

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.023.26

ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СПЛАВЕ  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$   
ПРИ НАГРЕВЕ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ С ПРИМЕСЯМИ ВОЗДУХА

© 2019 г. О. Ю. Гончаров<sup>а,\*</sup>, А. Л. Бельтюков<sup>а,\*\*</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Уральское отделение, Удмуртский федеральный исследовательский центр,  
Физико-технический институт, Ижевск, Россия

\*e-mail: olaf@nm.ru

\*\*e-mail: albeltyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2018 г.

Состав поверхностных слоев, образующихся при высокотемпературном взаимодействии сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  с примесями воздуха в инертной атмосфере, оценивался методами равновесной термодинамики. Показано, что при  $T = 1473$  К на границе раздела сплава с газом будет находиться оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $\text{FeSiO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , в промежуточных слоях внутреннего окисления будут содержаться  $\text{FeO}$  с  $\text{FeSiO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с  $\text{BN}$ , прилегающая к сплаву область на основе железа будет содержать силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ , бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$  и нитрид  $\text{BN}$ . При относительно малом содержании примесей воздуха в инертном газе в диапазоне температур 1600–1800 К разрушение поверхностной пленки, состоящей в основном из  $\text{SiO}_2$ , фиксируется в виде аномалии на политерме декремента затухания свободных крутильных колебаний тигля с расплавом.

**Ключевые слова:** сплав  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ , расплав, декремент затухания, политерма вязкости, термодинамическое моделирование поверхностных слоев, вязкая пленка

**DOI:** 10.1134/S0044453719020134

Металлические аморфные и нанокристаллические сплавы на основе системы  $\text{Fe-Si-B}$  представляют собой магнитомягкие материалы, широко применяемые в виде лент и объемных изделий [1]. Изучаются также перспективы применения указанных сплавов в виде покрытий [2], например, для использования их в информационно-измерительных системах [3] или в качестве катализаторов при разложении красителей [4].

Распространенные методы получения аморфных сплавов на основе системы  $\text{Fe-Si-B}$  заключаются в сверхбыстрой закалке расплава. Последующая термообработка аморфного сплава позволяет перевести сплав в нанокристаллическое состояние. Структура и свойства таких материалов в значительной степени зависят от структурного состояния исходной жидкой фазы и технологических режимов их получения [5, 6], что связано с возможностью протекания в расплавах структурных изменений и/или процессов релаксации. Кроме того, важную роль в формировании их эксплуатационных свойств играют процессы поверхностной кристаллизации и коррозии [7].

Получение и последующая обработка аморфных сплавов проводятся, как правило, в защитной атмосфере. Однако при этом сложно полностью избавиться от паров воды, кислорода, азота, оксида углерода, находящихся в виде примесей в

инертных газах, в компонентах, используемых для получения сплавов, либо адсорбирующихся на деталях оборудования. Применительно к жидкому состоянию наличие кислорода в защитной атмосфере приводит к изменению поверхностных свойств расплава [8], а образование на поверхности оксидной пленки может оказывать влияние на результаты измерения объемных свойств, в частности, вязкости [9, 10]. Например, на температурных зависимостях вязкости жидких сплавов на основе системы  $\text{Fe-B-Si}$  авторы работ [6, 11, 12] наблюдали аномалии, возможно связанные с “пленочными” эффектами подобно аномалиям, обнаруженным при измерении вязкости расплавов базовой системы  $\text{Fe-B}$  [13]. Наличие оксидных слоев на поверхности твердых сплавов может ухудшать или улучшать их эксплуатационные свойства. В частности, контролируемое образование высококоррозивных оксидов на сплавах типа Finimet (сплавы на основе системы  $\text{Fe-Si-B}$ , легированные  $\text{Nb}$  и  $\text{Cu}$ ) используется для снижения потерь от вихревых токов [14].

Между тем, информация о химических преобразованиях и распределении элементов на границе сплавов системы  $\text{Fe-Si-B}$  с газовой фазой особенно при высоких температурах весьма ограничена. Согласно данным работы [15] при окислении аморфных и кристаллических сплавов

$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  образуется пленка, на внешней поверхности которой содержится смесь оксидов железа, а внутри оксиды  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Наличие оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_x$  и нитрида  $\text{BN}$  было обнаружено в тонком поверхностном слое ( $<10$  нм) аморфного сплава  $\text{Fe}_{76.1}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.1}\text{Nb}_3\text{Cu}$ , полученного закалкой расплава от 1673 К [16]. В работе [17] при непрерывном нагреве сплава  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  в вакууме до температуры 1473 К в твердом и жидком состояниях на его поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии обнаружены силициды и бориды железа, а также продукты взаимодействия расплава с остаточной атмосферой такие, как оксиды железа, кремния и бора.

В настоящей работе проведена термодинамическая оценка возможности образования соединений в поверхностных слоях сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  в температурном интервале 1073–2023 К в инертной атмосфере со следами воздуха, а также изучено влияние пленочных эффектов на результаты измерения вязкости жидкого сплава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методика термодинамического анализа*

Для определения возможного состава поверхностных слоев сплава были проведены термодинамические расчеты равновесных концентраций компонентов в системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ с помощью программного комплекса АСТРА<sup>1</sup> по методике [18] в рамках модели многослойных структур [19]. Образующаяся на поверхности сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  пленка условно разделялась на ряд слоев, параллельных поверхности и различающихся по составу. В соответствии с термодинамической моделью многослойных структур [19] считалось, что в пределах слоя концентрация элементов не изменяется, а от слоя к слою устанавливается линейная зависимость концентрации элементов по глубине пленки. Такие слои рассматривались в качестве локально равновесных подсистем с собственными равновесными параметрами. Для каждой такой подсистемы проводились независимые расчеты методами равновесной термодинамики.

При проведении расчетов был выбран состав газовой среды, соответствующий составу защитной атмосферы, состоящей из гелия с примесями воздуха, содержащего 21% кислорода. Содержание примесей в газовой атмосфере по кислороду составляло 0.4 ат. %. Общее давление атмосферы задавалось 0.1 МПа, а диапазон температур от 1073 до 2023 К.

<sup>1</sup> Автор Б.Г. Трусов (МГТУ им. Баумана)

Учитывалась возможность образования следующих компонентов газовой фазы:  $\text{He}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{BO}$ ,  $\text{BO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_2$ . В конденсированном состоянии предполагалось наличие твердого раствора из компонентов сплава ( $\text{Fe}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{SiB}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_7$ ), второго твердого раствора из продуктов взаимодействия сплава с газовой средой ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), а также нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Несмотря на структурные различия, расплавы, аморфные материалы и кристаллические твердые растворы с точки зрения термодинамического анализа можно рассматривать как ассоциированные растворы квазикристаллических структурных единиц [20], термодинамическое описание которых применительно к тройной системе  $\text{Fe}$ – $\text{Si}$ – $\text{B}$  проведено авторами [21]. Необходимые для расчетов термодинамические величины брали из [22].

### *Методика вискозиметрического эксперимента*

Измерения кинематической вязкости ( $\nu$ ) расплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  проводили методом крутильных колебаний в варианте Швидковского [23] на автоматизированной установке [24]. Метод основан на зависимости логарифмического декремента затухания ( $\delta$ ) свободных крутильных колебаний тигля с расплавом, подвешенного на упругой нити, от вязкости расплава. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  внутренним диаметром  $\sim 16$  мм и высотой 42 мм. Все измерения проводили в атмосфере гелия марки А (гелия – не менее 99.995%, кислорода – не более 0.0001%), который часто применяется в качестве защитной атмосферы при получении и исследовании металлических расплавов. Гелий напускали в рабочую камеру после ее вакуумирования до давления  $10^{-2}$  Па.

Измерение декремента затухания, расчет вязкости и их погрешностей проводили по методике, описанной в работе [24]. Общая ошибка определения  $\delta$  и  $\nu$  для доверительной вероятности 0.95 не превышает, соответственно, 0.4 и 4% при ошибке измерения вязкости в единичном эксперименте – 2%.

Для исключения химической неоднородности по высоте сплав перед измерениями переплавляли при температуре 1923 К в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры. Температурные зависимости вязкости расплава определяли в режимах нагрева от температуры ликвидуса ( $T_L$ ) до 1950 К и последующего охлаждения до начала кристаллизации со ступенчатым изменением температуры 20–30 К после изотермических выдержек на каждой температуре в течение 10 мин.

Температуру ликвидуса сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  определили методом дифференциально-термического анализа:  $T_L = 1480 \pm 5$  К.

Измерения вязкости проводили при двух различных граничных условиях на верхней границе расплава, в частности, с одной или двумя торцевыми поверхностями трения. В эксперименте с одной торцевой поверхностью трения расплав, находящийся в тигле, контактирует с его боковой поверхностью и дном, верхняя граница расплава считается свободной. В опытах с двумя торцевыми поверхностями трения в тигель поверх образца устанавливали крышку [9]. Крышки изготавливали из цилиндрических стаканчиков из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с внешним диаметром, на 0.5–1 мм меньшим внутреннего диаметра тигля, и высотой  $\sim 12$  мм. Для компенсации изменения объема расплава крышка может свободно перемещаться вдоль вертикальной оси тигля. Возможность вращения крышки относительно тигля исключена, т.е. при возникновении крутильных колебаний крышка движется вместе с тиглем без проскальзывания.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Результаты термодинамического анализа

Для анализа изменения состава пленки, образующейся на сплаве  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ , по глубине проводились термодинамические расчеты системы  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ при постоянной температуре 1473 К и заданном соотношении  $m_S/m_G$  (в %), где  $m_G$  – масса компонентов защитной атмосферы, а  $m_S$  – масса сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ . Параметр  $m_S/m_G$  отражает изменение концентрации компонентов по глубине пленки и может изменяться от  $m_S/m_G = 0\%$  на границе пленки с газом до  $m_S/m_G = 100\%$  на границе со сплавом.

Как следует из полученных результатов (рис. 1) пленку условно можно разделить на несколько слоев: на границе раздела сплава с газом будет находиться оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $\text{FeSiO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; промежуточные слои внутреннего окисления будут содержать  $\text{FeO}$  с  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$   $\text{B}_2\text{O}_3$ ; слой  $\text{SiO}_2$  с  $\text{BN}$ . На границе со сплавом будет находиться слой компонентов, соответствующих составу сплава: железо, силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ , бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$  с областью внутреннего азотирования, содержащей нитрид  $\text{BN}$ . По зависимости состава слоев пленки от глубины слоя можно предсказать изменения состава пленки при уменьшении содержания воздуха в атмосфере инертного газа. На рис. 1 увеличение соотношения  $m_S/m_G$  идентично уменьшению концентрации примесей в газовой фазе.

Для оценки изменений состава соединений, образующихся на поверхности сплава в системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ, в зависимости от температуры

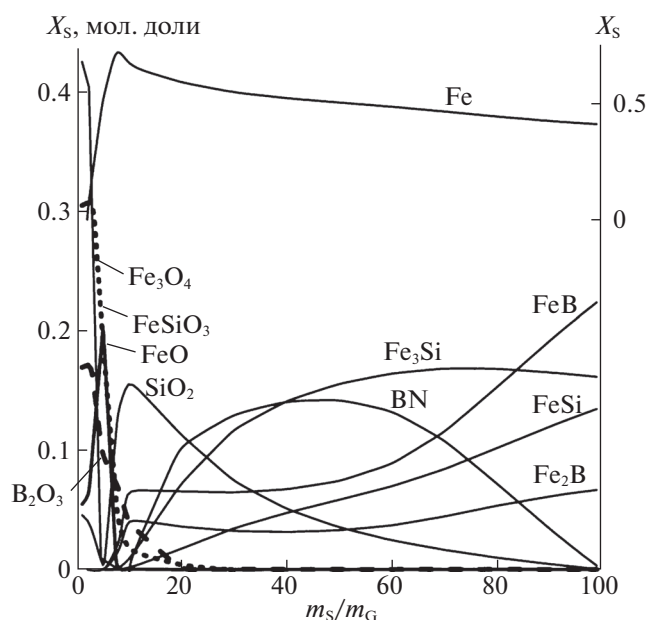


Рис. 1. Содержание компонентов  $X_S$  (в мольных долях) в конденсированной фазе в системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ при температуре 1473 К в зависимости от соотношения  $m_S/m_G$ .

были проведены термодинамические расчеты в температурном интервале от 1073 до 2023 К для трех слоев пленки, соответствующих соотношениям  $m_S/m_G = 5, 8$  и 45%.

Термодинамическая оценка слоя с соотношением  $m_S/m_G = 45\%$  (рис. 2) позволяет выявить изменения с повышением температуры в глубоких слоях пленки либо пленки, образующейся при относительно низком содержании примесей в газовой фазе. В указанных условиях при нагреве продукты взаимодействия сплава с газовой фазой распадаются. Нитрид  $\text{BN}$  полностью исчезает при температурах выше 1650 К, а  $\text{SiO}_2$  выше 1900 К. То есть, выше 1900 К на поверхности сплава остаются лишь компоненты, состоящие из элементов, входящих в состав сплава: Fe, силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ , бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ .

В слое со значительным внутренним окислением ( $m_S/m_G = 8\%$ ) повышение температуры приводит к полному распаду выше 1300 К нитрида  $\text{BN}$  и существенному снижению концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (рис. 3). При этом оксид кремния частично переходит в силикат железа  $\text{FeSiO}_3$ , содержание которого растет с температурой. В данном слое, наряду с значительным количеством железа (от 0.7 до 0.74 мол. доли) содержится небольшая доля боридов  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ , образующихся при распаде  $\text{BN}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а также выше 1600 К образуется силицид  $\text{FeSi}$ .

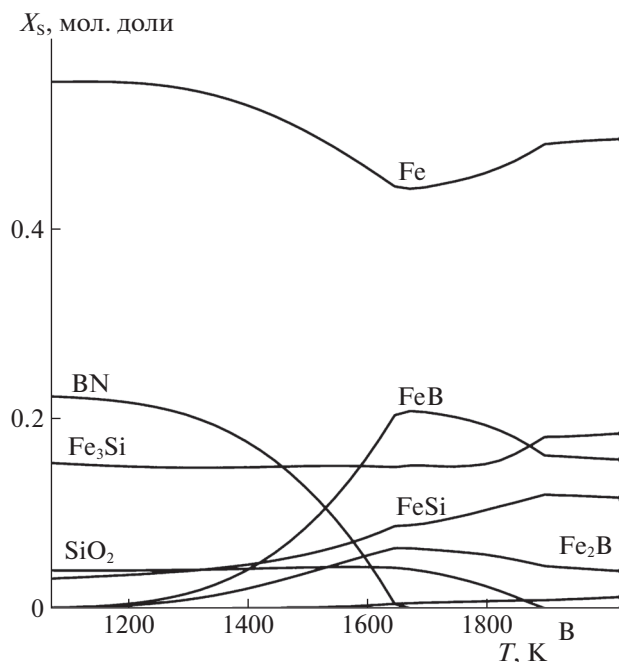


Рис. 2. Температурная зависимость содержания компонентов  $X_S$  в конденсированной фазе в системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ в слое пленки, соответствующем соотношению  $m_S/m_G = 45\%$ .

В системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  – газ при соотношении  $m_S/m_G < 6\%$  (рис. 1) компоненты сплава полностью окисляются. Для слоя с соотношением  $m_S/m_G = 5\%$  (рис. 4) в результате термодинамических расчетов не обнаружено ни металлического железа, ни его боридов и силицидов. Указанный слой в основном состоит из оксида  $\text{FeO}$  и силиката  $\text{FeSiO}_3$ , относительное содержание которых немного растет с повышением температуры. При этом содержание оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  значительно падает при температурах выше 1600 К. Кроме того, выше температуры 1700 К примеси  $\text{SiO}_2$  полностью переходят в силикат железа.

Результаты проведенного нами термодинамического анализа согласуются с рассмотренными ранее литературными данными [23–26] по набору соединений и их расположению в поверхностных слоях. Кроме этого наличие нитрида бора  $\text{BN}$  экспериментально обнаружено в поверхностных слоях аморфного сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$  [25], полученного сверхбыстрой закалкой расплава.

Для экспериментального подтверждения возможности образования оксидной пленки на поверхности расплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  проведены измерения его вязкости. Поскольку вязкость оксидных систем существенно выше вязкости металлических расплавов [26], оксидный слой на поверхности расплава образует вязкую пленку. Сравнительный анализ температурных зависимостей

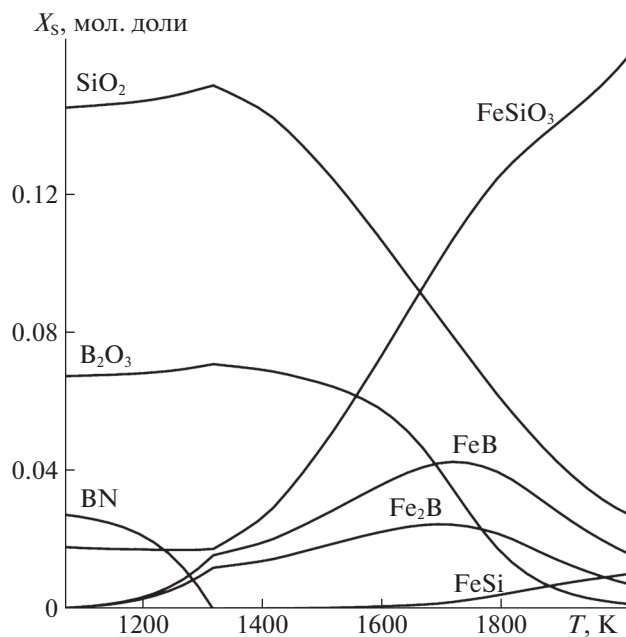


Рис. 3. Температурная зависимость содержания компонентов  $X_S$  в конденсированной фазе в системе  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ –газ в слое пленки, соответствующем соотношению  $m_S/m_G = 8\%$ . Не указано содержание железа (от 0.7 до 0.74 мол. доли).

вязкости, полученных методом крутильных колебаний с различными граничными условиями на верхней границе расплава, позволяет судить о наличии или отсутствии вязкой пленки на поверхности расплава и связанных с ней пленочных эффектов [27, 28].

#### Результаты измерений вязкости

На рис. 5 приведены температурные зависимости декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ , полученные в опытах с одной (а) и двумя (б) торцевыми поверхностями трения. В опыте с одной торцевой поверхностью трения (рис. 5а) на полтермах декремента затухания наблюдаются anomalously резкие изменения значений вблизи 1800 К при нагреве и 1580 К при охлаждении расплава. В опыте с двумя торцевыми поверхностями трения, т.е. с крышкой на верхней границе расплава (рис. 5б), температурные зависимости декремента затухания имеют монотонный вид без каких-либо особенностей.

Изменение характера температурной зависимости декремента затухания в опытах с различными граничными условиями на верхней границе расплава является следствием пленочных эффектов. В опыте с одной торцевой поверхностью трения (верхняя граница расплава предполагается свободной) на поверхности образца, по-види-

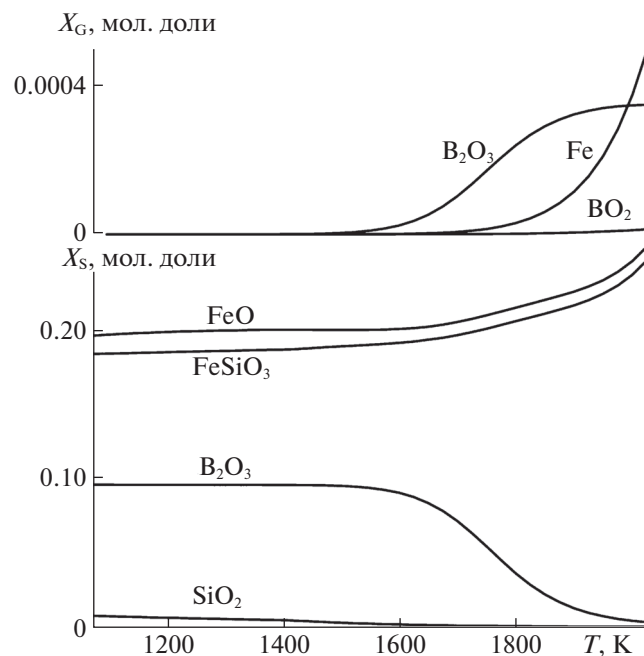


Рис. 4. Температурная зависимость содержания компонентов в конденсированной фазе  $X_S$  и в газовой фазе  $X_G$  в системе  $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ —газ в слое пленки, соответствующем соотношению  $m_S/m_G = 5\%$ .

тому, присутствует оксидная вязкая пленка, что и приводит к завышенным значениям декремента затухания. При нагреве расплава пленка эволюционирует за счет изменения количества и/или состава входящих в нее соединений. Эти процессы могут привести к смене граничных условий на верхней границе расплава в вискозиметрическом эксперименте и вызвать существенное изменение значений декремента затухания [27–30].

В предельном случае, когда вязкая пленка неподвижна относительно тигля, верхнюю границу расплава можно считать твердоподобной и наличие пленки можно учесть при вычислении вязкости вводя вторую торцевую поверхность трения [23]. По зависимости  $\delta(T)$ , приведенной на рис. 5а, рассчитали политерму вязкости в предположении изменяющихся в ходе эксперимента граничных условий на верхней границе расплава. При этом использовали следующие граничные условия: при нагреве от  $T_L$  до 1800 К — две торцевых поверхности трения (верхняя граница расплава предполагается твердоподобной), от 1800 до 1950 К — одна торцевая поверхность (поверхность расплава считается свободной); при охлаждении от 1950 до 1600 К — одна торцевая поверхность, от 1550 К до  $T_L$  — две торцевых поверхности трения. Полученная по такой схеме расчетная температурная зависимость кинематической вязкости (рис. 6, кривая 1) имеет монотонный вид. По характеру температурной зависимости и абсолютным зна-

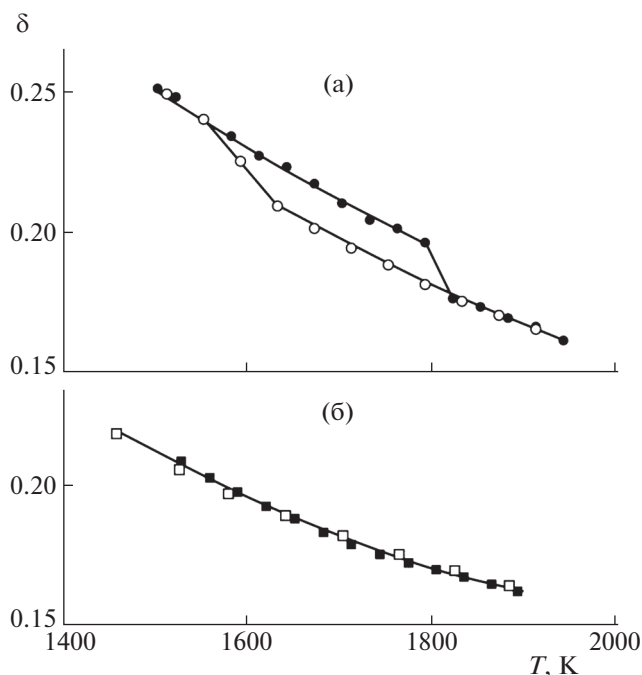
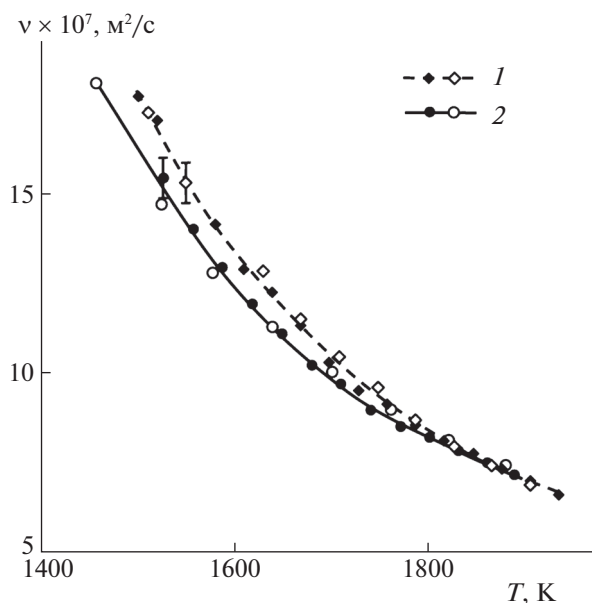


Рис. 5. Температурные зависимости логарифмического декремента затухания крутильных колебаний тигля с жидким сплавом  $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$  в опытах без крышки (а) и с крышкой (б) на верхней границе расплава.

чениям вязкости последняя согласуется с зависимостью  $\nu(T)$ , полученной в опыте с крышкой на верхней границе расплава и расчете с учетом двух торцевых поверхностей трения (рис. 6, кривая 2). Температурная зависимость кинематической вязкости жидкого сплава  $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ , полученная в настоящей работе (рис. 6), хорошо согласуется с данными работы [31].

Таким образом, результаты измерений методом крутильных колебаний с одной и двумя торцевыми поверхностями трения подтверждают предположение о том, что аномальные изменения значений декремента затухания на зависимостях  $\delta(T)$  (рис. 5а) не связаны с изменением вязкости расплава, а являются следствием резкой смены граничных условий на верхней границе расплава от твердоподобной границы до свободной поверхности. Смена граничных условий, вероятнее всего, вызвана разрушением (потерей сплошности) поверхностной пленки при нагреве и ее восстановлением при охлаждении расплава.

Для оценки возможного состава пленки, образующейся на поверхности расплава в условиях вискозиметрического эксперимента, воспользуемся данными проведенного нами термодинамического анализа системы  $Fe_{70}Si_{15}B_{15}$ —газ (рис. 1). Наличие в анализируемой системе продуктов взаимодействия сплава с газовой фазой выше темпе-



**Рис. 6.** Температурные зависимости вязкости расплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ : 1 – вычислена по данным декремента затухания, полученным в опыте без крышки (рис. 5а) с учетом изменяющихся в ходе опыта граничных условий на верхней границе расплава; 2 – рассчитана по данным декремента, полученным в опыте с крышкой (рис. 5б) с учетом наличия двух торцевых поверхностей трения. Закрашенными символами обозначены точки, полученные в режиме нагрева, не закрашенными – в режиме охлаждения.

ратуры плавления сплава будет приводить к расщеплению системы на металлический расплав и “шлак”, который будет всплывать на поверхность расплава, образуя пленку.

Термодинамический анализ показал, что при относительно высоком содержании кислорода в атмосфере при  $m_S/m_G < 10$  основу пленки на поверхности расплава составляют оксиды, образующиеся во всем рассматриваемом температурном интервале (рис. 3 и 4). Применительно к вискозиметрическому эксперименту это означает, что в данном случае резкой смены граничных условий на верхней границе расплава при изменении температуры не происходит и аномалии, наблюдаемой на политерме декремента затухания на рис. 5, быть не должно. Следовательно, соотношение  $m_S/m_G < 10$  не реализуется в условиях эксперимента по измерению вязкости.

При сравнительно низком содержании кислорода  $m_S/m_G = 45\%$  (рис. 2) и температуре  $T < 1650$  К на поверхности расплава находятся два основных продукта взаимодействия с газовой фазой –  $\text{BN}$  и  $\text{SiO}_2$ . При повышении температуры нитрид  $\text{BN}$  распадается и полностью исчезает при температурах выше 1650 К. Выше 1700 К уменьшается и содержание оксида  $\text{SiO}_2$ , который полностью исче-

зает выше 1900 К. Область температур с интенсивным уменьшением доли оксида  $\text{SiO}_2$  в конденсированной фазе по данным термодинамического анализа (рис. 2) согласуется с температурой резкого снижения значений декремента затухания при измерении вязкости расплава в режиме нагрева (рис. 5б). Следовательно, можно полагать, что в диапазоне температур  $T = 1600\text{--}1800$  К в вискозиметрическом эксперименте на верхней границе расплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  разрушается (при нагреве) либо образуется (при охлаждении) вязкая пленка, содержащая значительное количество оксида  $\text{SiO}_2$ , что и приводит к аномалиям декремента затухания (рис. 5а).

Таким образом, проведен термодинамический анализ изменения состава слоев по глубине пленки, образующейся в системе сплав  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  – инертная атмосфера с примесями воздуха при температуре 1473 К. В слоях на границе с газом преимущественно образуется оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , содержащий  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Далее расположены слои внутреннего окисления на основе  $\text{FeO}$ , содержащие  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с  $\text{BN}$ . Прилегающая к сплаву область содержит силициды  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ , бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$  и нитрид  $\text{BN}$ .

Проанализировано изменение состава пленки при повышении температуры от 1073 до 2023 К. Вблизи границы с газовой фазой ( $m_S/m_G = 5\%$ ) при нагреве выше 1600 К растет содержание  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeSiO}_3$  и снижается –  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В более глубоком слое ( $m_S/m_G = 8\%$ ), повышение температуры приводит к существенному снижению концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и росту количества  $\text{FeSiO}_3$ . Содержание нитрида в этом слое при нагреве уменьшается до полного исчезновения вблизи 1320 К. В слоях с малой концентрацией элементов газовой фазы ( $m_S/m_G = 45\%$ ) с повышением температуры количество оксида  $\text{SiO}_2$  и нитрида  $\text{BN}$  уменьшается до полного исчезновения вблизи температур 1900 и 1650 К, соответственно.

При нагреве сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$  в атмосфере гелия с малым содержанием кислорода после плавления на поверхности расплава формируется сплошная оксидная пленка. Разрушение пленки при нагреве и ее образование при охлаждении фиксируется в виде аномалий на политермах декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом. На основе результатов термодинамического анализа предположено, что разрушение/образование оксидной пленки в температурном интервале 1600–1800 К связано с изменением количества оксида  $\text{SiO}_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

2. *Shujuan Dong, Bo Song, Xiaofeng Zhang et al.* // *J. Alloys and Compounds*. 2014. V. 584. P. 254.
3. *Babak S.* // *The Advanced Science Journal*. 2015. V. 2015. № 5. P. 41.
4. *Jiaa Z., Kangb J., Zhange W.C. et al.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 204. P. 537.
5. *Fujinami M., Hashiguchi Y., Yamamoto T.* // *Japan. J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. P. 477.
6. *Tabachnikova E.D., Bengus V.Z., Egorov D.V. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. V. 226–228. P. 887.
7. *Morito N., Suzuki T., Maeda C. et al.* // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. P. 5166.
8. *Abbasi M., Lee J., Shin M. et al.* // *Appl. Surface Sci.* 2014. V. 313. P. 116.
9. Гончаров О.Ю., Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. № 5. С. 842.
10. Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И. // *Расплавы*. 2016. № 2. С. 176.
11. Шмакова К.Ю., Баум Б.А., Тягунов Г.В. и др. // *Там же*. 2000. № 5. С. 20.
12. *Ladyanov V.I., Beltyukov A.L., Shishmarin A.I. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. № 32–40. С. 3264.
13. Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 10. С. 1706.
14. Аносова М.О. Состояние структуры, электрохимическое поведение и магнитные свойства наноструктурируемых сплавов системы Fe–Si–В–Nb–Cu после отжига в интервале температур от 200 до 540°C: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т стали и сплавов, 2008. 118 с.
15. *Tanabe T., Fujii H., Asaki Z.* // *Materials Transactions JIM*. 1989. V. 30. № 8. P. 566.
16. Канунникова О.М., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2015. Т. 17. № 1. С. 97.
17. Холзаков А.В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. № 12. С. 48.
18. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
19. Гончаров О.Ю. // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 12. С. 1476.
20. Гончаров О.Ю., Канунникова О.М. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 9. С. 36.
21. *Poletti M. G., Battezzati L.* // *Calphad*. 2013. V. 43. P. 40.
22. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. М.: Наука, 1982.
23. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.
24. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // *ПТЭ*. 2008. № 2. С. 155.
25. Гончаров О.Ю., Канунникова О.М., Шаков А.А., Ломаева С.Ф. // *ФММ*. 2001. Т. 91. № 6. С. 64.
26. Атлас шлаков / *Справ. изд. Пер с нем.* М.: Металлургия, 1985. 208 с.
27. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Олянина Н.В. // *Расплавы*. 2009. № 6. С. 19.
28. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // *Расплавы*. 2012. № 2. С. 83.
29. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. // *Там же*. 1990. № 6. С. 3.
30. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. // *Там же*. 1990. № 6. С. 9.
31. *Beltyukov A.L., Ladyanov V.I., Shishmarin A.I., Menshikova S.G.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 245.