

Дніпродзержинський державний технічний університет

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
В АМОРФНИХ І МІКРОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВАХ
НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Ni-P ПРИ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВАХ**

Вступ. Хімічне або електролітичне осадження іонів металів на підкладку являється одним з методів отримання аморфних сплавів. Аморфний стан речовини є метастабільним, тому після аморфізації зазвичай проводять відпал, в процесі якого частково відбувається перехід до більш стабільного стану. Однак метастабільність залишається, і при нагріванні до $(0,4-0,65) T_{пл}$ матеріал переходить в кристалічний стан. Було встановлено, що поряд з аморфним станом потрібним поєднанням параметрів може володіти і нанокристалічний стан речовини. На сьогоднішній день одним із способом отримання нанокристалічної структури є відпал аморфних сплавів при контрольованій температурі кристалізації. З метою створення нанокристалічної структури відпал необхідно проводити таким чином, щоб виникало велике число центрів кристалізації, а швидкість росту кристалів була низькою [1].

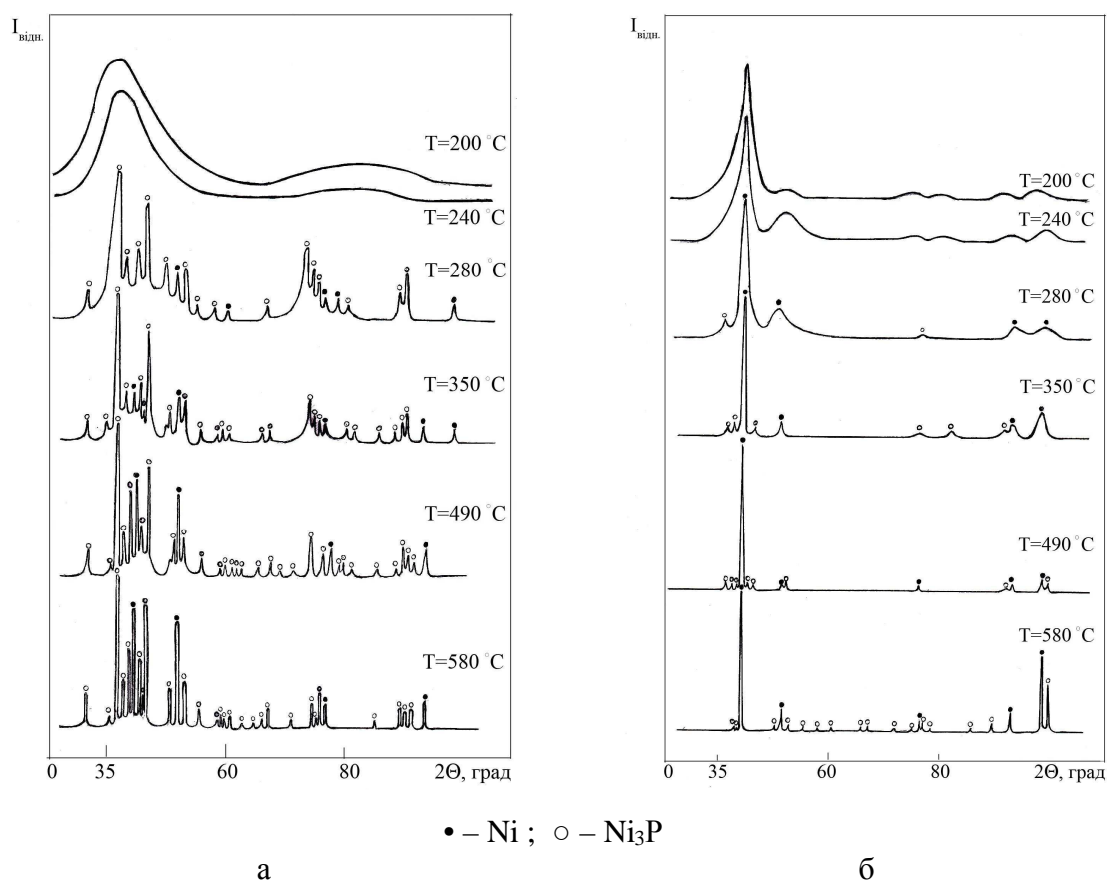
Постановка задачі. В якості об'єкта дослідження використовували сплави системи Ni-P, які отримували у вигляді тонких ($\delta = 35-50$ мкм) покриттів методом хімічного осадження на підкладку зі сталі 30. Процес хімічного осадження вели з кислого водного розчину при температурі $T=92^\circ\text{C}$ і рН 4.5 та з лужного водного розчину при температурах $T=94-95^\circ\text{C}$ і рН 9 [2]. Склад кислого розчину, г/л: сірчаноокислий натрій – 21; гіпофосфіт натрію – 24; оцтовокислий натрій – 10; аллілчеп – 25 мл/л. Склад лужного розчину, г/л: сірчаноокислий натрій – 20; гіпофосфіт натрію – 25; оцтовокислий натрій – 40; сірчаноокислий амоній – 30; аллілчеп – 15 мл/л. Хімічний склад сплаву, що був осаджений при рН 4.5, відповідав аморфному сплаву складу $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, а при рН 9 – аморфному кристалічному сплаву Ni_{95}P_5 . Основною метою подальшої термічної обробки є дослідження впливу температури на здатність хімічно осаджених сплавів системи Ni-P до формування нанокристалічної структури. З цією метою були проведені ізохронні ($\tau_{\text{випр}}=15\text{хв}$) відпали у вакуумній печі СШВЕ-12.5/25-43 при температурах $T = 240, 280, 350, 490$ і 580°C .

Результати роботи. Експериментальні результати отримували методами рентгеноструктурного і дюрOMETричного аналізів на дифрактометрі ДРОН-3 і мікротвердомірі ПМТ-3 відповідно.

Термічну стійкість і послідовність структурних перетворень при нагріванні аморфно-кристалічного покриття Ni_{95}P_5 вивчали щодо змін періоду кристалічної решітки a , мікротвердості H_m і усереднених розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) D . Задачу про внесок в розмиття дифракційної картини ефекту дисперсності ОКР та уточнення їх розмірів розв'язували з використанням методу моментів [3] для аморфно-кристалічного покриття Ni_{95}P_5 . Для виділення вкладу в розширення, обумовленого дисперсністю кристалітів, проводили аналіз двох ліній (111) і (222), які є відбитками різного порядку від однієї площини (hkl). Розрахунки проводили на ПЕОМ за спеціально зробленою авторами комп'ютерною програмою.

Результати проведених рентгенофазових досліджень показали, що в процесі ізохронних ($\tau_{\text{випр}}=15\text{хв}$) вакуумних відпалів характер дифракційних кривих аморфного і мікрокристалічного покриттів не зазнає помітних змін при нагріванні до $T=240^\circ\text{C}$ (рис.1, а, б). При більш високих температурах ($T=280^\circ\text{C}$) на тлі дифракційного гало аморфної складової з'являється серія чітких інтерференційних ліній кристалічних фаз,

що свідчить про те, що на ранній стадії перетворення аморфного покриття $Ni_{88}P_{12}$ в матричній структурі формуються дрібні кристали метастабільного сильно перенасиченого твердого розчину фосфору в нікелі Ni (P). При температурах $T=350-580^{\circ}C$ відбуваються процеси розпаду метастабільної фази і одночасно завершується кристалізація аморфної складової у вигляді суміші рівноважних фаз Ni+Ni₃P (рис.1, а). Дифракційна картина покриття $Ni_{95}P_5$ в процесі відпалів показує, що зі збільшенням температури нагрівання кількість фази Ni₃P в структурі безперервно зростає і сплав наближається до рівноважного стану (рис.1, б).



а – аморфний сплав $Ni_{88}P_{12}$; б – мікрокристалічний сплав $Ni_{95}P_5$

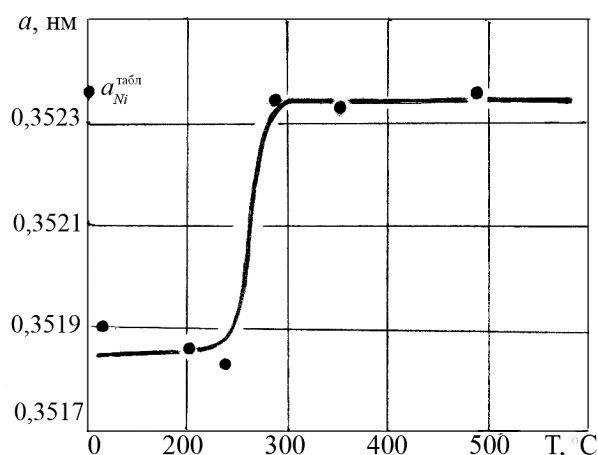
Рисунок 1 – Дифрактограми хімічно осаджених покриттів Ni-P після ізохронних відпалів

В літературних джерелах відмічається, що в сплавах різного складу нанокристали одного і того ж типу можуть бути досконалими або містити значну кількість дефектів. Так, наприклад, в сплавах на основі алюмінію нанокристали з гранецентрованою кубічною (ГЦК) решіткою є досконалими, тоді як в сплавах системи на основі Ni ГЦК-нанокристали містять численні двійники, дефекти упаковки та інші [4]. Як зазначається в [4], причинами відмінності в структурі нанокристалів з одним і тим ж типом решітки та отриманими ідентичним способом (контрольованої кристалізацією аморфної фази) можуть бути як розмірний фактор, так і енергії утворення дефектів упаковки. У той же час в роботі [5] вказується, що можна оцінити такий критичний розмір нанооб'єму, при якому ймовірність існування в ньому наведеного дефекту різко падає, тобто існує якийсь критичний розмір, вище якого кристали обов'язково містять дефекти, тобто прецизійне визначення параметрів кристалічної решітки a і розмірів кристалітів D грає важливу роль в розумінні властивостей наноматеріалів.

В роботі встановлено, що нагрівання покриттів вище 240°C викликає різку зміну структурних характеристик (a , D) і властивостей (H_{μ}).

Розрахунками розмірів ОКР методом моментів встановлено, що в процесі термічних нагрівів сплаву Ni_{95}P_5 при $T = 200, 240, 280^{\circ}\text{C}$ розмір нанокристалів D збільшується в середньому від 11,5 до 15,5 нм. Подальше нагрівання до $T = 350^{\circ}\text{C}$ призводить до укрупнення кристалітів в середньому до $D = 39,5$ нм, а при $T = 490^{\circ}\text{C}$ розмір кристаліта D складає вже 110,2 нм. Таким чином, процеси укрупнення структури відбуваються, починаючи з $T > 350^{\circ}\text{C}$. Бар'єром для росту нанокристалітів може слугувати аморфна фаза, що узгоджується з думкою авторів роботи [6], які вивчали кристалізацію аморфного сплаву на основі Ni . Зазначимо, що усереднення величини D ведеться за досить великої площі поверхні досліджуваного зразка ($\sim 1 \text{ cm}^2$), а у разі нанокристалічних матеріалів значення D_{hkl} відповідає розміру нанокристаліта D , оскільки передбачається, що останній не «розбивається» на більш дисперсні фрагменти і, відповідно, складається з одного ОКР.

Період кристалічної решітки твердого розчину a спочатку при $T = 200-280^{\circ}\text{C}$ зменшується, що може бути обумовлено впливом розмірного фактору, який проявляється у скороченні відстаней між атомними площинами поблизу поверхні нанокристалітів, а потім у вузькому температурному інтервалі стрибкоподібно збільшується, досягаючи значень, близьких до періоду решітки чистого Ni ($a = 0,35238$ нм) (рис. 2) при температурах відпалу $T = 350-580^{\circ}\text{C}$. У цьому температурному інтервалі також відбувається збільшення усереднених розмірів, як було зазначено вище. Кристалізація досліджуваного сплаву закінчується при $T > 350^{\circ}\text{C}$ утворенням структури конгломерату рівноважних фаз $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{P}$.



Рисуюнок 2 – Залежність періоду кристалічної решітки твердого розчину $\text{Ni}(\text{P})$ від температури відпалу

Структурні перетворення, які мають місце при нагріванні аморфних осадків Ni-P і супроводжуються утворенням в структурі покриттів дисперсійних фосфідів Ni_3P , впливають на температурні залежності мікротвердості H_{μ} , значення якої різко зростають від $\sim 5,0$ до $\sim 13,0$ ГПа (рис.3). Криві мікротвердості досліджуваних сплавів Ni-P проходять через максимуми. При температурі відпалу $T = 350^{\circ}\text{C}$ в сплаві Ni_{95}P_5 фіксуються середні значення мікротвердості $H_{\mu} = 13,17$ ГПа (рис.3, а), які відповідають $D = 39,5$ нм. Максимальні величини мікротвердості у сплаві $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ ($H_{\mu} = 12,92$ ГПа) відповідають температурі 580°C (рис.3, б). Укрупнення структури в ході збиральної рекристалізації при відпалі покриттів $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ і Ni_{95}P_5 при $T = 490^{\circ}\text{C}$ і $T = 580^{\circ}\text{C}$ викликає падіння величини H_{μ} до 6,89 і 4,40 ГПа відповідно.

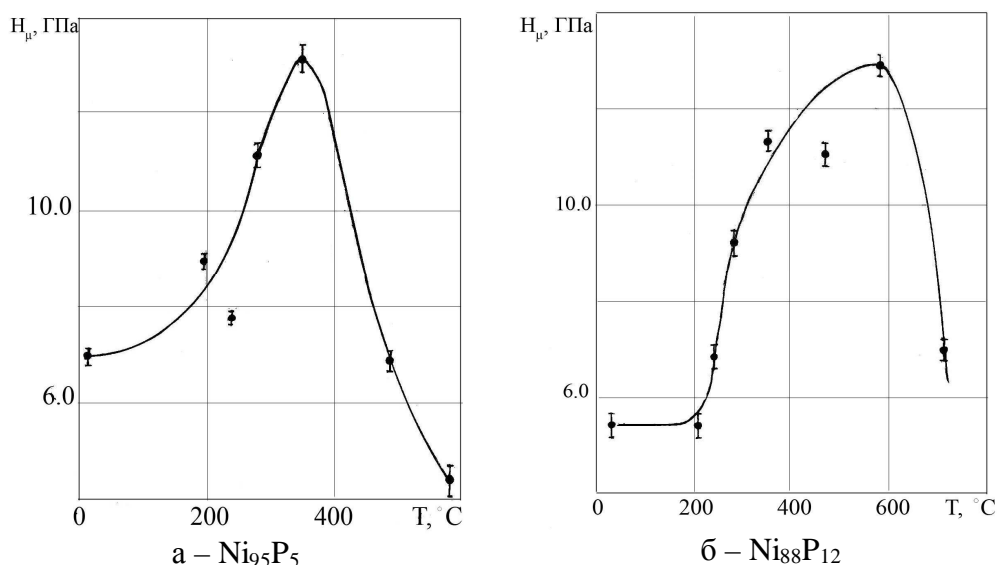


Рисунок 3 – Залежність мікротвердості хімічно осаджених покриттів від температури відпалу

Розподіл мікротвердості сплаву $Ni_{95}P_5$ добре узгоджується з даними розподілу розміру ОКР в залежності від температури відпалу. Падіння H_{μ} при нагріванні до $T = 490^{\circ}C$ і вище супроводжується збільшенням $D > 100$ нм. Цей результат відповідає багатьом літературним даним [7], в яких показано, що фізико-механічні властивості матеріалу різко погіршуються при розмірах кристалітів більших, ніж межа нанокристалічного стану ($D = 100$ нм). З рис.4 видно, що мікротвердість збільшується до максимального значення при розмірі зерна $D = 39,5$ нм. Такий хід кривої описується відомим рівнянням Холла-Петча, відповідно до якого міцнісні властивості обернено пропорційні середньому розміру зерна. При подальшому зменшенні D мікротвердість знижується (рис.4). Таким чином, в хімічно осаджених покриттях нанокристалічною структурою рівняння Холла-Петча виконується до певного значення розміру зерна, а при більш низьких його величинах спостерігаються обернені ефекти: твердість падає по мірі зниження розміру зерна. Про подібні ефекти згадується в роботі [8], в якій зазначено, що нанометрові розміри зерна є основним джерелом міцності нанокристалічних матеріалів.

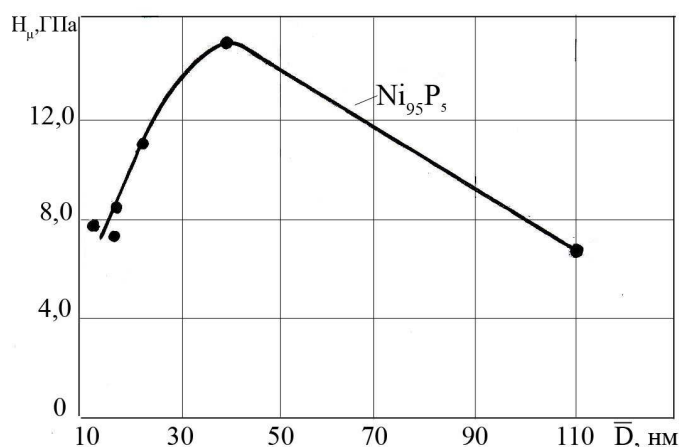


Рисунок 4 – Залежність мікротвердості хімічно осадженого покриття від розміру зерна

Висновки. 1. В процесі ізохронних відпалів аморфного покриття $Ni_{88}P_{12}$ кристалізація починається при температурі $250^{\circ}C$ і супроводжується утворенням метастабіль-

ної кристалічної фази, що розпадається при температурі вище 350°C на суміш рівноважних фаз Ni + Ni₃P.

2. У покритті Ni₉₅P₅ виявлено нанокристали (D ~ 11,5 нм) твердого розчину фосфіду Ni₃P в ГЦК-решітці Ni, який зберігає стійкість до температури 250° С. При T > 350°C розвиваються процеси розпаду твердого розчину і укрупнення структури.

3. Максимальні значення мікротвердості покриття складу Ni₉₅P₅ досягаються при розмірі нанокристалітів D ~ 39.5 нм після ізохронних відпалів при T = 350°C. Для покриття складу Ni₈₈P₁₂ найвищі значення H_μ відповідають відпалам при T = 580°C.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / Гусев А.И. // Екатеринбург. – 1998. – 198с.
2. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / Вишенков С.А. – М.: Машиностроение, 1975. – 312с.
3. Каган А.С. Метод моментов в рентгенографии / Каган А.С. // Заводская лаборатория. – 1980. – № 5. – С.81-89.
4. Абросимова Г.Е. Влияние размера на совершенство структуры нанокристаллов на основе Al и Ni / Абросимова Г.Е., А.С. Аронин // Физика твердого тела. – 2008. – Том 50, вып. 1. – С.154-158.
5. Гуткин М.Ю. Физическая механика деформируемых наноструктур / Гуткин М.Ю., Овидько И.А. // СПб: Янус. – Т.1, 2003. – 194с.; Т.2, 2005. – 352с.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / Гусев А.И. // М.: Физматлит, 2007. – 416с.
7. Золотухин В.И. Нанокристаллические металлические материалы / Золотухин В.И. // Соросовский Образовательный журнал. – 1998. – № 8. – С.62-67.
8. Черепанов В.А. Учебно-методический комплекс дисциплины по теме « Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов» / Черепанов В.А. // Екатеринбург, 2007. – 104с.

Надійшла до редколегії 01.04.2013.

УДК 612.791

СУХОМЛИН В.И., к.т.н., доцент
 ЧЕРЕДНИК Е.А., ст. преподаватель
 РЕЙДЕРМАН Ю.И., к.т.н., доцент
 ЛАУХИН Д.В.*, д.т.н., профессор
 МАКОВСКАЯ А.В.*, к.т.н., м.н.с.

Днепродзержинский государственный технический университет
 *Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры,
 г. Днепропетровск

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ 10Г2ФБ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СВАРНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ (ЧАСТЬ III)

Введение. *Электронная микроскопия.* Первые микроскопы появились благодаря работам Роберта Гука (1635-1703 г.г.) и Антони ван Левенгука (1632-1723 г.г.), которые не только изготовили оригинальные микроскопы, но и успешно применили их для исследований. С этого момента берет свое начало микроскопия – методика наблюдения и исследования объектов и их деталей, неразличимых невооруженным глазом.