между параллельными пластинами, при котором изогнутый образец с размерами 3,5×15 мм разрушался.

Часть отожженных образцов подвергали воздействию водородосодержащей среды. Наводороживание отожженных образцов осуществляли в растворе NACE

Таблица 1

Элементный состав МС

Марка	Co, %	Fe, %	Ni, %	Si, %	Mn, %	B, %	Cr, %	Nb, %	Cu, %
АМАГ-172	71,65	4,75	10,92	8,16	1,13	2	1,39	–	–
АМАГ-180	78,65	4,03	4,73	7,22	1,88	2	1,49	–	–
АМАГ-183	82,69	2,21	–	7,77	4,19	2	1,14	–	–
АМАГ-186	85,41	2,27	–	5,15	4,07	2	1,1	–	–
АМАГ-200	–	80,22	–	8,25	–	–	–	10,09	1,44

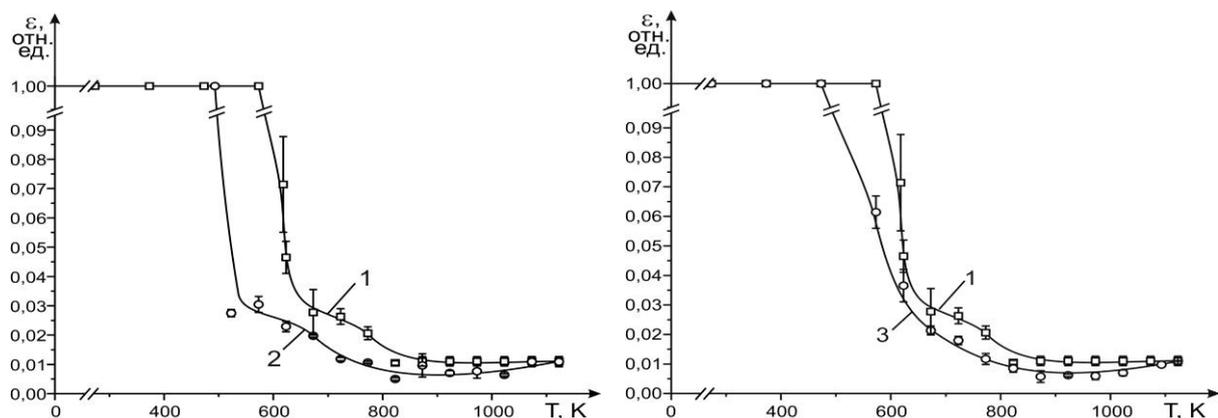


Рис. 1. Зависимость изменения пластичности от температуры отжига для сплава АМАГ-180: 1 – без наводороживания; 2 – наводороживающая среда NaCE (50 г/л) + H₂S (100 мг/л); 3 – наводороживающая среда NaCE (50 г/л) + H₂S (400 мг/л)

(NaCl + CH₃COOH) с добавлением сероводорода в течение 24 часов. В работе использовались растворы с различной концентрацией сероводорода: 1) NaCE (50 г/л) + H₂S (100 мг/л), 2) NaCE (50 г/л) + H₂S (400 мг/л). Также методом на изгиб исследовали характер изменения пластичности наводороженных образцов МС в зависимости от температуры предварительного отжига. При построении всех экспериментальных зависимостей каждая экспериментальная точка соответствует 10 измерениям.

Часть образцов с размерами 3,5×50 мм подвергали одноосному растяжению на разрывной машине Instron-5565 и одновременному воздействию импульсов электрического тока длительностью $\tau \approx 5$ мс. Растяжению подвергали как образцы, находящиеся в исходном состоянии, так и наводороженные.

Элементный состав исходных и наводороженных образцов определяли методом энергетического дисперсионного анализа рентгеновского излучения с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta-200 3D. Морфологию поверхности сплавов исследовали на растровом электронном микроскопе Quanta-600. Рентгеновские исследования были выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием CuK_α-излучения, фильтром служил никель.

Зависимости изменения пластичности образцов от температуры отжига, подверженных и не подверженных действию водородосодержащей среды, полученные для сплава марки АМАГ-180, приведены на рис. 1. Установлено, что пластичность металлического стекла, подверженного действию водородосодержащей среды, ниже, чем пластичность образцов, отожженных при той же температуре. Это проявляется в том, что температура начала падения пластичности наводороженных образцов понижается на ~50 К. Пластичность падает на первой стадии в среднем на 50 %, на второй – на 20 % до определенной температуры отжига. Далее наблюдается рост пластичности наводороженных образцов до значений, соответствующих значениям пластичности ненаводороженных образцов. Такое поведение пластичности связано с охрупчивающим действием водорода – *водородной хрупкостью*. Водород, имея способность быстро диффундировать в кристаллическую решетку многих материалов, в случае аморфных метал-

лических сплавов заполняет свободный объем, характерный дефект металлических стекол.

Из-за малости атомного радиуса водород относится к немногочисленной группе элементов, способных давать с металлическими фазами сплавов твердые растворы внедрения. Водород способен выделяться в несплошностях материала в виде газовой молекулярной фазы. Это явление может быть одной из причин водородной хрупкости МС.

Известно, что при отжиге металлических стекол уменьшается свободный объем, за счет существования которого происходит наводороживание. Именно с этим может быть связано увеличение пластичности аморфного металлического сплава, наводороженного после отжига при температурах выше 950 К. Как видно, при больших температурах, начиная с температуры $T \approx 770$ К, изменение пластичности не зависит от концентраций сероводорода в растворах, использованных в данном эксперименте.

Проведены исследования влияния водородосодержащей среды на сплавы с другим содержанием кобальта. Установлено, что пластичность МС, подверженного совместному воздействию отжига и водородосодержащей среды, ниже пластичности только отожженных образцов для всех исследованных сплавов. Снижение пластичности происходит как на первой стадии (до $T = 723$ К), так и на второй стадии.

На рис. 2 представлена зависимость влияния водородосодержащей среды на температуру начала падения пластичности от концентрации кобальта в сплаве. Откуда видно, что при концентрации ~78 % эта температура минимальна. При этом однозначно утверждать о влиянии концентрации кобальта на температуру начала падения пластичности нельзя, необходимо учитывать процентное соотношение всех компонентов сплава, т. к. одновременно с изменением концентрации кобальта меняется и соотношение других компонентов. В связи с этим можно сделать вывод, что пластические свойства определяются соотношением составляющих, но это требует дополнительных исследований.

Далее рассмотрено химическое действие водородосодержащей среды на МС. Сравнивая элементный состав контрольных образцов сплава и наводороженных АМАГ-180, видно, что появляются элементы: сера,

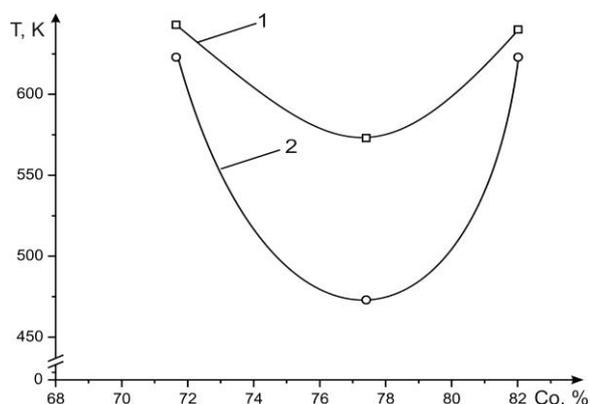


Рис. 2. Зависимость температуры начала падения пластичности (время отжига 10 мин.) от концентрации кобальта: 1 – без выдержки в наводороживающей среде; 2 – с выдержкой в наводороживающей среде NACE (50 г/л) + H₂S (400 мг/л)

Таблица 2

Элементный состав образцов

Элемент	Контрольный, %	Наводороженный, %
C	–	6
O	–	3,73
Si	8,08	7,92
S	–	1,72
Cr	1,82	1,59
Mn	2,21	1,97
Fe	4,37	3,94
Co	78,65	68,70
Ni	4,87	4,43

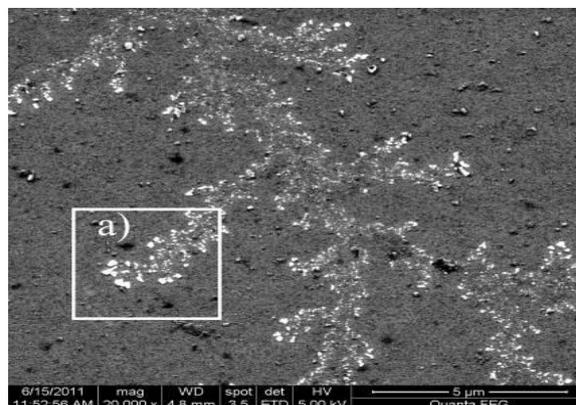
кислород и углерод (табл. 2). Сера, вступая в соединение с железом, которое содержится во всех лентах аморфных сплавов, образует сульфидную пленку на поверхности МС, вследствие чего образцы МС, подверженные действию водородосодержащей среды, приобретают черный цвет.

При подробном изучении поверхности наводороженных образцов было установлено, что на поверхности образуются структуры, состоящие из частиц соли NaCl. На рис. 3 представлены структурные новообразования в виде дендрита (рис. 3а) и кольца (рис. 3в), появляющиеся на поверхности отожженных образцов после наводороживания. Размеры выделившихся частиц лежат в пределах от 10 до 700 нм. По-видимому, после указанных воздействий в сплавах начинаются процессы кристаллизации, протекающие как на поверхности, так и внутри материала. Упорядоченное расположение кристаллов NaCl, наблюдаемое на поверхности, указывает на наличие в глубине материала центров кристаллизации в местах скопления кристаллов, а также показывает направление развития кристаллизации и отражает структуру кристалла в начальный момент кристаллизации. В этих местах растет кристалл в толще материала, и кристалл соли осаждается по форме металлических кристаллов.

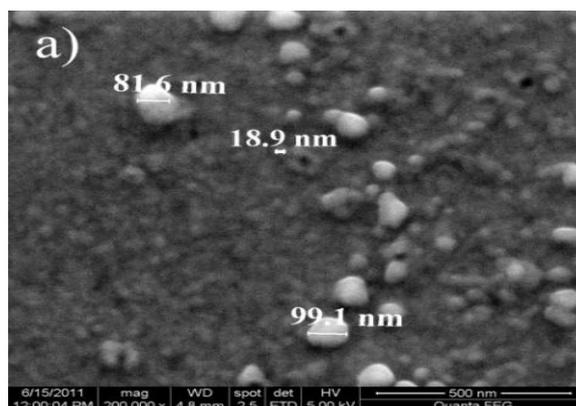
Кроме того, наблюдается коррозионный питтинг. Результаты исследований морфологических особенно-

стей хорошо согласуются с исследованиями элементного состава, описанного выше и приведенного в табл. 2.

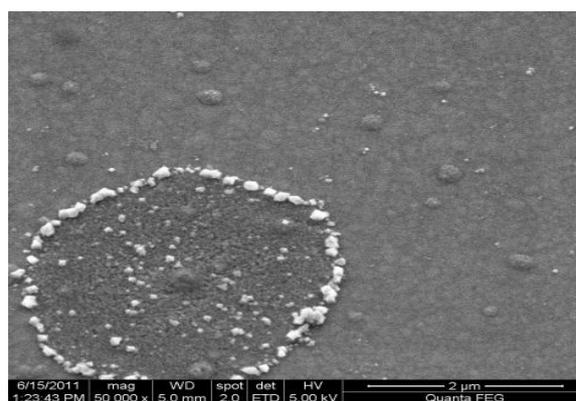
В [5] проведены эксперименты по импульсному токовому воздействию на аморфные и нанокристаллические металлические сплавы на основе кобальта и железа,



a)



б)



в)

Рис. 3. Морфологические особенности поверхности отожженных образцов, подверженных воздействию водородосодержащей среды: а) выделение частиц NaCl, образующее разветвленную дендритообразную ветвь; б) фрагмент участка разветвленной дендритообразной ветви; в) выделение частиц NaCl, образующее кольцеобразную фигуру

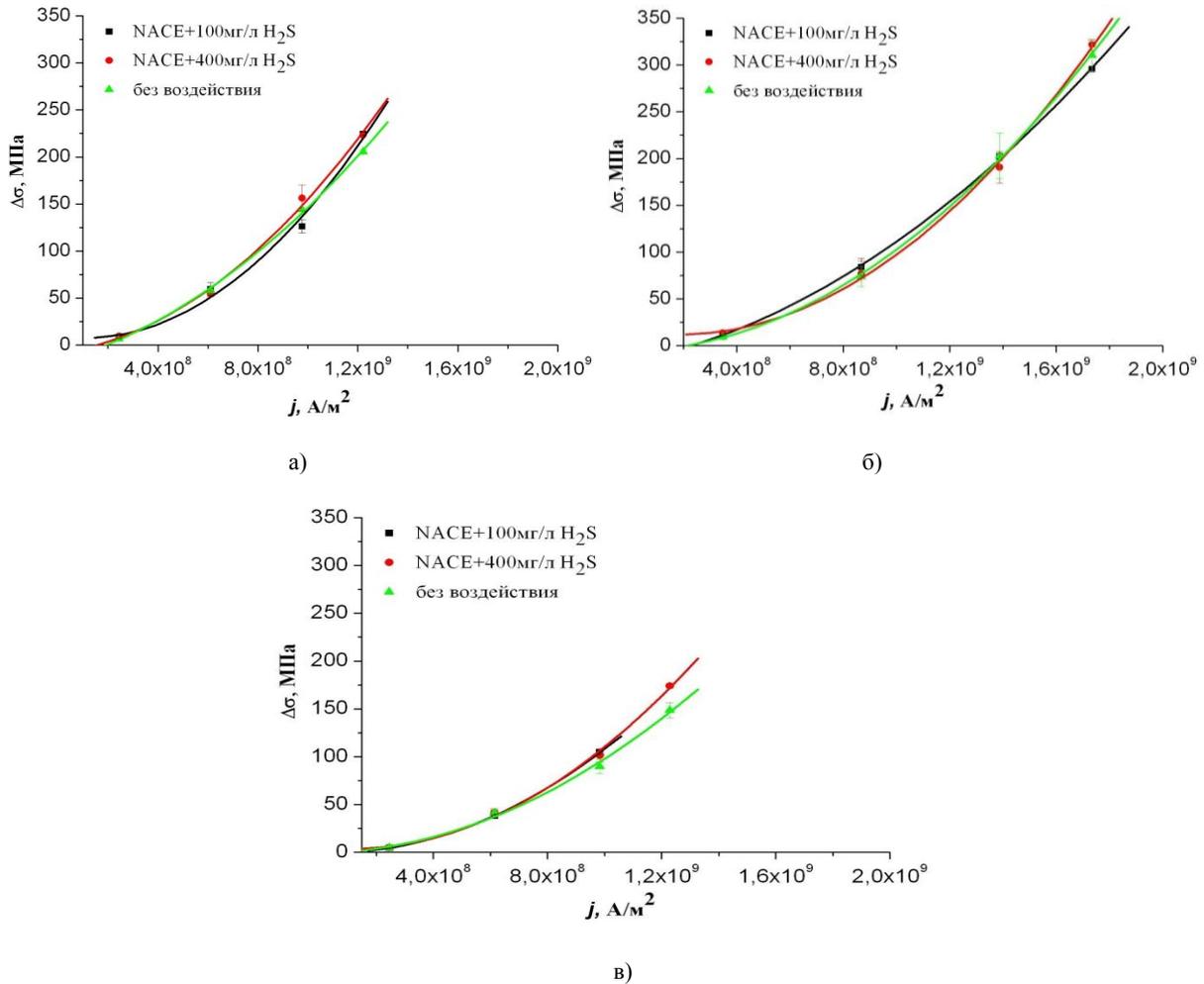


Рис. 4. Зависимость спада механического напряжения от плотности тока, действующей на образцы: а) АМАГ-172; б) АМАГ-180; в) АМАГ-200

находящиеся в исходном состоянии. Установлено, что пропускание электрического тока высокой плотности вызывает спад механического напряжения на диаграммах нагружения, который связан не только с нагревом образцов, но и со структурной релаксацией. Наблюдается линейная зависимость спада напряжения от температуры, характерная для каждого сплава.

Представляло интерес исследование поведения наводороженных образцов при одновременном деформационном и токовом воздействии, в связи с чем нами были проведены эксперименты по одноосному растяжению наводороженных и ненаводороженных образцов аморфных и нанокристаллических металлических сплавов на основе Со и Fe, подвергнутых импульсному токовому воздействию. Зависимости спада механического напряжения от плотности тока, полученные в ходе экспериментов, представлены на рис. 4.

Экспериментально установлено, что характер деформации наводороженных образцов не отличается от образцов, не подвергнутых этому влиянию. Однако при воздействии раствора NACE + 400 мг/л H₂S наблюдается увеличение спадов механического напряжения ($\approx 10\%$) в образцах сплава АМАГ-200 по отношению к образцам АМАГ-200, не подвергнутых наводорожива-

нию. Кроме того, значения спадов механического напряжения на АМАГ-200, вызванные импульсным током на наводороженных образцах, не зависят от концентрации наводороживающей среды.

В сплавах на основе Со зависимости спада механической нагрузки от плотности подаваемого электрического тока практически совпадают, таким образом, наводороживающая среда не оказывает на них значительного влияния.

По-видимому, данный эффект увеличения спадов механического напряжения на нанокристаллическом сплаве объясняется взаимодействием водорода с материалом, а именно образованием оксидных пленок на поверхности и заполнением им свободного объема, что подтверждается увеличением хрупкости.

Экспериментально установлено, что сплав АМАГ-172 более подвержен влиянию среды NACE и спады механического напряжения на нем максимальны. По-видимому, это объясняется большей площадью взаимодействия агрессивной среды с образцом и соответственно большим свободным объемом, который заполняется водородом. Данные показатели сохраняются при воздействиях разной концентрации раствора NACE + H₂S.

Таким образом, нами установлены закономерности влияния водородосодержащей среды на характеристики пластичности отожженных МС, спад механического напряжения и температуру начала падения пластичности. Предложен механизм, объясняющий изменение пластичности МС, основанный на существовании свободного объема и его уменьшении в зависимости от температуры отжига МС. Структуры частиц соли, образующиеся на поверхности сплавов, подверженных действию водородосодержащей среды, по-видимому, отражают структуру кристалла, появляющегося в толще сплава в начальный момент кристаллизации, т. е. в месте скопления кристаллов соли в глубине материала растет кристалл, и соль кристаллизуется по форме металлических кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Черемисина Ю.В., Васильева С.В., Федоров В.А., Колесников Д.А., Марадудина О.Н. Воздействие водородосодержащей среды на механические свойства ленточных металлических стекол // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 1103-1104.
2. Федоров В.А., Капустин А.Н., Яковлев А.В. Действие нагрева и лазерного излучения на эволюцию механических свойств металлических стекол // Перспективные материалы. М., 2007. Т. 2. С. 333-337.
3. Федоров В.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н. Закономерности изменения структуры и свойств металлических стекол при отжиге и при локальном механическом воздействии // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 9. С. 53-58.
4. Яковлев А.В., Федоров В.А., Храбров А.П., Барышев Г.А. Оптимизация режимов отжига металлических стекол // Сборник материалов 17 Петербургских чтений. СПб., 2007. Ч. 1. С. 72-73.

5. Сидоров С.А., Федоров В.А., Плужникова Т.Н., Кириллов А.М., Яковлев А.В., Черникова А.А. Исследование процессов деформации аморфных сплавов в условиях импульсного электрического тока // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 1. С. 135-138.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках госконтракта «Функциональные наноматериалы: получение, структура, свойства» (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ Белгородский государственный университет.

Поступила в редакцию 15 июля 2012 г.

Yakovlev A.V., Fedorov V.A., Pluzhnikova T.N., Sidorov S.A., Fedotov D.Y., Kolesnikov D.A. INVESTIGATION OF CHANGES OF MECHANICAL PROPERTIES OF STRIP AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE METAL ALLOYS UNDER COMBINED EFFECTS

The effect of hydrogen-containing medium on the structure and properties of amorphous metallic alloys is researched. The regularities of changes in temperature ductility and plasticity of early fall, depending on the temperature of preliminary annealing are obtained. The mechanism of changing of mechanical properties of alloys based on the existence of free volume is offered.

Key words: deformation; metallic glass; impulse current.