

УДК 669.15.781.25 : 620.181

© 1991

ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe—В—Р

А. С. Аронин, С. А. Иванов, А. Е. Якшин

Методами электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии изучена кристаллизация аморфного сплава $Fe_{83}V_{10}P_7$. Обнаружено, что наиболее термически стабильной, т. е. обладающей максимальной температурой кристаллизации, является поверхностная зона аморфной ленты на глубину до 100 нм, что связано с повышенной концентрацией в ней металлоидов. Состав этой зоны с аморфной структурой соответствует формуле $Fe_{86}V_{29}P_{15}$. Определена энергия активации кристаллизации этого сплава.

Изучению термической стабильности и кристаллизации аморфных сплавов систем металл—металлоид посвящено большое количество работ. В то же время по фазовым превращениям при нагреве аморфных сплавов Fe—В—Р публикаций совсем мало [1–3], хотя эта система достаточно интересна. Во-первых, поскольку кристаллизация аморфных сплавов Fe—В изучена хорошо, на системе Fe—В—Р можно изучать влияние третьего компонента (фосфора) на кинетику кристаллизации, морфологию, структуру и состав образующихся фаз. Во-вторых, фосфор обладает специфическим качеством, связанным с повышенной склонностью к образованию сегрегаций. Поэтому проследить влияние фосфора на кристаллизацию аморфного сплава Fe—В представляется интересным.

Следует отметить, что данные о влиянии поверхности на кристаллизацию аморфных сплавов в настоящее время весьма противоречивы. Их условно можно разбить на две группы. К первой группе относятся экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что на поверхности лент аморфных сплавов зарождение фаз облегчено, вследствие чего кристаллизация начинается с поверхности и распространяется в глубь образца. Ко второй группе относятся факты, согласно которым поверхность не оказывает существенного влияния на процесс кристаллизации. Имеются также данные о различном поведении при кристаллизации контактной и свободной поверхностей лент (при получении лент закалкой на барабан).

Данная работа представляет собой попытку исследовать особенности кристаллизации лент аморфного сплава системы Fe—В—Р.

1. М е т о д и к а

Исследовали ленты аморфного сплава $Fe_{83}V_{10}P_7$, полученные закалкой расплава на быстровращающийся стальной диск. Толщина ленты ~25 мкм. Образцы отжигали при температурах 360—450 °С в течение разного времени. Структуру исходных и отожженных образцов изучали рентгенографически и электронно-микроскопически. Изучение процессов кристаллизации проводили также при нагреве непосредственно в колонне электронного микроскопа («in situ»). Структуру приповерхностных слоев исследовали

на специально подготовленных электронно-микроскопических образцах, которые утонялись ионным пучком только с одной стороны, а с противоположной стороны лишь слегка чистились от оксидов и различных загрязнений. Состав изучали с помощью Оже-спектроскопии. Для получения распределения элементов по глубине образцы травились ионами Ag^+ (3 кэВ). Время травления < 180 мин, скорость травления 10—15 нм/мин. Мы также определяли состав и изменение состава с глубиной именно тех областей образца, которые исследовали на электронном микроскопе.

2. Результаты эксперимента

Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{83}\text{V}_{10}\text{P}_7$ начинается с выделения тройной фазы $\text{Fe}_3\text{P}_{0.37}\text{V}_{0.63}$ и дендритов $\alpha\text{-Fe}$ (вернее, твердого раствора фосфора в $\alpha\text{-Fe}$) [2]. На рис. 1 показана структура частично закристаллизованного сплава $\text{Fe}_{83}\text{V}_{10}\text{P}_7$. Нагрев и кристаллизацию этого образца проводили в колонне высоковольтного электронного микроскопа JEM-1000. Инкубационный период до начала кристаллизации 20 мин.

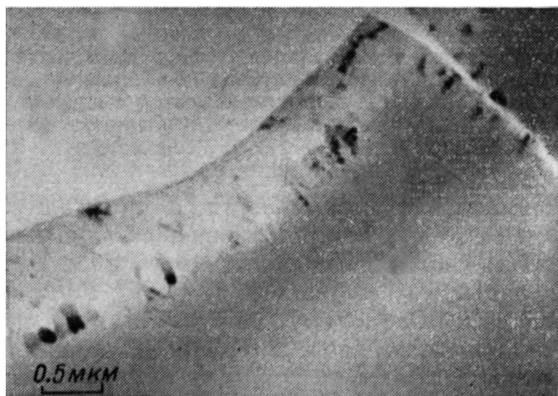


Рис. 1. Отжиг «in situ» 420 °С, 0.5 ч.

Видно, что кристаллизация этого образца начинается с поверхности. Кристаллизация предварительно отожженных образцов существенно отличается. Например, на рис. 2 представлена микрофотография структуры образца, частично закристаллизованного в микроскопе («in situ»). Данный образец был предварительно отожжен 1 ч при 250 °С. В этом случае кристаллизация начинается из глубины образца, а приповерхностные слои остаются аморфными (на рис. 2, б, в показаны микродифракционная картина и темнопольное изображение образца в рефлексе фазы $\text{Fe}_3\text{P}_{0.37}\text{V}_{0.63}$). Электронно-микроскопические фольги в обоих случаях готовили с приповерхностных слоев лент.

На рис. 3 приведено распределение элементов в зависимости от времени травления ионами Ag^+ (т. е. по глубине) для неотожженного образца. Концентрация элементов в нем практически не меняется. В случае предварительно отожженного, но остающегося еще аморфным образца распределение элементов по глубине носит другой характер (рис. 4). Наблюдаются существенное концентрационное перераспределение и обогащение поверхности металлоидами. При электронно-микроскопическом исследовании мы изучали фольги, которые на конечном этапе приготовления со стороны поверхности чистились ионным пучком. Естественно, часть приповерхностной зоны концентрационного перераспределения при чистке была удалена. Но оставался нерешенным вопрос: какова величина удаленной зоны концентрационного перераспределения и имеется ли в оставшейся части образца повышенная концентрация металлоидов у поверхности?

Для ответа на этот вопрос изучали распределение концентраций по глубине непосредственно в тех областях, которые затем исследовали.

с помощью электронной микроскопии (вблизи края фольги) и в контрольных областях, находящихся вдали (> 1.5 мм) от края фольги и не подвергавшихся какому-либо травлению ионным пучком при ее изготовлении.

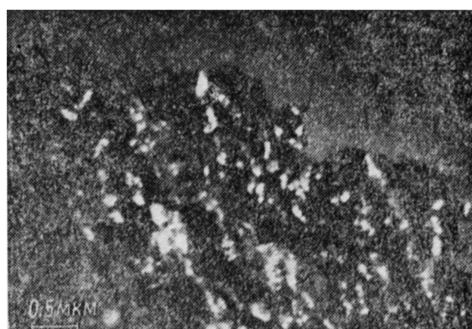
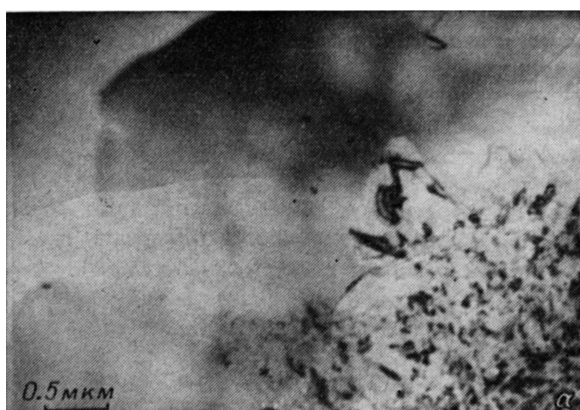


Рис. 2. Микроструктура образца после обработки 250°C , 1 ч, затем приготовление электронно-микроскопического образца и его отжиг «in situ» 420°C , 1 ч.

а — светлопольное изображение, *б* — микродифракция, *в* — темнопольное изображение в рефлексе фазы $\text{Fe}_3\text{P}_{0.17}\text{V}_{0.63}$.

На рис. 4 показано распределение концентраций элементов по глубине в отожженном образце для мест около края фольги и вдали от него. Видно, что в обоих местах имеется существенное концентрационное перераспределение элементов. Однако важно знать, обладает ли обогащенный металлоидами бриверхностный слой в лентах аморфных сплавов Fe—V—P.

повышенной (по сравнению с объемом) термической стабильностью или приведенные ранее факты относятся исключительно к кристаллизации тонких электронно-микроскопических фольг. Для ответа на этот вопрос мы изучали с помощью электронного микроскопа структуру образца из приповерхностных слоев ленты, которая была предварительно отожжена,

а затем частично закристаллизована при отжиге 400 °С, 3 ч (частичная кристаллизация определена рентгенографически), т. е. образец для электронной микроскопии готовился после проведения всех отжигов. Оказалось, что приповерхностная область при отжиге оставалась аморфной, а материал в объеме закристаллизовался (рис. 5).

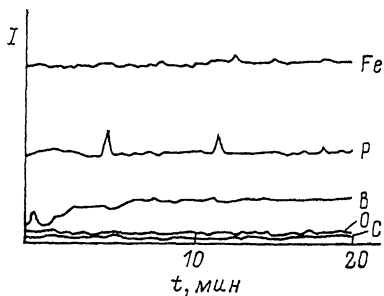


Рис. 3. Профиль концентрации для исходного образца

$\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$ связана с обогащением бором и фосфором. Если такого обогащения нет, то нет и повышенной термостабильности поверхности.

Концентрация каждого из металлоидов в приповерхностных областях определялась по формуле [4]

$$c = c_0 I / I_0,$$

где c , c_0 — концентрация элемента в приповерхностной зоне и в объеме образца; I , I_0 — интенсивность Оже-сигнала элемента в приповерхностной

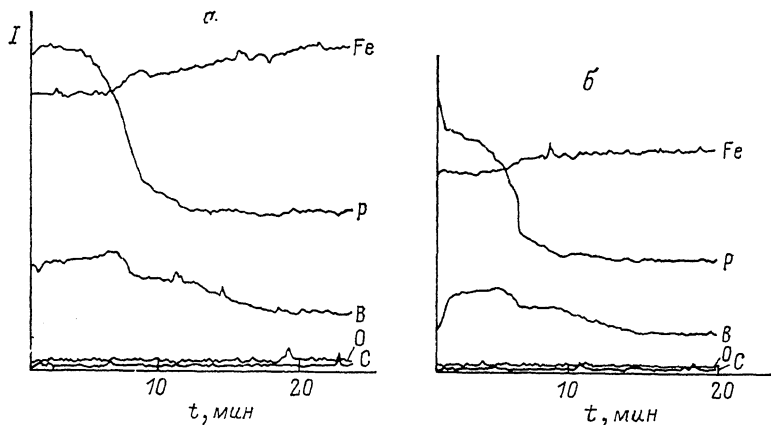


Рис. 4. Профиль концентрации для электронно-микроскопической фольги, приготовленной из отожженной ленты, вдали (а) и вблизи (б) края фольги. Скорость распыления 1—1.5 нм/мин.

зоне и в объеме образца. Суммарная концентрация металлоидов приблизительно составляет 34 %, и состав приповерхностной области соответствует формуле $\text{Fe}_{66}\text{B}_{19}\text{P}_{15}$.

Собственно склонность металлоидов, особенно фосфора, к образованию сегрегаций известна давно [5], поэтому сам факт обогащения поверхности металлоидами не вызывает удивления. Известная в настоящее время зависимость температуры кристаллизации аморфных сплавов Fe—B—P от содержания металлоидов носит немонотонный характер [6]. Кроме того, эта зависимость установлена только до суммарного содержания металлоидов, равного 25 ат. %. В нашем же случае приповерхностный аморфный слой, имеющий повышенную термическую стабильность, содержит около

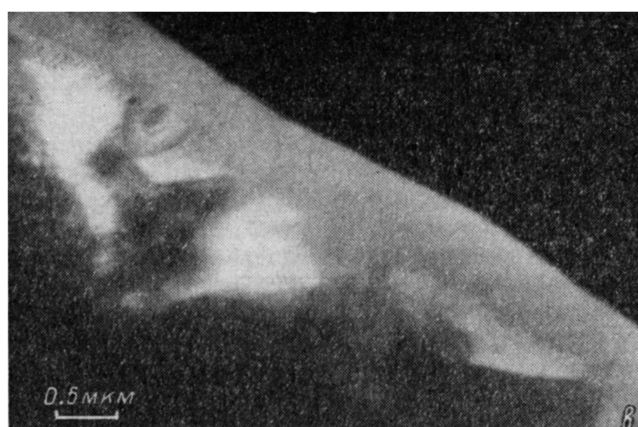


Рис. 5. Микроструктура частично закристаллизованного при отжиге (400 °С, 3 ч) сплава $\text{Fe}_{83}\text{V}_{10}\text{P}_7$ (приповерхностная область).
а — светлое поле, б — микродифракция, в — темное поле в отмеченном участке кольца.

34 % металлоидов и температура кристаллизации у него выше, чем наблюдаемая в [6]. Этот факт является существенно новым. Удивительным в нем является, во-первых, само по себе существование аморфного сплава состава, соответствующего соединению Me_2Mt (в аморфных сплавах, полученных закалкой расплава, содержится, как правило, 15—25 % металлоидов), и, во-вторых, то, что аморфный сплав этого состава оказывается наиболее термически стабильным.

Используя серию микрофотографий одного и того же места при кристаллизации «in situ», мы рассчитали энергию активации кристаллизации. При этом предполагалось (что согласуется с видом образующейся микроструктуры), что кристаллизация идет по эвтектическому типу, следовательно, ее скорость не зависит от времени и определяется уравнением Аррениуса

$$v = k_0 \exp(-\Delta E/kT),$$

где v — скорость роста кристаллизующихся областей, k_0 — постоянная, ΔE — энергия активации кристаллизации [7]. Мы получили энергию активации кристаллизации, равную приблизительно 170 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с данными [1].

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Обнаружена повышенная термическая стабильность поверхности лент аморфного сплава $Fe_{83}V_{10}P_7$.

2. Установлено, что повышение термической стабильности связано с обогащением приповерхностных областей фосфором и бором. Состав этих областей с аморфной структурой соответствует формуле $Fe_{86}V_{19}P_{15}$.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории высоковольтной электронной микроскопии Института физики твердого тела и электронной микроскопии АН ГДР (г. Галле) за помощь в проведении экспериментов по кристаллизации «in situ».

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Orehotsky J. // Met. Trans. 1980. V. A11. N 10. P. 1701—1703.
- [2] Аронин А. С., Кобелев М. П., Серебряков А. В., Соيفер Я. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3160—3162.
- [3] Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Воропаева Л. В. // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 3. С. 102—106.
- [4] Зандерны А. Методы анализа поверхностей. М., 1979. 584 с.
- [5] Walter J. L., Bacon F. E., Luborsky F. F. // J. Mat. Sci. Eng. 1976. V. 24. N 2. P. 234—245.
- [6] Сузуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., 1987. 328 с.
- [7] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1. М., 1978. 806 с.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
25 мая 1990 г.
В окончательной редакции
25 июля 1990 г.