

УДК 535.32/34 : 669.15/24

Л. В. Поперенко, С. Г. Зайченко, И. В. Юргелевич

(Киев, Украина)

**ОБНАРУЖЕНИЕ ВЯЗКОХРУПКОГО ПЕРЕХОДА
В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СПЛАВОВ
ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Методом угловой эллисометрии изучены изменения оптических поляризационных характеристик приповерхностных слоев лент аморфных металлических сплавов (АМС) на основе $3d$ -переходных металлов, подвергнутых изохронным отжигам при температурах, соответствующих первой стадии вязкохрупкого перехода в исследуемых сплавах. Для аморфных сплавов Fe—Co—Ni—Si—B, Fe—Ni—Si—B, Fe—Co—Si—B получены зависимости главного угла падения света φ_p от температуры охрупчивающих отжигов T_d . Наблюдаемые уменьшения значений φ_p (и соответственно оптической проводимости) для отожженных лент АМС объясняются возникновением при отжиге структурных микронеоднородностей в приповерхностных слоях лент и увеличением числа столкновений носителей заряда с этими микронеоднородностями. Оптическим методом также оценена характеристическая толщина приповерхностных слоев, содержащих структурные микронеоднородности у отожженных лент АМС, и установлено, что эта толщина увеличивается с ростом температуры отжига аморфных сплавов.

Аморфные металлические сплавы (АМС) как материалы с уникальными физическими, химическими и механическими свойствами находят все более широкое применение в технике. Такие свойства АМС, как низкие величины коэрцитивной силы и гистерезисных потерь, высокая магнитная проницаемость, имеют важное значение для применения этих сплавов в качестве магнитомягких материалов. Особое значение в последнее время приобрели некоторые аморфные сплавы на основе $3d$ -переходных металлов благодаря своим специфическим магнитным свойствам при использовании их в качестве сред для оптической записи информации. В этой связи одной из основных проблем остается поиск таких аморфных металлических сплавов, оптические и магнитооптические свойства которых существенно изменялись бы при их термической обработке.

Так как аморфные сплавы находятся в состоянии метастабильного равновесия, то при низкотемпературных отжигам в АМС происходит структурная релаксация, одним из проявлений которой является вязкохрупкий переход — резкое снижение пластичности и прочности аморфных сплавов при достижении определенных температур и времен предварительных отжигов в пределах устойчивости аморфного состояния. Именно охрупчивание аморфных сплавов в значительной степени ограничивает температурно-временной интервал их термической обработки при решении задач создания соответствующих регистрирующих сред.

Известно, что для большинства аморфных сплавов типа переходный металл—металлоид (ПМ—Ме) охрупчивание представляет собой двустадийный процесс, зависящий от температуры и длительности отжигов, являющихся для АМС основными дестабилизирующими воздействиями. Каждой из этих стадий свойственны разные механические характеристики аморфных сплавов [1, 2].

Уникальные свойства аморфных сплавов сильно зависят от ближнего порядка, который существует в таких средах [3]. Поэтому для определения

механизма вязкохрупкого перехода в АМС необходимо, прежде всего, изучить изменения атомной структуры, которые происходят в аморфных сплавах при охрупчивающих отжигах. Выяснив конкретный структурный механизм вязкохрупкого перехода в таких сплавах, можно определить способы смещения момента наступления вязкохрупкого перехода в область более высоких температур и времен предварительных отжигов. Так, в работах [4, 5] указывается, что приложение упругой деформации или ультразвука способно вызвать некоторое повышение температуры вязкохрупкого перехода.

Представления об изменениях в отклике атомной структуры приповерхностных слоев металлов и металлических сплавов можно получить, изучив состояние поляризации отраженного от них света. В настоящей работе методом угловой эллипсометрии изучены изменения оптических поляризационных характеристик таких слоев лент аморфных сплавов типа ПМ—Ме, подвергнутых отжигу при различных температурах, которые соответствуют первой стадии вязкохрупкого перехода в указанных сплавах.

Методика эксперимента. Нами изучались оптические свойства многокомпонентных аморфных ферромагнитных сплавов на основе *3d*-переходных металлов трех различных химических составов: $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{12,2}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{3,6}$, $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{24,4}\text{V}_{3,2}\text{Si}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{90,3}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3$ (химический состав сплавов приведен в массовых процентах). Образцы данных АМС были получены закалкой из жидкого состояния методом спиннингования на внешнюю поверхность диска в виде лент. Толщина лент составляла 25 мкм, ширина — 20 мм. Изучалась как контактная сторона лент аморфных сплавов (имеющая контакт с поверхностью вращающегося диска в процессе изготовления), так и неконтактная сторона (остающаяся свободной в процессе изготовления). Образцы АМС были подвергнуты изохронным десятиминутным отжигам при температурах $T_a = 350, 375$ и 400°C .

Для очистки поверхности лент аморфных сплавов от оксидной пленки, образовавшейся в результате отжигов, а также для уменьшения шероховатостей на контактной стороне лент, обусловленных технологией изготовления сплавов, образцы АМС (в том числе и свежезакаленные) механически полировались с обеих сторон лент алмазной пастой АСМ 1/0 с минимальным размером зерна. С целью изучения модификации оптических свойств приповерхностных слоев аморфных лент по глубине также применялась механическая полировка поверхности образцов АМС алмазной пастой с тем же размером зерна. Чтобы измерять толщину полированных слоев в аморфных лентах, на поверхностях лент АМС алмазным резцом были сделаны царапины, а глубина царапин до и после полировки определялась оптическим методом на микроинтерферометре Линника МИИ-4. Данный прибор позволяет измерять глубины от 0,03 до 1 мкм.

Угловые эллипсометрические измерения для свежезакаленных образцов АМС и отожженных образцов выполнены на стандартном лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М-1, собранном по схеме поляризатор—компенсатор—образец—анализатор (PCSA) [6]. Источником света в нем служит гелий-неоновый лазер с рабочей длиной волны $\lambda = 632,8$ нм. Для исследуемых аморфных сплавов в интервале углов падения света $73 \div 79^\circ$ определялись угловые зависимости эллипсометрических параметров, таких как сдвиг фаз Δ между ортогональными *p*- и *s*-компонентами вектора поляризации и азимут восстановленной линейной поляризации Ψ . По кривым этих зависимостей определялись главный угол падения света φ_p (этот угол соответствует $\Delta = \pi/2$) и тангенс минимального азимута восстановленной линейной поляризации $\text{tg}\Psi_{\min}$, который в значительной степени характеризует шероховатость поверхности аморфных лент [7]. Через определяемые эллипсометрические параметры могут быть рассчитаны показатели преломления *n* и поглощения κ , а также оптическая проводимость сплавов $\sigma = n\kappa\omega/2\pi$ на рабочей длине волны. Ее расчет при главном угле проводят по формуле

$$\sigma = \omega/4\pi \cdot \sin^2\varphi_p \cdot \text{tg}^2\varphi_p \cdot \sin 4\Psi. \quad (1)$$

Измерения эллипсометрических параметров для лент аморфных сплавов проводились при двух ориентациях их продольной оси относительно p -плоскости. В первом случае лента размещалась на предметном столике эллипсометра так, что ее продольная ось была параллельна плоскости падения света на образец, и определялись параметр $\varphi_{p\parallel}$ и $\text{tg}\Psi_{\min\parallel}$. Во втором случае продольная ось ленты ориентировалась перпендикулярно плоскости падения света и соответственно определялись величины $\varphi_{p\perp}$ и $\text{tg}\Psi_{\min\perp}$.

Учитывая тот факт, что начальная шероховатость поверхности контактной стороны лент аморфных сплавов могла внести существенные погрешности при измерении глубины царапины с этой стороны лент на микроинтерферометре Линника МИИ-4, измерения эллипсометрических параметров при изучении изменений оптических свойств по глубине приповерхностных слоев аморфных лент велись только с неконтактной стороны лент АМС как наименее шероховатой. Кроме того, известно, что как шероховатость поверхности металлов и сплавов, так и тонкий слой оксида, образующийся после механической полировки при комнатной температуре, приводят к тому, что значения измеряемых эллипсометрических параметров для таких поверхностей оказываются меньшими, чем значения этих же параметров для идеально гладких и свободных от оксидов поверхностей данного материала [6, 8]. Поэтому в нашей работе не использовалась модель эффективной среды и не определялись абсолютные значения оптических констант n и k для исследуемых аморфных сплавов, а также оптическая проводимость σ на рабочей длине волны. Основное внимание уделялось только оценке изменений главного угла φ_p , которые могли произойти в результате модификации структуры приповерхностных слоев лент АМС после отжига, а изменения же шероховатости поверхности лент контролировались по другому эллипсометрическому параметру, а именно $\text{tg}\Psi_{\min}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны зависимости главного угла падения света φ_p от температуры отжига T_a аморфных сплавов $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{12,2}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{3,6}$, $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{24,4}\text{B}_{3,2}\text{Si}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{90,3}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3$ для контактной стороны лент образцов при параллельной ориентации продольной оси ленты относительно плоскости падения света (зависимость $\varphi_p(T_a)$ при перпендикулярной ориентации аналогична). На этих зависимостях наблюдается уменьшение главного угла φ_p после отжига при температурах $T_a = 350, 375$ и 400°C для всех исследуемых сплавов в пределах $0,5 \div 1,5^\circ$ (в зависимости от химического состава сплавов) по сравнению со значениями φ_p для соответствующих свежезакаленных сплавов. (При этом максимальная погрешность определения главного угла в косвенных измерениях составила в нашем эксперименте $\Delta\varphi_p = \pm 0,1^\circ$.) Другой же эллипсометрический параметр $\text{tg}\Psi_{\min}$, характеризующий шероховатость поверхности аморфных лент, в процессе измерений оставался практически одинаковым для отожженных и свежезакаленных образцов АМС. Максимальные изменения этого параметра не превышали $0,015$. Примерно такие же изменения $\text{tg}\Psi_{\min}$ наблюдаются и для поверхности одной и той же ленты в зависимости от ориентации продольной оси ленты относительно плоскости падения света, что, вероятно, обусловлено различием параметров шероховатости в этих двух направлениях. При этом максимальная разность ($\varphi_{p\parallel} - \varphi_{p\perp}$) не превышает $0,2^\circ$. Поэтому есть основания полагать, что наблюдаемые значительные уменьшения главного угла φ_p для отожженных лент АМС вызваны изменениями в структуре приповерхностных слоев лент аморфных сплавов. Согласно формуле (1), уменьшению φ_p соответствует уменьшение оптической проводимости

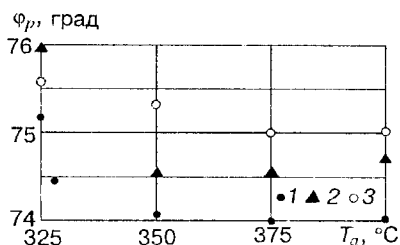


Рис. 1. Зависимости главного угла падения света φ_p от температуры отжига T_a для контактной стороны лент аморфных сплавов:

1 — $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{12,2}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{3,6}$; 2 — $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{24,4}\text{B}_{3,2}\text{Si}_{2,9}$;
3 — $\text{Fe}_{90,3}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3$

АМС, а это, в свою очередь, означает некоторое увеличение частоты столкновений носителей заряда со структурными микронеоднородностями в приповерхностных слоях аморфных лент. Аналогичные зависимости φ_p от T_a были получены и для неконтактной поверхности лент АМС. Следовательно, процесс зарождения структурных микронеоднородностей идет с обеих сторон лент.

Необходимо отметить, что φ_p после его первоначального уменьшения при температуре отжига $T_a = 350^\circ\text{C}$ в течение первой стадии охрупчивания АМС изменяется слабо при увеличении температуры отжига. Такое поведение находится в хорошем согласии с данными работ [2, 9], где зависимость относительной деформации до разрушения ϵ_f от температуры изохронных отжигов T_a для АМС на основе $3d$ -переходных металлов характеризуется подобной кривой. Сходное поведение φ_p и ϵ_f как функций от температуры T_a может быть объяснено увеличением структурных микронеоднородностей по глубине в тонких приповерхностных слоях аморфных лент при возрастании температуры отжига АМС и увеличением толщины таких слоев, теряющих пластичность.

Кроме того, согласно результатам исследований охрупчивания АМС на основе $3d$ -переходных металлов методами дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, мессбауэровской и же-спектроскопии, как правило, этот процесс начинается с приповерхностных слоев аморфных лент, а охрупченные слои находятся также в аморфном состоянии, но отличающемся от состояния аморфной матрицы. Авторами работ [2, 9, 10] в приповерхностных слоях лент отожженных аморфных сплавов сходного состава было обнаружено перераспределение атомов металлоидов, в результате которого образовывались кластеры (сегрегации) с повышенной концентрацией атомов металлоидов в них (в 4–5 раз) по сравнению с аморфной матрицей, которые и являлись причиной охрупчивания. Структурные микронеоднородности, обнаруженные в приповерхностных слоях аморфных лент эллипсометрическим методом, могут быть отождествлены с такими кластерами новой аморфной фазы. Согласно данным работ [2, 9], толщина охрупченных слоев аморфных лент является функцией химического состава сплавов и увеличивается при возрастании времен и температур отжигов. Первая стадия вязкохрупкого перехода является обратимым процессом, и посредством уничтожения охрупченных слоев различными методами (травление, электролитическая или механическая полировка) можно восстановить исходную пластичность аморфных сплавов.

Поэтому вторая часть нашего исследования состояла в изучении модификации оптических свойств по глубине приповерхностных слоев вышеуказанных АМС, а также в определении характеристической толщины приповерхностных слоев, содержащих структурные микронеоднородности, в зависимости от температуры отжига. Чтобы исключить влияние изменений главного угла φ_p , вызванных неоднородным распределением структурных микронеоднородностей в плоскостях, параллельных поверхности лент [2], измерения эллипсометрических параметров Δ и Ψ проводились для фиксированной области поверхности образцов АМС после осуществления последовательных механических полировок. Зависимости главного угла φ_p от толщины механически полированного слоя d поверхности лент АМС двух различных химических составов, таких как $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{12,2}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{3,6}$ и $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{24,4}\text{B}_{3,2}\text{Si}_{2,9}$, после отжига при трех температурах для неконтактной стороны лент показаны на рис. 2 и 3. На первоначальной стадии механической полировки на всех кривых наблюдаются существенные изменения φ_p для этих аморфных сплавов после отжига по срав-

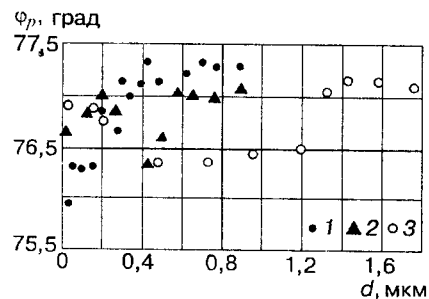


Рис. 2. Зависимости главного угла падения света φ_p от толщины d механически полированных приповерхностных слоев для аморфного сплава $\text{Fe}_{69,5}\text{Co}_{24,4}\text{B}_{3,2}\text{Si}_{2,9}$ при температурах отжига $T_a = 350$ (1), 375 (2) и 400°C (3)

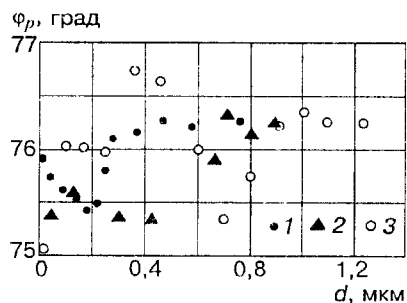


Рис. 3. Зависимости главного угла падения света φ_p от толщины d механически полированных приповерхностных слоев для аморфного сплава $\text{Co}_{72}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{12,2}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{3,6}$ при температурах отжига $T_a = 350$ (1), 375 (2) и 400°C (3)

нению с φ_p для свежезакаленных сплавов. Однако при определенной характеристической толщине d_c полированных слоев, которая увеличивается при возрастании температуры отжига T_a аморфных сплавов и зависит от химического состава сплавов, наблюдается рост и стабилизация φ_p для отожженных сплавов. При каждом значении толщины d полированного слоя, большем, чем некоторая характеристическая толщина d_c , величины главного угла φ_p для отожженных образцов АМС достигают тех значений φ_p , которые присущи свежезакаленным образцам АМС. Эти результаты находятся в согласии с данными работ [2, 9], где толщина охрупченных слоев лент АМС также увеличивается с ростом температуры T_a .

Таким образом, в данной работе высокочувствительным бесконтактным методом угловой эллипсометрии обнаружена первая стадия вязкохрупкого перехода в магнитных аморфных сплавах типа ПМ—Ме после предварительных отжигов, проявившаяся в уменьшении эллипсометрического параметра φ_p (и оптической проводимости σ) у отожженных сплавов. Это уменьшение φ_p (и σ) произошло в результате появления структурных микро неоднородностей в приповерхностных слоях лент аморфных сплавов после охрупчивающих отжигов и увеличения числа столкновений носителей заряда с этими микро неоднородностями. Проведена также оценка характеристической толщины d_c охрупченных слоев аморфных сплавов в зависимости от температуры отжига T_a , и установлено, что d_c увеличивается с ростом T_a .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аморфные металлические сплавы /Под ред. Ф. Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987.
2. Зайченко С. Г., Качалов В. М. Двухстадийность явления отпускной хрупкости аморфных металлических сплавов типа переходный металл—металлоид // Металлы. 1994. № 3. С. 132.
3. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.
4. Смирнов О. М., Глезер А. М. Влияние ультразвуковой обработки на охрупчивание аморфных сплавов при термообработках // ФиХОМ. 1992. № 3. С. 131.
5. Глезер А. М., Зайченко С. Г., Качалов В. М. и др. Физические критерии прогнозирования вязкохрупкого перехода в аморфных сплавах // ФММ. 1995. 80, № 2.
6. Ржанов А. В., Свиташев К. К., Семененко А. И. и др. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979.
7. Шайкевич И. А., Дрозд П. И., Поперенко Л. В. Малогабаритный гониометр-эллипсометр и его применение для исследования шероховатой поверхности // Завод. лаб. 1985. Вып. 7. С. 35.
8. Шайкевич И. А. Влияние состояния поверхности на измеряемые спектральные зависимости оптических постоянных и электронные параметры металлов и сплавов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев, 1988.
9. Зайченко С. Г., Качалов В. М., Борисов В. Т. Охрупчивание аморфных металлических сплавов при дестабилизирующих воздействиях и прогнозирование стабильности их механических свойств // Металлы. 1992. № 4. С. 165.
10. Gerling R., Schimansky F. P., Wagner R. Two-stage embrittlement of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ resulting from a loose free volume and phase separation // Acta Metallurgica. 1988. 36, N 3. P. 575.

Поступила в редакцию 20 декабря 1996 г.