

05;07;11;12

Влияние химического состава и избыточного свободного объема на поверхностную кристаллизацию аморфных сплавов

© В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, О.В. Толочко,
А.Ю. Кипяткова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 2 июля 1998 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) изучены особенности распределения избыточного свободного объема и химического состава приповерхностных слоев лент аморфных сплавов. Анализируется связь этих параметров структуры с особенностями поверхностной кристаллизации аморфных сплавов.

Поверхностная кристаллизация представляет собой особую форму кристаллизации аморфных сплавов, полученных методом закалки из расплава при одностороннем теплоотводе. В этом случае дисперсная кристаллическая фаза образуется, как известно, прежде всего в поверхностных слоях быстро закаленной аморфной ленты [1]. Для такого процесса характерно разное состояние контактной с диском (внутренней) и внешней (находящейся в контакте с атмосферой) сторон полученной ленты. Явления ускоренной кристаллизации поверхности могут наблюдаться на обеих сторонах ленты, однако имеются случаи преимущественной кристаллизации либо на внешней, либо на контактной с диском стороне [1,2]. Причины данного явления до настоящего времени окончательно не установлены. Что касается внешней стороны ленты, то первопричиной ускоренной кристаллизации там является, очевидно, меньшая скорость охлаждения при закалке, хотя конкретные физические факторы, обуславливающие этот процесс, до конца не выяснены; ситуация с внутренней стороной ленты гораздо сложнее, имеется много точек зрения [1,2], и для выяснения этого вопроса

необходимы дальнейшие экспериментальные исследования. Между тем практическое значение поверхностной кристаллизации весьма велико для разных случаев использования аморфных сплавов. К примеру, кристаллизация поверхностных слоев отражается на каталитической активности и коррозионной стойкости аморфных сплавов, на свойствах магнитно-мягких материалов [1,3,4]. В связи с этим в работе и было проведено исследование особенностей процесса поверхностной кристаллизации аморфных сплавов. Прежде всего изучалось влияние на кристаллизацию особенностей химического состава приповерхностных слоев, т.е. фактора, который, судя по литературным данным [1,5,6,7], может существенно сказываться на закономерностях кристаллизации. Впервые исследовалось влияние на поверхностную кристаллизацию распределения по сечению ленты избыточного свободного объема. Как было показано ранее [8], в полученных методом закалки из расплава аморфных сплавах имеет место избыточный свободный объем в виде пор с размерами около десятка нанометров, который существенно влияет на физико-механические свойства сплавов.

1. Материал и методика проведения эксперимента

Нами исследовалась кристаллизация в основном на примере сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, полученного в виде ленты толщиной $42\ \mu\text{m}$ методом закалки расплава на внешней стороне быстровращающегося медного диска в вакууме.

Исследование кристаллизации проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α монохроматизированном излучении. Термическая обработка сплавов проводилась в герметичных капсулах в нагревательной печи сопротивления с точностью поддержания температур $\pm 1\ \text{K}$. Рентгеновский анализ проводился после последовательных отжигов в течение различного времени в температурном интервале 593–673 K.

Анализ химического состава поверхностных слоев проводился методом электронной Оже-спектроскопии на установке LH-11. Вакуум в репарационной камере $P \equiv 10^{-8}\ \text{mbar}$. Диапазон развертки спектра по энергии 50–1050 eV. Амплитуда модуляции 0.5–1 eV. Энергия ионной пушки 3 keV. Площадь сканирования варьировалась от 1×1 до

0.4 × 0.4 см. Стандартная скорость распыления поверхности ионами Ag составляла величину $\approx 1 \text{ nm/min}$.

Исследование избыточного свободного объема в аморфных сплавах велось методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР). В работе использовалась малоугловая установка с коллимацией по-Кратки и MoK_α излучением. Параметры установки позволяли определять параметры неоднородностей с размерами от единиц до сотен нанометров.

2. Экспериментальные результаты

При анализе отожженных образцов обнаружено, что в изученных случаях кристаллизация с контактной стороны ленты идет более интенсивно. На основании исследования времен до начала кристаллизации на обеих поверхностях и в объеме были определены энергии активации этих процессов.

Необходимо отметить, что кристаллизация поверхностей ленты во всех случаях начинается несколько раньше, чем объемная. На рис. 1 приведены зависимости времен до начала кристаллизации для объема и внешней (1), и контактной (2) поверхностей сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ от обратной температуры. Незаштрихованные символы соответствуют максимальному времени отжига, при котором наблюдаются "аморфные" рефлексы, а заштрихованные — минимальному времени отжига, при котором наблюдаются рефлексы от кристаллов. Энергия активации процессов, предшествующих кристаллизации, на внешней поверхности и в объеме материала в пределах погрешности эксперимента была одинаковой, равной 310 kJ/mol. Кристаллизация контактной поверхности происходит с меньшей энергией активации (125 kJ/mol), причем кристаллизация на контактной поверхности ленты наблюдается при более низких температурах, чем объемная. При увеличении температуры наблюдаемая рентгеновским методом кристаллизация внешней и внутренней сторон ленты начинается почти одновременно.

Особенностью кристаллизации контактной поверхности является ориентированность кристаллических выделений параллельно плоскости ленты наиболее плотноупакованными плоскостями, о чем свидетельствует присутствие на дифрактограммах пиков, принадлежащих только этим плоскостям.

Для выяснения причин преимущественной кристаллизации контактной стороны ленты методом ЭОС был проведен анализ химического состава поверхностей ленты входе аргонного травливания слоев до глубины ≈ 100 нм. Оказалось, что контактная поверхность ленты существенно обеднена кремнием, а содержание бора (около 10 atom %) соответствует нижней концентрационной границе области существования аморфного состояния, чем легко объяснить пониженную энергию активации процессов, предшествующих кристаллизации. Например, для сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ эта энергия равна 170 кДж/мол [9,10]. Необходимо, на наш взгляд, отметить и пониженное относительное содержание никеля в поверхностных слоях: $\text{Ni/Fe} \approx 1 : 3.5$, в то время как в объеме материала это соотношение — $1 : 2.8$.

Исследования распределения избыточного свободного объема методом МРР показали, что во многих аморфных сплавах (и в $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$

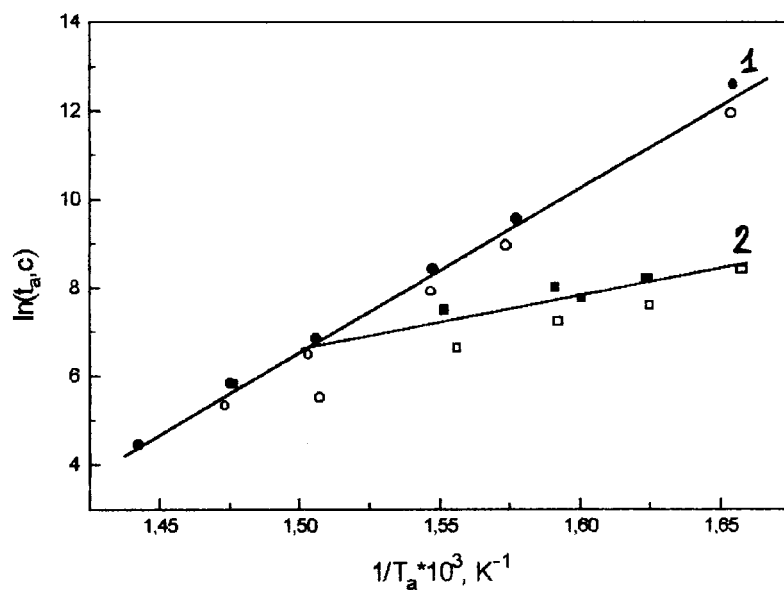


Рис. 1. Зависимость времени до начала кристаллизации аморфного сплава от температуры изотермической выдержки: 1 — объемная кристаллизация, 2 — кристаллизация контактной (внутренней) поверхности ленты.

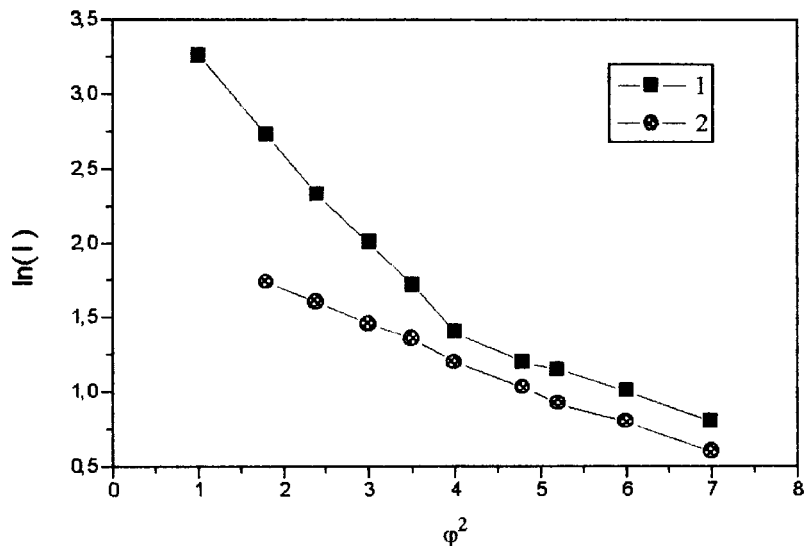


Рис. 2. Индикатрисы рассеяния рентгеновских лучей от образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$: 1 — исходное состояние, 2 — после убирания поверхностного слоя толщиной $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ (внешняя сторона).

в том числе) имеется $2\text{--}3$ фракции пор [8]. Наиболее крупная из них составляет $\cong 100\ \text{nm}$. Последовательно убирая приповерхностные слои полировкой, удалось установить, что эта наиболее крупная фракция пор сосредоточена в основном в тонком внешнем слое ленты. На рис. 2 в координатах $\ln(I) - \varphi^2$ приведены индикатрисы МРР от исходного образца (1) и подвергнутого полировке с внешней стороны (2). Оказалось, что крупных пор практически не осталось после убирания слоя толщиной $\cong 2\text{--}3\ \mu\text{m}$. Как показывают оценки, удельная поверхность таких пор составляет величину $\cong 10^3\ \text{cm}^{-1}$ (полная поверхность пор в единице объема). Отметим, что на внутренней поверхности особенностей поровой структуры не замечено.

В работе получены также предварительные данные, свидетельствующие о влиянии сосредоточенного в приповерхностных слоях избыточного свободного объема на механические свойства аморф-

ного сплава. Оказалось, что после удаления внешнего слоя толщиной 2–3 μm прочность аморфного сплава при растяжении увеличилась на 10–15%.

3. Обсуждение результатов

Таким образом, исследования процесса поверхностной кристаллизации и структуры сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ показали следующее. Кристаллизация на обеих поверхностях начинается раньше, чем в объеме. Однако энергия активации этого процесса на внешней поверхности такая же, как в объеме, а на внутренней — существенно меньше (особенно это проявляется при невысоких температурах). Как показывает анализ экспериментальных данных, одним из существенных факторов, ускоряющих кристаллизацию на внешней поверхности, является наличие в приповерхностных слоях $\approx 2\text{--}3 \mu\text{m}$ значительной свободной поверхности пор. Такой вывод хорошо согласуется с высказанными в [11] соображениями об уменьшении упругой энергии, обусловленной изменением объема при кристаллизации, если этот процесс происходит вблизи свободной поверхности. Отметим, что повышенная плотность пор с размерами $\approx 100 \text{ nm}$ обнаружена нами для 4 типов аморфных сплавов, что говорит об общности наблюдаемого эффекта. По-видимому, небольшое различие в величинах энергии активации процесса кристаллизации внешней поверхности и объема существует, но оно лежит в пределах точности эксперимента.

Как показали результаты Оже-спектроскопии, в сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ на внешней поверхности концентрации основных элементов близка к объемной, в то время как на внутренней поверхности наблюдается понижение концентрации В и особенно Si. Это и является, очевидно, причиной ускоренной поверхностной кристаллизации контактной стороны аморфной ленты сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, так как наличие Si (а также В) в аморфных сплавах Fe–Ni–В существенно увеличивает стабильность аморфного состояния [9,10]. Существенно, что методом Оже-спектроскопии были исследованы поверхности и других аморфных сплавов ($\text{Fe}_5\text{Co}_{59}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$). В них не было обнаружено заметного обеднения контактной стороны бором или кремнием, так же как и ускоренной кристаллизации на ней.

Таким образом, по крайней мере для исследованного в данной работе сплава, можно сделать следующий вывод. Ускоренная кристаллизация

внешней поверхности полученной закалкой из расплава аморфного сплава обусловлена в значительной степени наличием в поверхностном слое избыточного свободного объема, в то время как ускорение кристаллизации внутренней стороны сплава — изменением в этих слоях химического состава.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 97-02-17412).

Список литературы

- [1] *Метастабильные и неравновесные сплавы* / Под ред. Ю.В. Ефимова. М.: Металлургия, 1988. 382 с.
- [2] *Z. Metallkunde. 1984. Bd. 75. S. 5.*
- [3] *Кекало Н.Б., Лефтер Ф.* // ФММ. 1989. Т. 68. № 2. С. 280-288.
- [4] *Потапов А.П., Дмитриева И.В., Глазер А.А.* // ФММ. 1995. Т. 79. № 2. С. 51-57.
- [5] *Chen H.S., Inoue A.* // Non-Crystalline Solids. 1984. V. 61-62. P. 805-810.
- [6] *Koster U.* // Surface Crystallization of metallic glasses. Mat. Sci. And. Eng. 1988. V. 97. P. 233-239.
- [7] *Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В., Лабутин В.Ю.* и др. // Поверхность, физика, химия, механика. 1989. Т. 11. С. 130-138.
- [8] *Бетехтин В.И., Глазер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю.* // ФГТ. 1998. Т. 40. В. 1. С. 85. (1998).
- [9] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [10] *Скотт М.* Быстрозакаленные металлы. М.: Металлургия, 1983. С. 106-117.
- [11] *Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация* / Под ред. Г.-И. Гюнтеродта, Г. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.