

С.І. Мудрий, Ю.С. Никируй

Кристалізація аморфного сплаву $Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ під дією лазерного опромінення поверхні

Львівський національний університет ім. І. Франка, 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Кафедра фізики металів

Проведено дослідження впливу лазерного випромінювання $\lambda = 10,6$ мкм на структуру аморфного сплаву $Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ при різних значеннях тривалості опромінення. Структура аморфного сплаву до і після лазерного опромінення досліджувалася методами рентгеноструктурного аналізу, растрової електронної та атомно-силової мікроскопії. Встановлено наявність фазових переходів з аморфного стану в кристалічний та з рідкого в кристалічний з формуванням фрагментів фрактальної структури.

Ключові слова: кристалізація аморфних металевих сплавів, лазерне опромінення, фрактальна структура.

Стаття постуила до редакції 22.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Аморфні металічні сплави вже тривалий час використовуються у різних технічних системах і пристроях завдяки комплексу їхніх унікальних властивостей [1-5]. Ці властивості формуються передусім внаслідок того, що в аморфних речовинах відсутній дальній порядок у розміщенні атомів, а їхній термодинамічний стан є метастабільний і може зберігатися на протязі великого проміжку часу [6]. Крім того, аморфні металічні сплави є надзвичайно цікавим об'єктом дослідження різних явищ та процесів у фізиці неупорядкованих систем, матеріалознавстві та фізиці-хімії наноматеріалів. Здавалося, що бурхливий розвиток фізики аморфних сплавів, що спостерігався протягом останніх двох десятиріч, мав би сповільнитися, але завдяки можливості отримання нанокристалів шляхом відпалу аморфних сплавів і додавання до них спеціальних домішок, навпаки, ще більше підсилюється. З практичних цілей також часто виникає потреба, щоб матеріал був мікронеоднорідний, і характеризувався мікрообластями з аморфною і кристалічною структурами. Для того щоб досягнути такого стану, зазвичай, спочатку легують аморфний сплав спеціальними домішками, а потім проводять термічний відпал. В таких умовах нагрівання відбувається по всьому об'єму зразка, і структурні перетворення визначаються характером протікання дифузійних процесів. Водночас, досить активно використовуються інші методи нагрівання, яким характерна локальність теплового впливу, швидкість передачі тепла, тощо. На нашу думку, перспективним є метод лазерного оплавлення поверхні аморфної

стрічки, з допомогою якого можна досягнути локального термічного впливу на зразок і забезпечити контрольовано високі швидкості нагрівання та охолодження. З допомогою цього методу можна отримувати різні нові фази, включаючи і такі, що володіють наномасштабними розмірами. У зв'язку з цим можна очікувати суттєвого покращення механічних, магнітних, електричних та інших властивостей.

В даній роботі проведено дослідження структурних змін, які відбуваються після лазерного оплавлення поверхні у аморфному сплаві $Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1,0}Si_{15,5}B_{7,4}$. Цей сплав передусім цікавий своїми магнітними властивостями, які мали б змінитися після лазерної обробки. Слід зазначити, що на сьогодні практично немає експериментальних і теоретичних знань, які пояснювали б механізм впливу лазерної обробки на процеси зміни структури та властивостей аморфних металічних сплавів.

І. Методика експерименту

Аморфні стрічки сплаву $Fe_{73,7}Nb_{2,4}Cu_{1,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ отримували методом швидкого охолодження з розплаву, який виливався на мідний диск, що обертався з високою швидкістю [7]. Товщина стрічки дорівнювала приблизно 30 мкм. Для опромінення використовувався лазер неперервної дії з довжиною хвилі 10,6 мкм, випромінювання від якого фокусувалося на вільній від аморфізації поверхні зразка. Розрахунковий діаметр фокусної плями – 35 мкм. Тривалість дії опромінення змінювалась від 0,1 мс до 1,1 мс. Зразки опромінювались в атмосфері повітря. Густина потужності випромінювання

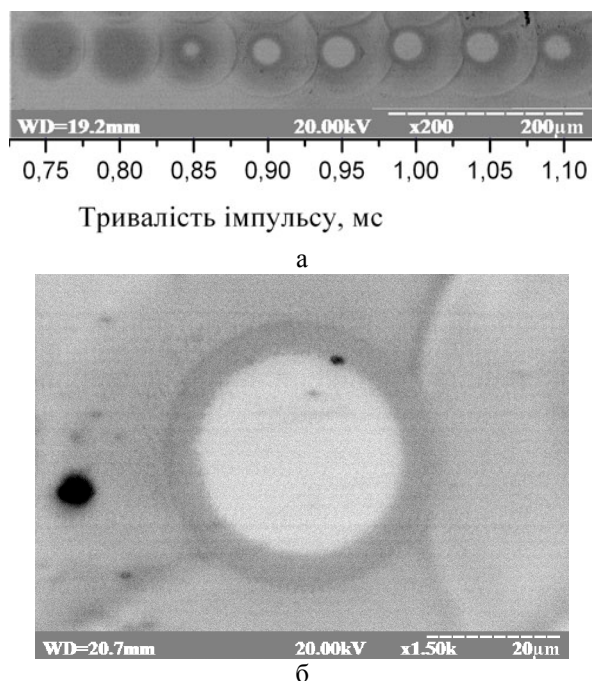


Рис. 1. Результати РЕМ – дослідження після лазерного опромінення. а) – різні тривалості опромінення; б)– тривалість 1,0мс.

становила $\sim 4 \times 10^6$ Вт/см². Аморфні стрічки досліджувалися до і після лазерного опромінення методами рентгеноструктурного аналізу (РСА), растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Використовувався растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И (виробництва SELMI, м. Суми) в режимі вторинних електронів (SEI) та в режимі з контрастом атомного числа (так званий режим COMPO). Топографія опроміненних зон досліджувалась з допомогою зондового мікроскопу SolverProM (виробництва NT-MDT, м. Москва) методом атомно-силової мікроскопії. Крім того проводився розрахунок температурних полів зразка з допомогою існуючих наближень.

Результати та їх обговорення

Результати РЕМ свідчать, що на поверхні зразків в зонах опромінення відбувається зміна розподілу фаз залежно від тривалості лазерного опромінення τ . Зокрема, при тривалості $\tau \geq 0,35$ мс на поверхні опроміненої зони спостерігається виділення фази з меншою густиною, порівняно з густиною основного об'єму. Найімовірніше, що цією фазою є В та Si. Також встановлено, що кількість легкої фази на поверхні зростає зі збільшенням тривалості опромінення, та при $\tau = 0,65 \div 0,70$ мс на поверхні стрічки у центрі зони відпалу появляється важка фаза (рис. 1.а). Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать, що в опроміненних зразках, тривалість опромінення яких складала 0,7 мс та 0,9 мс на кожен локальну ділянку поверхні, за умови, що кількість

опроміненних ділянок на одиницю площі становить 100 мм², з аморфної структури виділились нанокристалічні фази Fe₃Si, та Fe₂₃B₆ [8]. Однак, цілком ймовірно, що зародження та ріст кристалічної фази починається при значно меншій тривалості опромінення та супроводжується витісненням інших фаз в напрямку до границь зони кристалізації, про що свідчить існування темних плям і кілець на РЕМ-зображеннях.

На рис. 2. наведені РЕМ-зображення зони, для якої тривалість опромінення τ становила 0,7мс, отримані в режимі COMPO (зліва) та SEI (справа) для

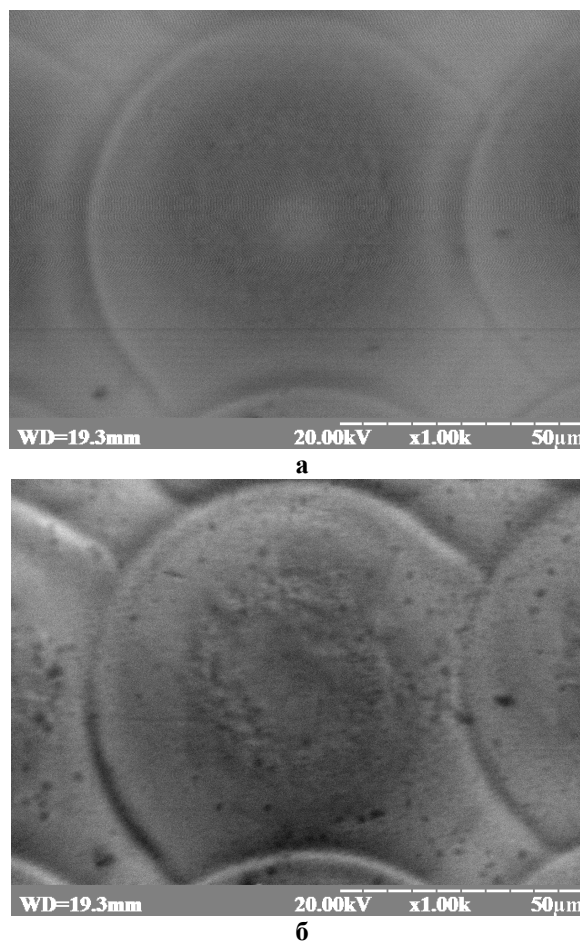


Рис. 2. Мікроструктура опроміненої зони тривалістю 0,7 мс: а)– режим COMPO, б) – режим SEI.

співставлення поверхневої структури та розподілу фаз. Видно, що у центрі виявляється світла зона, утворення якої спричинене локальною кристалізацією. Наслідком такої кристалізації є утворення нових фаз у зоні фазового перетворення. Розмір цих фаз є різний і, як було визначено, знаходиться в межах 10-20 нм.

Подальше збільшення тривалості опромінення призводить до зростання кількості речовини, яка, завдяки отриманій енергії, нагрівається до температури плавлення. Коли величина τ стає більшою ніж 3 мс, то в зоні енергетичного впливу утворюється розплавлена фаза з високою температурою, що може наблизитися до

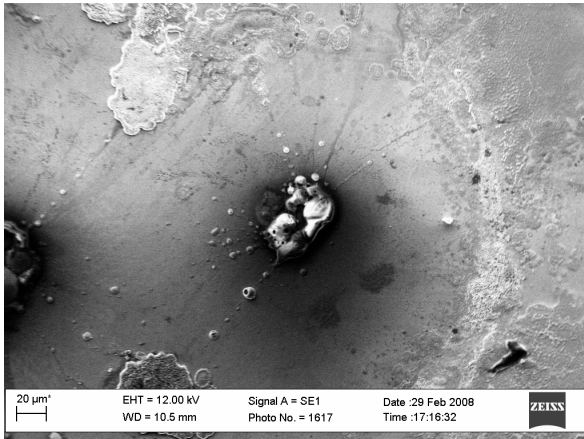


Рис. 3. Поверхня зразка після лазерного опромінення тривалістю 3,3 мс.

температури кипіння (рис. 3.) Видно, що внаслідок теплового удару рідина у периферійній частині зони закристалізується у фрактальну структуру, елементами якої є дрібнодисперсні фази. Такі дрібні частинки можуть утворитися за умови високої температури, коли поверхневий натяг розплаву суттєво зменшується.

Результати АСМ представлені на рис. 4 та 5. На першому з них, для порівняння наведена топографія поверхні зони, опроміненої лазерним імпульсом тривалістю $\tau = 1,0$ мс, та неопроміненої зони того самого зразка. Аналізувалися такі основні характеристики рельєфу як шорсткість і розмір поверхневих неоднорідностей, а також параметр асиметрії R_{sk} (табл. 1, рис. 5). Останній з них (R_{sk}) описує форму функції розподілу імовірності висот і заглиблень відносно середнього значення і характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатнім коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими піками, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими впадинами на фоні гладкого плато.

У випадку наших досліджень параметр асиметрії змінює знак, що є явним свідченням того, що в опроміненій зоні відбулась структурна перебудова. Профіль поверхні (рис 5.б) та АСМ – зображення опроміненої зони дають змогу визначити розмір зерна, який відповідає інтервалу 10-20 нм, що корелює з даними, отриманими методом рентгеноструктурного аналізу [8].

Метод атомно-силової мікроскопії має ряд недоліків, які треба враховувати при аналізі отриманих зображень. За рахунок того, що зонд, з допомогою якого відбувається сканування, має

неідеальну форму, відбувається накладення форми зонда на зображення, внаслідок чого можуть появлятися такі дефекти зображення, як здвоювання об'єкта, чи спотворення відображення бокової поверхні. Іншим із недоліків, що властиві усім методам зондової скануючої мікроскопії, є розмір робочої частини зондів. У випадку, коли радіус наконечника зонда співмірний з розміром досліджуваного об'єкта, простежується розширення профілю поверхні. Розмір робочої частини зонда, що використовувався у даному дослідженні складає ~ 20 нм, тому для наведених зображень рельєфу властиве деяке збільшення діаметрів «пагорбів», та зменшення діаметрів «впадин».

Спостережувані зміни відбуваються тому, що тонкий поверхневий шар поглинає енергію лазерного випромінювання, внаслідок чого його внутрішня енергія стрімко зростає, а поглинання тепла сусідніми зонами, як відносно повільний процес, не встигає відбутися. Іншими словами, передача теплоти проходить адіабатно, що стримує дифузію, як основну рушійну силу фазових перетворень у об'ємі зразка. З цієї причини фазові перетворення будуть локальними і виявлятимуть формування метастабільних станів. Нагрітий шар розширюється та призводить до появи тиску на сусідні мікрообласті. В результаті цього появляється концентрична хвиля стиску, яка поширюється по речовині. Такий механізм виникнення імпульсів тиску при дії лазерного випромінювання називають термомеханічним ефектом [9]. Термомеханічний ефект, як можемо спостерігати на рис. 1. та рис. 2, появляється при тривалості відпалу $\tau \geq 0,7$ мс, та, очевидно, підсилюється процесом кристалізації, при якому виділяється вільна енергія Гібса, оскільки цей ефект передусє появляється на поверхні зразка кристалічної фази. Відмітимо, що опромінення мікрозон відбувалося з поступовим збільшенням тривалості опромінення в кожній наступній мікрозоні (на рис. 1а в напрямку зліва направо), але, як видно, хвиля тиску від наступної зони не «переборює» попередню хвилю. Очевидно, що відбувається зміцнення мікрообластей, які піддаються одночасному впливу температури і тиску. Результати проведеного нами дослідження мікротвердості [8] вказують на зростання мікротвердості в опроміненіх та суміжних з ними зонах в 1,5-2 рази порівняно з аморфною матрицею.

Відомо, що в ІЧ-області оптичного діапазону метали сильно відбивають падаюче на них випромінювання. Це пояснюється переважаючим розсіянням світла при взаємодії з вільними електронами, концентрація яких в металах сягає 10^{22} -

Таблиця 1

Кількісні параметри АСМ

Тип поверхні зразка	Шорсткість поверхні		Параметр асиметрії, R_{sk}
	Середнє значення, R_a , нм	Середньоквадратичне значення, R_q , нм	
Неопромінена	0,63	0,79	- 0,15
Опромінена	0,61	0,78	0,35

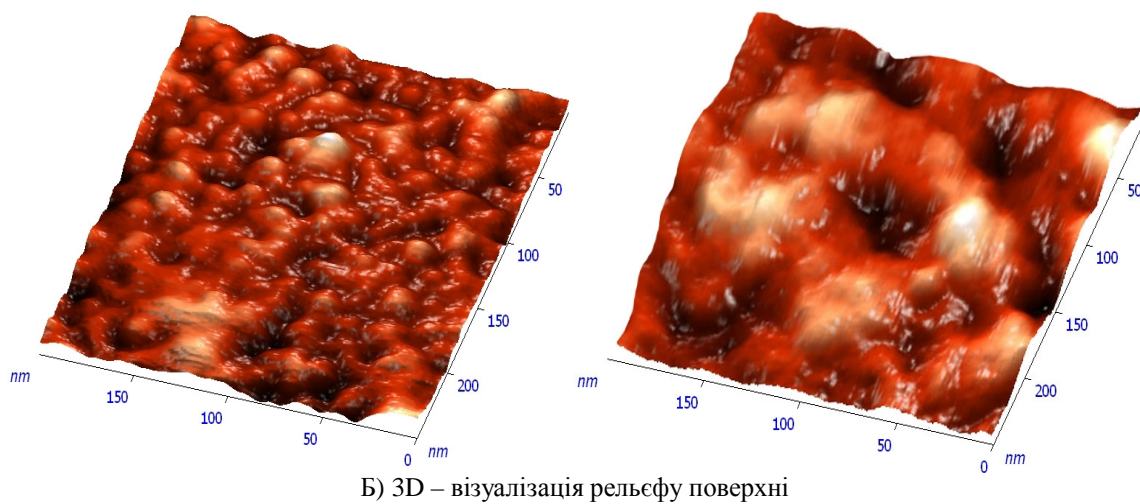
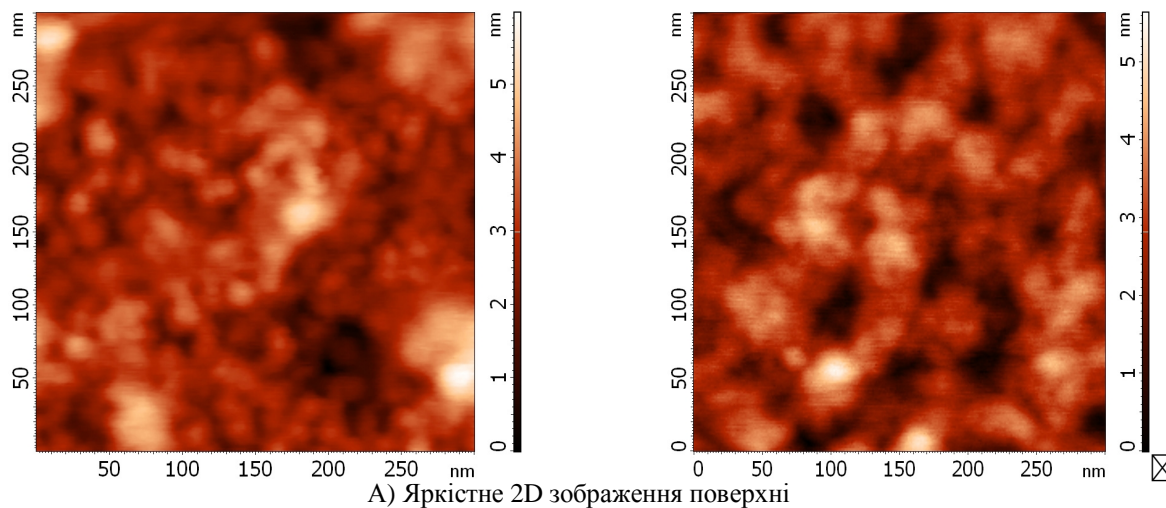


Рис. 4. АСМ- зображення поверхні (зліва — опромінена лазерним імпульсом тривалістю 1.0мс; справа – неопромінена поверхня).

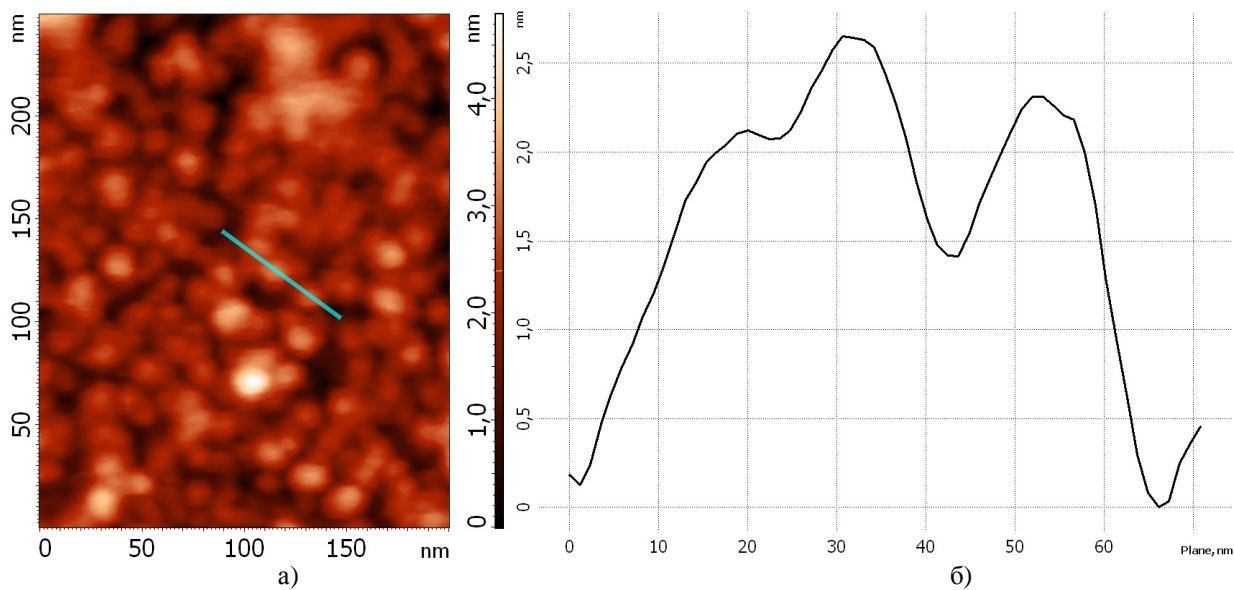


Рис. 5. а) АСМ— зображення опроміненої поверхні з тривалістю 1.0мс, б) вертикальний переріз (на рис. а) профіль виділено відрізком).

10^{23} см^{-3} . В процесі розсіяння електрони випромінюють вторинні хвилі, які накладаються формують сильну відбиту хвилю. Поглинання квантів світла безпосередньо електронами провідності можливе лише при їх одночасних зіткненнях з фотонами, домішками, один з одним, поверхнею метала, а також границями зерен. Для полірованої не окисленої поверхні заліза коефіцієнт поглинання випромінювання довжиною хвилі 10,6 мкм становить $A = 0,05$ [10]. Формування із розсіяного світла відбитої хвилі відбувається в тонкому поверхневому шарі (скін – шар товщиною $< 1 \text{ мкм}$), в якому затухає проникаюче в метал випромінювання [11]. В результаті цього на поверхні утворюється миттєве точкове джерело теплоти, від якого відбувається передача тепла суміжним мікрообластям завдяки процесу теплопровідності.

Враховуючи площу зони опромінення та товщину скін-шару, оцінимо об'єм в якому відбувається поглинання енергії. Розрахунки показали, що цей об'єм дорівнює $V = 2,7 \times 10^{-15} \text{ м}^3$. Необхідну для розрахунків густину $\rho \approx 7,3 \text{ г/см}^3$ взято з [5]. Використовуючи правило адитивності Коппа – Неймана наближено оцінювалася теплоємність сплаву, яка дорівнює $c_p \approx 422 \text{ Дж/кг} \times \text{°К}$.

Наведені дані дали змогу наближено оцінити приріст температури поверхневого скін – шару, який становить приблизно 180°К за першу мікросекунду опромінення, а протягом 10 мкс цей приріст вже досягає 1800°К . Водночас, згідно закону Стефана – Больцмана, густина потоку випромінювання від нагрітого тіла зростатиме зі збільшенням температури, та стане рівною густині потоку поглинання при температурі, близькій до 1500°К . У випадку, коли коефіцієнт поглинання $A = \text{const}$, має встановитися термодинамічна рівновага, але у реальних процесах взаємодії лазерного випромінювання з металами, коефіцієнт поглинання $A \neq \text{const}$. Поглинаюча здатність неокисленої металічної поверхні на довжині хвилі 10,6 мкм визначається з рівняння Хагена – Рубенса [10]:

$$A = 112,2 \times s^{-\frac{1}{2}},$$

де A – коефіцієнт поглинання; σ – питома електропровідність металу; $s = \frac{1}{d}$, d – електроопір.

Що стосується особливостей електроопору аморфних сплавів, то вони детально описані в літературі [5,12,13], та свідчать про зростання електроопору з температурою для аморфних сплавів метал – металоїд, а отже зменшення електропровідності та зростання коефіцієнту поглинання A . Те, що коефіцієнт поглинання зростає з підвищенням температури, призводить до зсуву значення температури, при якій можлива рівновага між потоками поглинання та випромінювання, в область температур плавлення, що для Fe становить 1812°К . Отже, згідно співвідношення Відемана – Франца:

$$I = L_0 \times \sigma \times T,$$

де T – температура $^\circ\text{К}$, L_0 – число Лоренца, σ – електропровідність $(\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності λ зменшуватиметься.

Висновки

Отже в процесі лазерного опромінення тривалістю до 1 мс в зоні впливу утворюється точкове джерело тепла, температура якого стрімко зростає, прямує до температури плавлення. Водночас відбувається нагрівання сусідніх до точкового джерела мікрообластей за рахунок локального процесу теплопровідності. Навколо зони опромінення в радіусі від 15 до 25 мкм утворюються передумови для фазового переходу аморфної фази в кристалічну, якому сприяє збільшення тиску внаслідок термомеханічного ефекту. Припинення лазерного опромінення супроводжується локальним охолодженням розплаву та його кристалізацією.

Автори виражають подяку за РЕМ Серкісу Роману, та АСМ Дмитру Багрову, а також за РСА Кулику Юрію.

Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів;
Никурий Ю.С. – аспірант.

- [1] Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. *Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов* // ХИМИЗДАТ, СПб. 176 с. (2007).
- [2] В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, и др. *Новые материалы*. Под научной ред. Ю.С. Карабасова. МИСиС Москва, 763с. (2002)
- [3] В. Белозеров, Ю. Стародубцев. Аморфные и нанокристаллические сплавы для измерительных преобразователей // *Компоненты и технологии*, (№1), (2008)
- [4] А. Стратиенко. Современные магнитные материалы и индуктивные компоненты *Vacuumschmelze* // *Компоненты и технологии*, (9), (2006).
- [5] V.K Nosenko, V.V Maslov, V.V. Kirilchuk, A.P. Kochkubey. Some industrial applications of amorphous and nanocrystalline alloys// 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals // *Journal of Physics: Conference Series*, 98 (2008).
- [6] И.В. Золотухин. Аморфные металлические материалы // *Соросовский образовательный журнал*, (4), сс. 73-78 (1997).

- [7] И.Б. Кекало. *Аморфные магнитные материалы: Учебное пособие*. МИСиС, Москва, 173 с. (2002)
- [8] С.І. Мудрий, Ю.С. Никируй. Зміна структури і властивостей аморфних стрічок з допомогою лазерного відпалу // *Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»*. Збірник наукових праць. НФТЦ МОН та НАН України, Харків, с.392-395 (2009).
- [9] Дж. Реди. *Действие мощного лазерного излучения*. Пер. с англ., под ред. С.Н. Анисимова // «Мир», Москва, 468с. (1974)
- [10] А.Г. Григорьянц. *Основы лазерной обработки материалов*. «Машиностроение», Москва, 304с. (1989).
- [11] М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина. *Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Конспект лекций. Часть 1. Поглощение лазерного излучения в веществе*. Под общей ред. В.П. Вейко. ГУ ИТМО. С-Пб. 141с. (2008).
- [12] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы*. Пер. с япон. // *Металлургия*, Москва. 328с (1987)
- [13] С.Л. Рево, М.І. Захаренко, Ю.А. Куницький, та ін. Розробка та дослідження функціональних нанокompatитів на основі заліза та кобальту. Проект ДФФД: 10.01/007 // *Джерело: <http://www.dffd.gov.ua/download/U-B-05/7.pdf>*
- [14] M. Babich, M. Zakharenko, M. Orlenko. Magnetic properties of amorphous and nanocrystalline FINEMET tape iron-based alloys // *Functional Materials*, **13**(1), рз. 129-196 (2006).

S.I. Mudryi, Yu.S. Nykyrui

Crystallization of Amorphous Alloy of $\text{Fe}_{73.7}\text{Nb}_{2.4}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ is under Action of Laser Irradiation of Surface

Department of physics metal Lviv national university the name of I. Franka, 8, Cyril and Methodius, Str. 79005, Lvov

The influence of laser radiation $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ on structure of the surface of $\text{Fe}_{73.7}\text{Nb}_{2.4}\text{Cu}_{1.0}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.4}$ amorphous ribbons at different irradiation duration has been studied. The structure before and after laser treatment was investigated with using of X-ray diffraction method, raster electron microscopy and atomic force microscopy methods The existence of amorphous– crystalline and liquid– crystalline phase transitions as well as fractal structure formation are established.

Key words: crystallization of amorphous metallic alloys, laser irradiation, fractal structure.