

01,07,13

Изменение дефектной структуры поверхности ленты металлического стекла $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ при воздействии гидростатического давления и изотермического отжига

© П.Н. Бутенко, В.И. Бетехтин, В.Е. Корсуков, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pavel.butenko@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 июля 2020 г.

В окончательной редакции 13 июля 2020 г.

Принята к публикации 16 июля 2020 г.

Выявлены особенности и общность воздействия гидростатического давления и отжига на рельеф поверхности контактной и неконтактной стороны ленты металлического стекла $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Анализируется связь трансформации неоднородностей поверхности ленты при указанных воздействиях с возможным образованием нанокристаллических областей. Установлено, что развитие поверхностных неоднородностей на контактной стороне ленты при отжиге ведет к появлению дискретных по размерам фракций в этих областях.

Ключевые слова: металлическое стекло, рельеф поверхности, отжиг, давление, избыточный свободный объем, кристаллизация.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50100.151

1. Введение

Большой интерес к аморфным металлическим материалам традиционно обуславливается комплексом их особенных физико-химических, механических, магнитных свойств [1–6]. Исходя из этого, возрастает спектр применений, так называемых металлических стекол (МС) в современных технологиях в различных областях: от космоса и военной промышленности, до биотехнологий и медицины. Однако МС не лишены недостатков, один из них — структурная нестабильность, проявляющаяся особенно при температурных и механических воздействиях. Это накладывает существенные ограничения в применении МС и вместе с тем, требует исследований структуры и свойств таких материалов в исходном и измененном состоянии особенно в их поверхностных слоях. Структура поверхности в определенной степени является отображением процессов, проходящих в объеме материала; кроме этого, она более дефектна и изменчива, нежели объем [3,7].

Элементами дефектной структуры объема и частично поверхности материала в т.ч. являются неоднородности пустотной и непустотной природы. Известно, что одним из ключевых объектов при изучении аморфных материалов является свободный объем (СО), концепция которого была предложена Турнбуллом и Коэном более полувека назад [8], позже развивалась в многочисленных работах [10–12,15] и к настоящему времени имеет экспериментальные подтверждения (напр., [13,14]). СО бывает двух типов. Избыточный свободный объем (ИСО), который влияет на изменение физико-механических свойств материала. Удаление ИСО при температурных и механических воздействиях, может

„запускать“ процесс образования нанокристаллов [9,15]¹. Экспериментально показано, что в МС $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_{24}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}$ и $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ в приповерхностных слоях (1–3 μm) сосредотачивается основная часть ИСО, представляющего собой относительно крупные микронесплошности пустотной природы (размерами порядка 100 nm), имеющие слабо вытянутую форму, тогда как в объеме материала наблюдается более гомогенно расположенная мелкая (порядка 20–50 nm) фракция неоднородностей [16]. Изучение геометрии таких объектов, их ориентации и перемещения в аморфной матрице, их преобразований в процессах роста и коалесценции необходимо для объяснения механизмов структурной релаксации (СР), а также, возможно, механизмов образования нанокристаллов в аморфной матрице. В процессе СР структура поверхности МС испытывает изменения геометрических параметров элементов ее составляющих. Так, релаксирующая поверхность будет понижать свою энергию через минимизацию общей площади неоднородностей, составляющих ее рельеф, который тесно связан с объемом материала. Представляется, что особая ответственность за инициирование процессов образования нанокристаллов в МС возлагается на изменение геометрических параметров неоднородностей пористой природы, локализованных в приповерхностных слоях [9].

Было установлено, что под воздействием гидростатического давления в 1 GPa, примерно в 2 раза снижается средний размер и общий объем микропор (типа ИСО), при этом отсутствует четкий порог залечивания

¹ Удаление же пустотных образований типа структурно обусловленного свободного объема (ССО), вызывает в конечном итоге частичную или общую кристаллизацию, меняя топологические и структурные параметры аморфного материала особенно вблизи его поверхности.

неоднородностей (в отличие от кристаллических металлических материалов) [16,17]. Крупные поры, локализующиеся у поверхности, залечиваются интенсивнее, чем мелкие, при этом, залечивание пористости при механическом воздействии регулируется по механизму локализованного сдвига [17].

При отжиге также происходит уменьшение или удаление ИСО [6], это было показано и для МС $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{Ni}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (напр., [9]). Как и в предыдущем случае, наблюдались близкие по размерам неоднородности пустотной природы (60–200 nm). Установлено, что залечивание пустотных неоднородностей при отжиге связано с механизмом вязкого течения [9,16,17].

Проведенный независимо статистический анализ методами Box Counting и Wavelet Transformation геометрии поверхности МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, подвергшейся воздействию гидростатического давления ~ 1 GPa показал, что происходит существенное разглаживание рельефа [18]. Экспериментально было зафиксировано уменьшение количества (в некоторых случаях, полное удаление) фракции пустотных неоднородностей порядка 100 nm. Расчеты показали увеличение показателя Херста (H), что фактически понижает фрактальную размерность поверхности. Собственно, последнее означает уменьшение ее площади и, следовательно — разглаживание. Расчет статистических характеристик того же материала после воздействия отжига по режиму 240°C в течение 6 h, вдвое уменьшил средний размер неоднородностей поверхности ленты, вместе с увеличением значений H , полученным из глобального распределения энергии, что опять же, свидетельствует о разглаживании поверхности [19]. Таким образом, в обоих случаях данные изменения связаны с явлениями, произошедшими в приповерхностных слоях, и приводят к частичной, а затем общей кристаллизации поверхности и позже образцов в целом [18,19].

Переходя от структуры поверхности к свойствам МС, отметим, что залечивание микропор в большинстве случаев повышает физико-механические свойства аморфного сплава: микротвердость, прочность, температуру вязко-хрупкого перехода [16]. Так, по результатам предыдущих исследований авторов можно однозначно сказать, что для всех рассматриваемых в них материалов удаление ИСО при отжиге и при воздействии гидростатического давления, ведет к повышению прочности [9,16,19].

Целью работы являлось выявление характера и направленности изменений рельефа МС в зависимости от воздействия гидростатического давления и изотермического отжига, а также количественный анализ таких изменений, проведенный статистическими методами.

2. Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовалась лента МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, толщиной $20\ \mu\text{m}$, полученная методом спиннингования на воздухе [3]. Исследовалась

контактная и неконтактная сторона ленты — соответственно поверхность, находившаяся в контакте с теплоотводящим диском (охлаждающим жидкофазный сплав) и обратная ей поверхность. Из аморфной ленты вырезались прямоугольные образцы размерами (20×10) mm. Часть образцов подвергались изотермическому отжигу в режиме 240°C в течение 2 h в муфельной печи Nabertherm LE 4/11 в воздушной атмосфере. Часть образцов в специальной установке обрабатывались гидростатическим давлением при 10 kBar в течение 15 min. Непосредственно образец закладывался в капсулу в виде цилиндра, заполненного маслом, затем в нем создавалось соответствующее давление. Оставшиеся образцы не подвергались воздействиям и являлись исходными.

Все образцы исследовались на атомно-силовом микроскопе (АСМ) AutoProbe M5 в режиме „tapping mode“. Статистический анализ полученных топограмм производился с помощью специального программного обеспечения. Для расчета фрактальных характеристик рельефа поверхности было также применено программное обеспечение, использующее метод Box Counting (вариант для трехмерных поверхностей, кубический носитель в качестве элемента покрытия сетки).

3. Результаты и обсуждение

При исследовании ленты МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, находящейся в исходном состоянии и после воздействий с помощью АСМ фиксировались площадки контактной и неконтактной сторон, на разных увеличениях. Результаты обладали хорошей повторяемостью. Визуально были установлены различия геометрии поверхности материала в обоих состояниях. Особое внимание уделялось площадкам размера $1 \times 1\ \mu\text{m}$ и $10 \times 10\ \mu\text{m}$, которые обладают высокой информативностью и являются удобными для анализа.

В исходном состоянии ленты на поверхностях неконтактной стороны при размерах площадки $10 \times 10\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*) видны сферические неоднородности, плотно прилегающие друг к другу. Их размеры составляют $0.1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$, рельефы изотропны. На поверхностях контактной стороны при размерах площадки $10 \times 10\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *d*) располагаются скалистые рельефы размерами порядка $2\ \mu\text{m}$, высотой до $1\ \mu\text{m}$.

Образцы в исходном состоянии не содержали кристаллической фазы ни на поверхностях, ни в объеме ленты, что подтверждалось с помощью метода рентгенодифракционного анализа (XRD).

Воздействие гидростатическим давлением по указанному выше режиму ликвидирует крупные неоднородности рельефа контактной поверхности ленты (рис. 1, *d* и *e*). Появляются неоднородности характерных масштабов ($0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$), имеющие схожие формы. Явление самоподобия поверхностного рельефа уже наблюдалось в этом материале в процессе его кристаллизации [20]. Неоднородности, представляющий собой протяженные однонаправленные возвышенности, следует отнести к

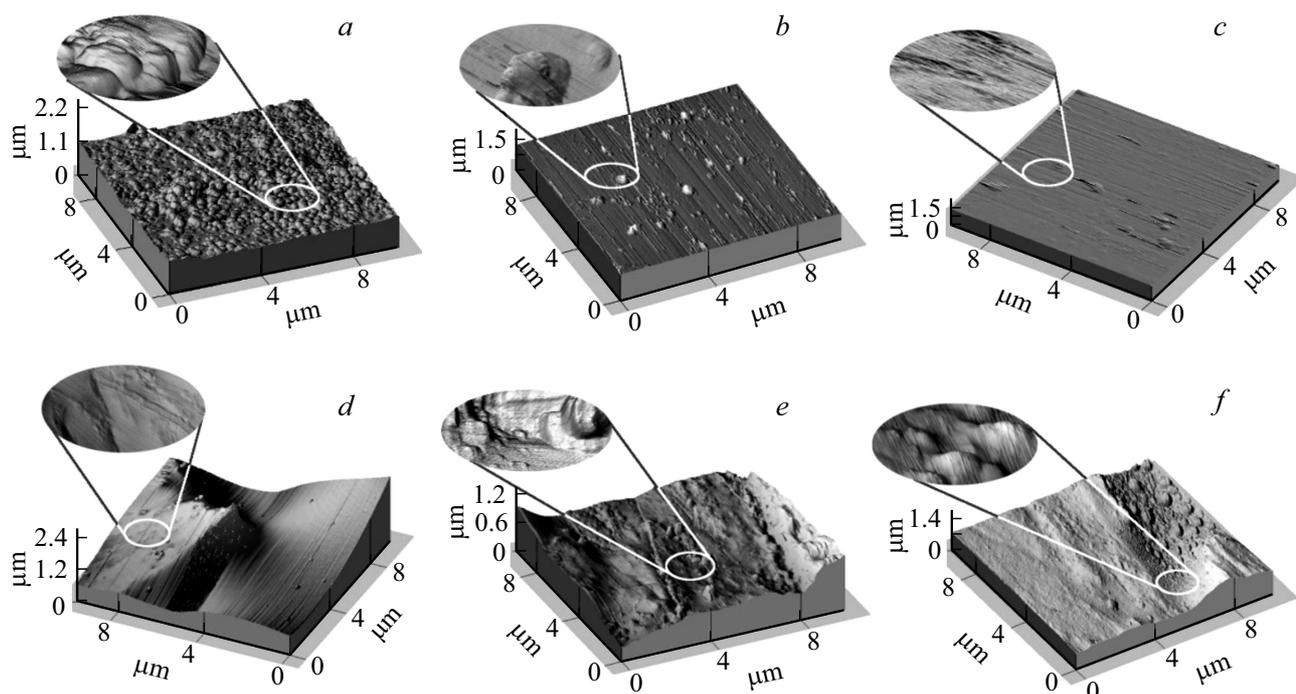


Рис. 1. АСМ изображения неконтактной и контактной поверхности ленты в исходном состоянии (*a, d*), после воздействия гидростатическим давлением (*b, e*) после воздействия отжигом (*c, f*) соответственно.

непустотным (не типа ИСО, форма которых близка к сфере). Очевидно, они связаны с дефектной структурой объема материала, а именно с полосами сдвига. Таким образом, мы полагаем, что на рис. 1, *e* наблюдается именно выходящие на поверхность немногочисленные полосы сдвига, расстояния между которыми составляют примерно 3–5 μm . В это же время, рельеф неконтактной стороны ленты визуальнo трансформируется лишь в сторону существенного уменьшения количества сферических неоднородностей (рис. 1, *b* и *c*), очевидно, путем их уплощения. Это схоже с процессами захлопывания пор, наблюдающимися в случае с поверхностными микронесплошностями пустотного характера (ИСО). В пользу этих предположений говорит то, что воздействие гидростатического давления может инициировать процесс структурной релаксации и кристаллизации, которые происходят в основном за счет удаления части ИСО [16,17].

Отжиг подобным образом воздействовал на неконтактную сторону ленты, при этом произошло практически полное удаление сферических неоднородностей (рис. 1, *c*); оставшиеся имеют крайне малые высоты и вероятнее всего, находятся на пути полного исчезновения. В случае контактной поверхности перестройки рельефа произошли в значительно большей степени (рис. 1, *f*). А именно: исчезли крупные неоднородности, но на относительно плоской поверхности появились агломераты, состоящие из эллиптических (соориентированных) похожих друг на друга дефектов разных масштабов. В данном материале ранее уже отмечалось статическое сосуществование кристаллитов различных размеров, что связано с рядом факторов [19].

При статистической обработке данных были получены распределения количеств неоднородностей в зависимости от их размеров для контактной стороны (рис. 2, *a*) и неконтактной стороны ленты (рис. 2, *b*).

В случае контактной поверхности замечено существенное уменьшение размеров неоднородностей вследствие воздействия гидростатическим давлением (рис. 2, *a*). Изначально максимальное количество неоднородностей поверхности приходилось на размеры порядка 4 μm , после — на размеры 0.35 μm , т.е. уже не встречается неоднородностей размерами больше 1 μm (до воздействия гидростатическим давлением дефекты максимального размера были порядка 4.3 μm). Сравнение площадей под функциями распределений неоднородностей показало, что суммарная площадь дефектов уменьшилась почти в 3 раза. Такой сильный эффект может быть связан с резким изменением параметров ИСО путем локальной структурной перестройки. Более того, СР на контактной стороне ленты также способна усиливаться в условиях обеднения элементами-стабилизаторами стеклообразного состояния поверхности вследствие процессов закалки сплава при его синтезе [21]. Функция распределения дефектов, полученная после отжига МС, имеет несколько пиков, отвечающих за различные фракции, размерами порядка: 0.15, 0.4, 1.3, 2.2 μm . Это согласуется с наблюдением участков (предположительно кристаллических образований), соизмеримых с зародышами кристаллизации, наблюдавшимися в этом материале ранее [22,23]. Кроме того, появление таких групп дефектов может указывать на существование „поколений“ трансформирующиеся друг

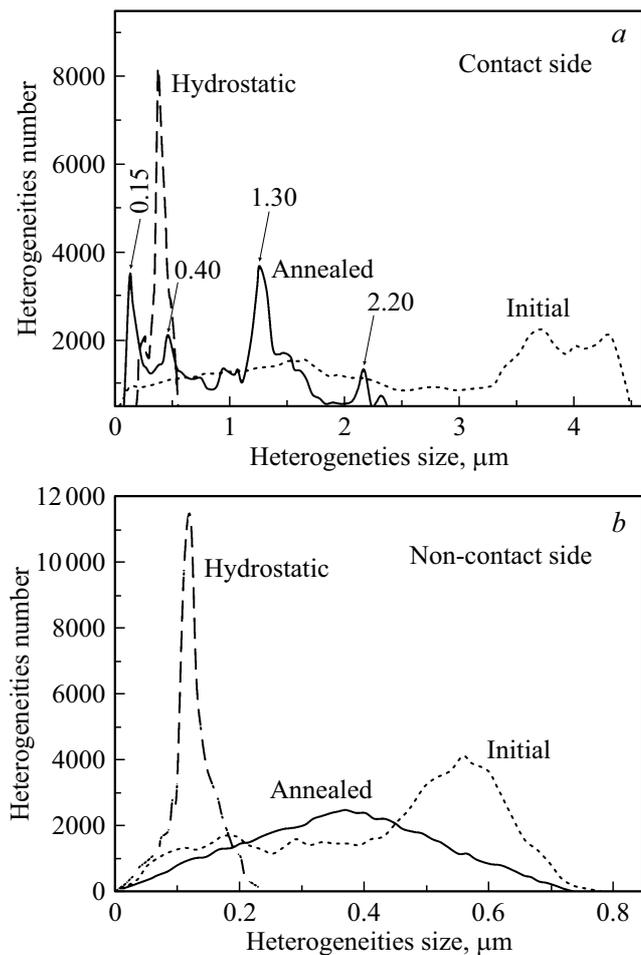


Рис. 2. Распределения количества неоднородностей по их размерам на поверхностях контактной (а) и неконтактной (б) стороне ленты в исходном состоянии, после воздействия гидростатического давления и отжига.

в друга путем роста при кристаллизации. В итоге размеры неоднородностей стали значительно меньше, и не превышают $2.5 \mu\text{m}$ (против $4.5 \mu\text{m}$ в исходном состоянии). Интегральная площадь неоднородностей снизилась незначительно (примерно в 1.2 раза).

Основным эффектом теплового воздействия на неконтактной стороне следует считать исчезновение неоднородностей сферического характера. Изменение параметров ИСО отвечает за предкристаллизационные процессы на поверхности вследствие влияния и гидростатического давления и отжига. Так, неоднородности пористой природы подвергаются процессам захлопывания, коалесценции, др., в целом происходит уменьшение геометрических размеров и количества ИСО. Характер воздействия и гидростатического давления и отжига на ИСО в данном случае схож, однако, мы не можем определить значимость того или иного воздействия, т.к. невозможно корректно сравнить режимы процессов различного типа. При сопоставлении функций плотности состояний неоднородностей, очевидно, что обе имеют вид распределения Гаусса (рис. 2, б). Фактически, после

обоих воздействий можно выделить в каждом случае по одной группе фракций с максимумами — $0.12 \mu\text{m}$ при воздействии гидростатическим давлением и $0.38 \mu\text{m}$ при воздействии отжигом. Данный факт заслуживает внимания, т.к. подобная „нормализация“ в данном случае может указывать на определенного рода упорядочение, связанное с процессом роста (управляемой кристаллизацией), при котором выделяется доминирующий масштаб. Добавим, что максимальный размер неоднородности уменьшился лишь в случае воздействия гидростатическим давлением (понижился до $0.22 \mu\text{m}$, площадь под кривыми уменьшилась в 1.9 раза); в случае отжига, он не изменился (площадь под кривыми одинаковая).

Были проанализированы также рассчитанные независимо геометрические параметры поверхностей лент: среднее квадратичное значение шероховатости рельефа R_{RMS} (root-mean-square roughness), средняя высота неоднородностей MH (mean height) и площадь покрытия S_{act} (actual area) (рис. 3). Параметры MH и R_{RMS} , рассчитанные на площадях и 1 и $100 \mu\text{m}^2$, в целом снижаются после воздействия и гидростатического давления и после отжига. Это находится в согласовании с данными по распределению неоднородностей по размерам (рис. 2, а, б). Исключение составляет значение для показателя MH в исходном состоянии на неконтактной стороне на площади $100 \mu\text{m}^2$ (рис. 3, б). Значения S_{act} подтверждают зависимости на рис. 2, а, б. Более того, отметим близость значений площадей в случае неконтактной стороны ленты рассчитанных из функции плотности состояний и непосредственно (рис. 2, б и рис. 3, с).

Были определены значения фрактальной размерности D_f для всех рассматриваемых типов поверхностей (рис. 4). В итоге все величины после приложения воздействий оказываются ниже исходных, что согласуется с данными, полученными нами ранее [19,22]. В процессе кристаллизации при отжиге аморфных лент в условиях протекания диффузионных процессов наблюдается рост нанокристаллов с заполнением аморфной матрицы, что вызовет уплотнение поверхности и снижение D_f [24,25]. Заметим, что зародыши нанокристаллов возникают на месте удаления ИСО, учитывая разность в размерах пор и нанокристаллов, рельеф поверхности будет разглаживаться. При гидростатическом давлении, в условиях появления полос сдвига, фрагментация поверхности должна расти, что означает повышение фрактальной размерности. Однако, количество полос сдвига в МС на основе Fe, как правило, мало [26], как и расстояния между ними (см. рис. 1, е). Более того, сами полосы сдвига, как известно активно „поглощают“ ИСО, следовательно, концентрация последнего будет меняться. Вероятно, вклад именно этого фактора в данном случае является более значимым, вследствие чего рельеф также уплотняется, и мы наблюдаем снижение фрактальной размерности. Исходя из рис. 4, следует отметить, что значения D_f и в случае гидростатического давления и после отжига взаимно близки. Этот факт отображает некую общность природы явлений, происходящих при

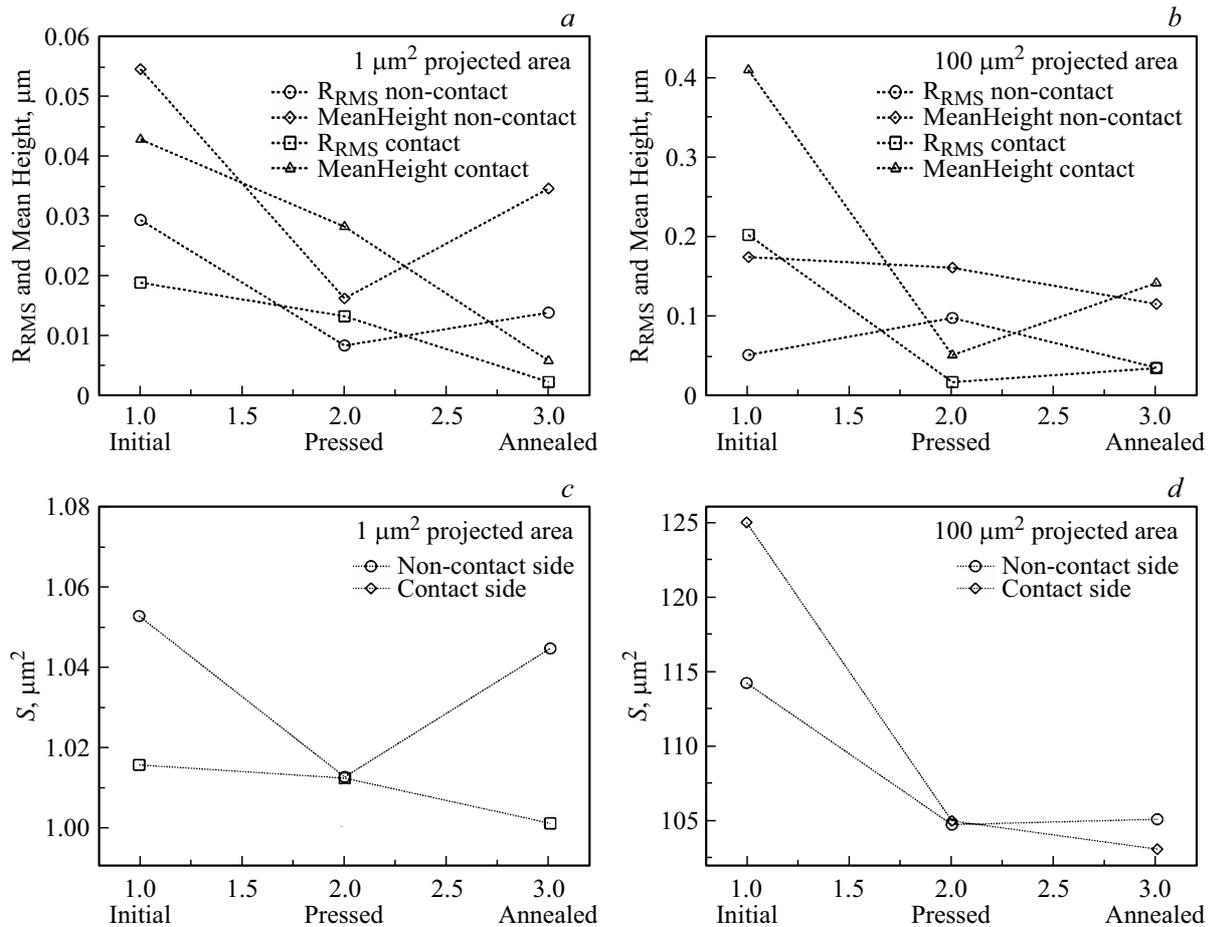


Рис. 3. Значения параметров R_{RMS} , MH (a, b), S_{act} (c, d), рассчитанных на поверхностях обеих сторон ленты в ее исходном состоянии и после вышеуказанных воздействий для площадей и $1 \mu m^2$ (a, c) и $100 \mu m^2$ (b, d).

рассматриваемых воздействиях, точнее говоря, общность самого результата воздействий, т.к. сами процессы, идут по разным механизмам.

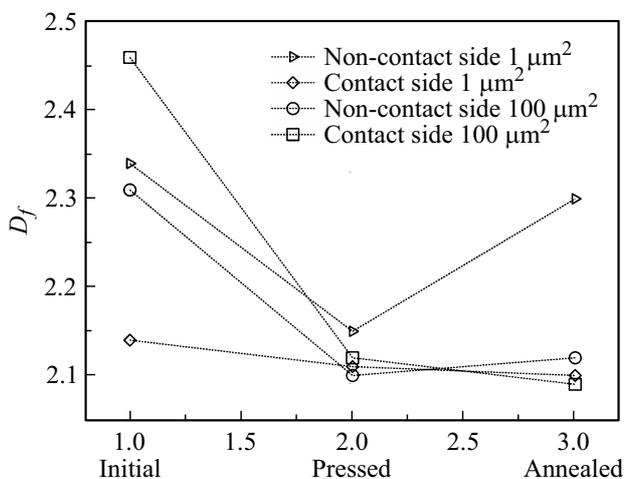


Рис. 4. Значения фрактальных размерностей, рассчитанных на поверхностях обеих сторон ленты в ее исходном состоянии и после вышеуказанных воздействий для площадей и 1 и $100 \mu m^2$.

4. Выводы

Гидростатическое давление и отжиг обеих поверхностей ленты МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ „разглаживают“ их рельеф, существенно уменьшают геометрические параметры неоднородностей поверхностей наряду с общим понижением шероховатости и площади поверхностей. Вместе с этим, фрактальные размерности поверхностей падают и становятся близким по значению при давлении и отжиге, что указывает на некую общность процессов, проходящих при этих воздействиях.

На поверхности ленты после обоих типов воздействия присутствуют самоподобные неоднородности (типа зародышей нанокристаллов), находящиеся на различных этапах своего роста. При отжиге удалось выделить, по крайней мере, четыре различных фракции неоднородностей, которые могут представлять четыре поколения. Это свидетельствует о дискретности процесса роста нанокристаллических образований.

Гидростатическое давление и отжиг способствуют переводу материала в кристаллическое состояние. Вероятный сценарий процесса заключается в уменьшении размеров (вплоть до удаления) пустотных неоднородностей типа ИСО; образовании центров кристаллизации на

этих же участках; „дискретном“ росте нанокристаллов в виде увеличения численности их отдельных „поколений“, вплоть до общей кристаллизации поверхностей, а затем и объема материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Гаврилюк, Н.П. Ковалева, А.Ю. Моховиков. ФММ **101**, 434 (2006).
- [2] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьяна. ФТТ **49**, 983 (2007).
- [3] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [4] Y.I. Jang, J. Kim, D.H. Shim. J. Mater. Sci. Eng. B **78**, 113 (2000).
- [5] N. Iturriza, M. Nazmunnahar. J. Nanosci. Nanotechnology **12**, 5071 (2012).
- [6] A.U. Pietrusiewicz, P. Nabialek. Acta Phys. Polonica A **126**, 1 (2014).
- [7] A.Yu. Vinogradov, V.A. Khonik. Phil. Mag. **84**, 21 (2004).
- [8] D. Turnbull, M.H. Cohen. J. Chem.Phys. **34**, 1 (1961).
- [9] В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханданов, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова, О.В. Толочко. ФТТ **42**, 8 (2000).
- [10] M.L. Falk, J.S. Langer. Phys. Rev. E **57**, 6 (1998).
- [11] W.L. Johnson, J. Lu, M.D. Demetriou. Intermetallics **10**, 1039 (2002).
- [12] L. Anand, C. Su. J. Mech. Phys.Solids **53**, 6 (2005).
- [13] A. Lindsay. Greer. Met. Glas. Sci. **267**, 5206 (1995).
- [14] J.-Z. Jiang, D. Hofmann, D.J. Jarvis, H.-J. Fecht. Adv. Eng. Mater. **17**, 6 (2015).
- [15] F. Spaepen. Acta Met. **25**, 4 (1977).
- [16] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. ФТТ **40**, 1 (1998).
- [17] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. ФТТ **43**, 10 (2001).
- [18] В.Е. Корсуков, А.В. Анкудинов, В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Н. Вербицкий, В.Л. Гиляров, М.М. Корсукова, М.В. Нарыкова, Б.А. Обидов. ФТТ **61**, 4 (2019).
- [19] В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов, О.В. Толочко. ФТТ **49**, 12 (2007).
- [20] V. Korsukov, P. Butenko, A. Chmel. EPL **90**, 26007 (2010).
- [21] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатъева. ФТТ **48**, 3 (2006).
- [22] В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, Б.А. Обидов. ФТТ **50**, 10 (2008).
- [23] A.M. Glezer, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova. Rev. Adv. Mater. Sci. **54**, 93 (2018).
- [24] J. Diao, B. Chen, Q. Luo, W. Lin, X. Liu, J. Shen. J. Mater. Res. **32**, 10 (2017).
- [25] В.Я. Шур, С.А. Негашев, А.Л. Субботин, Д.В. Пелегов, Е.А. Борисова, Е.Б. Бланкова, С. Тролиер-МакКинстри. ФТТ **41**, 2 (1999).
- [26] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. ФТТ **59**, 11 (2017).

Редактор К.В. Емцев