

01,11

## Поверхностная кристаллизация аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$ и $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$

© А.А. Фукс<sup>1,2</sup>, Г.Е. Абросимова<sup>1</sup>, О.И. Аксенов<sup>1</sup>, А.С. Аронин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> НИУ Высшая школа экономики, Москва, Россия

E-mail: artemfux@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2022 г.

В окончательной редакции 7 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.

Изучены аморфные микропровода состава  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ , изготовленные методом Улитовского–Тейлора. Образцы с удаленной стеклянной оболочкой подвергались термической обработке при температуре 753 и 703 К в течение 20 min, после чего их структура исследовалась с помощью рентгенографии. Образцы затем подвергались химическому травлению, и снова проводилось рентгенографическое исследование структуры. Экспериментальные результаты о преимущественной кристаллизации приповерхностных областей обсуждаются в предположении о влиянии механических напряжений на зарождение и рост нанокристаллов.

**Ключевые слова:** аморфные материалы, распределение напряжений, нанокристаллизация, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53919.494

### 1. Введение

Аморфно-нанокристаллические материалы, полученные путем термообработки аморфных сплавов на основе железа, хорошо известны благодаря своим магнитным свойствам, сочетающим высокие значения магнитной проницаемости и намагнитченности насыщения с малой магнитострикцией и низкими потерями на перемагничивание [1–4]. Довольно показательны здесь тройные сплавы системы Fe-Si-B, а также сплавы Fe-Si-B с добавлением других элементов, в частности, Cu и Nb. Наилучшие с точки зрения практического применения магнитные характеристики этих сплавов получаются при достижении двухфазного состояния: нанокристаллы твердого раствора кремния в ОЦК-железе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  со средним размером 10–20 nm, распределенные в оставшейся аморфной матрице. Основным механизмом образования нанокристаллов в сплавах Fe-Si-B при термообработке — гомогенное зарождение. Добавление в сплав Cu приводит к выделению медных кластеров, способствующих образованию нанокристаллов и выступающих как центры гетерогенного зарождения. В свою очередь, Nb замедляет рост нанокристаллов и образование боридов железа [5]. Аморфные микропровода в стеклянной оболочке из данных сплавов могут быть изготовлены методом Улитовского–Тейлора. В процессе изготовления расплав в стеклянной оболочке подвергается резкому охлаждению, что приводит к формированию аморфной структуры. Большой градиент температуры и различие в коэффициентах термического расширения между металлической сердцевиной микропровода и стеклянной

оболочкой определяют величину и характер распределения внутренних напряжений. Решение уравнения теплопроводности, выполненное в [6], показало, что в центральной части микропровода преобладают растягивающие осевые напряжения, а в приповерхностной области — сильные сжимающие осевые (порядка единиц GPa). При этом удаление оболочки не изменяет характер распределения напряжений, а только понижает общий уровень на несколько сотен МПа. Потому целью данной работы является оценка влияния сильных сжимающих напряжений на кинетику кристаллизации и экспериментальная проверка этого влияния на примере аморфных микропроводов состава  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ .

### 2. Материалы и методы исследования

Аморфные микропровода в стеклянной оболочке из сплавов  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  были получены методом Улитовского–Тейлора, средний диаметр металлической части составляет 16.5  $\mu\text{m}$ , толщина оболочки — 3.5  $\mu\text{m}$ . Микропровода с удаленной оболочкой были отожжены в вакууме при температуре 753 и 703 К в течение 20 min. Удаление стеклянной оболочки осуществлялось посредством химического травления в плавиковой кислоте, удаление поверхностного слоя проводилось в смеси плавиковой и азотной кислот.

Структура и фазовый состав образцов до и после отжига изучались методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием

СоК $\alpha$ -излучения. Поскольку образцы содержали аморфную и кристаллическую фазы, проводилось разложение экспериментальных кривых на диффузную составляющую, обусловленную рассеянием от аморфной фазы, и дифракционную, обусловленную присутствием кристаллов. При разложении учитывались характеристики кривой рассеяния исходной аморфной фазой (полуширина, положение диффузного максимума). Размер нанокристаллов рассчитывался по полуширине дифракционной составляющей спектра с использованием формулы Шеррера [7]. Доля кристаллической и аморфной фаз оценивалась по соотношению интегральных интенсивностей дифракционной и диффузной составляющих рентгенограмм в соответствии с [8].

### 3. Результаты и обсуждение

Образцы после получения были аморфными. Аморфная структура обоих образцов заметно изменяется в процессе термообработки. По данным работ [9,10], кристаллизация сплавов Fe<sub>73,8</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9,1</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3,1</sub> и Fe<sub>77,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> начинается при температуре примерно 753 и 703 К соответственно, поэтому именно такие температуры были выбраны для исследования ранних этапов кристаллизации. Распределение исходных напряжений имеет вид, описанный в [6]. В центральной части микропровода в основном действуют растягивающие осевые напряжения, приповерхностная область подвержена действию в основном сжимающих осевых напряжений, достигающих единиц GPa. Удаление стеклянной оболочки не изменяет характер распределения напряжений, но понижает общий уровень напряжений в микропроводе на несколько сотен МПа.

На рис. 1 и 2 приведены рентгенограммы микропроводов состава Fe<sub>73,8</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9,1</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3,1</sub> и Fe<sub>77,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> с удаленной оболочкой до (а) и после (b) химического травления металлической поверхности, отожженных при температуре 753 и 703 К в течение 20 min.

На обоих рисунках представлены области основного максимума; кривая 1 представляет собой экспериментальную рентгенограмму, кривая 3 соответствует рассеянию аморфной фазой, кривая 4 описывает дифракционные отражения от нанокристаллов, кривая 2 представляет собой сумму кривых 3 и 4. На рентгенограммах микропроводов обоих составов наблюдаются дифракционные отражения от нанокристаллической фазы, которые соответствуют фазе с ОЦК-решеткой твердого раствора Fe(Si). Анализ интенсивностей отражений показал, что объемная доля нанокристаллов в микропроводах обоих составов составляет несколько процентов. На рентгенограммах микропроводов после удаления приповерхностных областей методом химического травления (рис. 1, 2, b) дифракционные отражения отсутствуют, присутствуют лишь широкие диффузные максимумы. Таким образом, можно заключить, что кри-

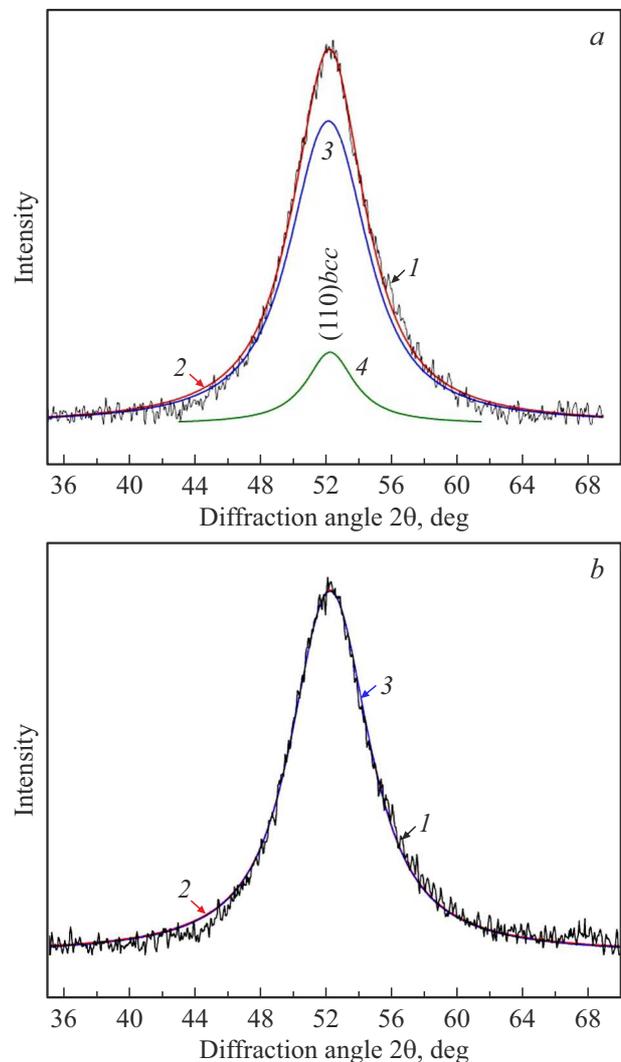
сталлизация при выбранных условиях термообработки происходила в основном у поверхности микропроводов.

Полученные экспериментальные результаты объяснимы с точки зрения влияния механических напряжений на зарождение и рост кристаллов. Учитывая упругую энергию деформации, возникающей в результате скоростного охлаждения расплава, запишем выражения для скоростей зарождения  $I$  и роста нанокристаллов  $u_c$  [11,12]:

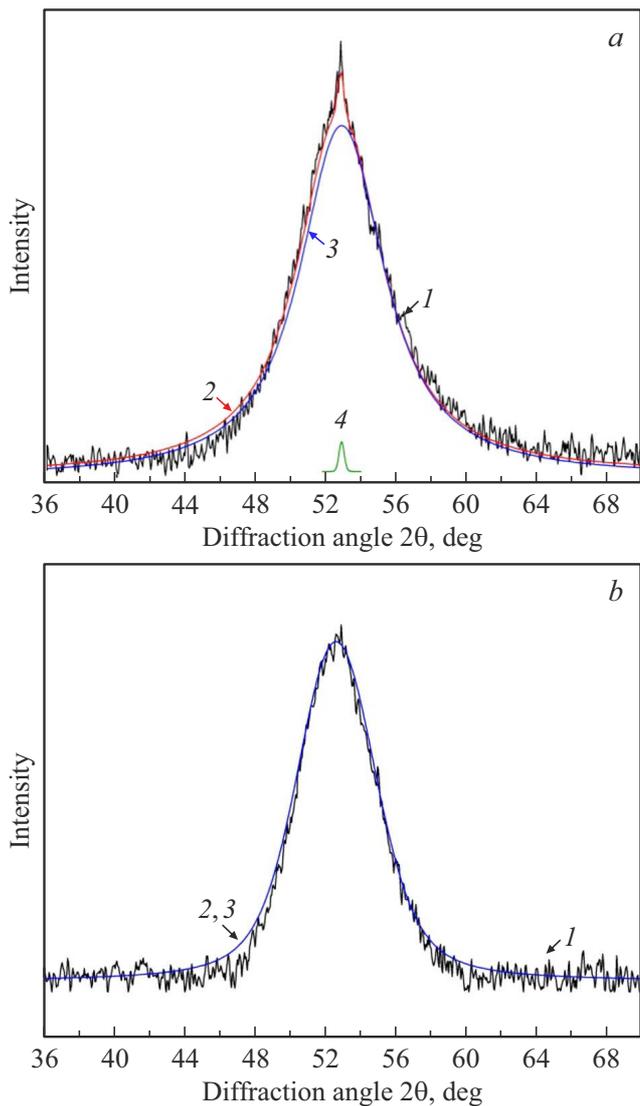
$$I = DN_V \exp\left(-16\pi\sigma^3/3kT[\Delta G_{ch} + E_\varepsilon]^2\right)/a_0^2, \quad (1)$$

$$u_c = fD \left[1 - \exp(-(\Delta G_{ch} + E_\varepsilon)/kT)\right]/a_0, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $a_0$  — среднее межатомное расстояние,  $N_V$  — средняя атомная концентра-



**Рис. 1.** Рентгенограммы микропроводов состава Fe<sub>73,8</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9,1</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3,1</sub> с удаленной оболочкой до (а) и после (b) химического травления металлической сердцевины, отожженных при температуре  $T_{ann} = 753$  К в течение 20 min ( $I$  — экспериментальная кривая, 2 — суммарная кривая, 3 — рассеяние от аморфной фазы, 4 — дифракционные отражения от нанокристаллов).



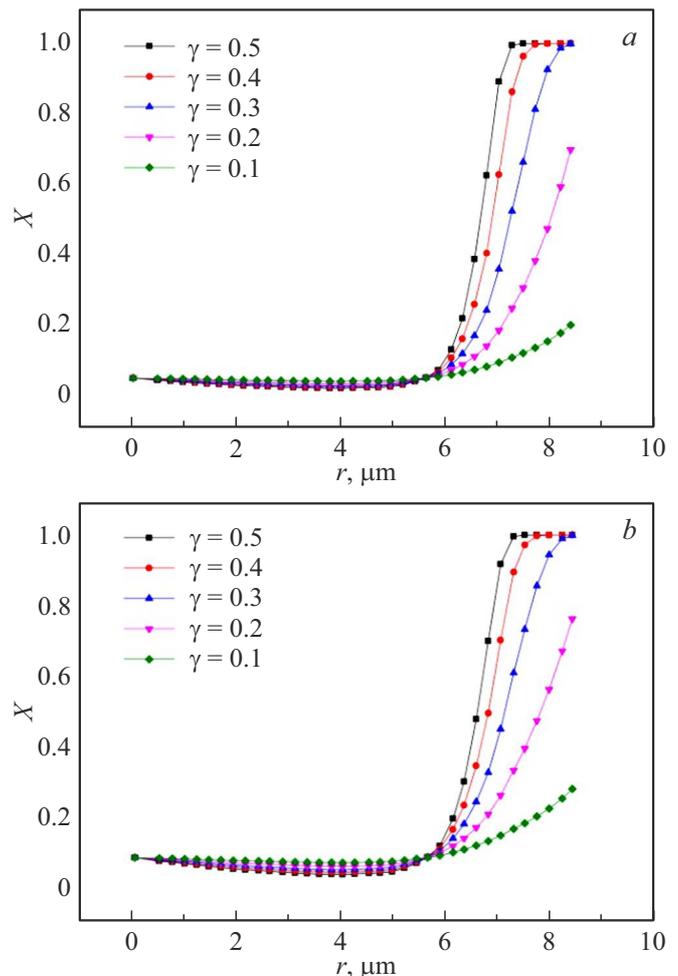
**Рис. 2.** Рентгенограммы микропроводов состава  $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$  с удаленной оболочкой до (a) и после (b) химического травления металлической сердцевин, отожженных при температуре  $T_{ann} = 753$  К в течение 20 min (1 — экспериментальная кривая, 2 — суммарная кривая, 3 — рассеяние от аморфной фазы).

ция,  $f \sim 1$  — безразмерный фактор,  $G_{ch}$  — движущая сила кристаллизации из аморфного состояния. Упругая энергия  $E_e$  — пропорциональна квадрату деформации

$$\epsilon(r) = \Delta V/3V + \gamma\sigma(r)/E, \quad (3)$$

где  $\Delta V/3V$  — объемный эффект кристаллизации,  $\sigma(r)$  — сумма диагональных компонент тензора напряжений,  $E$  — модуль Юнга. Для учета релаксации напряжений в процессе термообработки был введен численный фактор  $\gamma$ , означающий долю напряжений, оставшихся после термообработки. Согласно работе [13], плотность аморфного сплава  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  составляет  $7.14 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, плотность аморфного сплава  $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$  —  $7.20 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [6], плотность нано-

кристаллов твердого раствора 25% кремния в железе  $Fe_3Si$  составляет  $7.39 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [14], плотность железа составляет  $7.87 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Считая, что плотность с изменением концентрации Si изменяется линейно, плотность нанокристаллов приняли равной  $7.55 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> при содержании Si 16.5% [15]. Объемный эффект при образовании кристаллов в аморфной матрице отрицателен и для сплава  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  равен  $-5.7\%$ , для сплава  $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$  —  $-4.9\%$ . Исходя из распределения компонент тензора внутренних напряжений, рассчитанного согласно работе [6], упругая энергия принимает максимальные значения в приповерхностной области микропровода, где доминируют сжимающие осевые напряжения. Поскольку объемный эффект образования кристаллов отрицательный, в этой области увеличатся скорости зарождения и роста кристаллов (выражения (1) и (2)). Это, в свою очередь, приведет к увеличению доли нанокристаллической фазы в приповерхностной области микропровода, которая, соглас-



**Рис. 3.** Объемная доля нанокристаллов в сплаве a —  $Fe_{73.8}Si_{13}B_{9.1}Cu_1Nb_{3.1}$  ( $T_{ann} = 753$  К) и b —  $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$  ( $T_{ann} = 703$  К) при разных значениях параметра  $\gamma$  после термообработки в течение 20 min.

но [16], записывается в виде

$$X = 1 - \exp(-\pi I u_c^3 t^4 / 3), \quad (4)$$

где  $t$  — время термической обработки. Рассчитанные по (4) доли нанокристаллической фазы в сплавах  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  при различных значениях параметра  $\gamma$  показаны на рис. 3.

Как следует из приведенной теоретической оценки, кристаллизация микропроводов состава  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  начинается в приповерхностной области, где присутствуют большие сжимающие напряжения. Значение параметра  $\gamma$ , характеризующего уровень напряжений, при этом изменяет лишь общую по объёму долю нанокристаллов, которая уменьшается с уменьшением  $\gamma$ . Полученные экспериментальные результаты по приблизительной доле нанокристаллов в несколько процентов соответствуют значению  $\gamma = 0.1$ . Изменение кинетики кристаллизации аморфных сплавов под действием механических напряжений наблюдалось ранее в работе [17]. Изогнутая лента из аморфного сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  была кристаллизована при температуре 700 К. Поскольку объёмный эффект при выделении нанокристаллов  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  был отрицательным и составлял  $-2\%$ , то ожидалось ускорение кристаллизации в сжатых областях ленты, что и было достигнуто. При этом в растянутых областях ленты нанокристаллов обнаружено не было. В исследуемых нами в данной работе сплавах на основе железа объёмный эффект кристаллизации по величине больше, и его влияние на процесс кристаллизации должно быть более значительным.

Как уже упоминалось нами, обнаружено, что в микропроводах из сплавов  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  кристаллизация на начальных этапах происходит у поверхности; центральная часть микропровода при этом остается аморфной. Таким образом, улучшение магнитных свойств материала, связанное с формированием нанокристаллов, также должно происходить преимущественно у поверхности микропроводов, что может позволить осознанно влиять на высокочастотные магнитные свойства микропроводов, например, на эффект гигантского магнитного импеданса.

## 4. Заключение

В результате было установлено:

1. Кристаллизация микропроводов состава  $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$  и  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  начинается в приповерхностных областях. Неравномерное распределение кристаллов по сечению микропроводов обусловлено зависимостью скоростей зарождения и роста от уровня и вида механических напряжений.

2. Возможность формирования в микропроводах приповерхностного нанокристаллического слоя открывает новые возможности для формирования материалов с повышенными магнитными свойствами.

## Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (проект 22-72-00067).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Nanocrystalline Soft Magnetic Material FINEMET. [Электронный ресурс] // Hitachi Metals, Ltd. URL: [https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/elec/tel/p02\\_21.html](https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/elec/tel/p02_21.html) (дата обращения 20.09.2022)
- [2] G. Herzer. Phys. Scripta **1993**, T49A, 307 (1993).
- [3] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов, Д.А. Шишкин. ФТТ **63**, 7, 834 (2021).
- [4] О.И. Аксенов, А.С. Аронин. ФТТ **63**, 4, 513 (2021).
- [5] S. Kaloshkin, M. Churyukanova, V. Zadorozhnyi, I. Shchetinin, R.K. Roy. J. Alloys Compd. **509**, Suppl. 1, S400 (2011).
- [6] H. Chiriac, T.A. Óvári, G. Pop. Phys. Rev. B **52**, 14, 10104 (1995).
- [7] A. Guinier. Theorie et technique de la radiocristallographie. Dumond, Paris (1956).
- [8] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстинина. ФТТ **52**, 3, 417 (2010).
- [9] W.Z. Chen, P.L. Ryder. Mater. Sci. Eng. B **34**, 2–3, 204 (1995).
- [10] A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi, T. Minemura. J. Jpn Inst. Met. Mater. **42**, 294 (1978).
- [11] N. Nishiyama, A. Inoue. Acta Mater. **47**, 5, 1487 (1999).
- [12] D.R. Uhlmann. J. Non-Cryst. Solids **7**, 4, 337 (1972).
- [13] R. Parsons, K. Ono, Z. Li, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato, M.R. Hill, K. Suzuki. J. Alloys Compd. **859**, 157845 (2021).
- [14] Materials Data on Fe<sub>3</sub>Si. K. Persson (SG: 225) [Электронный ресурс]. Materials Project, 2016. URL: <https://materialsproject.org/materials/mp-2199/> (дата обращения 19.09.2022)
- [15] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini. J. Magn. Magn. Mater. **408**, 177 (2016).
- [16] J.W. Christian. The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press, Oxford (1965).
- [17] A.R. Yavari, K. Georgarakis, J. Antonowicz, M. Stoica, N. Nishiyama, G. Vaughan, M. Chen, M. Pons. Phys. Rev. Lett. **109**, 8, 085501 (2012).

Редактор Е.В. Толстякова