

Врожденная субмикropористость и кристаллизация аморфных сплавов

© В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Betekhtin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2001 г.)

Исследовано и проанализировано влияние врожденной субмикropористости (областей избыточного свободного объема), образующейся при различных режимах закалки аморфных сплавов, на закономерности их кристаллизации. Установлено, что это влияние необходимо учитывать по крайней мере на первой стадии кристаллизации сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-18287).

Аморфные сплавы являются перспективными материалами, обладающими высокими физико-механическими свойствами. Недостатком этих сплавов является низкая термическая стабильность, обусловленная тем, что полученные сверхбыстрой закалкой аморфные сплавы (наиболее распространенный метод их получения) находятся либо в нестабильном, либо метастабильном состояниях. Переход в равновесное кристаллическое состояние ведет к существенному изменению всех свойств сплавов. Именно поэтому изучению кинетики кристаллизации аморфных сплавов посвящено большое количество работ и к настоящему времени общие закономерности кристаллизации в основном установлены [1–7]. В то же время ряд вопросов, в частности, влияние на кристаллизацию избыточного свободного объема, остаются неясными.

Известно, что одной из важных структурных особенностей аморфных сплавов по сравнению с их кристаллическими аналогами является наличие в аморфном состоянии свободного объема, величина которого около 1–2%. Свободный объем в аморфных сплавах включает структурно-обусловленную и избыточную составляющие [3,4,8]. Структурно-обусловленная часть свободного объема является неотъемлемой характеристикой аморфного состояния, входя в состав атомных комплексов, определяющих топологические и композиционные характеристики аморфного состояния. Эта часть свободного объема удаляется только после кристаллизации сплавов. Категория избыточного свободного объема рассматривается в качестве дефектов структуры (субмикropор), удаление которых не ведет к изменению характеристик аморфного состояния. В то же время эволюция именно этой мобильной составляющей свободного объема существенно влияет на физико-механические свойства аморфных сплавов [8–10]; поэтому можно предполагать, что врожденная субмикropористость наряду с другими характеристиками дефектной структуры аморфных сплавов влияет и на кинетику их кристаллизации.

Представление о врожденных субмикropорах хорошо согласуется с идеями Я.И. Френкеля, согласно которым аморфному состоянию, как и жидкости, свойственны локальные микроразрывы — ”дырки”, которые не идентичны вакансиям в кристаллах, а должны существовать в виде зародышевых микротрещин или пор [11]. Наличие уже в расплаве перед его резким охлаждением областей разряжения (”дырок”) позволяет полагать, что условия закалки (температура расплава, скорость охлаждения и ряд других факторов) могут влиять на параметры структурных дефектов в ”замороженном” расплаве, т.е. в аморфном сплаве.

В данной работе изучалось влияние некоторых условий закалки на параметры структурных дефектов, главным образом субмикropор, и как следствие на закономерности начальной стадии кристаллизации при термообработке аморфных сплавов.

1. Материал и методика проведения экспериментов

Исследовались в основном аморфные сплавы системы Fe–B; частично Fe–Co–B и Ni–P. Сплавы были получены в виде лент толщиной около 40 μm путем закалки на внешней стороне быстровращающегося медного диска. Для выбора режима закалки методом затухающих крутильных колебаний [12] была исследована кинематическая вязкость (ν) расплавов. При исследовании температурной зависимости ν было обнаружено ее аномальное поведение при некоторой температуре T'_1 и ветвление температурных зависимостей ν , полученных при нагреве и охлаждении, $\nu(T)^+$ и $\nu(T)^-$ соответственно, т.е. гистерезис кинематической вязкости (рис. 1). Качественно подобно ведет себя при нагреве и охлаждении вязкость в сплавах Fe–Co–B и Ni–P. Эти данные свидетельствуют о необратимом изменении строения расплава, которое начинается при температуре,

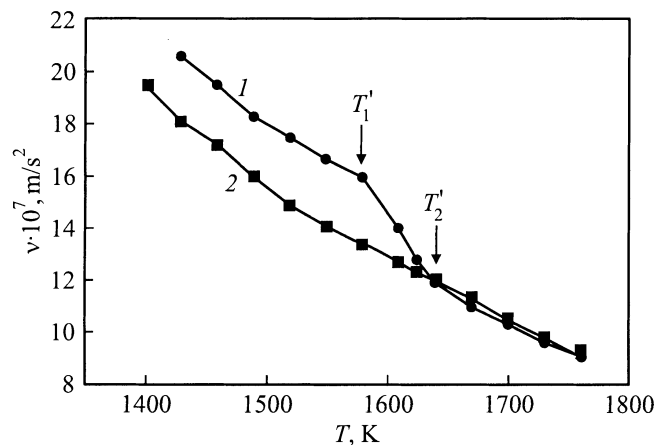


Рис. 1. Политермы кинематической вязкости (η) сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ при нагреве (1) и охлаждении (2).

близкой к T_1' , и при принятой скорости нагрева (около 9 K/min) завершается вблизи точки гистерезиса политерм (T_2'), т.е. точки ветвления кривых $\nu(T)^+$ и $\nu(T)^-$. На основании полученных данных определялись режимы нагрева расплава перед литьем. Для каждого состава было выбрано по три режима: сплав 1 — закалка от $T_1 = T_1' - (40-50\text{ K})$, сплав 2 — закалка от $T_2 = T_2' + (30-50\text{ K})$, сплав 3 — нагрев до T_2 и закалка от T_1 . Конкретные режимы закалки для сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы получения аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$

Режим закалки	Температура нагрева расплава, °C	Время изотермической выдержки, min	Температура закалки, °C
1	1250	5	1250
2	1395	5	1395
3	1400	5	1250

Структура аморфных сплавов, полученных после различных режимов закалки, была исследована методами малоуглового рентгеновского рассеяния, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии.

В работе использовалась малоугловая рентгеновская камера с коллимацией по Кратки (MoK_α -излучение). Установка обеспечивала определение параметров рассеивающих неоднородностей в диапазоне размеров последних около $3-300\text{ nm}$. Обработка малоугловых данных проводилась как методом Гинье, так и с помощью построения и анализа инварианта индикатрисы рассеяния. Для выявления природы неоднородностей индикатрисы рассеяния изучались для сплавов до и после воздействия на них гидростатического давления 1 GPa . Ранее было показано, что после действия давления интенсивность рассеяния от субмикронных за счет их частичного залечивания существенно уменьшается, в то время как

рассеяние от неоднородностей непустотной природы не меняется [8]. Электронно-микроскопические исследования проводились на установке JEOL 2000-EX при ускоряющем напряжении 200 kV , образцы для исследования приготавливались на установке аргонного травления с углом наклона пушки 20° . Кристаллизация изучалась в ходе изотермических выдержек. Фазовый анализ и кинетика превращения исследовались методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3 (FeK_α -излучение). Кажущаяся вязкость определялась при испытании на растяжение и рассчитывалась по формуле $\eta = (PL/3S\Delta L)\Delta t$, где P — нагрузка, L — длина образца, ΔL — вязкая (необратимая) составляющая деформации за время Δt (1 час), S — площадь поперечного сечения образца. Температура стеклования определялась как абсцисса точки пересечения температурных зависимостей коэффициента линейного расширения выше и ниже интервала стеклования.

2. Результаты эксперимента

Прежде всего рассмотрим влияние режима получения аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ на закономерности его кристаллизации. Установлено, что для всех трех режимов закалки кристаллизация начинается с выпадения твердого раствора на основе ОЦК решетки железа. (В процессе второй стадии аморфная матрица распадается на метастабильный борид Fe_3B и твердый раствор на основе ОЦК решетки железа). Результаты исследования первой стадии при изотермических выдержках представлены на рис. 2, на котором T_a — температура изотермической выдержки, t_1 — время появления в аморфной матрице твердого раствора на основе ОЦК решетки железа при данной температуре изотермической выдержки. Отметим, что t_1 определялось в ходе последовательных изотермических выдержек на основе результатов качественного рентгенофазового анализа. Полученные

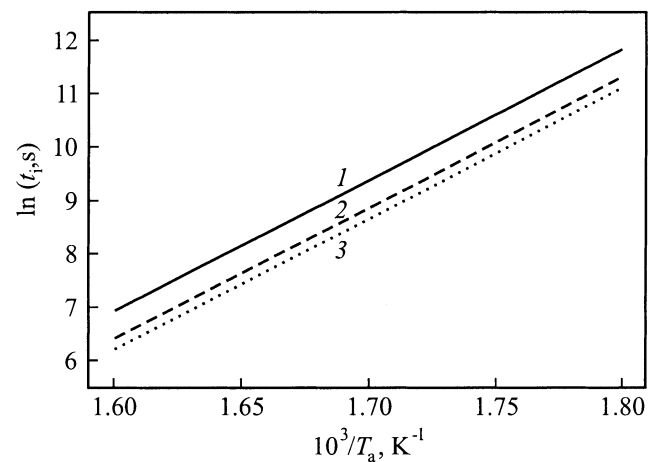


Рис. 2. Зависимость времени до начала кристаллизации сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, полученного по режимам 1–3, от температуры изотермической выдержки.

Таблица 2. Характеристики сплава Fe₈₅B₁₅

Режим закалки	1	2	3
Энергия активации I стадии кристаллизации, kJ/mol	180 ± 18	180 ± 10	178 ± 10
Температура стеклования, К	621 ± 3	601 ± 4	620 ± 3
Вязкость при 538 К, Па	(8.9 ± 0.6) · 10 ¹³	(6.6 ± 0.6) · 10 ¹³	(1.4 ± 0.4) · 10 ¹³
Энтальпия I стадии кристаллизации, J/g	65 ± 3	68 ± 3	56 ± 4

Таблица 3. Параметры структурных неоднородностей сплава Fe₈₅B₁₅

Режим закалки	Субмикроструктуры			Закалочные неоднородности	
	диаметр, nm		относительное количество	диаметр, nm	относительное количество
	вблизи поверхности	в объеме			
1	100 ± 9	15 ± 2	1	240 ± 20	1
2	97 ± 10	15 ± 2	1.9	220 ± 15	1.8
3	62 ± 14	15 ± 2	1.6	–	–

данные свидетельствуют о том, что наибольшей стабильностью по отношению к кристаллизации обладает сплав, полученный из нагретого расплава, т.е. сплав 1. В сплавах, полученных по режиму 2 и особенно режиму 3, кристаллизация начинается раньше.

Вычисленные на основании обработки экспериментальных данных обобщенные результаты изучения некоторых характеристик аморфного сплава, полученного по трем режимам закалки, приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что энергия активации первой стадии кристаллизации (E_{cryst}) в пределах точности ее измерения для всех сплавов одинакова. В то же время вязкость сплавов, особенно сплавов 1 и 3, заметно отличается. Несколько отличается у сплава 3 (по сравнению со сплавами 1 и 2) энтальпия первой стадии кристаллизации, а у сплава 2 (по сравнению со сплавами 1 и 3) температура стеклования (T_g).

Обнаруженные отличия в кинетике первой стадии кристаллизации и в свойствах исследованных сплавов позволили предположить, что эти отличия обусловлены структурными особенностями аморфных лент, которые наследуются после их сверхбыстрой закалки. Такими особенностями в "замороженных" расплавах могут быть пустотные и непустотные неоднородности электронной плотности.

Систематические исследования, проведенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, показали, что в полученных по всем трем режимам сплавах имеют место 2–3 фракции рассеивающих неоднородностей. Типичный инвариант индикатрисы рассеяния для сплава 1 до и после воздействия на него гидростатического давления приведен на рис. 3. Видно, что воздействие давления существенно уменьшило интенсивность и положение

двух из трех наблюдаемых максимумов. Согласно проведенному ранее анализу интенсивностей и внешнего вида кривых инварианта до и после воздействия на сплавы давления [8], полученные данные свидетельствуют о том, что в данном случае имеет место рассеяние от двух фракций неоднородностей, которые имеют пустотную природу, т.е. являются субмикроструктурами. Под действием давления микропустоты частично залечиваются, что и ведет к изменению индикатрисы рассеяния. Третья фракция, параметры которой под действием давления не изменились, обусловлена неоднородностями непустотной природы.

Сводные данные по размерам и относительному количеству субмикроструктур и непустотных рассеивающих неоднородностей для исследованных сплавов приведены в

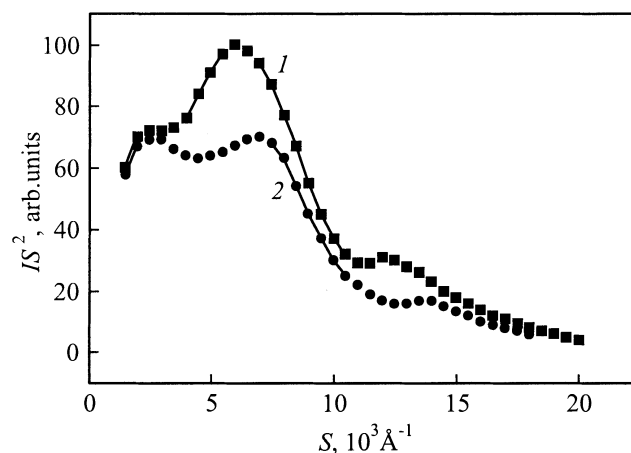


Рис. 3. Индикатрисы рассеяния сплава Fe₈₅B₁₅ до (1) и после (2) действия гидростатического давления.

табл. 3. Из таблицы видно, что во всех трех сплавах наблюдаются субмикропоры со средними размерами около 10 и 100 nm.

Изучение распределения "мелкой" и "крупной" фракции субмикропор по толщине аморфных лент показало, что "крупная" фракция локализуется в тонких (около 1–3 μm) приповерхностных слоях аморфных лент, в то время как "мелкая" фракция распределена по толщине ленты относительно равномерно. Полученные данные согласуются с результатами изучения и анализа индикатрис рассеяния аморфных лент, полученных до и после электролитического стравливания тонких поверхностных слоев [8,13]. Таким образом, при анализе закономерностей объемной кристаллизации влиянием на нее "крупной" фракции субмикропор можно пренебречь; это влияние, как было показано ранее [13], необходимо учитывать при рассмотрении особенностей поверхностной (по сравнению с объемной) кристаллизации.

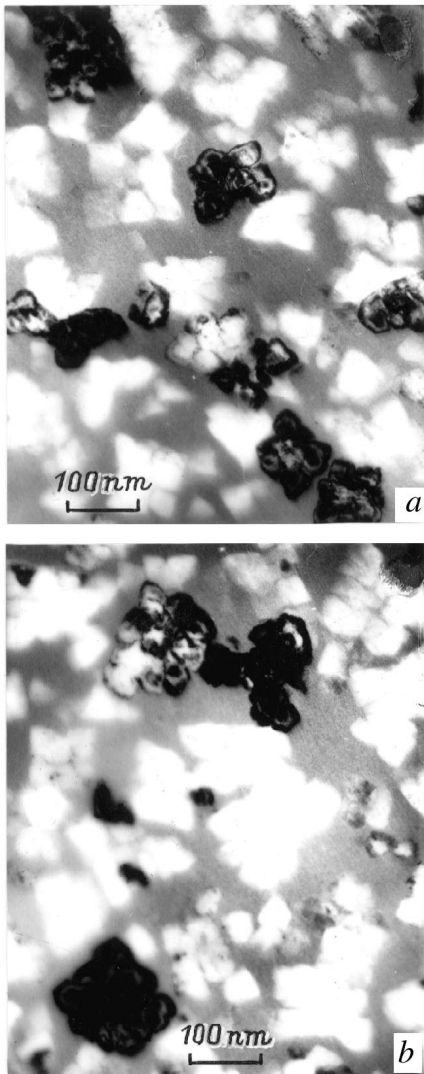


Рис. 4. Микрофотографии ОЦК кристаллов сплава Fe₈₅B₁₅, полученного по режиму 1 (a) и 3 (b).

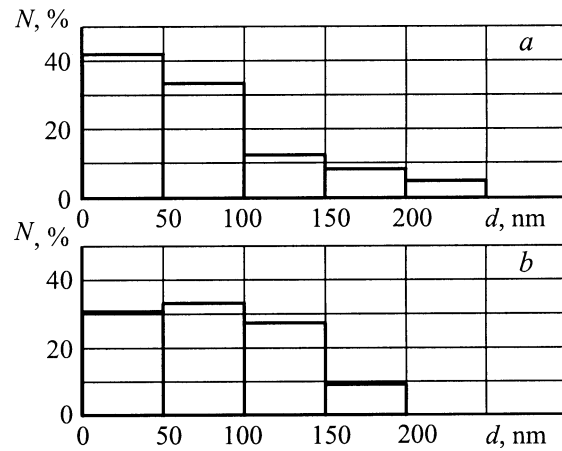


Рис. 5. Гистограммы размеров частиц d после завершения первой стадии кристаллизации сплава Fe₈₅B₁₅, полученного по режиму 1 (a) и 3 (b).

Как видно из табл. 3, объемные концентрации субмикропор с размером около 15 nm в сплавах, полученных по разным режимам закалки, заметно отличаются: величина концентрации наибольшая в сплавах 2 и 3 и наименьшая в сплаве 1. Концентрация рассеивающих центров, имеющих непустотную природу, в сплавах 1–3 также разная: в сплаве 2 она почти в 2 раза выше, чем в сплаве 1. В сплаве 3 непустотных рассеивающих неоднородностей в пределах точности их измерения не обнаружено.

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований. Детальное сравнение микроструктур, полученных после первой стадии кристаллизации, проводилось на сплавах 1 и 3. Этот выбор был обусловлен тем, что сплавы 1 и 3 имели одинаковую скорость закалки и в то же время для них наблюдалась заметная разница в тепловых эффектах первой стадии кристаллизации. (Сплав 2 имеет пониженную температуру стеклования, следовательно, относительно меньшую по сравнению со сплавами 1 и 3 скорость охлаждения).

На рис. 4, a, b представлены характерные микроструктуры сплавов Fe–B, полученных непосредственно после завершения первой стадии кристаллизации аморфных лент, полученных по режимам 1 и 3 соответственно. Гистограммы распределения кристаллов по размерам представлены на рис. 5, a, b. В качестве размера кристалла был принят усредненный по результатам двух измерений максимальный размер его диагоналей.

3. Обсуждение результатов

Прежде всего рассмотрим физические предпосылки, позволяющие объяснить природу обнаруженного в работе влияния условий закалки на распределение субмикропор (областей избыточного свободного объема) по концентрации, размерам, поперечному сечению аморф-

ных лент и как следствие на кинетику первой стадии кристаллизации. Будем исходить из того, что в расплаве перед его резким охлаждением на вращающемся диске имеются области разряднения, параметры которых тем больше, чем выше температура расплава [11]. Поэтому повышение температуры расплава должно сопровождаться увеличением числа "замороженных" областей разряднения (субмикрорп). В этом плане эффективная скорость закалки также должна влиять на параметры таких областей. В рамках рассмотренных представлений и с учетом действия центробежных сил, возникающих при попадании расплава на быстро вращающийся диск — холодильник [8], должно наблюдаться неравномерное распределение областей избыточного свободного объема по поперечному сечению аморфных лент: в приповерхностных слоях средние размеры областей должны быть больше.

Таким образом, полученные в работе данные по влиянию условий закалки на размеры, концентрацию и распределение субмикрорп в аморфных лентах достаточно хорошо объясняются, исходя из рассмотренных выше общих физических представлений.

Проанализируем возможные причины различной термической стабильности сплавов, полученных по разным режимам закалки. Такой анализ целесообразно начать с сопоставления сплавов, приготовленных по режимам 1 и 3. Из табл. 1 и 2 видно, что многие характеристики этих сплавов заметно отличаются. Поскольку скорость закалки у сплавов 1 и 3 была одинакова, полученный результат можно объяснить только тем, что сплав 3 наследовал в определенной степени дефектную структуру более высокотемпературного (1400°C) расплава. Структура сплава 3 практически не имеет непустотных неоднородностей электронной плотности, которые могут быть интерпретированы как закалочные зародыши, и характеризуется, что особенно важно, повышенным количеством субмикрорп. Представляется, что различие в стабильности (кинетики кристаллизации) сплавов 1 и 3 связано с различием исходных субмикрорп во внутренних слоях аморфных лент. Это различие (в 1.6 раза) и может привести к несколько более раннему (легкому) началу образования кристаллических областей. Отметим, что низкая вязкость сплава 3, обусловленная, вероятно, низкой концентрацией закалочных зародышей, также способна уменьшить индукционный период кристаллизации сплава 3 по сравнению со сплавом 1.

Другой особенностью сплавов, полученных по режиму 3, является меньший по сравнению со сплавами, полученными по режиму 1, тепловой эффект первой стадии кристаллизации, что может быть связано с повышенной плотностью границ кристаллов. В [14] замедление превращения, низкие значения скрытой теплоты кристаллизации, а также резкое разделение двух стадий отмечались как особенности, характеризующие процесс кристаллизации с образованием нанокристаллической структуры. В результате можно предположить, что структура аморфных лент, полученных по режиму 3,

после первой стадии кристаллизации должна состоять из большого числа кристалликов меньшего размера, чем в сплавах, полученных по режиму 3.

Однако электронно-микроскопические исследования и их обработка показали, что режим закалки (1 или 3) существенно не влияет на размер кристаллов после первой стадии кристаллизации. Переход от режима 1 к режиму 3 ведет лишь к более равномерному распределению кристаллов в аморфной матрице по плотности и размерам. Как видно из рис. 5, *a, b*, после закалки по режиму 3 в структуре отсутствуют кристаллы размером более 200 nm, а также меньше (в процентном отношении) кристаллов размером менее 50 nm.

Сложная форма кристаллов затрудняет оценку их поверхности, тем не менее моделируя их форму различными простыми геометрическими фигурами, удалось сравнить сплавы 1 и 3. Оказалось, что для любой модельной формы площадь поверхности кристаллов для сплава 3 в 1.25 раза больше, чем для сплава 1. Такое различие в величине поверхностей раздела хорошо объясняет различие (примерно в 1.2 раза) значений энтропии первой стадии кристаллизации у сплавов 1 и 3.

Рассмотрим теперь особенности структуры и свойств сплава, полученного по режиму закалки 2. Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что в сплаве 2 концентрация образовавшихся во внутренних слоях аморфной ленты субмикрорп почти в 2 раза выше, чем в сплаве 1, и даже несколько больше, чем в сплаве 3 (табл. 3). Следовательно, ускоренная кристаллизация сплава 2 по сравнению со сплавом 1 также может быть связана с увеличением концентрации врожденной пористости. Отличие сплава 2 от сплавов 1 и 3 заключается в том, что сплав 2 имеет пониженную температуру стеклования, что в принципе свидетельствует о меньшей скорости охлаждения при прохождении этого интервала температур. Это, как видно из табл. 3, приводит к образованию большего числа закалочных зародышей, чем в сплавах 1 и 3. Несмотря на заметное большее число закалочных зародышей, вязкость этого сплава при температуре 533 K несколько меньше, чем в сплаве 1, что может быть обусловлено существенно большей приведенной температурой (T/T_g).

Таким образом, вариация условий закалки (температуры расплава, скорости охлаждения) влияет на особенности формирования аморфной структуры и как следствие на ее термическую стабильность. Изменение сразу двух параметров закалки (температуры и скорости) осложняет анализ их влияния на структуру и свойства. Однако общим для полученных в данной работе по всем трем режимам сплавов является то, что увеличение концентрации врожденной пористости во внутренних слоях аморфных лент является однозначным фактором, который ведет к более раннему (легкому) началу образования кристаллических областей.

На термическую стабильность могут, очевидно, влиять и другие структурные особенности аморфных сплавов, полученных при сверхбыстрой закалке. Представляется

однако, что врожденная субмикropористость является одним из наиболее общих структурных факторов, влияющих на начало кристаллизации. В пользу этого вывода свидетельствуют также данные, полученные при изучении причин ускоренной поверхностной кристаллизации аморфных сплавов [13], а также предварительные данные о влиянии давления на процесс кристаллизации. Известно, что поверхностная кристаллизация представляет особую форму кристаллизации аморфных сплавов, полученных при сверхбыстрой закалке; для таких сплавов наблюдается явление ускоренной кристаллизации поверхности [1]. Проведенное методами малоуглового рентгеновского рассеяния и Оже-спектроскопии исследование сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{V}_{13}$ показало, что во внешних (контактирующих при закалке с атмосферой) поверхностных слоях толщиной около 1–3 нм наблюдается существенно более высокая по сравнению с объемом субмикropористость; концентрация входящих в этот сплав химических элементов в поверхностных слоях оказалась близкой к объемной [13]. Это позволило сделать вывод, что именно повышенная субмикropористость и предопределила ускоренную кристаллизацию внешней поверхности этого сплава. (Ускоренная кристаллизация внутренней поверхности этого сплава оказалась в основном связанной с изменением химического состава; заметных особенностей поровой структуры на этой поверхности обнаружено не было). Сделанный вывод подтвержден нашими предварительными данными, которые показали, что обработка давлением, приводящая к уменьшению величины избыточного свободного объема, вызывает замедление процессов кристаллизации.

В заключение остановимся на некоторых общих соображениях, позволяющих объяснить влияние субмикropористости (избыточного свободного объема) на кинетику кристаллизации аморфных сплавов. Известно, что при кристаллизации, т.е. при переходе сплавов из метастабильного в стабилизированное состояние, происходит уменьшение свободного объема. Это изменение объема ведет к уменьшению упругой энергии, при этом, согласно [1], уменьшение упругой энергии вблизи поверхности происходит более интенсивно.

Таким образом, увеличение субмикropористости, т.е. увеличение свободных поверхностей, связанных с субмикropорами, должно приводить к более раннему (легкому) началу образования кристаллических областей.

Список литературы

- [1] Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация // Под ред. Г.И. Гюнтеродта, Г. Бека. Мир, М. (1983).
- [2] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987).
- [3] Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова. Металлургия, М. (1988).
- [4] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. Металлургия, М. (1992).
- [5] Gropal Venu, G. Bhathager Rao. *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 2, 99 (1994).
- [6] Г.Е. Абросимова, С.А. Аронин, А.В. Серебряков. *ФММ* **68**, 3, 552 (1989).
- [7] Т.В. Ларионова, О.В. Толочко, Н.О. Гончукова, Е.В. Новиков. *Физика и химия стекла* **22**, 3, 334 (1996).
- [8] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. *ФТТ* **40**, 1, 85 (1998).
- [9] А.М. Глезер, В.И. Бетехтин. *ФТТ* **38**, 6, 1784 (1996).
- [10] В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханов, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова, О.В. Толочко. *ФТТ* **42**, 8, 1420 (2000).
- [11] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. М. (1958).
- [12] О.В. Толочко, Т.В. Ларионова, Н.О. Гончукова, И.В. Поленц. *Физика и химия стекла* **24**, 5, 610 (1998).
- [13] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, В.Е. Корсуков, О.В. Толочко, А.Ю. Кипяткова. *Письма в ЖТФ* **24**, 23, 58 (1998).
- [14] T. Kulik. *Mater. Sci. Eng.* **A159**, 1, 95 (1992).