МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Інженерно-фізичний
_____
(повне найменування факультету)
Фізичне матеріалознавство
_____
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

магістр
_____
(ступінь вищої освіти)

на тему: КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФНОГО СПЛАВУ 30КСР ПРИ ІЗОТЕРМІЧНИХ ВІДПАЛАХ ТА ЛАЗЕРНИХ НАГРІВАХ
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) ІІ курсу, групи ІФ-213м

Спеціальності 132 «Матеріалознавство»
(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)
Прикладне матеріалознавство

ОБЄДКОВА А.К.
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник СМОЛЯКОВ О.В.
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент:_____
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет_____Інженерно-фізичний_____
Кафедра_____Фізичного матеріалознавства _____
Ступінь вищої освіти _____Магістр_____
Спеціальність _____132 Матеріалознавство_____
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація)____Прикладне матеріалознавство_____
(назва освітньої програми (спеціалізації)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ФМ, д.т.н., проф.
_____В.Ю.Ольшанецький
«_____» _____20___року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

ОБЄДКОВОЇ Анастасії Костянтинівни
(ПРІЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи): Кристалізація аморфного сплаву 30КСР при ізотермічних відпалах та лазерних нагрівах

керівник проєкту (роботи) д. ф.-м.н, проф., СМОЛЯКОВ Олександр Васильович
(науковий ступінь, вчене звання, ПРІЗВИЩЕ, ім'я, по батькові,)
затверджені наказом закладу вищої освіти від «___»_____2024 року №___

2. Строк подання студентом проєкту (роботи)_____

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) об'єкт дослідження – аморфний сплав 30КСР, кристалізація аморфного сплаву, методи дослідження – рентгенівський фазовий, металографічний аналіз.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): літературний огляд, матеріали та методи дослідження, результати та їх обговорення, охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях, висновки, перелік посилань.

5. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРІЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
I Літературний огляд	Смоляков О.В. - д. ф.-м.н, проф.		
II Матеріали та методи дослідження	Смоляков О.В. - д. ф.-м.н, проф.		
III Результати та їх обговорення	Смоляков О.В. - д. ф.-м.н, проф.		
IV Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях	Нестеров О.В. – к.т.н., доцент		
НК			

6. Дата видачі завдання «__4__» __вересня__ __2024__ року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Літературний огляд	28.03.2024	
2	Матеріали та методи дослідження	04.09.2024	
3	Результати та їх обговорення	10.11.2024	
4	Охорона праці	20.05.2024	
5	Оформлення пояснювальної записки	24.11.2024	
6	Нормоконтроль	11.12.2024	
7	Рецензування	15.12.2024	
8	Підготовка доповіді на захист	20.12.2024	
9	Захист дипломного проєкту	24.12.2024	

Студент(ка) _____ Анастасія ОБЄДКОВА
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи) _____ Олександр СМОЛЯКОВ
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

ПЗ: 78 с., 2 табл., 25 рис., 34 джерела.

АМОРФНІ СПЛАВИ, ДАЛЬНІЙ ПОРЯДОК, БЛИЖНІЙ ПОРЯДОК, ГОМОГЕННА КРИСТАЛІЗАЦІЯ, ГЕТЕРОГЕННА КРИСТАЛІЗАЦІЯ, ШВИДКІСТЬ РОСТУ КРИСТАЛІВ, ШВИДКІСТЬ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

Виконання дипломної магістерської роботи передбачає засвоєння знань, отриманих під час навчання в університеті, а також набуття навичок у складанні плану огляду комплексних досліджень і аналізі наукових робіт, викладених у літературі на тему кристалізації аморфних металевих сплавів.

У процесі виконання роботи здобуто навички постановки завдань дослідження, обґрунтування вибору методів дослідження та необхідного обладнання, а також формулювання технічних вимог до зразків. У роботі розглядаються такі аспекти:

- структура аморфних металів і процес її формування;
- зміна структури аморфних сплавів під дією термообробок, що не призводять до кристалізації;
- кристалізація аморфних сплавів;
- гомогенне зародження кристалів;
- термодинамічний аспект кристалізації;
- умови некристалічного затвердіння.

Розв’язання зазначених питань неможливе без вивчення попередніх наукових досліджень за цією темою (огляду літератури), врахування властивостей матеріалів, а також без проведення випробувань механічних властивостей, визначення залежності властивостей від хімічного складу, структури, параметрів обробки та умов випробувань.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

АМС – аморфні металеві сплави

ІЛО – імпульсна лазерна обробка

T_g – температура склування

$T_{пл}$ – температура плавлення

G – вільна енергія

H – ентальпія

I – швидкість зародження кристалів

U – швидкість росту кристалів

X – частка закристалізованого об’єму

D – коефіцієнт дифузії

V_m – молярний об'єм

σ – питома вільна енергія межі поділу зародок-материнська фаза

ЗМІСТ

С.

Вступ……. 7

1 Літературний огляд…….. 9

1.1 Структура аморфних металів і її утворення……. 9

1.2 Умови некристалічного затвердіння……. 12

1.3 Зміна структури аморфних сплавів під дією термообробок, що не приводять до кристалізації……. 20

1.4 Кристалізація аморфних сплавів……... 22

1.5 Гомогенне зародження кристалів…….. 24

1.6 Термодинамічний аспект кристалізації…… 32

2 Матеріали та методи дослідження…….. 40

2.1 Вибір матеріалів та термообробка зразків…… 40

2.2 Рентгенівський фазовий аналіз…….. 40

2.3 Методика дифрактометричних досліджень……. 43

2.4 Металографічний аналіз металів і сплавів……... 45

2.5 Приготування шліфів для металографічних досліджень…… 46

2.6 Травлення зразка……. 49

3 Результати та їх обговорення…….. 52

4 Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях……... 64

4.1 Аналіз потенційних небезпек…… 64

4.2 Заходи забезпечення безпеки…… 65

4.3 Заходи забезпечення виробничої санітарії та гігієни праці…… 71

4.4 Заходи забезпечення безпеки в умовах надзвичайної ситуації…….. 73

Висновки…….. 75

Перелік посилань……. 76

ВСТУП

Аморфні металеві сплави (АМС) – це перспективні матеріали з унікальними властивостями, які роблять їх затребуваними в різних галузях промисловості. До їх ключових характеристик належать висока міцність, твердість, електропровідність, магнітна м'якість, корозійна стійкість та ін. Ці властивості зумовлюються особливостями атомної будови АМС, які характеризуються відсутністю дальнього порядку в розташуванні атомів.

Структура АМС може змінюватися під дією різних факторів, зокрема температури. Вивчення процесів структурних змін в АМС при різних видах теплової дії на них є важливим теоретичним і практичним завданням. Це дозволяє глибше зрозуміти природу аморфного стану в металах, а також керувати властивостями АМС шляхом контролю умов їх термообробки.

Одним з найважливіших кінетичних параметрів, що впливають на структуру АМС, є швидкість нагріву або охолодження сплавів. Використання лазерного випромінювання як джерела теплової дії дає можливість значно підвищити ці швидкості, доводячи їх до 10^4...10^6 К/с (при використанні поширених імпульсних та неперервних технологічних лазерів), а в деяких випадках – до 10^9...10^{10} К/с.

Це відкриває нові можливості для вивчення процесів кристалізації в нерівноважних умовах, використовуючи метастабільні діаграми стану. Такий підхід дозволяє отримувати нові структури та фази, недоступні при традиційних методах термообробки.

Наявність значних напружень, які виникають під час імпульсного лазерного нагріву, також впливає на процеси кристалізації, розпаду та стійкості метастабільних фаз, що формуються при нагріванні АМС. Ці напруження можуть призвести до утворення нових дефектів структури, а також до зміни механічних властивостей АМС.

Характер цих процесів, крім швидкостей нагріву та охолодження, залежить від температур, які досягаються на поверхні за час дії імпульсу під час лазерної обробки (ЛО), та їх розподілу за глибиною зони лазерного впливу (ЗЛВ).

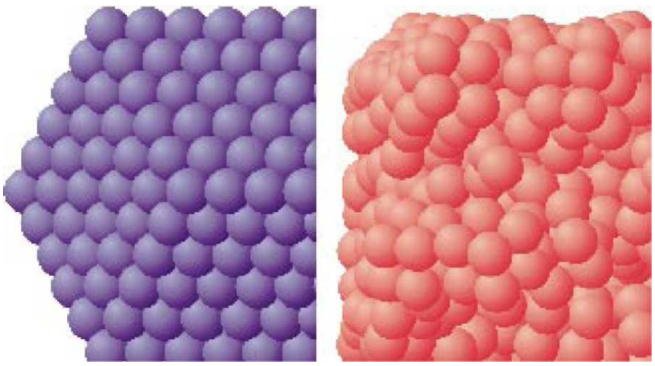
Експериментальне визначення цих параметрів непрямими методами практично неможливо, тому їх розраховують теоретично. Це потребує використання складних математичних моделей та чисельних методів.

Таким чином, дослідження впливу надшвидких нагрівів і охолоджень на структуру і властивості аморфних металевих сплавів є актуальним завданням, яке потребує всебічного розгляду. Вивчення цих процесів може призвести до розробки нових методів модифікування структури АМС з метою вдосконалення їх властивостей та розширення сфери їх застосування.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Структура аморфних металів і її утворення

Аморфний стан являє собою некристалічний стан твердої речовини, що характеризується ізотропністю властивостей і відсутністю точки плавління, тобто процес плавлення відбувається в деякому температурному інтервалі. При підвищенні температури аморфна речовина розм'якшується й поступово переходить у рідкий стан. В аморфному стані немає дальнього порядку в розташуванні атомів, тому без зовнішніх впливів макроскопічні властивості тіла є ізотропними. Однак ближній порядок - найближче оточення атома в межах трьох перших координаційних сфер - в аморфному стані зберігається [1].



а) б)

а – структура дальнього порядку; б – структура ближнього порядку.

Рисунок 1.1 - Комп'ютерні моделі структур [2]

Вважається, що в аморфному металевому сплаві елементарна комірка, яка характерна для кристалічного стану, також зберігається. Однак при стикуванні елементарних комірок у просторі порядок їх порушується, і чіткість рядів атомів,

яка характерна для дальнього порядку, відсутня. У цьому легко впевнитися, подивившись на модель, яка представлена на рисунку 1.1.

Ближній порядок характерний і для рідин, але, на відміну від твердих тіл, у рідині відбувається постійний інтенсивний обмін місцями сусідніх атомів, який ускладнюється по мірі збільшення в'язкості. Тому тверде тіло в аморфному стані прийнято розглядати як переохолоджену рідину з дуже високим коефіцієнтом в'язкості [1].

В аморфному стані тверде тіло має більший об'єм і ентропію, тому при переході в кристалічний стан речовина ущільнюється з виділенням значної кількості теплоти. Експериментально аморфний стан виявляють по відсутності дифракційних максимумів на рентгено-, нейтроно- і електрограмах, які характерні для кристалів із трансляційною періодичністю в розташуванні атомів. Аморфний стан силікатного скла формується в процесі затвердіння переохолодженого розплаву при безперервному зростанні в'язкості, і цей процес називають склуванням. З цієї причини аморфний стан, отриманий з переохолодженого розплаву, також називають склоподібним [2].

Аморфна структура твердого тіла така, що найближче оточення атома не можна порівняти з будь-якою кристалографічною системою. При описі аморфної структури виходять із моделі випадкового пакування твердих сфер, яку запропонував Бернал (1960 р.) для однокомпонентної рідини.

Для фіксації твердого стану переохолодженої рідини необхідна висока швидкість охолодження. Така швидкість досягається в об'єктах, що мають невеликий розмір хоча б в одному напрямку: до них можна віднести порошок, дріт або стрічку. Здатність речовини переходити з розплаву в аморфний твердий стан визначає її здатність до склоутворення, яку можна охарактеризувати максимальною товщиною зразка h_{max}, який має аморфну структуру при заданій швидкості охолодження. При цьому аморфний стан утворюється тільки за умови перевищення деякої критичної швидкості охолодження V_c, що для сплавів на основі заліза, кобальту й нікелю становить 10^5-10^6 К/с, що відповідає максимальній товщині стрічки приблизно 30-40 мкм [3].

У чистих металах аморфний стан важче досягти. Розчинені атоми, особливо, якщо їхній розмір сильно відрізняється від розміру атомів основного компонента, істотно стримують дифузію й, отже, стабілізують аморфний стан. Таким чином, здатність до склоутворення вище в багатокомпонентних системах, що мають більше трьох елементів. Підвищенню здатності до склоутворення сприяє значна різниця в розмірах основних трьох хімічних елементів у сплаві (бажано, щоб вона перевищувала 12%). Як незалежний параметр здатності до склоутворення використовують приведену температуру склування $T_g/T_{пл}$, де T_g— температура склування, $T_{пл}$— температура плавлення. На рисунку 1.2 представлене співвідношення між критичною швидкістю охолодження розплаву V_c, максимальною товщиною зразка h_{max} із аморфною структурою й приведеною температурою склування $T_g/T_{пл}$ для різних аморфних сплавів [4].

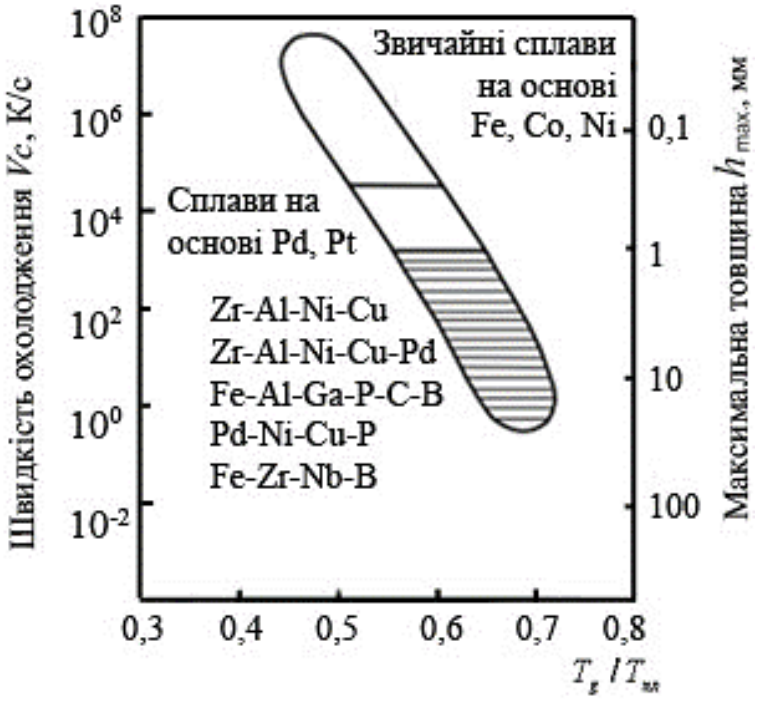


Рисунок 1.2 - Співвідношення між критичною швидкістю охолодження V_c, максимальною товщиною зразка h_{max} і відношенням температури склування до температури плавлення $T_g/T_{пл}$ для різних типів аморфних сплавів [4]

Металеві сплави з доброю здатністю до склоутворення, які мають критичну швидкість охолодження на рівні силікатного скла 10^3 К/с і менше, виділяють у групу об'ємних аморфних металевих сплавів. Вироби із цих сплавів мають аморфну структуру в товщині до 100 мм.

Нагрівання аморфних сплавів супроводжується структурними змінами, пов'язаними з атомними перебудовами без дифузії на значні відстані. Така структурна релаксація супроводжується ущільненням аморфної матриці, обумовленого анігіляцією надлишкового вільного об'єму й зняттям залишкових напружень. Тому в результаті нагрівання аморфні сплави поступово втрачають пластичність, тобто відбувається процес збільшення крихкості. Цей процес починається при температурі 470…570 К. Температура крихкості вище в більш тонкій стрічці, яку отримують при високій швидкості гартування розплаву, і вона збігається з температурним інтервалом найбільш інтенсивного ущільнення аморфного сплаву.

1.2 Умови некристалічного затвердіння

Розплавлений метал у процесі охолодження починає кристалізуватися лише по досягненні деякого переохолодження (ΔT) відносно рівноважної температури, внаслідок існування енергетичного бар'єра, який системі необхідно подолати флуктуаційним шляхом для утворення здатного до росту зародка. Величина цього переохолодження визначається роботою утворення зародка критичних розмірів, яка залежить від термодинамічних характеристик матеріалу [5], а також такими факторами, як початкова в'язкість розплаву й швидкість її збільшення зі зниженням температури, кількість і каталітична активність твердих часток, що ініціюють гетерогенне зародкоутворення, швидкість охолодження розплаву. Останній (кінетичний) фактор має визначальне значення для досягнення великих і надвеликих переохолоджень. Так, в експериментах по швидкому охолодженню

алюмінію показано [6], що якщо при швидкостях охолодження до 500 К/с переохолодження становить лише кілька градусів, то при $v_{охол} = 5 \cdot 10^3$ К/с воно збільшується до 80 К і досягає 230 К при $v_{охол} = 5 \cdot 10^6$ К/с. При швидкому охолодженні ряду металів і сплавів отримані значення переохолоджень до половини абсолютної температури плавлення ($T_{пл}$), що близько до їх теоретично спрогнозованих граничних значень. При таких переохолодженнях у силу великої в'язкості й відповідно малої рухливості атомів, зародкоутворення й ріст кристалів ускладнені, і з'являється можливість некристалічного затвердіння металів і сплавів. Відбувається це при характерній для даного матеріалу температурі, яку називають температурою склування T_g, коли в'язкість досягає значення 10^{13} П, причому в цьому випадку в'язкість змінюється не стрибком, як при кристалізації, а досить плавно (рисунок 1.3).

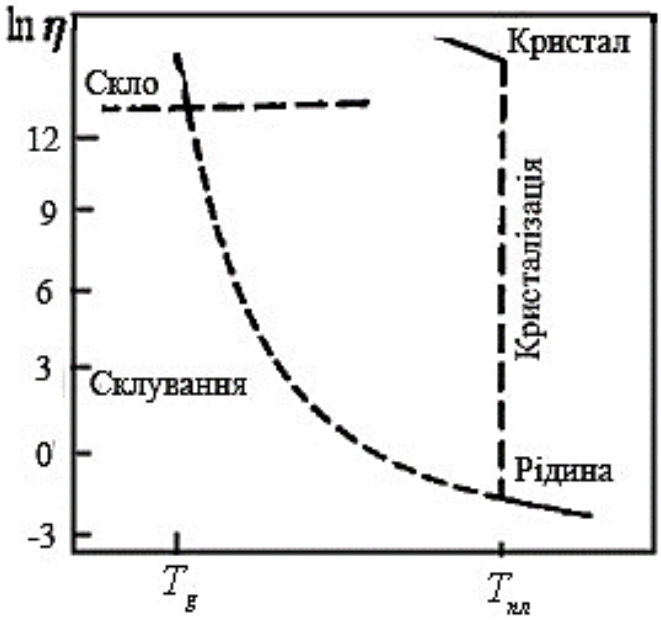


Рисунок 1.3 - Зміна в'язкості з температурою, що відповідає кристалізації й склуванню металевого розплаву [5]

Таким чином, повинна існувати деяка мінімальна швидкість охолодження, при якій у певному об'ємі не утвориться жодного здатного до росту зародка. Цю швидкість можна використовувати як критерій схильності даного матеріалу до

склування. Перевага такого підходу полягає в тому, що приймається до уваги лише кінетика зародкоутворення без розгляду росту. Однак, у реальних умовах ця умова аморфізації є надмірно суворою. Більш корисним і зручним на практиці критерієм може служити критична мінімальна швидкість охолодження $V_{\text{охол}}^{кр}$, необхідна для запобігання утворення кристалічної фази в доступній для виявлення кількості. При такому підході аналітичний розгляд процесу склування повинен включати кінетику, як зародження, так і росту кристалів.

У цьому випадку в припущенні гомогенного характеру зародкоутворення відносна кількість кристалічної фази , яка утворюється за час t, X (t) може бути визначена, згідно А. Н. Колмогорова [7], як

$$X(t) = \frac{V_{\text{кр}}(\text{t})}{V_0} = 1 - \exp\left[- \int_0^t I(\tau) V(t-\tau) d\tau \right], \qquad (1.1)$$

де V_0, — об'єм зразка;

$V_{\text{кр}}$ (t) — об'єм кристалічної фази;

V (t) — об'єм зростаючого кристала;

I (t)— швидкість гомогенного зародження центрів кристалізації.

На початковій стадії кристалізації, коли X(t) << 1, можна зневажити взаємодією зростаючих кристалів, тоді кінетика кристалізації може бути описана виразом Джонсона — Мела — Аврамі [8]:

$$X(t) = \int_0^t I \frac{4}{3} \pi U^3 (t-\tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} I U^3 t^4, \qquad (1.2)$$

де U - лінійна швидкість росту кристала.

З (1.3) можна визначити час t необхідний для кристалізації певної частки об'єму X:

$$t = \left(\frac{3X}{\pi I U^3} \right)^{1/4} \qquad (1.3)$$

Схожий кінетичний підхід розвив Ульманн для ряду неметалічних склоутворюючих матеріалів, а потім розширили й узагальнили на металеві системи Девіс і ін. [9] При цьому для t ,було отримано вираз:

$$t \sim \frac{9{,}3\eta(T)}{R_0 T f^3 \overline{N}_V} \left\{ \left[\exp \frac{1{,}07}{\Delta T_r^{\,2} T_r^3} \right] / \left[1 - \exp \frac{-\Delta H_f \Delta T_r}{R_0 T} \right] \right\}, \qquad (1.4)$$

де η(T) — коефіцієнт динамічної в'язкості;

a_0— середній атомний діаметр;

f — число активних місць (точок росту) на міжфазній поверхні;

N_V — середня об'ємна концентрація атомів;

$T_r = T/T_{пл}$ — приведена температура;

$\Delta T_r = (T_{пл} - T)/T_{пл}$ — приведене переохолодження;

ΔH_f— молярна теплота плавлення;

R_0 — універсальна газова стала;

N — число Авогадро.

Використовуючи цей вираз, можна обчислити час, за який при різних температурах перетворення утвориться задана відносна кількість кристалічної фази, і побудувати відповідні кінетичні криві час – температура – перетворення (Ч – Т – П).

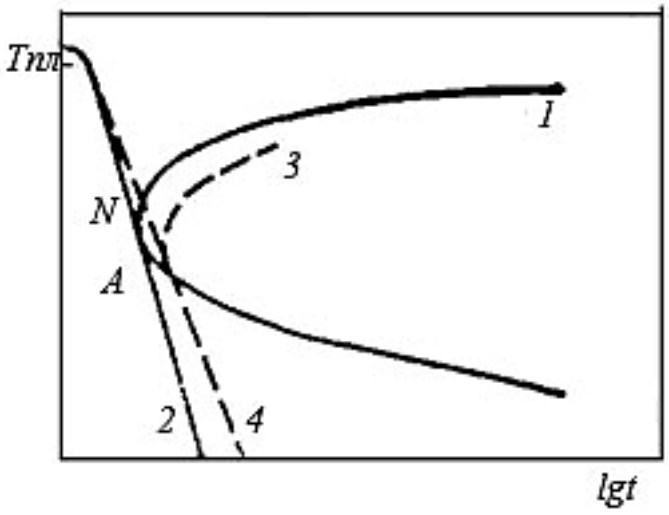
На рисунку 1.4 показана ідеалізована Ч – Т – П діаграма для переохолодженого розплаву. Крива 1 відповідає мінімальній експериментально обумовленій відносній кількості кристалічної фази X_{min}. Величина X_{min} є досить

умовною й звичайно її значення беруть 10^{-6}, що, очевидно, прийнятно, тим більше що вплив значення X на t відносно невеликий, бо $t \sim X^{1/4}$ [10].

Критична швидкість охолодження може бути в цьому випадку апроксимована (у припущенні лінійного закону охолодження) лінією, що проходить через точку, яка відповідає температурі ліквідус у момент часу t=0, і дотична до Ч—Т—П кривої, що відповідає частинці $X = 10^{-6}$ (лінія 2, рисунок 1.4) в деякій точці А поблизу «вершини» цієї кривої, тобто

$$v_{\text{охол}}^{кр} = (T_{пл} - T_A)/t_A, \qquad (1.5)$$

де T_A и t_A — температура й час, що відповідають точці А (часто точку А для спрощення вважають співпадаючої із точкою вершини N, що відповідає мінімальному інкубаційному періоду на кривій Ч – Т – П.



1 – ідеалізована Ч-П-Т діаграма; 2, 4 - критична швидкість охолодження;
3 - крива перетворення при безперервному охолодженні.

Рисунок 1.4 - Ідеалізована Ч—Т—П діаграма для переохолодженого розплаву [10]

Оскільки розглядувані криві Ч – Т – П описують ізотермічне перетворення, то отримане в такий спосіб значення $v_{охол}^{кр}$ є трохи завищеним. При більш суворому розгляді необхідно враховувати безперервність процесу охолодження шляхом деякої корекції кривих Ч - Т - П або використанням більш складної функціональної залежності Х від Т [11].

Обчислені схожим чином значення критичних швидкостей охолодження для різних металевих матеріалів, незважаючи на ряд зроблених при виведенні формули (1.4) спрощуючих припущень і використання розрахункових (по Фогелю - Фулчеру або іншим методом) значень в'язкості переохолодженого розплаву, досить задовільно (до порядку величини) збігаються з відомими експериментальними даними [9].

Вважається [4], що приріст частки закристалізованого об'єму в умовах безперервного охолодження розплаву зі швидкістю $V_{охл}$ (t) від $T_{пл}$ до T_g обумовлений появою при деякій температурі $T_g < T' < T_{пл}$ зародків критичного розміру $r_{кр}(T')$ і їх наступним ізотропним ростом при зниженні температури від T' до T_g зі швидкістю $U(T) = -v_{охол}(T)\frac{dt_{кр}}{dT}$, що дає

$$X = \frac{4}{3}\pi \int_{T0}^{T_{пл}} \frac{I(T')}{v_{охл}(T')} \left[r_{кр}(T') + \int_{Tg}^{T'} \frac{U(T)}{v_{охол}(T)} dT \right]^3 dT'. \qquad (1.6)$$

Перевага виразу (1.5) полягає в тому, що він безпосередньо пов'язує реальну швидкість охолодження розплаву з параметрами, які характеризують протікання процесу кристалізації, причому на відміну від (1.4) він отриманий без ряду спрощуючих припущень.

Існує спосіб [12] розрахунку $v_{охол}^{кр}$, який дозволяє обійтися без побудови кінетичних діаграм. При цьому значення температури T_N у крайній лівій точці Ч – Т – П діаграми, яке використовується у виразі (1.5), визначається ітераційним методом із запропонованого рівняння; переваги цього методу полягають у тому, що

для визначення $v_{охол}^{кр}$ не потрібне знання температурної залежності в'язкості, а потрібні лише її значення при будь-яких двох температурах, наприклад при T_g та $T_{пл}$. $v_{охол}^{кр}$ істотно залежить від відношення $\Delta c_p^{пл} / \Delta s_{пл}$, де $\Delta c_p^{пл}$ і $\Delta s_{пл}$ — різниці відповідно теплоємностей і ентропії рідкої та твердої фаз при температурі плавлення, причому матеріали з більшими значеннями цього відношення легше переводяться в склоподібний стан.

На рисунку 1.5 показаний зв'язок між значеннями $v_{охол}^{кр}$, для ряду металів і сплавів і приведених значень їхніх температур склування $T_{rg}= T_g /T_{пл}$ (при відсутності експериментальних значень T_g використовувалися значення температур початку кристалізації $T_{кр}$ при безперервному нагріванні з великою швидкістю) [9]. Як видно, існує явно виражена кореляція цих величин, обумовлена сильною залежністю $v_{охол}^{кр}$ від швидкості зростання в'язкості зі зниженням температури. Чим вище T_{rg}, тим швидше зростає η і, отже, тим менше $v_{охол}^{кр}$.

Треба зважати на те, що для практичної реалізації некристалічного затвердіння потрібне виконання умови $v_{охол} \geq v_{охол}^{кр}$.Це пов'язане з необхідністю максимально швидкого проходження відносно невеликої «високотемпературної» області між $T_{пл}$ і T_g, де в силу термодинамічних стимулів імовірність зародкоутворення досить висока. Зокрема, це відображено й у виразі (1.17), звідки слідує зменшення частки закристалізованого об'єму при звуженні меж інтегрування.

Таким чином, підвищення T_g і (або) зниження $T_{пл}$ під впливом легування або інших факторів сприяють зменшенню $v_{охол}^{кр}$ [13]. Відзначимо, що T_g залежить від $v_{охол}$ розплаву, причому збільшення T_g зі зростанням $v_{охол}$, може бути виражене як

$$\frac{dT_{п}}{d\ln v_{охол}} \approx \frac{k(T_g^0)^2}{E_a}, \qquad (1.7)$$

де T_g^0 — значення T_g, визначене при швидкості нагрівання 1К/с (або апроксимоване температурою $T_{кр}$ при цій же швидкості нагрівання);

E_a — енергія активації в'язкої течії.

Проведена оцінка показує, що при

$$\nu_{охол} = 10^5 \text{ К/с} \quad \Delta T_g = T_g - T_g^0 = 90 \div 160 \quad \text{К}$$

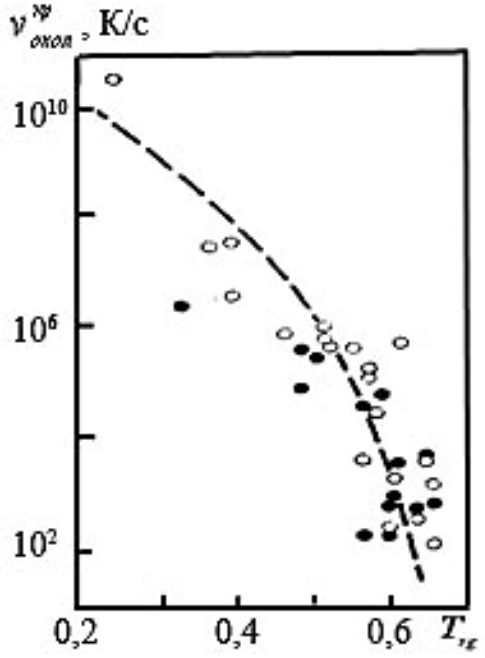


Рисунок 1.5 - Зв'язок $\nu^{кр}_{охол}$ з приведеною температурою склування для ряду металів і сплавів: ○ – розрахункові дані; ● – експериментальні дані [9]

Розглядаючи умови, що забезпечують некристалічне затвердіння, можна відзначити гіпотезу авторів [14], відповідно до якої механічні (зсувні) напруження, які виникають при контакті розплаву з холодною підкладкою, що рухається, і сягають, за їхніми підрахунками, ~100 МПа, істотно ускладнюють процес кристалізації, точніше, росту кристалів. Дійсно, у процесі охолодження можуть виникнути передумови появи здатних до росту зародків, які звичайно повинні рости в напрямку максимального тепловідводу, тобто перпендикулярно до поверхні підкладки. Оскільки, існує градієнт швидкості переміщення сусідніх

шарів розплаву, направлений нормально до охолоджуючої поверхні, напруження зсуву що виникають будуть прагнути розвернути такий мікрокристал, перпендикулярно до температурного градієнта, зміщуючи його тим самим у зону розплаву з більш високою в'язкістю, де ріст практично неможливий. У результаті, очевидно, створюються умови, що сприяють фіксуванню «вморожених» центрів кристалізації.

1.3 Зміна структури аморфних сплавів під дією термообробок, що не приводять до кристалізації

Аморфні сплави, яким би способом вони не були приготовлені, не знаходяться в стані конфігураційної рівноваги, а повільно релаксують до “ідеального” метастабільного аморфного стану з меншою енергією шляхом гомогенного процесу. Ідеальна аморфна структура повинна відрізнятися від структури виготовленої аморфної твердої речовини приблизно тим же, чим зроблений кристал відрізняється від кристалічної речовини, а саме наявністю в реальному матеріалі дефектів. Вважають, що релаксація в аморфних сплавах повинна відбуватися або шляхом відпалу дефектів, або за рахунок зміни вільного об'єму, або ж шляхом змін топологічного і композиційного ближнього порядку. Спостереження показали, що низькотемпературний відпал, що не викликає кристалізації, приводить до різних змін фізичних властивостей аморфних сплавів, наприклад магнітної анізотропії, температури Кюрі, електричного опору, надпровідності, теплоємності, коефіцієнта дифузії; крім того в деяких сплавах спостерігалася втрата пластичності та ін. Передбачається, що такі зміни обумовлені описаними вище процесами релаксації[15].

Аморфні сплави при докристалізаційних відпалах у процесі структурної релаксації досягають деякого метастабільного аморфного стана, що характеризується значною стабільністю фізичних властивостей. Природа цього

стану викликає інтерес як із погляду фізики АМС, так і механізмів стабілізації унікальних властивостей, необхідних у практиці. Чи є цей стан чисто кінетично сповільненим, або він є термодинамічно квазирівноважим? Однією з ознак термодинамічної рівноваги є структурна зворотність при термоциклюванні.

Сплави системи Fe-B за допомогою тривалих відпалів досягали деякого термодинамічного квазірівноважного (метастабільного) стану при температурах 300 і 350^{0}C з найбільш низькою вільною енергією [16]. При наявності хімічної гетерогенності, можна вважати, що структурні перебудови при термоциклюванні визначаються зворотною зміною розчинності компонент. У результаті цього при кожній температурі формується структура, що складається із суміші двох аморфних метастабільних розчинів. При цьому зі зниженням температури амплітуда концентраційних неоднорідностей зменшується. Концентраційні неоднорідності формуються в результаті прагнення атомів розташуватися в найбільш енергетично вигідних положеннях, обумовлених хімічними зв'язками[У процесі відпалів, завдяки силам міжатомної взаємодії можуть формуватися структурні комплекси, які за складом і координацією наближаються до кристалічних фаз. Ці комплекси згодом можуть відігравати роль зародків при кристалізації. Оскільки в сплаві Fe-B першими кристалічними фазами є метастабільні борид Fe_3B і розчин бора в α-залізі, то очікується, що концентраційні неоднорідності, які виникають в аморфній структурі, є морфологічними провісниками саме цих фаз.

При низькотемпературному відпалі в сплавах системи Fe-B відбувається фазове розшарування в аморфній матриці: утворення областей із відмінним від матриці типом ближнього порядку і, можливо, складом. З підвищенням температури відпалу ступінь розшарування зростає. У межах аморфного стану в сплавах утворюються області з різним типом ближнього порядку (кластери) і хімічним складом. Склад областей, що утворяться при низькотемпературному відпалі, з різним типом ближнього порядку відповідає складу кристалічних фаз. Процес кристалізації являє собою коалесценцію кластерів, що супроводжується їхнім ростом і збільшенням ступеню упорядкування. У сплавах системи Fe-B

відбувається дифузійний перерозподіл компонентів, що може приводити до утворення кластерів з ближнім порядком, аналогічним структурі борида. Зміни типу ближнього порядку в «боридних» кластерах йде тим же шляхом, що і зміна структури метастабільних фаз при нагріванні [17].

На сплаві $Fe_{40}Ni_{38}P_{13}B_9$ був досліджений при безперервному нагріві процес фазового розшарування аморфних сплавів [18]. Аморфний сплав у вихідному стані є однофазним. Його нагрів до 300^0C не приводить до істотної зміни структури. В області температур, близької до температури кристалізації ($T_{кр}=385^0$C) відбувається розшарування метастабільної аморфної матриці на дві аморфні фази з різним вмістом компонент, при цьому процес розшарування супроводжується порівняно різким збільшенням об'єму. Подальший нагрів приводить до кристалізації аморфного сплаву шляхом утворення кристалів в обох аморфних фазах.

Процес фазового розшарування може відбуватися двома шляхами: по механізмі зародження і росту нової фази і синодального розпаду. У першому випадку утворення зародка нової фази вимагає подолання системою певного енергетичного бар'єра, зв'язаного з процесом зародження. А області концентрацій, де друга похідна $\partial^2G/\partial c^2<0$, будь-яка флуктуація складу буде приводити до зменшення вільної енергії, що викликає спонтанне розшаровування аморфної матриці. У цьому випадку зародки відсутні і розпад є цілком дифузійним процесом. При цьому в спочатку однорідній матриці утворяться флуктуаційні хвилі концентрації – відбувається синодальний розпад.

1.4 Кристалізація аморфних сплавів

При підвищеній температурі аморфні сплави кристалізуються. Відповідно до існуючої у цей час класифікації перехід метастабільної аморфної фази в кристалічну може відбуватися за допомогою однієї з наступних реакцій [19]:

1. Поліморфна кристалізація, при якій аморфний сплав без усякої зміни концентрацій переходить у перенасичений, метастабільний сплав або стабільну кристалічну сполуку. Така реакція може протікати тільки в області концентрацій, що відповідають чистим елементам або сполукам.

2. Переважна (первинна) кристалізація однієї з фаз, у результаті якої відбувається виділення одного якого-небудь компонента, у той час як аморфна фаза збагачується другим компонентом. Дана реакція є першою стадією кристалізації багатьох АМС. При більш високій температурі й досягненні рівноваги між аморфною матрицею й компонентом, що виділився, із аморфною матрицею може відбутися перетворення, обумовлене іншим механізмом.

3. Евтектична кристалізація - тобто одночасне виділення двох фаз. Така реакція характеризується найбільшою рушійною силою й може відбуватися між двома фазами у всій області концентрацій. По обидві сторони фронту кристалізації концентрація компонентів однакова, проте, на фронті реакції два компоненти розділяються на дві фази, тому така реакція звичайно займає більш тривалий час, ніж поліморфна.

Фактично, в якості температури кристалізації аморфних сплавів, приймається значення T_x, що відповідає початку екзотермічного піку на кривій залежності тепловиділення від температури. Для більшості аморфних сплавів температура кристалізації становить $(0,4\text{-}0,6)T_{пл}$ температури плавлення й залежить від хімічного складу сплаву. Сучасні промислові аморфні сплави мають температуру кристалізації, як правило, більше 770 К. Кристалізація аморфних сплавів супроводжується істотною зміною більшості фізичних властивостей з виділенням теплоти й збільшенням густини матеріалу. Необхідно відзначити, що формування перших кристалітів починається при температурі приблизно на 100 К нижче T_x. Часто кристалізація починається з поверхні, де вище структурна й хімічна неоднорідність матеріалу, а отже, вище ймовірність формування зародків кристалізації [17].

Як правило, у результаті кристалізації формуються зерна розміром 0,1-1 мкм. Тому термічну обробку аморфних сплавів проводять при температурі нижче

температури кристалізації сплаву, так, щоб зберегти його аморфну структуру. Стимулювання зародження центрів кристалізації по всьому об'єму аморфної матриці й стримування початку процесу кристалізації до більш високої температури дозволяє значно зменшити розмір кристалітів, до 10 нм [15].

1.5 Гомогенне зародження кристалів

Зародження кристалів може бути визначене як процес утворення в якій-небудь обмеженій частині об'єму нової фази, відділеної від іншої речовини границею розділу. У випадку затвердіння, зародження полягає в утворенні в рідині дрібних часток твердої фази (центрів кристалізації). Для відповіді на питання про те, як і коли відбулося зародження центрів кристалізації, необхідно розглянути проблему зародження як з термодинамічної, так і з кінетичної точки зору.

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 1.6.

Нижче 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. 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 виграш 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 1.6). 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 [6].

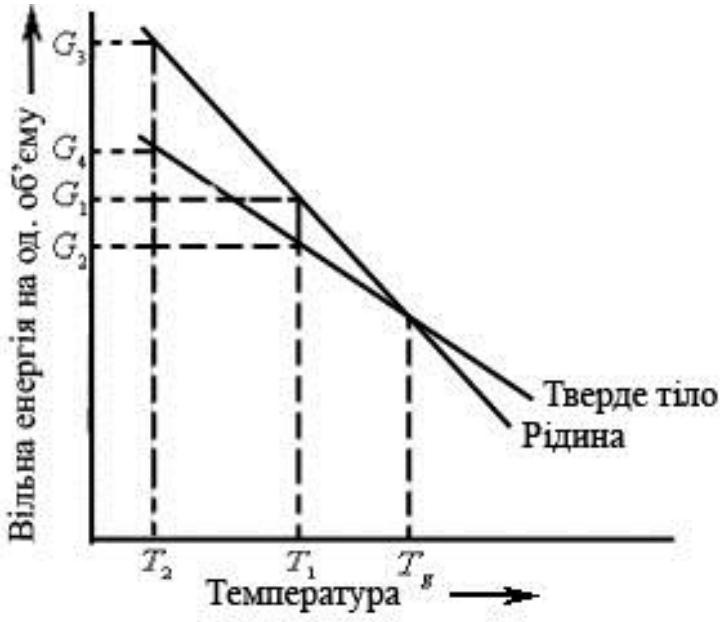


Рисунок 1.6 - Зміна вільних енергій чистого металу в рідкому й твердому станах залежно від температури [6]

Так як G = H – T S, а H_L-H_S= H_m, де H_L – ентальпія рідкої фази, H_S – ентальпія твердої фази, H_m – прихована теплота плавлення. То можна показати, що G_1-G_2 =

$(G_L\text{-}G_S) = (H_L\text{-}H_S) – T\,(S_L\text{-}S_S) = H_m - T\Delta S$, де T — температура переходу. Враховуючи те, що при температурі кристалізації вільні енергії рідини і твердої фази рівні, тобто

$$\Delta S = \frac{H_m}{T_x}$$

$H_L – T_x\,S_L = H_S – T_x\,S_S$, отримаємо , де T_x— термодинамічна температура кристалізації, то для сфери радіусом r:

$$\Delta G_V = \left(G_L - G_S\right)\cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = -\frac{H_m}{T_x}\Delta T \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 , \qquad (1.8)$$

де ΔT — величина переохолодження [21].

Залежність ΔG_V від радіуса r показана на рисунку 1.7.

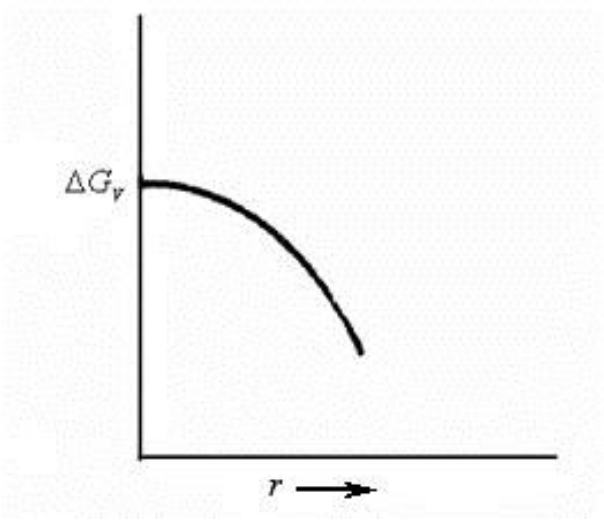


Рисунок 1.7 - Зміна ΔG_V в залежності від радіуса зародка [20]

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. Для ілюстрації виникнення поверхневої енергії розглянемо границю розділу між рідкою й твердою фазами шириною принаймні в один атом, схематично зображену на рисунку 1.8. Спрощено - атоми на цій межі

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.

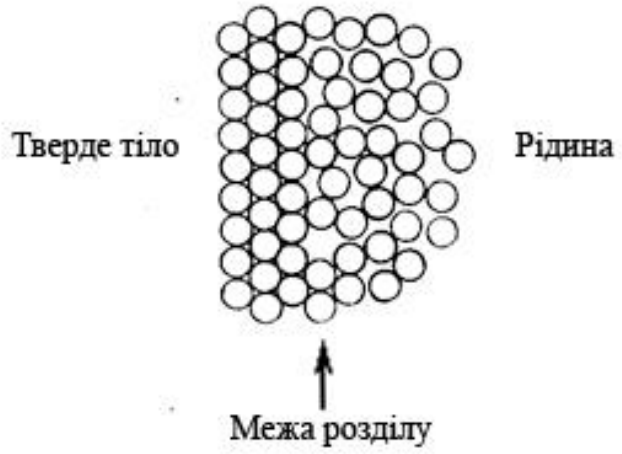


Рисунок 1.8 - Межа розділу між твердою й рідкою фазою [19]

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

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{H_m}{T_x}\Delta T \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma \tag{1.9}$$

Залежність обох частин, а також сумарної вільної енергії системи від радіуса зародка показана на рисунку 1.9. З аналізу кривих випливає, що при деякому критичному значенні радіуса r^*величина ΔG має максимум і може бути виражена як

$$\Delta G_{макс} = \cdot - \frac{H_m}{T_x}\Delta T \cdot \frac{4}{3}\pi r^{*3} + 4\pi r^{*2}\gamma \text{ ,} \tag{1.10}$$

де

$$r^* = \frac{2\gamma T_x}{L\Delta T}. \qquad (1.11)$$

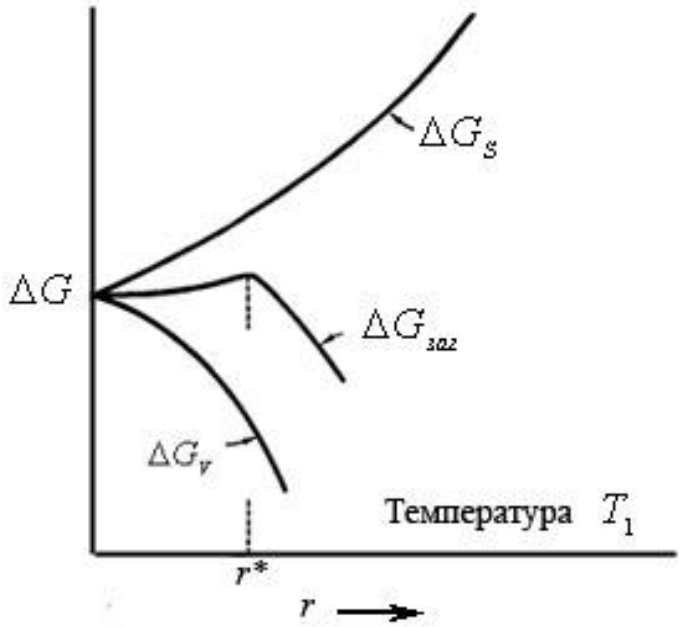


Рисунок 1.9 - Зміна ΔG залежно від радіуса зародка [20]

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 [22].

При перетворенні переохолодженого до температури T_1 (рисунок 1.5) 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 відбувається 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 1.10.

Зміна вільної енергії ΔG_S майже не залежить від температури, а отже зв'язок розмірів критичного зародка з величиною переохолодження визначається в основному тільки залежністю ΔG_V від температури, як показано на рисунку 1.9 .

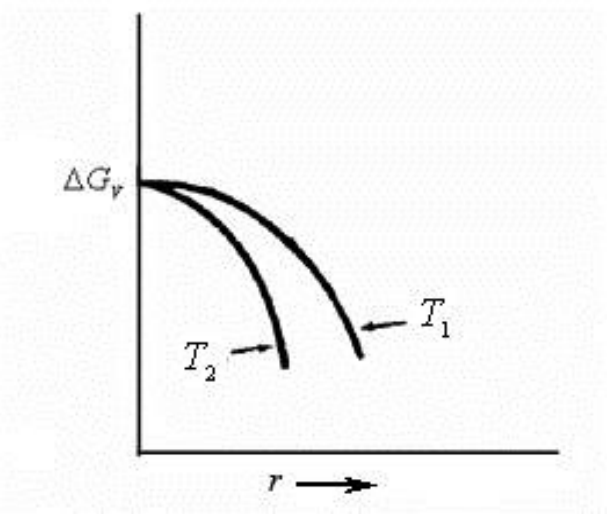


Рисунок 1.10 - Вплив температури на зміну ΔG_V в залежності від радіуса зародку[22]

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 1.11 [23].

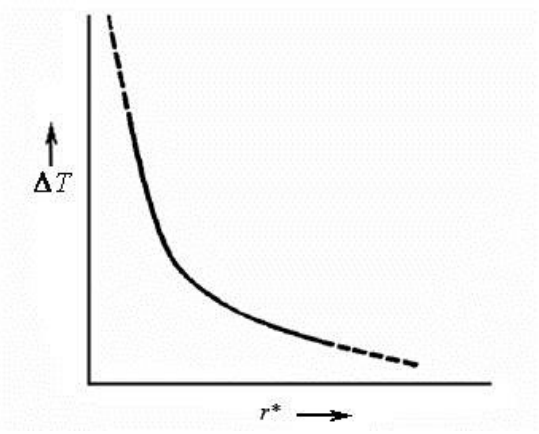


Рисунок 1.11 - Залежність критичних розмірів r* зародків від переохолодження ΔT [23]

Утворення зародків на наявній у розплаві поверхні розділу - стінці посудини або частках нерозчинних домішок (підкладці) - може відбутися, якщо ця поверхня змочується рідким металом. У цьому випадку утворення зародків на ній буде потребувати меншої витрати енергії. У зв'язку із цим, крайовий кут між підкладкою і зародком твердої фази, який перебуває на ній, має важливе теоретичне значення, хоча це й не може бути широко використане на практиці [20].

Якщо крайовий кут θ малий, як це показано на рисунку 1.12, то поверхнева енергія границі розділу між твердою фазою й підкладкою також мала. У цьому випадку з атомів рідкого металу легко утворяться зародки твердої фази на поверхні підкладки. У випадку якщо θ = 180°, підкладка істотно не впливає на процеси зародження, тому що міжфазна енергія на границі твердої фази й підкладці виявляється досить високою.

Рисунок 1.12 - Крайовий кут між підкладкою і твердою фазою [20]

Ефективність будь-якої частки, як каталізатора зародження, залежить від крайового кута, що у свою чергу визначається такими факторами, як близькість структур кристалічних ґраток підкладки й твердої фази , хімічна природа поверхні підкладки. Якщо крайовий кут малий, то зародження відбувається при незначному переохолодженні, якщо ж крайовий кут великий, те необхідне більше переохолодження. Більшість застосовуваних у промисловості металів містить достатню кількість різних нерозчинних домішок, і зародження кристалів у розплавах цих металів відбувається при переохолодженнях 1 — 10 К. Якщо кількість присутніх у рідкому металі нерозчинних домішок недостатня для ефективного розвитку процесів гетерогенного зародження, у розплав можуть бути введені так звані каталізатори зародження.

Якщо позначити роботу утворення центра кристалізації при гомогенному процесі через $\Delta G_{макс.гом}$, то робота утворення центра кристалізації на підкладці $\Delta G_{макс.гетер}$. визначається наступним [24]:

$$\Delta G_{макс.гетер} = \Delta G_{макс.гом} \frac{2 - 2\cos\theta - \sin^2\theta\cos\theta}{4} \qquad (1.12)$$

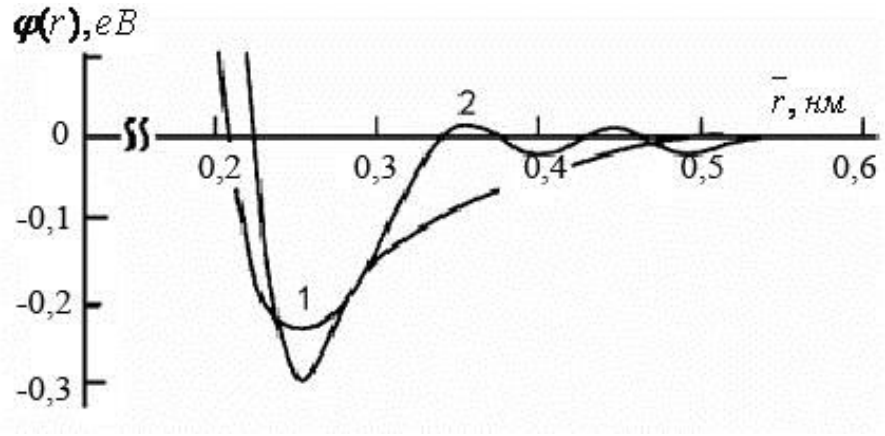
При θ = 0° (повне змочування підкладки твердою фазою) ця величина перетворюється в нуль; при відсутності змочування (θ =180°) $\Delta G_{макс.гетер} = \Delta G_{макс.гом}$

1.6 Термодинамічний аспект кристалізації

У класичній теорії гомогенного зародкоутворення приймається, що починаючи з найменших розмірів, зародки мають ідеальну структуру відповідної кристалічної фази й постійну поверхневу енергію, а величина рушійної сили μ визначається тільки величиною переохолодження. Це не так при високих переохолодженнях, характерних для температур існування аморфної фази, оскільки розміри критичних зародків досить малі.

Відомо, що кристалізація при відпалі аморфних матеріалів проходить по двом можливим механізмам [25,26]. Для ряду речовин безліч зародків утворяться на стадії гартування, а при відпалі відбувається ріст уже існуючих ЦК. Для інших речовин можливе утворення чисто аморфної фази, а ЦК виникають при досить високих температурах відпалу. Моделювання теж призводить до істотно, різних механізмів виникнення ЦК.

При моделюванні використовували два емпіричні потенціали міжатомної взаємодії для заліза - згладжений і з осциляціями (рисунок 1.13), які забезпечували кристалізацію з утворенням ГЦК і ОЦК структур відповідно. Потенціали відкоректовані так, щоб температура плавлення відповідала табличному значенню (1800 ± 10 К) [27,28].



1 – згладжений; 2 – осцилюючий.

Рисунок 1.13 - Потенціали міжатомної взаємодії для заліза [28]

При згладженому потенціалі ЦК легко виникають (у великій кількості по всьому об'ємі моделюючого зразка) на стадії охолодження (навіть до швидкості охолодження $5 \cdot 10^{14}$ К/с). Після миттєвого гартування аморфна фаза, порівняно швидко кристалізується при відпалах, починаючи з температури 400 К. При використанні осцилюючого потенціалу при гартуванні з досить високою швидкістю можна одержати чисто аморфну фазу. Її кристалізацію можна спостерігати тільки при досить високих температурах відпалу, і вона носить спонтанний характер. При зміні шляху моделювання ЦК з'являється в іншому місці, і час очікування їхньої появи може змінюватися дуже істотно. При відпалах вільних зразків, які складаються з 6000 атомів, при температурі 915 К отриманий час очікування становив $2000 \cdot 10^{-12}$ с і $2500 \cdot 10^{-12}$ с, кристалізація йшла з 1 ÷ 3 центрів. При температурі 970 К був отриманий час очікування в інтервалі 500 ÷ $1600 \cdot 10^{12}$с. У випадку осцилюючого потенціалу кристалізація дещо ускладнена і при охолодженні розплаву. Розплав, охолоджений до Т = 1300 К, не кристалізувався при наступній витримці протягом $2500 \cdot 10^{-12}$ с. Розміри критичних зародків, знайдені за результатами моделювання, істотно перевищують розміри, що розраховані відповідно до класичної теорії гомогенного зародкоутворення. Скоріше за все, це пов'язано, з розмірним ефектом, який впливає на характер

фазового перетворення. У той же час, дані моделювання підтверджують флуктуаційний характер виникнення ЦК і необхідність певної передкристалізаційної перебудови матеріалів. При цьому, число ЦК, що з'являються майже одночасно або з деякою затримкою, визначається характером потенціалу міжатомної взаємодії й температурою відпалу [29].

Відповідно до класичного теорії [28], швидкість росту ЦК визначається виразом:

$$U=\beta\sigma(1-r^{*}/r). \qquad (1.13)$$

де β – кінетичний коефіцієнт;

σ= Δμ/kT – рушійна сила кристалізації,

Δμ– різниця хімічних потенціалів аморфної й кристалічної фаз;

r^{*}- радіус критичного зародка, ($1-r^{*}/r$) - поправка Гіббса-Томсона до пересичення.

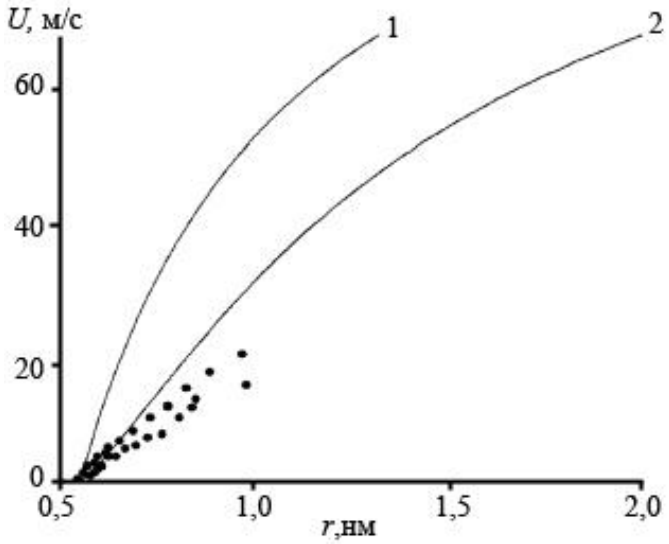
За результатами моделювання була визначена залежність U(r) при постійній температурі (рисунок 1.14, швидкості росту визначали по залежностях розміру ЦК від часу, r(t)). Якщо підрахувати різницю хімічних потенціалів Δμ відповідно до співвідношення [31]

$$\Delta\mu \equiv \Delta\mu_T = 2\Delta H_m \frac{T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \qquad (1.14)$$

де H_m – теплота плавлення,

T_m – температура плавлення.

І знайти залежність U(r) відповідно до формули (1.14), то відповідна крива (крива 1 на рисунку. 1.14) не співпаде з даними моделювання (точки на графіку).



• - дані моделювання;

1 - розрахунок за формулою (1.6); 2 - розрахунок за формулою (1.11)

Рисунок 1.14 - Залежності швидкості росту центрів кристалізації від їхнього розміру [28]

Відповідно до класичної теорії [28] робота утворення зародка кристалічної фази:

$$\delta G(r) = -\frac{4}{3\Omega}\pi r^3 \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad , \tag{1.15}$$

де Ω- об'єм, який припадає на один атом в упорядкованій фазі;

γ- енергія поверхні розділу між упорядкованою й аморфною фазами. Розглянемо, як вплине врахування залежності рушійної сили Δμ/kT і поверхневої енергії γ від розміру зародків ($\Delta\mu_r$ і γ_r) на роботу їхнього утворення. Припустимо, що розмірний ефект полягає в тому, що в об'ємах менших деякого значення $V_0 = 4/3\pi r_0^3$ (r_0- радіус такої області), які залежать від температури, неможливо стабільне існування кристалічної фази. Структура в такому об'ємі флуктує і з

появою в ньому впорядкованого кластера вільна енергія практично не змінюється, спектральні характеристики коливань атомів, ступінь упорядкування й локальна густина, такі як в аморфній фазі. Приймемо, що $\Delta\mu_r = \Delta\mu_T(1-r_0/r)$, а $\gamma_r = \gamma_\infty(1 - (r_0/r)^2)$, тоді залежність роботи утворення $\delta G(r)$ кристалічного зародка від його розміру буде наступною

$$\delta G(r) = -\frac{4}{3\Omega}\pi r^3 \Delta\mu_T\left(1-\frac{r_0}{r}\right) + 4\pi r^2\gamma_\infty\left(1-\left(\frac{r_0}{r}\right)^2\right) \qquad (1.9)$$

де $\Delta\mu_T$ – різниця хімічних потенціалів при даній температурі (у випадку повністю впорядкованої кристалічної фази),

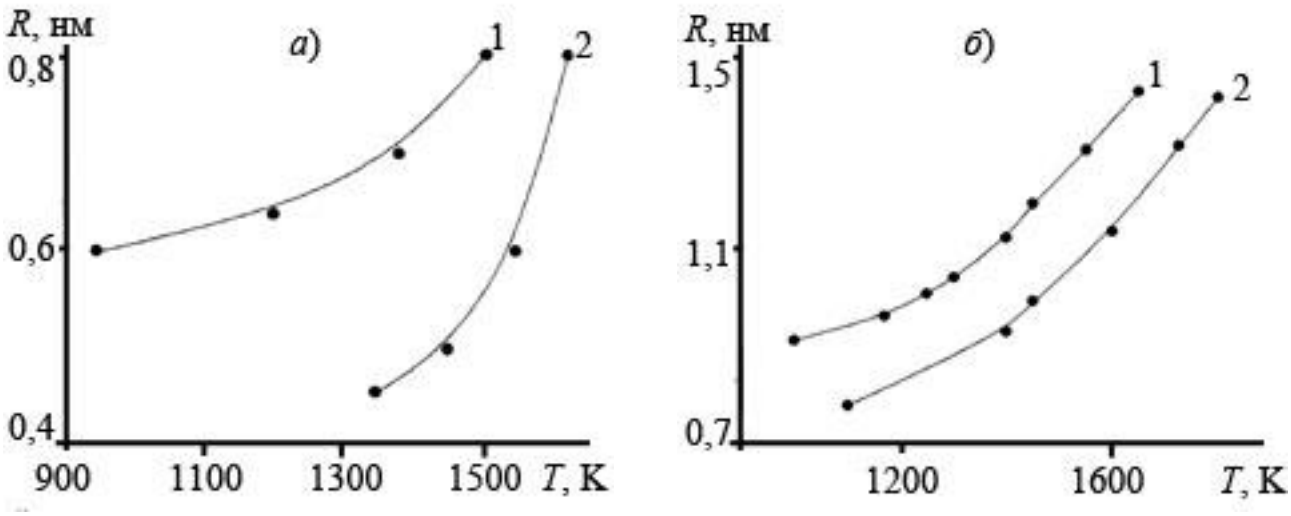
γ_∞-енергія поверхні розділу між упорядкованою й аморфною фазами.

З умови екстремума функції G(r) визначимо радіус критичного зародка

$$r^* = \frac{2\gamma_\infty\Omega}{\Delta\mu_T} + \frac{2}{3}r_0 \qquad (1.16)$$

Для того щоб кількісно побудувати залежності $\delta G(r)$, потрібно знати поверхневу енергію γ_∞. Її можна знайти, якщо відомі розміри критичних зародків при досить високих температурах в умовах, коли розмірні ефекти вже не суттєві [29].

На рисунку 1.15 показані залежності від температури радіусів критичних зародків і максимальні розміри малих вільних кристалів, стійких до плавлення. Розміри критичних зародків визначали шляхом створення в аморфній фазі впорядкованих центрів і мінімізації інтервалу температур, за межами якого має місце їхній ріст або плавлення.



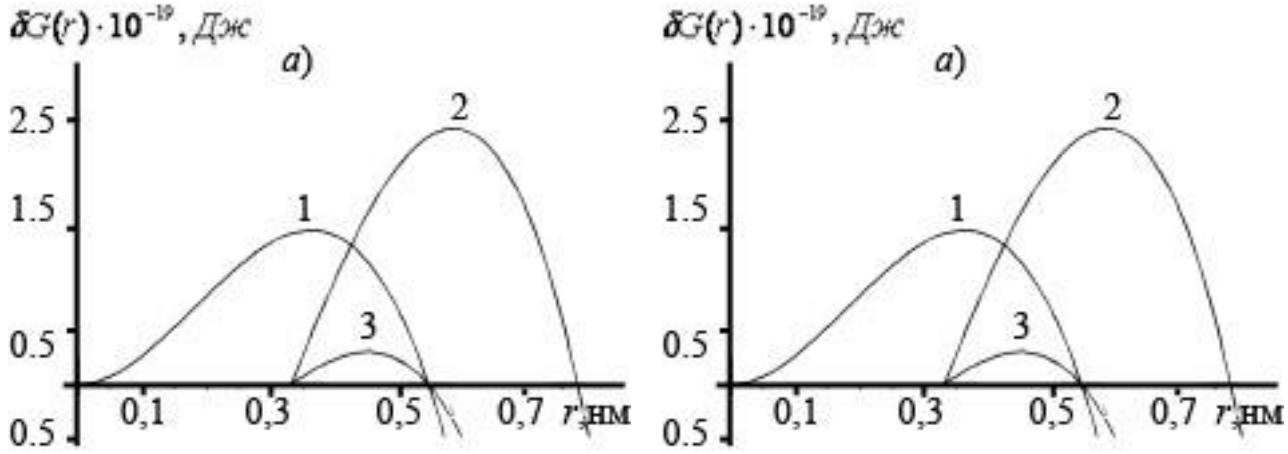
а - радіуси критичних зародків; б - максимальні розміри стійких до плавлення вільних кристалів залежно від температури;
1 - ОЦК структура; 2 - ГЦК структура

Рисунок 1.15 - Залежності від температури радіусів критичних зародків і максимальні розміри малих вільних кристалів, стійких до плавлення [29]

Розміри критичних зародків можна було б визначити й за даними рисунку 1.15, б), якщо було відомо співвідношення розміру критичного зародка й радіуса рідкої краплі, у якій він може виникнути. Треба відзначити, що криві на рисунку. 1.15 а), б) корелюють між собою, а також те , що зародки ГЦК фази (згладжений потенціал) істотно менші ніж зародки ОЦК фази. З умови $\gamma_\infty = r^* \Delta\mu_T / 2\Omega$ для температури ~1500 К знайдено, що γ_∞ = 0,28 Дж/м^2 для границі зародка ОЦК фази з розплавом, і γ_∞= 0,16 Дж/м^2 у випадку ГЦК фази.

Розраховані залежності δG(r) показані на рисунку 1.16. Як видно з рисунку 1.16, при порівняно невеликій різниці в поверхневих енергіях, роботи утворення зародків у двох системах (графіки а) і б)) відрізняються істотно, ~5 разів. Максимуми залежностей δG(r), розрахованих за формулою (1.9) відповідають знайденим нами значенням розмірів критичних зародків. Співвідношення $\delta G(r^*)/kT$ для ОЦК і ГЦК структури становлять 18,4 і 3,3 відповідно, при температурі 970 К.

У такий спосіб дані розрахунку пояснюють різний характер кристалізації для цих двох систем. Зі зниженням температури графіки δG(r) змінюються несуттєво, оскільки відносна зміна величини $\Delta\mu_T$ стає незначною, але відношення $\delta G(r^*)/kT$ збільшується. При температурі 500 К це відношення для ОЦК і ГЦК структур становлять 35,7 і 6,6 відповідно. Зрозуміло, що виникнення зародків ОЦК фази при порівняно низьких температурах стає неможливим [29].



а) б)

а - ОЦК структура, r_0 = 0,33 нм; б - ГЦК структура, r_0 = 0,3 нм;
1 - розрахунок по формулі (1.8); 2 - по формулі (1.9); 3 - для залежності $\gamma_r = \gamma_\infty(1 - r_0/r)$.

Рисунок 1.16 - Залежності роботи утворення зародків від їхнього розміру; Т = 970К [28]

З врахуванням співвідношення для $\Delta\mu_r$ і поправки Гіббса-Томсона, одержимо вираз для залежності швидкості росту ЦК від його розміру:

$$U = \beta\sigma_T\left(1-\frac{r_0}{r}\right)\left(1-\frac{r^*}{r}\right). \qquad (1.17)$$

Для зазначеної температури відпалу цій залежності відповідає крива 2 на рисунку 1.13, яка краще узгоджується з даними моделювання, ніж крива 1. Затримка в розвитку малих центрів кристалізації, згідно (1.17), більш істотна, ніж очікувана при врахуванні тільки поправки Гіббса-Томсона [29].

Таким чином, ці розрахунки дозволяють пояснити порівняно великі розміри критичних зародків і узгодити розрахункову залежність швидкості росту ЦК від їхнього розміру з результатами моделювання. Треба відзначити, що енергія активації для утворення ЦК сильно залежить від характеру залежності γ_r (криву 3 на рисунку 1.16, а). У теоріях масової кристалізації не враховуються залежності $\Delta\mu(r)$ і $\gamma(r)$, а енергію активації дифузії знаходять із аналізу експериментальних даних по кінетиці кристалізації. У зв'язку з цим, принципово важливим є визначення коефіцієнтів дифузії в аморфній фазі способами, непов'язаними з кінетикою кристалізації.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вибір матеріалів та термообробка зразків

В даній дипломній роботі досліджувався аморфний сплав 30КСР, отриманий загартуванням з рідкого стану та мав вигляд неперервної стрічки товщиною 15-20 мкм, шириною 10^{-3} м.

В роботі використовувались два види термічного впливу на структурний стан зразка:

1) об'ємні ізотермічні відпали, які виконувались у муфельній печі в захисному середовищі пірофіліту протягом 10 та 20 хвилин при температурах 623 К - 1073 К з інтервалом у 50 К та охолоджувалися при кімнатній температурі. Фазовий склад закристалізованих зразків визначався дифрактометрично.

2) лазерні нагріви проводилися на імпульсному лазері КВАНТ-12 (довжиною хвилі λ=1,079мкм, та тривалість імпульсів від τ = 2,75 до τ = 4мс), з різною потужністю випромінювання (P = 760 Вт, P = 850 Вт). Лазерна пляма мала форму кола. Зразок піддавався однократній лазерній обробці в високоенергетичному режимі, який призвів його до кристалізації.

Фазовий склад поверхневих шарів стрічок після різних видів термообробки визначався рентгенівським методом (Со-$К_\alpha$ - випромінювання).

2.2 Рентгенівський фазовий аналіз

Фазовий аналіз закристалізованих областей визначали за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (Со-$К_\alpha$ - випромінювання).

За результатами 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 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).

Для встановлення речовини досить визначити значення міжплощинних відстаней по рентгенограмі і знайдений набір d_{hkl} порівняти з табличними.

Якщо відомі міжплощинні відстані d_{HKL} для даної речовини та індекси інтерференції HKL, що відповідають кожній лінії рентгенограми, тому що для кубічної сингонії:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \qquad (2.1)$$

Вихідною формулою для визначення (HKL) речовин із кубічними ґратками є вираз (2.1) або формула Вульфа-Бреггів:

$$2d_{HKL}\mathrm{Sin}\theta=\lambda \qquad (2.2)$$

перетворена до вигляду :

$$\mathrm{Sin}2\theta=\lambda^2/4a^2\ (H^2 + K^2 + L^2) \qquad (2.3)$$

Оскільки λ (довжина хвилі характеристичного випромінювання, в якому отримана рентгенограма) величина відома, то завдання визначення міжплощинних відстаней d/n зводяться до знаходження кутів θ для всіх ліній рентгенограми.

З виразів (2.2) і (2.3) випливає, що кожному значенню Sinθ, а отже, і d_{HKL} відповідають певні значення індексів інтерференції HKL. Зворотне твердження справедливе не в усіх випадках, тому що при дифракції рентгенівських променів від складних ґраток діє закон загасання, відповідно до якого гасяться всі лінії з індексами, що задовільняють умові рівності нулю структурного фактору інтенсивності.

У випадку ОЦК- ґраток на рентгенограмах відсутні лінії, для яких сума квадратів індексів $H^2 + K^2 + L^2$ є число непарне. У випадку ГЦК- ґраток гасяться лінії, для яких індекси H, K, L є числа різної парності.

Після індиціювання рентгенограми речовини з кубічною ґраткою, період останньої визначають за однією з формул:

$$a=\lambda/2\sin\theta \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \qquad (2.4)$$

$$a=d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \qquad (2.5)$$

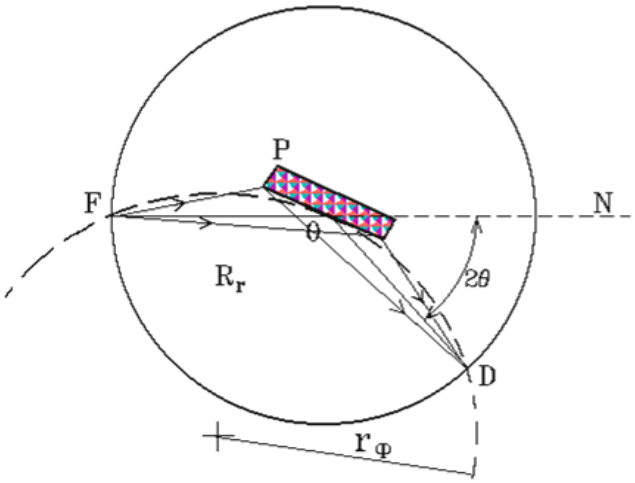
Розраховані рентгенограми ідентифікувалися за стандартним методом з використанням картотеки ASTM. Підраховувався експериментальний ряд d/n для однієї фази та з урахуванням її структури визначалися параметри кристалічної ґратки, потім розраховувався теоретичний ряд d/n. Підбір продовжували до співвідношення розрахованим та отриманим значенням d/n основних сильних ліній. Порівнюючи $(d/n)_{експ}$ та $(d/n)_{розр}$ для сильних ліній, вибрали ряд, який має найкращу збіжність. Виходячи з цього визначали параметр ґратки кристалічної фази.

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 (2.2).

У дифрактометрі ДРОН використовується фокусування з плоским зразком за Бреггом-Брентаном, схема якої в горизонтальній площині приведена на рисунок 2.1.



P – зразок; N – нульова лінія гоніометра; O – центр кола гоніометра; $R_г$ – радіус гоніометра; F – фокус рентгенівської трубки; D – приймальна щілина детектора; $r_ф$ – радіус кола фокусування.

Рисунок 2.1 - Схема фокусування за Бреггом – Брентаном [13]

ДРОН складається з наступних основних блоків:

Джерело рентгенівського випромінювання ІРИС-М7 включає рентгенівську трубку і високовольтний блок живлення трубки. У дифрактометрі можуть бути встановлені рентгенівські трубки, відмінні матеріалом, з якого виготовлений анод. Це дозволяє змінювати довжину хвилі рентгенівського випромінювання в межах від 0,05 – $0{,}23 \cdot 10^{-9}$ м. Частіше за все використовуються трубки з мідним анодом, що мають довжину хвилі $К_{\alpha}$ лінії, рівну $0{,}1542 \cdot 10^{-9}$ м. Ця довжина хвилі є найбільш відповідною для більшості досліджуваних матеріалів і велика частина даних по рентгенівських спектрах, в літературних джерелах, приводиться саме для мідних рентгенівських трубок. Блок живлення забезпечує подачу високовольтної напруги на трубку $60 \cdot 10^{3}$ В і струм до $60 \cdot 10^{-3}$ А. Для відведення живлення, що виділяється з блоку, і рентгенівської трубки тепла використовується водяне охолоджування проточною водою.

Блок детектування містить змінні пристрої для реєстрації інтенсивності рентгенівського випромінювання – це пропорційний або сцинтиляційний лічильник. Останній складається з екрану, що перетворює рентгенівські кванти в кванти видимого діапазону, і сцинтиляційного фотоелектронного помножувача (ФЕУ), що перетворює кванти світла в електричні імпульси.

Для збільшення відношення сигнал/шум електричні імпульси подаються на вхід підсилювача-обмежувача, який пропускає і підсилює імпульси, амплітуда яких лежить в обмеженому інтервалі амплітуд - "вікні".

Далі імпульсний сигнал надходить через плату узгодження на вхід персонального комп'ютера, де відбуваються обробка сигналу в цифрову форму, запис його у файл і висновок на монітор у вигляді графіка залежності амплітуди віддзеркалення рентгенівського проміння від величини подвійного брегівського кута 2θ.

Окрім цифрового режиму, в дифрактометрі є режим роботи, при якому імпульсний сигнал перетвориться в аналоговий. Амплітуда аналогового сигналу вимірюється стрілочним індикатором в ручному режимі роботи. Є також

аналоговий вихід для запису дифрактограми на самописці з тимчасовою розгорткою.

2.4 Металографічний аналіз металів і сплавів

Класичний метод дослідження і контролю металевих матеріалів включає вивчення структури шліфа в оптичному мікроскопі. Цей напрямок у металознавстві називають металографією. Структуру виявляють за допомогою травлення. У сучасній металографії використовують не тільки розчинюючі реактиви, але і засоби для фарбування структури, при цьому частіше усього застосовують мокрі методи, що утворюють покриття.

Мікроструктурою називається внутрішня будова металів, яка спостерігається за допомогою оптичних мікроскопів, що забезпечують збільшення від 50 до 1500 разів.

Мікроаналіз – один із найбільш часто використовуваних методів дослідження внутрішньої будови металів і сплавів. За допомогою мікроаналізу можна вивчити форму і розмір кристалічних зерен металів і сплавів, зміни внутрішньої будови, які відбуваються під впливом різного роду дій; можна побачити структуру сплаву, неметалеві включення, неоднорідності різного походження, розміри яких не можна зафіксувати неозброєним оком.

Для проведення мікроаналізу з випробуваного матеріалу вирізують зразок і шляхом шліфування, полірування, травлення готують його для дослідження під мікроскопом. Підготовлена для дослідження поверхня зразка називається мікрошліфом.

Основним завданням мікроаналізу є визначення структурних складових сталей (фериту, перліту, мартенситу, карбідів і ін.) і сплавів; їх кількості, морфології і розподілу. Збільшення мікроскопа, що при цьому застосовуються, залежать від ступеня дискретності структурних складових.

Для більш швидкої оцінки мікроструктури при металографічних дослідженнях використовують еталонні шкали мікроструктури, приведені у контролю різних сталей відповідних стандартах і умовах із зазначенням реактивів для травлення і збільшень. Ці шкали дозволяють оцінити мікроструктуру зразка в балах в залежності від вмісту визначених структурних складових, їх розмірів, ступеню дисперсності, нерівномірності розподілу та інших ознак.

2.5 Приготування шліфів для металографічних досліджень

Металеві вироби не завжди мають однорідну структуру. Щоб одержати достовірні результати структурного аналізу необхідно правильно вирізати зразок.

Зразки вирізають із найбільш характерних зон металопродукції. У литому металі різниця в структурі викликана різними умовами відводу тепла по перетину і висоті зливка; у деформованому металі – різним ступенем деформації внутрішніх і зовнішніх шарів металу.

Для дослідження металевого виробу з однорідною по перетину структурою використовують тільки поперечний шліф.

Якщо передбачається неоднорідність структури по висоті або довжині виробу, то вирізається декілька зразків із різних найбільш характерних зон.

Місце вирізання та кількість зразків визначаються цілями і завданнями дослідження. Для контролю окремих видів металевої продукції місця вирізки і кількість шліфів вказується в Державних Стандартах або в Технічних умовах.

Зразки відбирають вогневим способом (автогеном) або холодним (на металорізних верстатах, гільйотинних ножицях). При вирізці зразків вогневим способом передбачається припуск 15-20 мм, холодним – 5-20 мм в залежності від товщини виробу.

Розмір і форма зразків визначається завданнями дослідження, габаритами, конфігурацією досліджуваного виробу, технічною обладнаністю лабораторії.

Як правило вирізають зразки циліндричної або прямокутної форми, висота яких дорівнює 15-20 мм, а площа досліджуваного шліфа 2-3 см . Щоб не пошкодити руки, зі зразка знімають задирки і гострі краї. У деяких випадках при малих розмірах і неправильній формі зразки закріплюють спеціальних затисках. Наприклад, тонкі плоскі зразки збирають у пакет, помішують між двома пластинками з нержавіючої сталі і стягують гвинтами. У тих випадках, коли зразки для подальшого дослідження не треба виймати з оправи, їх можна заливати або запресовувати у пластмаси, наприклад, "Протакрил", "Редонт" і т.д.

Техніка шліфування при виготовленні металографічних шліфів, як відомо, є визначальною. В залежності від розташування перетину поверхні шліфів, розрізняють повздовжні, поперечні та косі шліфи. Повздовжні та поперечні шліфи використовують ніж косі. Однак косі шліфи дозволяють металографічно досліджувати оброблені металеві матеріали і є ефективним допоміжним засобом для оцінки дифузійного шару, тонких металевих покриттів або шорсткості поверхні. У косих шліфів січна площина проходить не перпендикулярно, а під кутом до поверхні. Завдяки цьому одержують більшу ширину досліджуваного зрізу, ніж при інших типах шліфів.

Сучасні способи полірування підрозділяються на хімічні, механічні, комбіновані (хіміко-механічні і електролітично-механічні). Переважно застосовується механічне полірування.

Обробку шліфуванням ведуть за допомогою абразивних матеріалів та інструментів вручну або на шліфувальних машинах. Абразивні матеріали складаються із зерен різного розміру (фракції): граничної, крупної, основної, комплексної і дрібної. Абразивний матеріал характеризується номером зернистості, який пов'язаний із розміром зерен основної фракції.

Найчастіше усього при шліфуванні використовується шліфувальна шкурка. При маркуванні шліфувальної шкурки за допомогою умовних позначень обов'язково вказується спосіб нанесення абразивного матеріалу, формат, тип абразивного матеріалу і його зернистість.

При підготовці зразків добрі результати дають алмазні пасти (як полірувальний засіб), що складаються з порошків, жирів, сполучних і поверхнево-активних речовин. В залежності від зернистості порошку, пасти бувають: грубі, середні, тонкі.

Шліфування такими пастами є хіміко-механічною обробкою: під час обробки на дрібних виступах поверхні зразка утворюються плівки сірчаних і окисних сполук (тому що в пасті міститься стеарин, олеїнова кислота, гас, сода), які при терті легко зриваються і поверхня зразка вирівнюється.

При шліфуванні ручним способом пасту наносять рівномірним шаром на скляну плитку, попередньо змочену кількома краплями гасу. Обробку на пасті продовжують до повного видалення рисок. У процесі обробки паста псується - чорніє - і її треба видаляти тканиною, змоченою в гасі. Для кожної пасти (грубої, середньої, тонкої) повинна бути окрема плитка.

При шліфуванні на верстаті пасту наносять рівномірно на добре відшліфовану металеву поверхню, злегка зволожену гасом. При поліруванні пасту наносять на тканину (сукно, фетр), злегка змочену гасом.

Процес полірування займає 3-5 хвилин (на кожній операції). Чим м'якший досліджуваний метал, тим обережніше потрібно проводити процес шліфування і полірування.

Шліфування за допомогою шкурки, як і за допомогою паст, може проводитися вручну і механічно.

При ручному способі шліфування на жорстку плоску прокладку (скло або металевий лист) кладуть наждачний папір. Зразок ставлять на папір "заторцьованим" (плоским) боком і шліфують з легким натисканням до повного знищення рисок від попередньої обробки (на шліфі залишаються риски тільки від шліфувального паперу). Протирають зразок від пилу сухою, чистою тканиною і повторюють операцію шліфування на папері з меншим зерном.

При зміні номера шкурки обов'язково змінюють рухи шліфа на 90°. Це дозволяє цілком знищити риски від попереднього шліфування.

Шліфування механічним способом ведеться на спеціальних шліфувальних верстатах. На металеві кола верстата накладаються кола, вирізані зі шліфувального паперу, а іноді замість шліфувального паперу застосовуються шліфувальні кола. Шліфування ведеться на курках із послідовним зменшенням їх зернистості. При механічному шліфуванні зразки нагріваються, у цьому випадку їх можна періодично охолоджувати у воді.

2.6 Травлення зразка

При хімічному травленні на поверхні шліфа відбуваються хімічні реакції протягом певного часу при певній температурі.

Травлення може бути загальним (виявляється вся мікроструктура) і вибірковим (виявляються деталі мікроструктури).

До протравлювачів звичайно входять кислоти (азотна, пікринова, сірчана, хромова, соляна, плавикова, оцтова, щавлева та ін.), луги (їдкий калій і їдкий натрій), солі (окислювачі та відтворювачі). Операцію хімічного травлення проводять трьома способами:

- зануренням зразка в протравлювач;
- втиранням протравлювача;
- змочуванням поверхні шліфа протравлювачем.

Травлення зануренням. Для кращого спостереження за процесом травлення, зразок вміщують у реактив полірованою поверхнею догори. Реактив наливають у чашку з порцеляни, скла або кислотостійкої пресованої маси. В процесі травлення ванночку злегка погойдують. Товщина шару протравлювача над поверхнею шліфа повинна бути біля 5 мм.

Травлення шляхом втирання застосовують, щоб видалити осад , який утворюється на поверхні шліфа. При цьому кисень повітря також впливає на результати травлення. За допомогою злегка скрученого і просякнутого реактивом

ватного тампону протирають поверхню шліфа. Тут є небезпека ушкодження поверхні шліфа подряпинами, тому спосіб травлення застосовують обмежено.

Якщо протравлювач дуже швидко виявляє мікроструктуру, то використовують третій спосіб травлення - наносять декілька крапель протравлювача піпеткою на поверхню шліфа, після чого зразок відразу промивають.

Якість травлення перевіряють під мікроскопом при робочому збільшенні. Якщо поверхня шліфа під мікроскопом дуже світла, немає чіткості контурів структури, то шліф недотравлений, необхідно провести повторне травлення.

Якщо під мікроскопом поверхня шліфа темна, із широкими чорними границями - шліф перетравлений. У цьому випадку необхідна переполіровка. Якщо при поліруванні протягом 1-2 хвилин прояви травлення не видаляються, то поверхневий шар знімають повторним шліфуванням і полірування проводять заново.

Після закінчення травлення, щоб уникнути окислення, шліф очищають від залишків протравлювача і продуктів травлення. Для цього його спочатку промивають у проточній воді, а потім протирають спиртом і висушують струменем теплого повітря або прикладають фільтрувальний папір.

Виконувалося металографічне дослідження зразків АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$, що попередньо піддавалися різним термічним обробкам. На початковій стадії обробки зразки були розміщені в оправи за допомогою пластмаси «Протакрил». Наступною стадією було шліфування та полірування. Для цього процесу використовувалися шліфувальні шкурки (шліфувальний папір). Щоб досягти відмінного результату при підготовці зразка для металографічного аналізу ми використовували алмазні пасти (як полірувальний засіб), в порядку зменшення: спочатку грубі, потім середні та нарешті тонкі. Шліфування за допомогою шкурки, як і за допомогою паст, проводилися вручну та механічним способом.

Для виявлення структури використовували хімічне травлення, при якому реактив взаємодіє з полірованою поверхнею шліфа. В якості протравлювача для АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ був задіяний 4 % спиртовий розчин HNO_3 – наносили

декілька крапель протравлювача на поверхню шліфа, після чого зразок відразу промивали. Після закінчення травлення, щоб уникнути окислення, шліф очищався від залишків протравлювача і продуктів травлення. Для цього його повторно промивали у проточній воді, а потім протирали спиртом і висушували за допомогою прикладання фільтрувального паперу.

Результати травлення спостерігали за допомогою мікроскопа МІМ-8. Для фотографування структури обирали необхідне місце шліфа. Відбиті від мікрошліфа промені спрямовували в фотокамеру через проекційний окуляр. Експозицію в кожному випадку визначали дослідним шляхом.

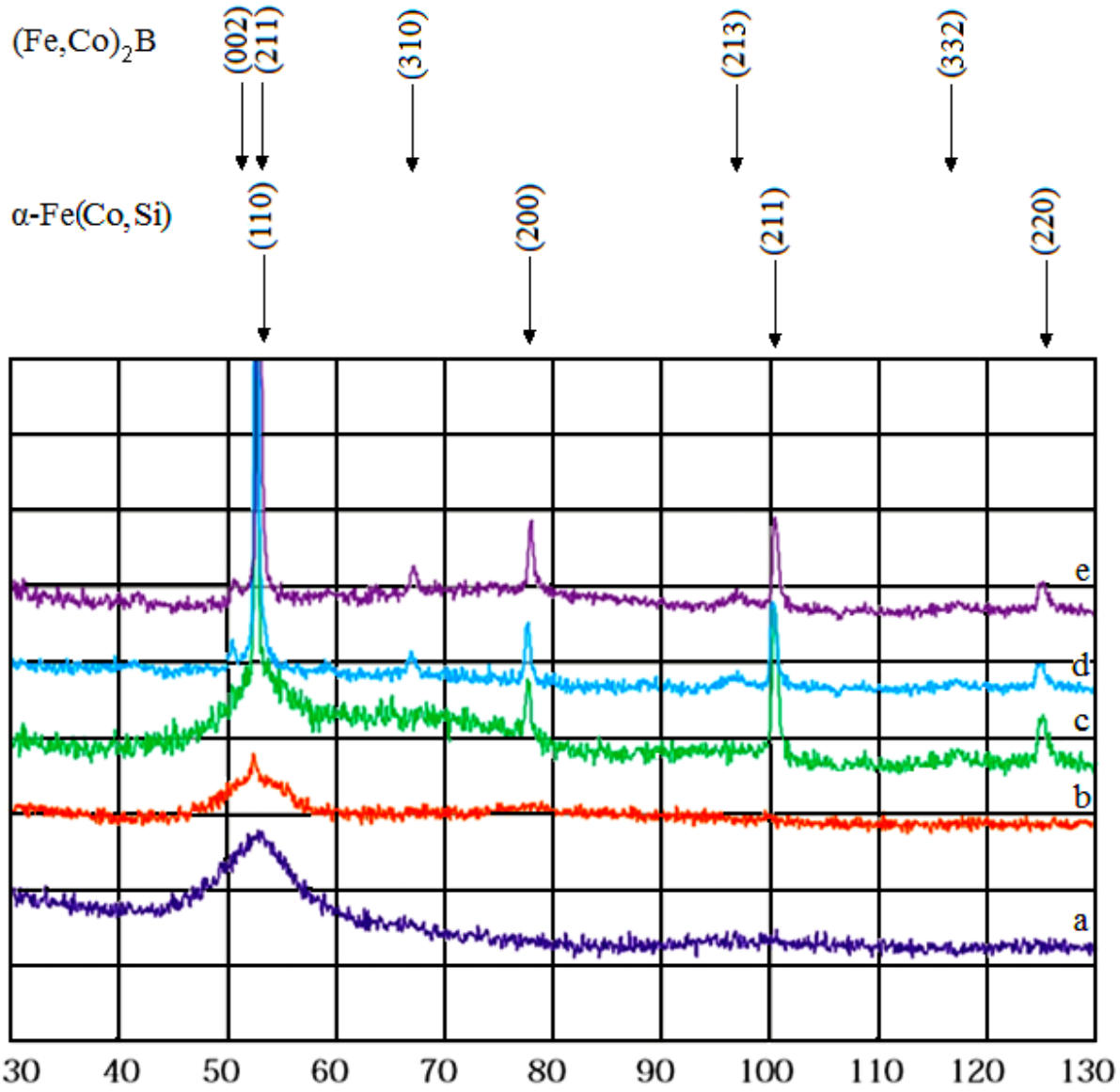
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Існують роботи, в яких досліджено термічну стабільність, та процеси фазоутворення в аморфних металевих сплавах, при низьких швидкостях нагріву [30-32]. Проте, досліджень, що стосуються впливу термообробки з високими швидкостями нагріву на структурний стан аморфних сплавів, недостатньо, особливо тих, що стосуються порівняння процесів кристалізації, при різних кінетичних умовах термічного впливу. Тому метою роботи було дослідження впливу швидкості нагріву та параметрів термічної обробки на процеси кристалізації аморфного сплаву системи метал-металоїд $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$.

Згідно із даними рентгенографічних досліджень у вихідному стані всі зразки сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ були аморфними (рисунок 3.1).

Ізотермічні відпали зразків проводилися при температурах від 673 К до 1073 К протягом 10 та 20 хвилин у муфельній печі у захисному середовищі пірофіліту.

Відпали при температурах від 673 К до 873 К протягом 10 хвилин не призводили до зміни рентгенівської дифракційної картини, тобто зразок залишався рентгеноаморфним. Після відпалу 923 К на фоні аморфного гало почали з’являтися перші максимуми від ОЦК ґратки твердого розчину на основі заліза. Підвищення температури до 1023 К призводило до повної кристалізації зразка, при цьому аморфне гало не фіксувалось. На дифрактограмі були наявні максимуми від ґраток фаз α-Fe(Co,Si) та бориду $(Fe,Co)_2B$. Наступний відпал при температурі 1073 К призвів лише до незначного перерозподілу інтенсивностей дифракційних максимумів (рисунок 3.1).

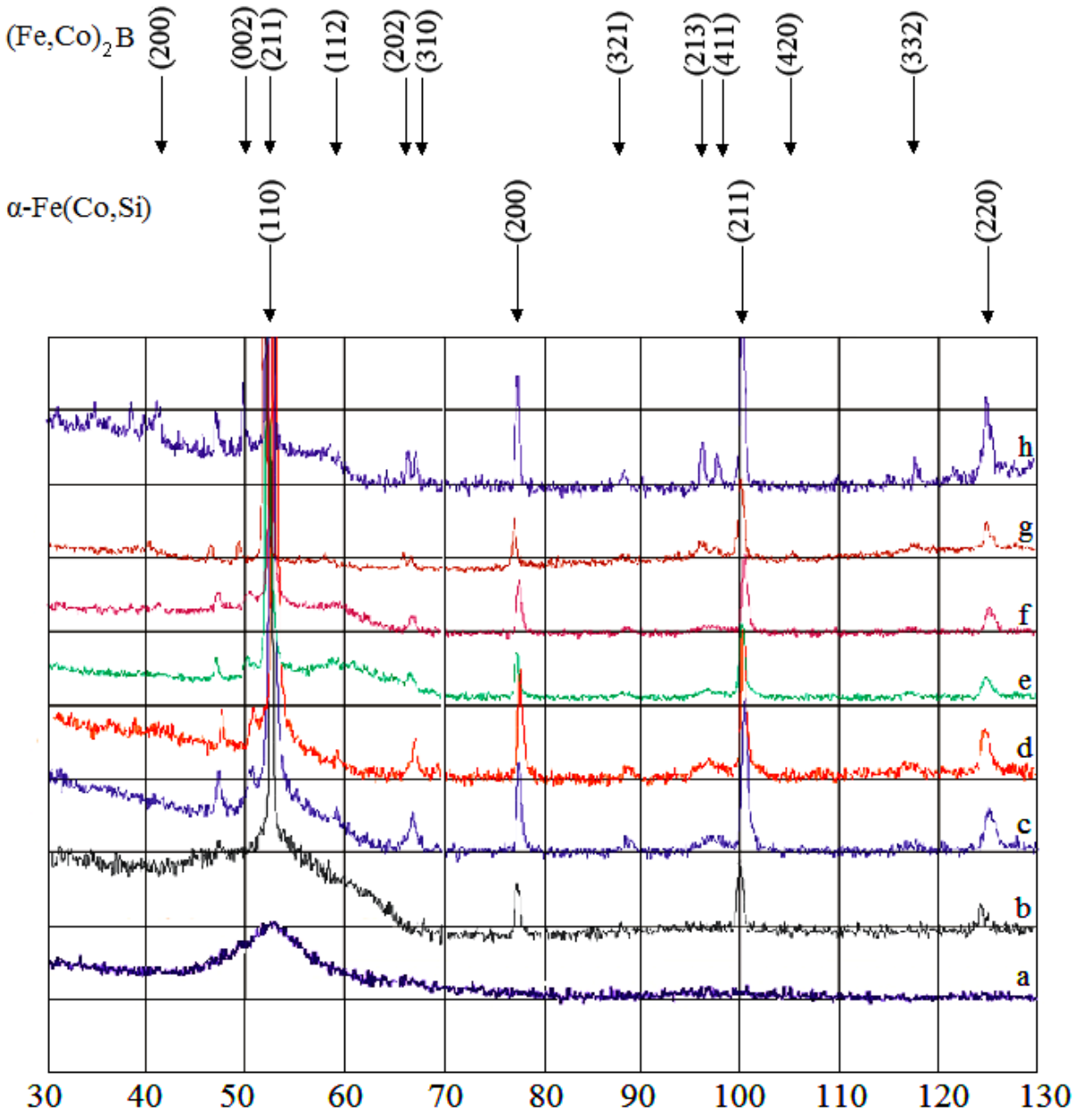


a – вихідний стан; b – 923 К; c – 973 К; d – 1023 К; e – 1073 К.

Рисунок 3.1 - Фрагмент дифрактограм АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів на протязі 10 хвилин

Для встановлення впливу тривалості відпалу на процеси кристалізації аморфного сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ було виконано відпал зразків при температурах 673-1073 К протягом 20 хвилин.

На відміну від відпалів протягом 10 хвилин, ознаки кристалізації фіксувались вже після відпалу при 773 К (рисунок 3.2). Підвищення температури до 823 К призвело до повної кристалізації зразка.



a – вихідний стан; b – 773 К; c – 823 К; d – 873 К; e – 923 К; f – 973 К; g – 1023 К; h – 1073 К.

Рисунок 3.2 - Фрагмент дифрактограм АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів на протязі 20 хвилин

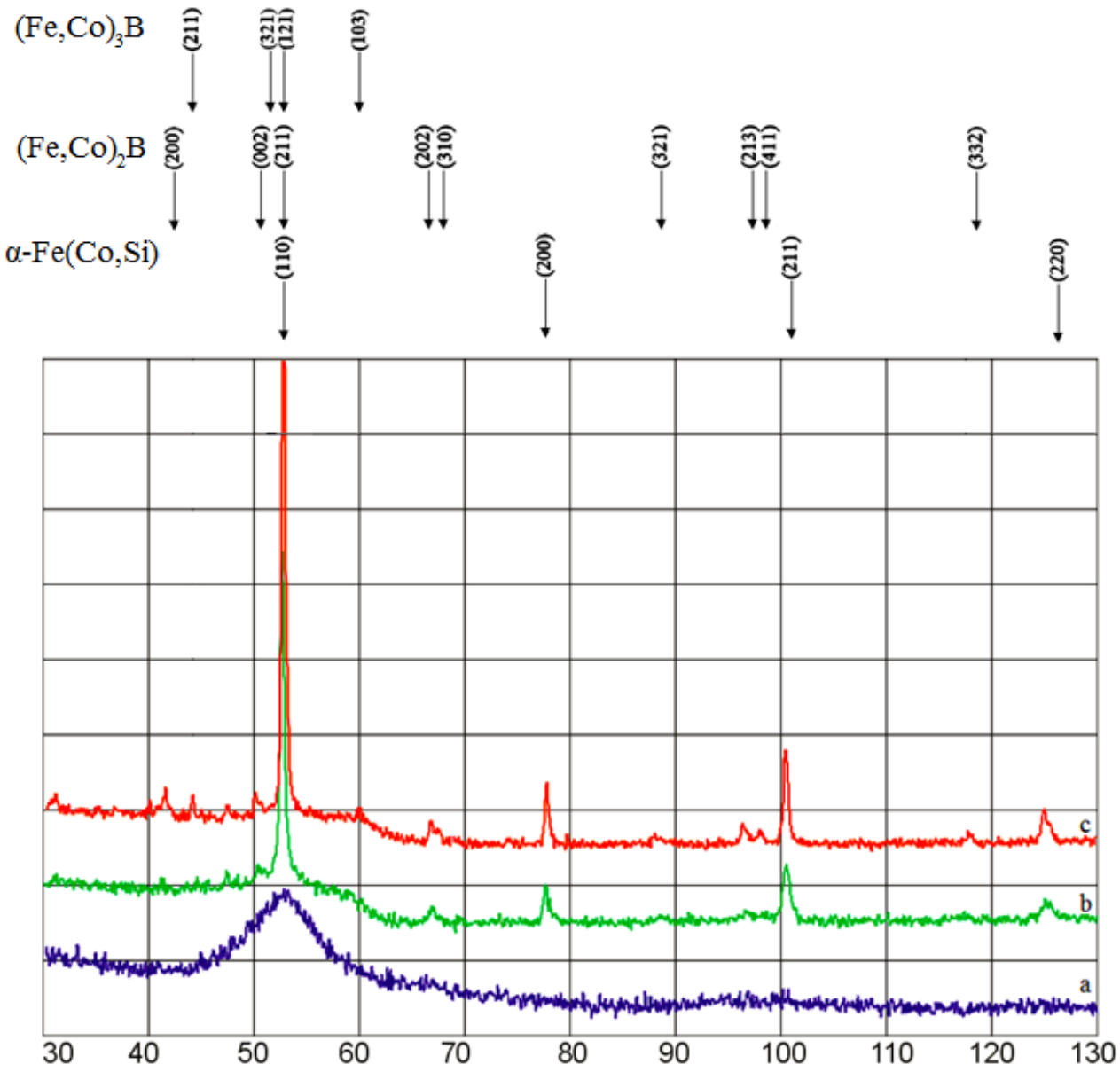
На дифрактограмах фіксувались інтенсивні максимуми від ОЦК ґратки твердого розчину на основі заліза та бориду $(Fe,Co)_2B$. Відпали при температурах 923 – 1073 К призводили до певної зміни дифракційної картини у порівнянні із відпалами при 823 та 873 К. Так, на дифрактограмах фіксувались максимуми лише від двох вище вказаних фаз, проте параметри ґратки тетрагонального бориду $(Fe,Co)_2B$ суттєво змінились. Крім того, фіксувалась більша кількість максимумів від вказаного бориду. Збільшення кількості дифракційних максимумів обумовлено тим, що після «низькотемпературних» відпалів ґратки лінії бориду $(Fe,Co)_2B$ (202) та (310), лінії (213) та (411) практично співпадають. Помітне збільшення параметра ґратки «с» після відпалів при високих температурах призводить до їх розділення. Слід зазначити, що після відпалу при температурі 1073 К і тривалості 20 хвилин спостерігалися ознаки окислення зразку з формуванням оксиду Fe_3O_4.

Зазначимо, що ізотермічні відпали протягом 10 хвилин при всіх температурах призводили до формування бориду $(Fe,Co)_2B$ із такими параметрами ґратки «а» та «с», що лінії (202) і (310), (213) і (411) не відокремлювались.

Для встановлення впливу швидкості нагріву на процеси кристалізації АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ було проведено рентгенографічні дослідження зразків після імпульсних лазерних нагрівів (ІЛН) із різною потужністю та тривалістю імпульсу. У всіх випадках тривалість імпульсу випромінювання не перевищувала 4 мс, а діаметр плями був постійний - 6 мм.

При ІЛО з потужністю P = 760 Вт, та тривалістю імпульсу $\tau < 3,9$ мс зміна дифракційної картини не відбувалася. При досягненні тривалості імпульсу обробки $\tau = 3,9$ мс були зафіксовані дифракційні максимуми від ОЦК ґраток на основі заліза, а також від фаз $(Fe,Co)_2B$ та $(Fe,Co)_3B$. Підвищення τ до 4 мс призводило лише до перерозподілу інтенсивностей дифракційних максимумів вказаних фаз (рисунок 3.3). Зазначимо, що в залежності від тривалості імпульсу також формується борид $(Fe,Co)_2B$ із різними параметрами кристалічної ґратки. Оскільки ІЛН з тривалістю імпульсу 3,8 мс не призводило до кристалізації зразків, а незначне збільшення τ до 3,9 мс викликало повну кристалізацію, то можна вважати, що в цих умовах

кристалізація відбувається за вибуховим механізмом, як і для аморфного сплаву дослідженого в роботі [33].

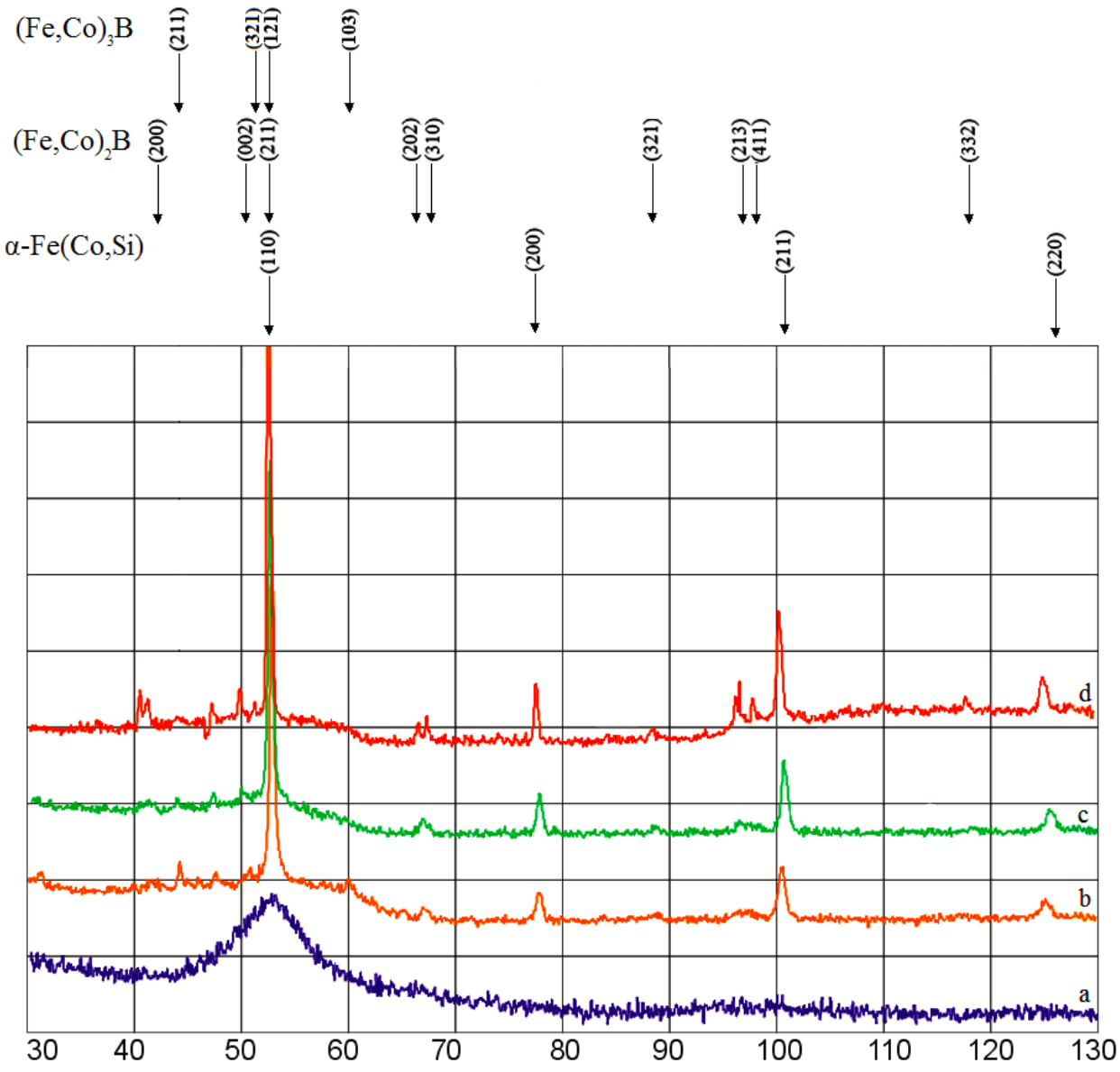


a – вихідний стан; b – 3,9 мс; c – 4 мс.

Рисунок 3.3 - Фрагмент дифрактограм АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсного лазерного нагріву з різним часом обробки при потужності пучка P = 760 Вт

Аналогічні дослідження із збільшеною потужністю імпульсу до 850 Вт показали, що при тривалості імпульсу $\tau < 2{,}8$ мс зміна дифракційної картини від зразків аморфного сплаву не відбувається. При досягненні тривалості імпульсу обробки до $\tau = 2{,}8$ мс були зафіксовані дифракційні максимуми від ОЦК ґраток на основі заліза, а також від фаз $(Fe,Co)_2B$ та $(Fe,Co)_3B$. Підвищення τ до 3 та 4 мс призводило до зниження інтенсивності дифракційних максимумів від бориду $(Fe,Co)_3B$ (рисунок 3.4). Крім того, лазерна обробка з тривалістю 4 мс призводила до формування бориду $(Fe,Co)_2B$, дифракційна картина від якого була подібна до дифракційної картини від цього бориду одержаної від зразків після ізотермічних відпалів при високих температурах.

Необхідно зазначити, що в умовах ІЛН спостерігалась зміна механізму кристалізації із первинного на евтектичний. Тобто, на відміну від ізотермічних відпалів, при яких відбувається спочатку формування α-Fe(Co,Si), при ІЛН формування боридів відбувається одночасно із α-твердого розчину, що узгоджується із результатами досліджень [33].



a – вихідний стан; b – 2,8 мс; c – 3 мс; d – 4 мс.

Рисунок 3.4 - Фрагмент дифрактограм АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсного лазерного нагріву з різною тривалістю імпульсу та потужністю P = 850 Вт

Таблиця 3.1 - Фазовий склад АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічного відпалу протягом 10 та 20 хвилин

Режими відпалу		Фазовий склад	Параметри ґратки		
			$(Fe,Co)_2B$		α-Fe(Co,Si)
			a	c	a
1	2	3	4	5	6
Ізотермічний відпал 10 хв. Т, К	923	Ам. гало			
	973	Ам.+α-Fe(Co,Si)			
	1023	α-Fe(Co,Si)+Fe_2B	5,10	4,20	2,855
	1073	α-Fe(Co,Si)+Fe_2B	5,11	4,19	2,852
Ізотермічний відпал 20 хв. Т,К	773	Ам.+α-Fe(Co,Si)			2,853
	823	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	5,14	4,19	2,854
	873	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	5,13	4,19	2,851
	923	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	5,12	4,19	2,851
	973	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	5,11	4,20	2,851
	1023	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$	5,11	4,23	2,849
	1073	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+Fe_3O_4	5,09	4,23	2,847

За даними рентгеноструктурного аналізу були розраховані параметри кристалічних ґраток ОЦК твердого розчину на основі заліза та бориду $(Fe,Co)_2B$ (таблиці 3.1-3.2). Видно, що із зростанням температури відпалу при ізотермічних відпалах (20 хвилин) та тривалості імпульсу при ІЛН, параметр тетрагональності “c/a” зростає. Крім того, параметр ОЦК ґратки у всіх випадках менший ніж для чистого заліза ($\alpha_{Fe} = 2,8662$ Å) та із збільшенням температури відпалу зменшується. Зміна параметрів ґраток кристалічних фаз може бути обумовлена перерозподілом легуючих компонентів між цими фазами.

Таблиця 3.2 - Фазовий склад АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після імпульсної лазерної обробки з тривалістю імпульсу P = 760 Вт та P = 850 Вт

Тривалість імпульсу			Фазовий склад	Параметри ґратки		
				$(Fe,Co)_2B$		α-Fe(Co, Si)
	τ, мс	P, Вт		a	c	a
1	2	3	4	5	6	7
Імпульсна лазерна обробка	3,904	760	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,14	4,19	2,847
		760	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,13	4,21	2,851
Імпульсна лазерна обробка	2,75	850	Ам. гало	5,14	4,20	2,852
	2,8	850	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,14	4,20	2,852
	2,853	850	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,13	4,22	2,849
	3,754	850	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,13	4,22	2,849
		850	α-Fe(Co,Si)+$(Fe,Co)_2B$+$(Fe,Co)_3B$	5,13	4,22	2,847

Металографічні дослідження зразків сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічних відпалів та ІЛН (рисунок 3.5-3.7), показали, що мікроструктура зразків сплаву у всіх випадках має дуже дисперсний характер. Проте можна зазначити, що розміри зерен після ІЛН дещо більші, ніж після ізотермічних відпалів. Крім того. в цьому випадку можна розрізнити ділянки мікроструктури із різним забарвленням – світлі, сірі та темні. Оскільки, рентгенографічно встановлено, що під час ІЛН відбувається формування трьох кристалічних фаз то можна припустити, що різні відтінки ділянок мікроструктури як раз і відповідають цим фазам.

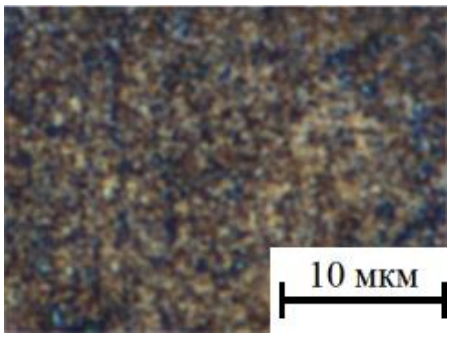


Рисунок 3.5 - Мікроструктура зразка АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічного відпалу при температурі 1073 К протягом 10 хвилин

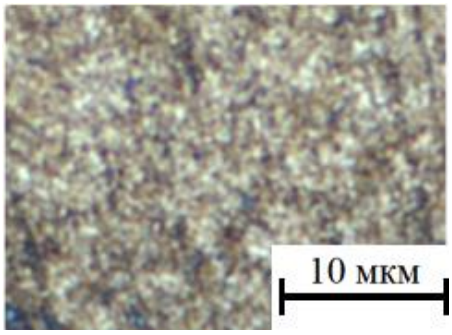


Рисунок 3.6 - Мікроструктура зразка АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ізотермічного відпалу при температурі 1073 К протягом 20 хвилин

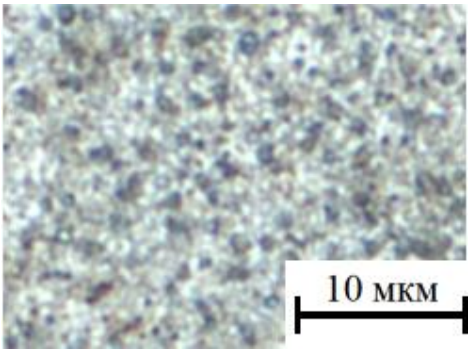
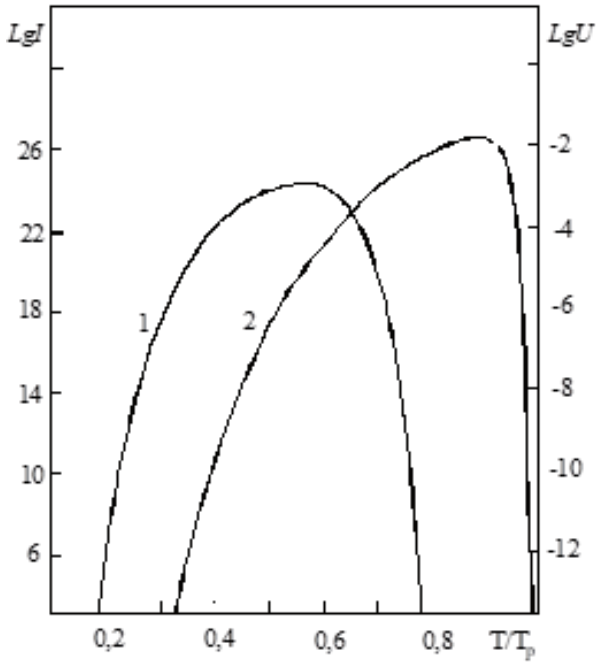


Рисунок 3.7 - Мікроструктура зразка АМС $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ після ІЛО з потужністю P = 850 Вт та тривалістю імпульсу 4 мс

Порівнюючи процеси кристалізації при ізотермічних відпалах протягом 10 та 20 хвилин видно, що тривалість ізотермічного відпалу суттєво впливає на стан кристалізації зразків. Наприклад, при відпалах протягом 20 хвилин кристалізація відбувається при температурі 773 К, а при відпалах протягом 10 хвилин при температурі на 150 К більше. Тому можна припустити, що в умовах ІЛН кристалізація відбувається при значно вищих температурах, близьких до температури рівноважного твердіння розплаву. Згідно із літературними даними (рисунок 3.8) [34], в цих умовах більшу роль у процесах кристалізації відіграє лінійна швидкість росту кристалів, а не швидкість їх зародження. Цим обумовлюється те, що зерна в зразках після ІЛН мають більші розміри, ніж після ізотермічних відпалів.

Слід зазначити, що на відміну від ізотермічних відпалів, лазерні нагріви, крім α-Fe(Co,Si) та бориду $(Fe,Co)_2B$, призводять до формування метастабільного бориду $(Fe,Co)_3B$. Такий ефект може бути обумовлений кінетичними факторами нагріву. Стехіометрія сплаву $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$ ближча до стехіометрії бориду типу Fe_3B ніж Fe_2B, тому формування стабільного бориду $(Fe,Co)_2B$ потребує дифузійного перерозподілу компонентів більшою мірою ніж для формування бориду $(Fe,Co)_3B$. В умовах ІЛН розвиток дифузійних процесів обмежений тривалістю імпульсу, тому і відбувається формування метастабільного бориду. Це припущення підтверджується і тим фактом, що із збільшенням енергії інтенсивність дифракційних максимумів бориду $(Fe,Co)_3B$ зменшується, що обумовлюється розпадом цього бориду.



1 – швидкість утворення зародків I; 2 - швидкість росту кристалів U.

Рисунок 3.8 - Температурна залежність швидкості утворення зародків I та швидкість росту кристалів U в аморфному сплаві [34]

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА У НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

В розділі надані основні заходи з охорони праці в дослідницьких лабораторіях при вирішенні матеріалознивчих проблем.

4.1 Аналіз потенційних небезпек

а) Небезпеки які пов’язані з порушеннями роботодавцями вимог НПАОП 0.00 – 7.11 – 12 «Загальні вимоги стосовно забезпечення роботодавцями охорони праці працівників», а саме вимог щодо облаштування робочих зон, що може бути пов’язано з незадовільним станом устаткування, захисних пристроїв, відсутності схем евакуації, захараценість аварійних виходів.

б) Можливість ураження електричним струмом, при виконанні службових обов’язків внаслідок порушення правил з електробезпеки, несправності обладнання, що споживає енергію, відсутності групових або індивідуальних засобів захисту, що може призвести до електричних травм або летального наслідку.

в) Можливість отримання механічних травм при підготовці зразків або дослідницьких виробів до дослідження структури що може бути пов’язано з порушеннями правил охорони праці під час роботи з абразивним інструментом (НПАОП 28.0-1.30-12) зокрема: використання абразивного інструменту який не пройшов випробування, порушення правил експлуатації, що може призвести до тяжких травм.

г) Небезпеки які пов’язані з дослідженням структури металу методом електронної металографії з використанням електронних мікроскопів зокрема: негативний вплив потужного електронного випромінювання на клітинному рівні, що може призвести до зниження імунітету та розвитку імунних захворювань.

ґ) Небезпеки які пов’язані із обробкою результатів досліджень із використанням ПК, зокрема ушкодження кістково-м’язового апарату внаслідок

довготривалої роботи в однотипній позі, що може призвести до зниження працездатності та розвитку професійних захворювань.

д) Незадовільні параметри мікроклімату які повинні відповідати фізіологічним потребам організму працюючих, із врахуванням енергетичних витрат на виконувану роботу згідно з ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» внаслідок неефективної роботи систем опалення та повітрообміну, що може призвести до загальних захворювань.

е) Невідповідність вимогам ДБН В.2.5-28-2006 «Природнє і штучне освітлення» освітлення робочих зон дослідницької лабораторії внаслідок виходу з ладу освітлювальних приладів або хибного розрахунку їх кількості та потужності, що може призвести до погіршення зору.

є) Можливість загоряння внаслідок порушень правил пожежної безпеки, які зазначені в НАПБ А.01.001-2014 «Правила пожежної безпеки в Україні», а саме хибне визначення видів та кількості первинних засобів пожежогасіння відносно категорій приміщень с пожежної безпеки, що може привести до пожежі.

4.2 Заходи забезпечення безпеки

а) Згідно вимог НПАОП 0.00 – 7.11 – 12 «Загальні вимоги стосовно забезпечення роботодавцями охорони праці працівників» передбачено: - усі працівники повинні пройти навчання та перевірку знань з питань охорони праці відповідно до «Типового положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці», затвердженого наказом Держнаглядохоронпраці (Держпраці) від 26.01.2005 №15.

Вимоги до облаштування робочих зон передбачають справний робочий стан устаткування і захисних пристроїв, сприяння безпечних умов для усунення виявлених несправностей, які можуть негативно вплинути на безпеку і здоров’я працівників, можливість регулярного контролю і перевірок здатності

функціонування захисних засобів і пристроїв, призначених для запобігання небезпеці або їх усунення.

Шляхи пересування в робочій зоні, включаючи сходи, стаціонарні переходи, аварійні виходи повинні бути позначені відповідними знаками, мати дороговкази, бути так розташовані і мати такі розміри, щоб прохід або проїзд був легким і безпечним.

Наприклад: підлоги приміщень не повинні мати нерівностей, отворів або небезпечних ухилів, двері аварійних виходів повинні відкриватись назовні і замикатись, так, щоб у випадку необхідності будь-яка особа могла легко і швидко їх відкрити без застосування додаткових засобів, захаращеність робочих зон, шляхів пересування, аварійних виходів категорично забороняється. - виробниче приміщення повинні мати достатню площу і висоту, для раціонального планування робочих місць відповідно до СНиП 2.09.04 – 87 «Администативные и бытовые здания» та СНиП 2.09.02 – 85 «Производственные здания».

б) Згідно вимог НПАОП 40.1-1.01-97 «Правила безпечної експлуатації електроустановок» для безпечного проведення робіт необхідно виконати наступні організаційні заходи: (п. 6.1.1) - призначити працівників, відповідальних за безпечне проведення робіт; - видати наряд або розпорядження; - видати дозвіл на підготовку робочих місць і на допуск; - підготувати робочі місця та забезпечити допуск до роботи; - забезпечити нагляд при виконанні робіт; - при необхідності, організувати переведення на інше робоче місце; - забезпечити оформлення перерв у роботі та порядок її закінчення.

Основним заходом з електробезпеки в приміщеннях дослідницьких лабораторій є використання захисного заземлення.

Захисне заземлення – це заземлення, яке виконане з метою електробезпечності, тобто з’єднання відкритих провідних частин (ВПЧ) із заземлювачем для захисту від непрямого дотику та від наведеного напруги.

Захисне заземлення може бути ефективним тільки в тому випадку, якщо струм замикання на землю не збільшується зі зменшенням опору заземлення. Це можливо в мережах з ізольованою нейтраллю, де при глухому замиканні на землю

або на заземлений корпус струм не залежить від провідності (або опору) заземлення, а також у мережах, напругою вище 1000 В с заземленою нейтраллю. В останньому випадку замикання на землю є коротким замиканням, при цьому спрацьовує максимальний струмовий захист.

в) Для уникнення механічних травм при виготовленні зразків необхідно працювати на справному станку, своєчасно проводити заміну деталей, термін експлуатації яких вже закінчився та використовувати захисні окуляри та рукавиці; для виключення травмування органів зору передбачено застосування захисних окулярів, які служать для захисту очей від ушкоджень частками твердих тіл, що летять попереду, знизу і збоку. Ці окуляри оснащені фігурними боковинами, що відкидаються. Застосовувати прозорий екран для захисту очей робітника від поранень частками, що відлітають.

Заходи безпеки при роботі на шліфувальних і заточувальних верстатах:

- установка абразивних кіл на верстатах повинна проводитися тільки спеціально проінструктованими наладчиками;
- використання абразивних кіл з дефектами заборонено;
- абразивні кола повинні мати штамп або наклейку про випробування – порядковий номер кола і підпис особи, відповідальної за випробування;
- біля кожного верстата необхідно вивісити табличку із зазначенням допустимої роботи колової швидкості використовуваних кіл і частоти обертання шпинделя верстата в хвилину;
- при обертанні абразивного кола, виступаючі кінці шпинделя і кріпильні деталі захистити захисними кожухами.

г) Заходи безпеки при електронній мікроскопії розглянуті на прикладі використання мікроскопа «Tesla BS 540».

Для електронного мікроскопа «Tesla BS 540» можливі 3 варіанти аварійної ситуації:

- відключення електроживлення;

- відключення води;

- прорив повітря в вакуумну систему.

У таких ситуаціях першочерговим завданням вважається охолодження печі дифузійного насоса і, по можливості, збереження вакууму в системі. У всіх випадках слід спочатку відключити високу напругу, піч диф.насоса і вимкнути головний автомат на стінці. При відмові водопостачання намагатися обмотати мокрими ганчірками піч диф.насоса і включити вентилятор для обдування. Гарячі мокрі ганчірки слід міняти, поки вакуум в системі не почне падати. Після охолодження приступити до усунення несправності. При прориві повітря в колону мікроскопа, як правило, спрацьовує автоматика, відсікаючи дифузійний насос від решти обсягу, і вимикається напруження катода і висока напруга. Треба тільки простежити, щоб форвакуумний насос не працював «на повітря», а переключити його на закритий обсяг, наприклад на відкачку боксу з фотопластинками. В цьому випадку найнебезпечнішим для мікроскопа випадком може з'явитися тріщина в керамічному ізоляторі високовольтного введення. Тому найкраще буде якомога швидше усунути протікання.

Для захисту від зовнішнього опромінювання, яке має місце при роботі із закритими джерелами випромінювання, основні зусилля необхідно направити на попередження переопромінення персоналу шляхом:

- збільшення відстані між джерелом випромінювання і людиною (захист відстанню);

- скорочення тривалості роботи в зоні випромінювання (захист часом);

- екранування джерела випромінювання (захист екранами).

г) Робота користувача ПК вимагає тривалого статичного напруження м’язів спини, шиї, рук і ніг, що призводить до втоми і специфічних скарг.

Можливе ушкодження хребта, в результаті недостатнього рівня ергономічності робочого місця користувача, тобто якщо крісло неправильно підтримує згин хребта. При цьому плечі і шия напружені і затікають, внаслідок неприродного положення, тому виникають болі в області шиї, спини і голови. В середньому працівник, який використовує ПК, просиджує в такому положенні за все своє життя до 80000 годин (8 років). Неправильне положення рук при введенні

даних за допомогою клавіатури (зап’ястя при наборі підняті вверх) призводить до перетискання нервів у вузьких місцях зап’ястя [Синдром зап’ястного каналу (карпальний тунельний синдром або тунель Карпаля)].

Синдром RSI (хронічне розтягнення зв’язок) – це пошкодження, що виникає в результаті постійного напруження м’язів кистей рук як результат неправильно обладнаного з погляду ергономіки робочого місця користувача ПК. Це хронічне захворювання може непомітно розвиватися протягом декількох років. Такі перевантаження призводять до перенапруження всієї м’язової системи людини. Найбільш небезпечним є те, що внаслідок концентрації уваги на екрані монітора притуплюється своєчасне попередження про болі, які є тривожним сигналом для тіла. Захворювання рук і кистей рук спостерігається у працюючих за ПК у 7-12 разів частіше, ніж у інших, і досить часто помилково діагностується як запалення сухожиль.

В якості рекомендованих заходів передбачено:

Обладнання і організація робочих місць користувачів ПК повинні здійснюватися з урахуванням характеру і особливостей трудової діяльності, а також ергономічних вимог до конструкції всіх елементів робочого місця та їх розміщення, згідно ДСанПіН 3.3.2.007-98 «Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин» та НПАОП 0.00-7.15-18 «Вимоги щодо безпеки та захисту здоров’я працівників під час роботи з екранними пристроями».

Конструкція робочого стола повинна забезпечувати оптимальне розміщення на робочій поверхні обладнання і документів, що використовуються, з урахуванням його кількості та конструктивних особливостей (розмір монітора, клавіатури, принтера, ПК та ін.), а також враховувати характер роботи, що виконується. Висота робочої поверхні столу має регулюватися в межах 680-800 мм, а ширина і глибина – забезпечувати можливість виконання операцій у зоні досяжності моторного поля (рекомендовані розміри: ширина – 600- 1400 мм, глибина – 800-1000 мм).

Робочий стіл повинен мати простір для ніг висотою не менше ніж 600 мм, шириною – не менше ніж 500 мм і глибиною (на рівні колін) – не менше ніж 450 мм, на рівні простягнутої ноги – не менше ніж 650 мм.

Ноги не повинні бути витягнені при сидінні далеко вперед, тому що в такому разі м'язи будуть надто напружені; положення «нога на ногу» не рекомендується, тому що підвищується тиск на сідничний нерв і порушується кровообіг ніг.

Робочий стілець має бути підйомно-поворотним, регульованим за висотою, з кутом нахилу сидіння та спинки. Поверхня сидіння має бути плоскою, передній край – заокругленим. Регулювання за кожним із параметрів має здійснюватися незалежно, легко і надійно фіксуватися.

Висота поверхні сидіння має регулюватися в межах 400-500 мм, а ширина і глибина становити не менше ніж 400 мм.

Кут нахилу сидіння – до 15° вперед і до 5° – назад.

Висота спинки стільця має становити 300±20 мм, ширина – не менше ніж 380 мм.

Кут нахилу спинки має регулюватися в межах 1-30° від вертикального положення.

Відстань від спинки до переднього краю сидіння має регулюватися в межах 260-400 мм.

Для зниження статичного напруження м'язів верхніх кінцівок слід використовувати стаціонарні або змінні підлокітники завдовжки 83 не менше ніж 250 мм, завширшки – 50-70 мм, що регулюються за висотою над сидінням у межах 230-260 мм і відстанню між підлокітниками у межах 350-500 мм.

Поверхня сидіння і спинки стільця має бути напівм'якою з нековзним повітронепроникним покриттям, що легко чиститься і не електризується.

Робоче місце має бути обладнане підставкою для ніг шириною не менше ніж 300 мм, глибиною – не менше ніж 400 мм, що регулюється за висотою в межах до 150 мм і за кутом нахилу опорної поверхні підставки – до 20°. Підставка повинна мати рифлену поверхню і бортик по передньому краю висотою 10 мм.

Крім цього рекомендується дотримуватись вимог ДСанПіН 3.3.2.007-98 «Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин», зокрема застосування перерв різної тривалості, пов’язана з виконанням іншої роботи і характеризується як робота з напруженням зору, невеликими фізичними зусиллями, нервовим напруженням середнього ступеня та виконується у вільному темпі.

Активний відпочинок повинен включати комплекс гімнастичних вправ, спрямованих на:

- зняття нервового напруження;

- м’язове розслаблення;

- відновлення функцій фізіологічних систем, що порушуються протягом трудового процесу;

- зняття втоми очей;

- поліпшення мозкового кровообігу і працездатності.

4.3 Заходи забезпечення виробничої санітарії та гігієни праці

д) Враховуючи те, що робоче місце дослідника є постійним параметри мікроклімату і чистоти повітря визначають згідно вимог ДСН 3.3.6-042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень», а саме:

- в холодний період року на постійних робочих місцях: температура оптимальна 18-20 °С, допустима 17-23 °С; відносна вологість: оптимальна 40-60 %, допустима 75 %; швидкість переміщення повітря: оптимальна не більше 0,2 м/с, допустима не більше 0,3 м/с;

- в теплий період року на постійних робочих місцях: температура оптимальна 21-23 °С, допустима 18-27 °С; відносна вологість: оптимальна 40-60 %, допустима 40-60 %; швидкість переміщення повітря: оптимальна не більше 0,3 м/с, допустима не більше 0,2-0,4 м/с.

Визначення необхідного об’єму повітря за розрахунком:

$$Q_д = q * V$$

Виберемо середній варіант питомого надлишку теплоти для холодного цеху: q = 25 Вт/м³

$Q_д$ = 25 Вт/м³ * 153,6 м³ = 3840 Вт

Таким чином, надлишки тепла в холодному цеху об'ємом 153,6 м³ складають приблизно 3840 Вт.

$L=Q_д/(C*p(t_{вид}-t_{пр}))$, м^3 /с

L=3840/(1000*1,2*5)=0.64=2304 м^3/с

Ці параметри забезпечуються системами загальнообмінної й місцевої вентиляції та опалення, відповідно до вимог ДБН В.2.5-67:2013 «Опалення, вентиляція та кондиціонування».

е) Виробниче освітлення організується і нормується згідно вимог ДБН В.2.5-28-2018 «Природне і штучне освітлення», залежно від:

- розряду зорової роботи, тобто її характеристики (найменшого розміру об’єкта який різниться, світлості фону, контрасту об’єкта з фоном);

- виду і системи освітлення.

Також необхідно врахувати, що передбачається оптимальне (необхідне) освітлення виробничих приміщень і робочих місць:

- природне (бокове або верхнє);
- штучне:
- робоче;
- аварійне;
- евакуаційне;
- охоронне;
- чергове.

4.4 Заходи забезпечення безпеки в умовах надзвичайної ситуації

є) Однією з найрозповсюдженіших видів надзвичайних ситуацій є виникнення загорянь, які можуть спричинити великомасштабні пожежі.

Заходи з пожежної безпеки визначаються відповідно до вимог НАПБ А.01.001-2014 «Правила пожежної безпеки в Україні».

Категорію виробництва за пожежною небезпекою (А, Б, В, Г, Д) споруд (приміщень) цеху (ділянки, підстанції) визначають на основі аналізу речовин і матеріалів, що використовуються у виробництві, відповідно до вимог ДСТУ Б В.1.1-36:2016 «Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою» і СНиП 2.09.02-85* «Производственные здания».

Обов’язковим є виконання вимог ДБН В.1.1-7:2016 «Пожежна безпека об’єктів будівництва. Загальні вимоги», де зазначено:

- шляхи евакуації працівників на випадок пожежі (переходи, евакуаційні виходи) повинні бути вільні та мати світлові дороговкази;
- максимальна відстань від найбільш віддаленого робочого місця до найближчого евакуаційного виходу не повинна перевищувати 20 метрів;

Категорія приміщення дослідницької лабораторії з матеріалознавства може бути кваліфікована як «В».

Засоби виявлення займань та пожеж передбачаються згідно вимог ДБН В.2.5-56:2014 «Системи протипожежного захисту». В даний час можуть використовуватися:

- охоронно-пожежна сигналізація (ОПС) неадресного типу;
- порогова охоронно-пожежна сигналізація;
- адресно-порогова охоронно-пожежна сигналізація.

Приміщення дослідницьких лабораторій в якості первинних засобів пожежогасіння доцільно використовувати вуглекислотні вогнегасники (ВВК). Призначення такого вогнегасника для гасіння невеликих початкових вогнищ загоряння різних речовин та матеріалів, а також для гасіння електроустановок, що знаходяться під напругою до 1000В. Вогнегасники можуть використовуватись при температурі навколишнього середовища від -25 до 50°С.

Робота вогнегасника заснована на перетворенні зрідженого двоокису вуглецю в газоподібний стан, що супроводжується утворенням надмірного тиску.

Ефект ліквідації відкритого полум’я заснований на охолодженні зони горіння та ізоляції цієї зони від кисню повітря, крім цього, вуглекислота випаровуючись не залишає слідів.

ВИСНОВКИ

1. Внаслідок високих швидкостей нагріву при імпульсній лазерній обробці аморфної стрічки 30 КСР, досягаються такі температури, при яких переважну роль в процесі кристалізації відіграє швидкість росту кристалів, а не швидкість їх зародження. Це призводить до того, що при ІЛО відбувається формування менш дисперсної структури, ніж при ізотермічних відпалах.

2. Зменшення тривалості імпульсу при ІЛО призводить до формування метастабільного бориду $(Fe,Co)_3B$. Відбувається це внаслідок більшої ролі дифузійних процесів при формуванні стабільного бориду $(Fe,Co)_2B$, ніж при формуванні $(Fe,Co)_3B$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Овруцький А.М., Проходу А.С. Моделювання зростання нанокристалів з аморфної фази та аналіз їх структури // Збірник наукових праць. Фізико-хімічні основи формування та модифікації мікро- та наноструктур. – Харків, 2008. – С. 467-470.
2. Овруцький А.М., Проходу А.С. Про термодинамічний аспект кристалізації аморфних металів // Фізична інженерія поверхні. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 152-157.
3. Чернов А.А. Сучасна кристалографія. – М.: Наука, 1980. – 401 с.
4. Thompson C.V., Spaepen F. An approximation of free energy change on crystallization // Acta Metall. – 1979. – Vol. 27, № 12. – P. 1855-1859.
5. Крістіан Дж. Теорія перетворень у металах та сплавах. Ч. 1 Термодинаміка та загальна кінетична теорія. – М.: Світ, 1978. – 808 с.
6. Овсієнко Д.Є. (ред.). Зростання та дефекти металевих кристалів. – К.: Наук. Думка, 1972. – 488 с.
7. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанна кристалізація переохолоджених рідин. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
8. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, № 1. – P. 279-306.
9. Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology // MRS Bulletin. – 1999. – Vol. 24, № 10. – P. 42-56.
10. Busch R., Schroers J., Johnson W.L. Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of binary metallic glasses // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80, № 14. – P. 2809-2812.
11. Chen H.S. Thermal stability and crystallization kinetics of metallic glasses // Materials Science and Engineering. – 1980. – Vol. 46, № 2. – P. 163-175.
12. Lu Z.P., Liu C.T. Glass formation criterion for various glass-forming systems // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 91, № 11. – P. 115505.

13. Spaepen F. A structural model for the formation of metallic glasses // Acta Metallurgica. – 1975. – Vol. 23, № 6. – P. 729-738.
14. Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? // Contemporary Physics. – 1982. – Vol. 23, № 5. – P. 479-496.
15. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. – CRC Press, 2011.
16. Hufnagel T.C., Kegley E.B., Alwood K. Deformation and fracture behavior of a Zr-based bulk metallic glass // Journal of Materials Research. – 2002. – Vol. 17, № 11. – P. 2855-2862.
17. Ashby M.F., Greer A.L. Metallic glasses as structural materials // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 54, № 3. – P. 321-326.
18. Johnson W.L. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials // Progress in Materials Science. – 1986. – Vol. 30. – P. 81-134.
19. Chen M. Mechanical behavior of metallic glasses: Microscopic understanding of strength and ductility // Annual Review of Materials Research. – 2007. – Vol. 37. – P. 171-198.
20. Nakayama M., Hiraga K., Inoue A. Thermal properties and crystallization behavior of bulk Zr–Al–Ni–Cu amorphous alloys // Materials Transactions, JIM. – 1996. – Vol. 37, № 3. – P. 420-426.
21. Perepezko J.H. Kinetics of crystal nucleation and growth // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 61-62. – P. 821-831.
22. Пекарський А. Технології аморфних металів в сучасній металургії // Металургійний вісник. – 2020. – Вип. 8, № 3. – С. 25-31.
23. Гончарук І.О. Новітні методи дослідження аморфних матеріалів // Вісник Київського університету. – 2018. – Вип. 4, № 2. – С. 45-52.
24. Задорожний А.А. Фазові переходи в аморфних сплавах // Український фізичний журнал. – 2021. – Т. 66, № 7. – С. 1072-1080.
25. Малишев С.В. Вплив легування на структуру аморфних сплавів // Металознавство і термічна обробка металів. – 2019. – № 4. – С. 15-22.

26. Яковлєв В.В. Термодинаміка і кінетика кристалізації аморфних сплавів. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2017. – 284 с.
27. Коваленко П.П. Використання аморфних металів у промисловості. – Львів: ЛНУ, 2016. – 230 с.
28. Грищенко О.В. Нові підходи до моделювання кристалізації аморфних металів // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. – 2020. – Вип. 8, № 2. – С. 102-109.
29. Овруцький А.М., Проходу А.С. Про термодинамічний аспект кристалізації аморфних металів // Фізична інженерія поверхні. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 152-157.
30. Вплив низькоенергетичних лазерних нагрівань на процеси релаксації у аморфних металевих сплавах / Г.П. Брехаря, В.В.Гіржон, О.В.Смоляков і ін. – З.: Вісник Запорізького державного університету. – 1998. – № 1. – 90-93 с.
31. Особенности кристаллизации металлических аморфных сплавов на (Fe-Co)-основе под влиянием лазерного нагрева / Брехаря Г.П., Гиржон В.В., Руднев Ю.В., Смоляков А.В. – Л.: Жовтень. – 1997. – 106-107 с. – (Тезисы докладов междунар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали” (КФМ ‘97).
32. Структурные изменения в аморфных сплавах системы Fe-B после импульсных лазерных нагревов / Брехаря Г.П., Гиржон В.В., Смоляков А.В., Мельник А.Б., Шпак А.П., Немошкаленко В.В. – Запорожье: Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – Т.22. – № 3. – 3-10 с.
33. Гиржон В.В. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$ в условиях импульсных лазерных нагревов и изотермических отжигов / Гиржон В.В., Смоляков А.В., Ястребова Т.С. – Запорожье: ФММ. – 2003. – том. 96. – №6. – 73-77 с.
34. Харьков Е.И. Термодинамика и кинетика аморфизации металлических расплавов / Харьков Е.И., Лысов В.И., Ищенко А.М. – М.: Металлофизика, 1987. – №3. – 55-62 с.