

УДК 548.5

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

© А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, П.В. Крахмалев, А.Ю. Кипяткова, Ю.Б. Шмелева, В.И. Бетехтин

Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПбГТУ

Kadomtsev A.G., Korsukov V.E., Krakhmalev P.V., Kipyatkova A.Yu., Shmeleva Yu.B., Betekhtin V.I. Surface crystallization of amorphous alloys. The process of the surface crystallization in amorphous alloys quenched from a melt is investigated and analyzed. It is established by x-ray methods and EO-spectroscopy that surface layers of amorphous alloys contain excess free volume and large reduction in concentration of B and Si.

Поверхностная кристаллизация представляет собой особую форму кристаллизации аморфных сплавов, полученных методом закалки из расплава при одностороннем теплоотводе. В этом случае дисперсная кристаллическая фаза образуется в поверхностных слоях (2 - 3 мкм) быстро закаленной аморфной ленты. Для такого процесса характерно разное состояние контактной с диском (внутренней) и внешней (находящийся 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. 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], 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. 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, то есть фактора, который, судя по литературным данным [1], может существенно сказываться на закономерностях кристаллизации. Впервые исследовалось влияние на поверхностную кристаллизацию распределения по сечению ленты избыточного свободного объема. Как было показано ранее [2], в полученных методом закалки из расплава аморфных сплавов имеет место избыточный свободный объем в виде пор с размерами около десятка нанометров, который существенно влияет на физико-механические свойства сплавов.

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 мкм 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 ± 1 К. Рентгеновский анализ проводился после последовательных отжигов в течение различного времени в температурном интервале 593-673 К.

Анализ химического состава поверхностных слоев методом электронной Оже-спектроскопии проводился на установке LH-11. Вакуум в репарационной камере $P \approx 10^{-8}$ мбар. Диапазон развертки спектра по энергии (50-1050) эВ. Амплитуда модуляции (0,5-1) кэВ. Энергия ионной пушки 3 кэВ. Площадь сканирования варьировалась от $[1 \times 1]$ см² до $[0,4 \times 0,4]$ см². Стандартная скорость распыления поверхности ионами Ag составляла величину ≈ 1 нм/мин.

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 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При анализе отожженных образцов обнаружено, что в некоторых 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. Энергия активации процессов, предшествующих кристаллизации, на внешней поверхности и в объеме материала в пределах погрешности эксперимента была одинаковой, равной 310 кДж/моль. Кристаллизация контактной поверхности происходит с меньшей энергией активации (125 кДж/моль), 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 в ходе аргонного травливания слоев. Оказалось, что контактная поверхность ленты обеднена кремнием, а содержание бора (около 10 ат.%) 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/моль [1]. 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 $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в том числе) имеется 2 - 3 фракции пор [2]. Наиболее крупная из них составляет ≈ 100 нм. Последовательно убирая приповерхностные слои полировкой, удалось установить, что эта, наиболее крупная, фракция пор сосредоточена, в основном, в тонком внешнем слое ленты. Толщина этого слоя составляет 2 - 3 мкм. Как показывают оценки, удельная поверхность таких пор составляет величину $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ (полная поверхность пор в единице объема). Отметим, что на внутренней поверхности особенностей поровой структуры не замечено.

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 ($\approx 2-3$) мкм значительной свободной поверхности пор. Такой вывод хорошо согласуется с высказанными в [1] соображениями об уменьшении упругой энергии, обусловленной изменением объема при кристаллизации, если этот процесс происходит вблизи свободной поверхности. Отметим, что повышенная плотность пор с размерами ≈ 100 нм обнаружена нами для 4-х 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 концентрация основных элементов близка к объемной, в то время как на внутренней поверхности наблюдается понижение концентрации В и Si. В связи с этим, причиной ускоренной поверхностной кристаллизации контактной стороны аморфной ленты сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ можно считать пониженное содержание в этом слое кремния, который в аморфных сплавах Fe-Ni-B существенно увеличивает стабильность аморфного состояния. Существенно, что методом Оже-спектроскопии были исследованы поверхности и других аморфных сплавов ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$). 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 — с изменением в этих слоях химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. М.: Металлургия, 1988. 382 с.
2. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 85.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 97-02-17412.