

УДК 539.213:539.213.26:544.23:544.23:621.9.047.4:621.7.025.3

ЭФФЕКТЫ ТРАВЛЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

© 2019 г. И. Е. Пермякова*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина”, Москва, Россия

*E-mail: inga_perm@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

В работе проведены исследования по изучению особенностей травления поверхности и декорирования полос сдвига аморфных сплавов системы Co–Fe–Cr–Si–B, полученных закалкой из расплава. Обсуждается природа наблюдаемых эффектов травления с привлечением данных по оже-спектроскопии и расчетов коэффициентов диффузии.

DOI: 10.1134/S0367676519100211

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время выявление природы гетерогенного пластического течения по-прежнему остается одной из актуальных задач физики аморфного состояния [1–3]. Известно, что аморфные сплавы (АС) обладают огромной локальной пластичностью в области неомогенной деформации. В процессе деформирования образцов АС (прокатка, изгиб, растяжение, сжатие) формируются ступеньки сдвига, которые соответствуют выходу на поверхность полос сдвига. Ранее установлено, что высота ступенек может достигать 0.1–0.2 мкм [4], а толщина отдельных полос сдвига не превышает 50 нм [4, 5]. Нетрудно подсчитать, что степень деформации в полосе сдвига может достигать сотен процентов. Проведенные электронно-микроскопические исследования [4] позволили прийти к заключению о нарушении в полосах деформации корреляции в расположении атомов, которое в той или иной степени уже существовало в аморфной матрице.

Следует отметить, что впервые поведение АС под действием химического травления изучено в работе С.А. Пампилло [6], и независимо в исследованиях М.В. Финкеля и Ю.А. Скакова [7]. Ими выявлено избирательное травление полос сдвига. Однако к выяснению природы эффекта травления АС больше никто не обращался. Целью данной работы является изучение особенностей неоднородной пластической деформации АС на основе кобальта посредством метода химического травления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований являлся ленточный АС на основе кобальта $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$, полу-

ченный методом спиннингования (толщина $h = 30$ мкм, температура кристаллизации $T_{\text{cryst}} = 803$ К, плотность $\rho = 9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, твердость по Виккерсу $HV = 12.5$ ГПа). Травление осуществлялось в 4-х % водном растворе азотной кислоты. Выбор травителя проведен в соответствии с работой [8] для сплавов на основе кобальта. Время химического воздействия варьировалось от 15 до 45 мин. Наблюдения за происходящими изменениями с использованием оптической микроскопии проводились как на контактной стороне ленты АС, прилегающей к закалочному барабану при ее получении, так и на свободной (неконтактной) поверхности. Для инициирования полос сдвига в материале пластическая деформация проводилась по нескольким схемам: сдвиговым нагружением, изгибом между двумя параллельными пластинами (U -метод), индентированием пирамидой Виккерса. На рис. 1 представлены картины травления при перечисленных схемах деформирования.

Для получения концентрационных профилей распределения химических элементов по глубине в исследуемых лентах АС использовали метод Оже электронной спектроскопии (установка JAMP 9500F).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что на исследуемом АС с увеличением продолжительности травления плотность фигур травления, “декорирующих” полосы сдвига, заметно возрастает до 10^8 см^{-2} (рис. 2).

Этот факт противоречит общепринятому доказательству традиционного дислокационного характера травления в ходе многократного хими-

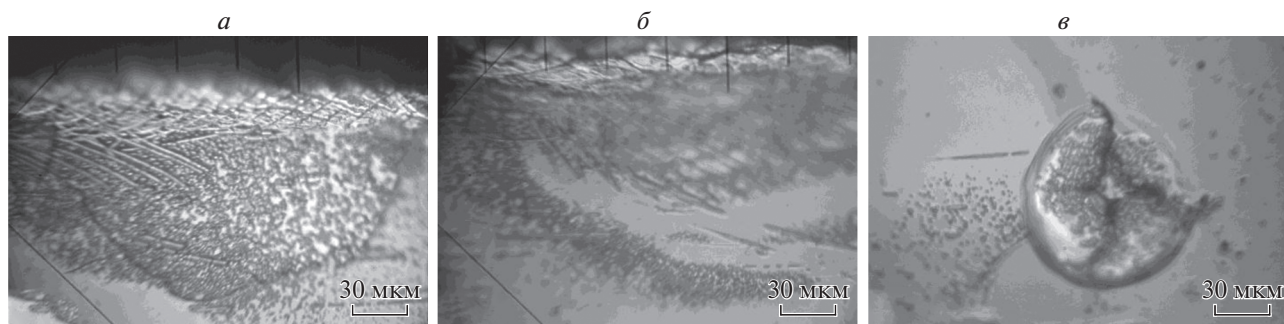


Рис. 1. Колонии фигур травления вблизи края разрезанного образца (а), на его изгибе (б), в месте локального нагружения индентором при больших нагрузках (в).

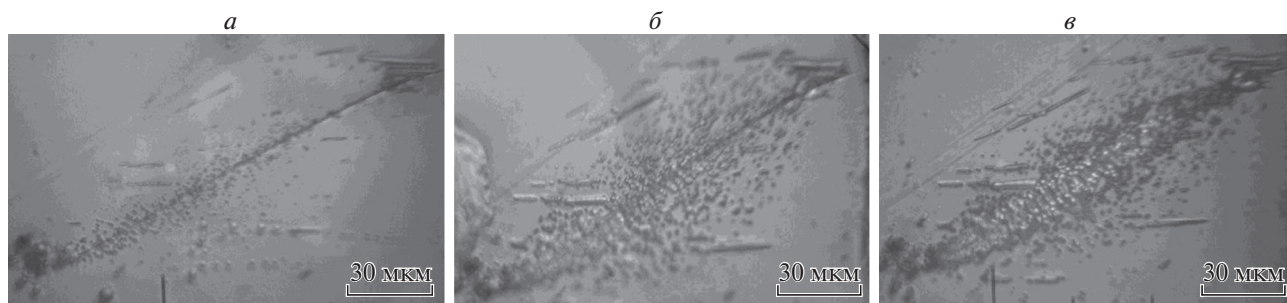


Рис. 2. Неоднородное травление полос сдвиг на поверхности АС: а) 15, б) 30, в) 45 мин.

ческого воздействия [9], поскольку если ямки травления связаны с дислокациями, то с увеличением времени травления не должно происходить интенсивного увеличения их плотности, а должен наблюдаться лишь рост размеров и глубины. Кроме того, на поверхности АС отсутствует правильная огранка фигур травления (рис. 3).

Если детально анализировать область вблизи полосы сдвига в АС после травления, то в ней мож-

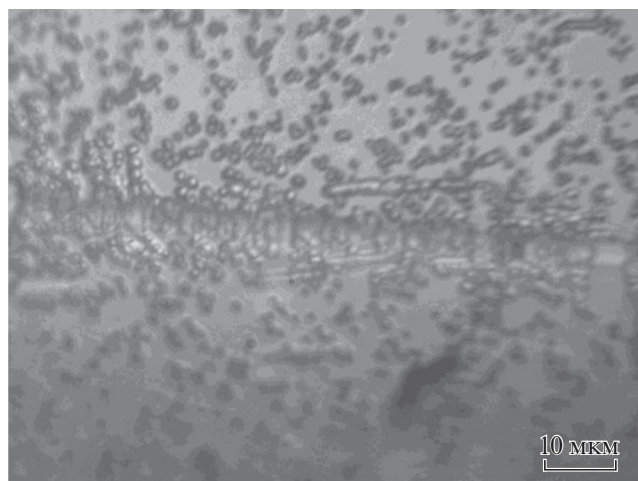


Рис. 3. Ямки травления вблизи полосы сдвига.

но выделить две зоны (рис. 4). Первая зона (1) непосредственно прилегает к полосе сдвига и подвергается наиболее интенсивному воздействию реагентов. Вторая зона (2) ограничивает первую зону (1) от неподдающейся травлению поверхности сплава, ее форма может не зависеть от геометрии полосы сдвига.

Можно предположить, что избирательному травлению в первую очередь подвергаются области, обогащенные металлоидами (бором и кремнием) [10]. Важно подчеркнуть, что травлению поддается исключительно неконтактная (блестящая) сторона закалочной ленты АС, в то время как контактная (матовая) остается недекорированной вдоль полос сдвига (рис. 5).

Видно, что травление контактной стороны осуществляется достаточно равномерно и преимущественно в перпендикулярном направлении относительно продольной оси ленты, а полосы сдвига здесь не чувствительны к реактиву.

Анализируя концентрационные профили распределения химических элементов в поверхностных слоях исследуемого АС (рис. 6), можно заключить, что на неконтактной стороне преобладают атомы металлоидов — бора (В) и кремния (Si) (рис. 6а) при “дефиците” основного компонента (Сo). В полосе сдвига, вероятно, происходит локальное снижение вязкости и эффективное

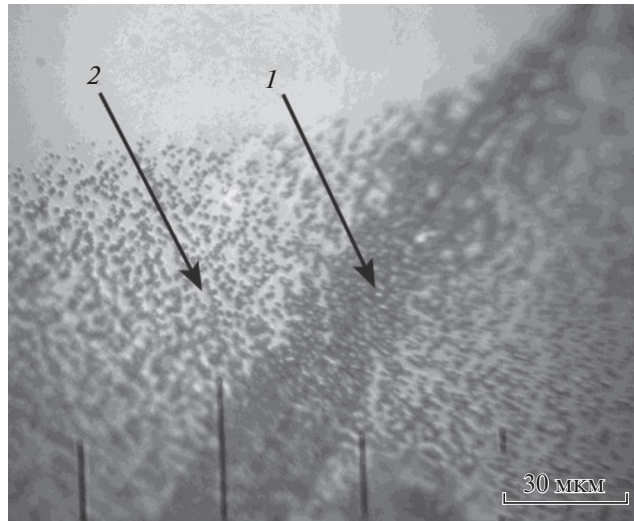


Рис. 4. Зоны (1 и 2) в фигуре травления полосы сдвига на поверхности.

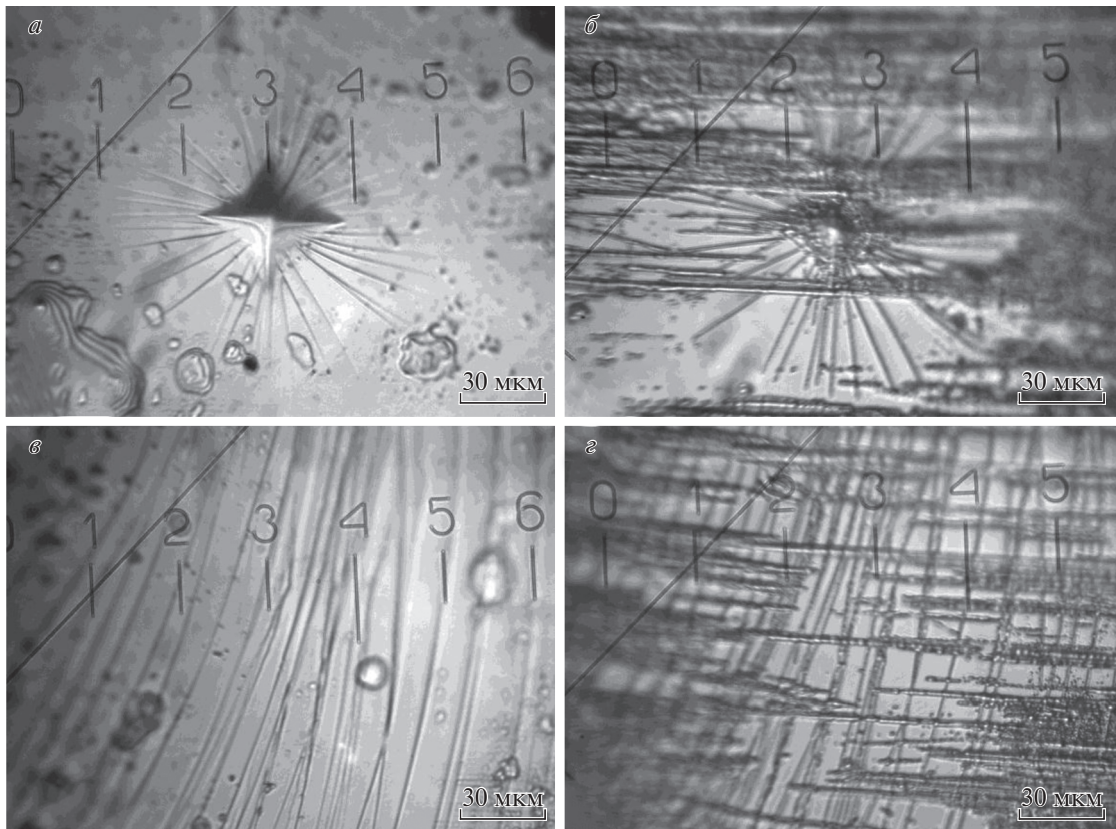


Рис. 5. Травление контактной стороны ленты АС: а, в – исходные области с полосами сдвига; б, г – после травления 45 мин.

диффузионное перемещение атомов металлоидов в области с избыточным свободным объемом.

Таким образом, полосы сдвига эффективно декорируются ямками травления. На контактной стороне атомы химических элементов распреде-

лены в приповерхностном слое равномерно и однородно (рис. 6б). Начиная с глубины 30 нм, они приближаются к постоянным значениям концентраций, соответствующих среднему химическому составу сплава. Кроме того, в отличие от свобод-

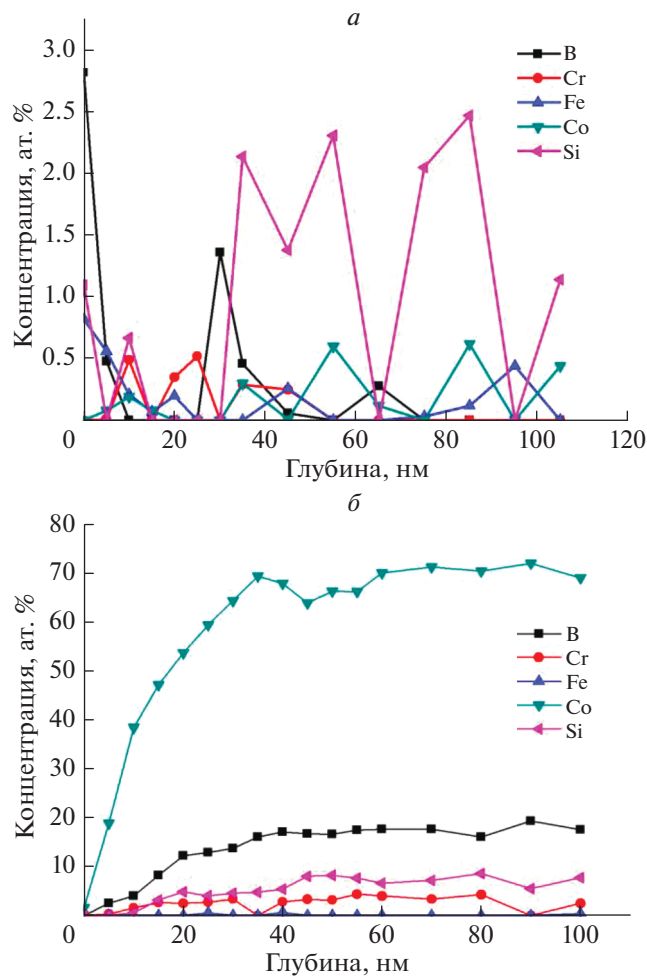


Рис. 6. Распределение химических элементов исследуемого состава АС в поверхностном слое неконтактной (а) и контактной (б) стороны лент.

ной поверхности, где преобладают металлоиды, контактная поверхность обогащена атомами кобальта — основного компонента исследуемого АС.

С нагревом АС фигуры травления становятся разрозненными и менее выраженными по сравнению с исходным состоянием АС, а при приближении к предкристаллизационным температурам АС их количество сводится к минимуму.

Проанализируем параметры диффузии АС. Типичные значения коэффициентов диффузии в АС составляют 10^{-20} – 10^{-23} $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [11]. В табл. 1 приведены экспериментальные результаты, относящиеся к диффузии неметалла (бора) в АС,

схожего по составу с исследуемым АС: D_{AC} — коэффициент диффузии в АС при $0.85T_g$, $D_{КА}$ — коэффициент диффузии в кристаллическом аналоге, в качестве которого выступает элемент — основа АС (кобальт).

На основании приблизительной оценки по смещению диффундирующих атомов бора \bar{X} , рассчитанной по формуле:

$$\bar{X} = \sqrt{2D_{AC}\tau}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии атомов, τ — время, получаем, что атомы бора могут переместиться на расстояние ~ 3.46 нм за 10 мин отжига. Это на несколько порядков меньше размеров наблюдаемых неоднородностей травления, которые могут достигать 10^{-4} м. Таким образом, изменения в аморфной структуре при нагреве, вызывающие исчезновение эффекта гетерогенного травления, происходят в области сечения в несколько десятков атомных радиусов.

В необработанной отжигом ленте АС присутствуют участки с разной степенью упорядочения, возникшие в процессе закалки из расплава из-за неодинаковых условий скорости охлаждения. Вариации в ближнем порядке могут приводить к флуктуациям химического потенциала, что проявляется в возникновении ямок травления, в том числе вблизи полос сдвига. Кроме того, полоса сдвига является концентратором внутренних напряжений. Структурная релаксация ведет к кластеризации аморфной матрицы по всему объему образца, но в большей степени там, где структура более разупорядочена. В связи с этим исчезает избирательное травление с возрастанием температуры отжига, после которого матрица становится более устойчива к реактиву в преддверии кристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. В АС системы Co–Fe–Cr–Si–B изучен эффект неоднородного травления. Металлографически визуализируются дефекты атомного уровня локализации и обсуждается связь этих дефектов с неоднородной пластической деформацией. Полученные фигуры травления соответствуют протяженным дефектам аморфной структуры.

2. Установлено, что интенсивное химическое травление полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации лент АС на основе кобальта, обусловлено сегрегацией атомов металло-

Таблица 1. Параметры диффузии в АС $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

Диффузанта/АС	D_{AC} , $\text{м}^2/\text{с}$	$D_{AC}/D_{КА}$	Ссылки
B/ $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	10^{-20}	10^{-6}	[12–14]

идов (бора и кремния) на неконтактной (блестящей) поверхности ленты, полученной методом спиннингования из расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-02-00402-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. R. Rep. 2013. V. 74. № 4. P. 71.
2. Schuh C., Hufnagel T., Ramamurty U. // Acta Mater. 2007. V. 55. № 12. P. 4067.
3. Hufnagel T.C., Schuh C.A., Falk M.L. // Acta Mater. 2016. V. 109. P. 375.
4. Глезер А.М., Молотиллов Б.В., Утевская О.Л. // ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 1. С. 106.
5. Zhang Y., Greer A.L. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Art. № 071907.
6. Pampillo C.A. // Scr. Metall. 1972. V. 6. P. 915.
7. Скаков Ю.А., Финкель М.В. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1986. № 9. С. 84.
8. Беккерт М., Клемм Х.М. Справочник по металлографическому травлению. М.: Металлургия, 1979. 336 с.
9. Пиеничников Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. Справочник. М.: Металлургия, 1974. 528 с.
10. Иващенко Ю.Н., Мильман Ю.В., Пан С.В., Пономарев С.С. // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 5. С. 104.
11. Бокиштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
12. Карпов И.В., Клингер Л.М., Никольский Г.С. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1984. № 7. С. 145.
13. Бокиштейн Б.С., Карпов И.В., Клингер Л.М. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1985. № 11. С. 87.
14. Bakker H., Bonzel H.P., Bruff S.M. et al. Diffusion in solid metals and alloys. New Series. Group III. Ser.: Condensed matter. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 809 p.