

На правах рукописи



Назипов Руслан Айратович

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ СИСТЕМЫ
Fe-Cu-Nb-Si-V ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТАЦИОНАРНОГО И
ИМПУЛЬСНОГО ОТЖИГА**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния
(физ.-матем.науки)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань - 2012

Диссертационная работа выполнена в Институте физики ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Анатолий Владимирович Митин**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры Промышленной электроники ФГБОУ ВПО Казанского государственного энергетического университета

Вадим Алексеевич Голенищев-Кутузов

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН

Александр Сергеевич Камзин

Ведущая организация:

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» г.Москва

Защита состоится «25» Мая 2012 г. в 14:40 час.

на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: Казань, ул. Кремлевская, д. 16, Институт физики, в ауд. _____

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке К(П)ФУ

Отзывы на автореферат, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, ученому секретарю диссертационного совета

Автореферат разослан «23» Апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Доктор физико-математических наук,
профессор



М.В. Фирмини

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. К настоящему времени магнитные материалы нашли широкое практическое применение. Важное значение имеют магнитные материалы в электротехнике и радиотехнике в качестве магнитопроводов дросселей, трансформаторов, электродвигателей, экранов для защиты от ε/μ полей, головок магнитной защиты и пр. В этом отношении все большее значение приобретают аморфные магнитные металлические сплавы (АММС) и получаемые из них при помощи термической обработки нанокристаллические сплавы (НКС).

НКС на основе композиции Fe-Cu-Nb-Si-B (типа FINEMET) по сравнению с традиционными магнитными материалами обладают исключительными магнитомягкими свойствами и в то же время довольно высокой намагниченностью насыщения, что позволяет значительно уменьшить электрические потери, габариты и вес электронных компонентов. Уникальные магнитные свойства этих сплавов достигаются при особой структуре материала, которая имеет вид беспорядочно ориентированных нанокристаллов (НК) в магнитной аморфной матрице.

Стандартная технология изготовления магнитопровода из сплава с нанокристаллической (НК) структурой состоит из нескольких этапов. На первом этапе методом сплинирования расплава получают аморфный сплав заданного состава, с композицией на основе железа с добавлением элементов-аморфизаторов Si и B, а также элементов Cu и Nb в количестве 1 ат.% и 3 ат.% соответственно. Аморфный сплав (АС) формируется в виде тонкой (20-30 мкм толщиной) длинной ленты, которую сворачивают в магнитопровод. Затем этот магнитопровод отжигают в печи в течение 30-60 мин. при температуре около 550°C. Нежелательными последствиями термического отжига являются приобретение окисления сплава и окисление его поверхности. Для предотвращения окисления используют отжиг в атмосфере инертного газа или в вакууме. Большая хрупкость сплава после отжига является значительной проблемой. Это вызывает необходимость заранее изготавливать магнитопровод и отжигать его целиком¹.

С целью уменьшения негативных последствий термической обработки были предприняты попытки использовать быстрый отжиг АС. Заметим, что такая обработка применяется главным образом для отпуска избыточных напряжений, а не формирования нанокристаллической структуры. При быстром отжиге меняются термодинамические условия и возрастает скорость кристаллизации, поэтому неочевидно, что для сплава FINEMET-типа возможно образование нужной НК структуры.

Одним из методов быстрого отжига поверхности материалов является лазерный импульсный отжиг, который применяется для модификации

¹Стародубцев, Ю.Н. Нанокристаллические магнитомягкие материалы / Ю.Н. Стародубцев, В.Я. Белозеров // Компоненты и технологии. — 2007. — №4. — С. 240-242.

поверхности полупроводников^{2,3}. Высокая локальность этого метода, и слабое облучение АММС, является скорее недостатком. Поэтому применяется возможность использовать для отжига импульсное световое излучение от мощного электроразряда, которое действует на большую площадь. Известно, что этот способ был предложен для очистки поверхности подложек перед вакуумным напылением⁴, но также было обнаружено, что при большой подводимой энергии светового излучения, действующего на подложку, происходят её структурные изменения⁵.

Характер структурных изменений при облучении поверхности ленты из АММС мощным световым импульсом до настоящего времени исследован недостаточно. Автору не известны систематические исследования по влиянию импульсного отжига на структуру сплавов FINEMET-типа. Важно отметить, что для практического применения интерес представляет улучшение магнитных свойств сплава, которое происходит при формировании НК структуры. До настоящего времени не было сведений, что при импульсном отжиге аморфного сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B возможно получить НК структуру.

Помимо этого, до сих пор является предметом обсуждения тип упрочнения структуры основной и вторичных кристаллических фаз, которые формируются при отжиге в сплаве FINEMET-типа. Обычно считается, что структура основной магнитной фазы Fe-Si имеет тип A2 или D0₃, а возможно и их смесь. Также имеются вопросы по поводу вторичной кристаллической фазы, к которой могут относиться смесь боратов железа либо неизвестные ранее соединения.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) как метод исследования является традиционным при структурных исследованиях. Однако исследование этим методом объектов, неоднородных на атомном уровне или нанометровых размеров, предоставляет зачастую недостаточно информации для расшифровки структуры. Хорошим дополнением к рентгеноструктурному дифракционному методу является ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС), основанная на эффекте Мессбаэра. Высокая чувствительность сверхтонких параметров ЯГРС спектров к локальному окруже-

²Штырков, Е.И. Локальный лазерный отжиг коннолегированных полупроводниковых слоев / Е.И. Штырков, И.Б. Хайбуллин, М.М. Зарилов, М.Ф. Галаутдинов, Р.М. Баизитов // Физика и техника полупроводников. — 1975. — Т. 9, №10. — С. 2000-2002.

³Двуреченский, А.В. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов / А.В. Двуреченский, Г.А. Качурич, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. — М.:Наука, 1982. — 204 с.

⁴Тагиров, Р.Б. Фотодесорбция адсорбированных газов в вакуумных объемах / Р.Б. Тагиров, М.А. Валидов, Н.А. Зюзин, Э.Т. Талыев, Н.И. Кукинский, С.А. Паймистон // Физика и техника вакуума. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1974. — С. 3-11.

⁵Либерман, А.Б. Фотоиндуцированный структурный переход в монокристалле Pb_{0,5}Sn_{0,5}S / А.Б. Либерман, С.С. Царевский, Н.А. Зюзин // Физика твёрдого тела. — 1996. — Т. 38, №5. — С. 1596-1597.

нию резонансных ядер позволяет уточнить их неэквивалентные состояния и дает дополнительную информацию о структуре исследуемого вещества. В связи с этим рентгеноструктурные, гамма-резонансные и магнитные исследования аморфных сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B (типа FINEMET) при тепловом или световом воздействии на них являются в настоящее время весьма актуальными.

Целью работы является определение фазового состава и выявление особенностей кристаллизации в аморфном сплаве системы Fe-Cu-Nb-Si-B (5БДСР) в результате стационарного джоулева нагрева и мощного импульсного светового отжига.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать комплекс аппаратуры для джоулева отжига аморфных металлических сплавов в вакууме.
2. Разработать комплекс аппаратуры для импульсного отжига аморфных металлических сплавов некоррентным оптическим излучением.
3. Разработать компьютерную программу для математической обработки экспериментальных ЯГРС спектров методом восстановления функции распределения сверхтонких полей $P(H)$, с одновременным нахождением мессбаэровских параметров подспектров и учетом линейной корреляции между ними.
4. Методами РСА и ЯГРС исследовать влияние термического и импульсного светового отжига на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах на основе железа. Выявить оптимальные режимы отжига, при котором образуется нанокристаллическая структура.
5. Провести сравнительные измерения магнитных свойств исследуемых сплавов.

Научная новизна диссертационной работы состоит в проведении системных исследований структурных превращений в аморфном сплаве Fe-Cu-Nb-Si-B после стационарного джоулева и импульсного светового отжига:

1. Установлено, что под действием мощного одиночного светового импульса, в зависимости от его энергии, происходит изменение структуры аморфного сплава в ближнем порядке или кристаллизация, с образованием нескольких фаз (α -Fe-Si и H-фазы). При таком отжиге окисление поверхности аморфного сплава не происходит, вплоть до полного исчерпания остаточной аморфной фазы.

2. Показано, что при облучении аморфного сплава Fe-Cu-Nb-Si-B серий световых импульсов несколько меньшей энергией, чем необходимо для кристаллизации сплава при одиночном импульсе, происходит образование нанокристаллической структуры. Кинетика образования нанокристаллитов в аморфной матрице при импульсном отжиге подобна кристаллизации, происходящей при термической обработке этой же системы.

3. Модифицирован регуляризационный метод восстановления функции распределения сверхтонких полей из ЯГР спектров аморфных и нанокристаллических сплавов, с помощью которого установлена структура основной кристаллической магнитной фазы, образующейся при отжиге сплава из аморфного состояния.

Практическая значимость работы.

1. Установленные в наших исследованиях закономерности структурных и фазовых превращений в аморфном сплаве 5БДСР при облучении мощным импульсным некогерентным оптическим излучением позволяют выбрать оптимальные режимы и условия обработки для получения нанокристаллического состояния этого сплава.

2. Полученные данные о структуре и фазовом составе сплава 5БДСР могут быть использованы при оптимизации химического состава и режимов отжига этого сплава.

3. Обнаруженное действие мощного некогерентного оптического излучения на аморфный металлический сплав, при котором происходит его структурная релаксация или кристаллизация, может стимулировать инженерные изыскания в области динамического отжига аморфных сплавов во время изготовления из них магнитопроводов.

4. Разработанная компьютерная программа математической обработки ЯГР спектров может быть использована для ЯГР исследований широкого круга аморфных и нанокристаллических систем и объектов.

Личный вклад

1. Создание установок для джоулевого отжига в вакууме и импульсного светового отжига. Выполнение экспериментов по отжигу аморфных сплавов на основе железа при различных условиях.

2. Проведение рентгеноструктурных и ЯГР измерений исследуемых сплавов. Обработка и анализ результатов измерений.

3. Создание программы для восстановления функции распределения сверхтонких полей из ЯГР спектров изучаемых сплавов.

4. Проведение математической обработки кривых дифференциального термоманнитного анализа аморфных магнитных сплавов.

5. Проведение измерений магнитных свойств исследуемых сплавов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Совместным применением методов РСА и ЯГРС обнаружено, что в результате стационарного джоулевого отжига в вакууме при возрастании температуры в аморфном сплаве 5БДСР системы Fe-Cu-Nb-Si-B происходят структурные превращения в последовательности: изменение ближнего порядка в аморфном состоянии (структурная релаксация), образование нанокристаллитов в аморфной матрице, образование многофазной поликристаллической структуры (полная кристаллизация). Определена кристаллическая структура магнитной фазы α -Fe-Si, сформированной после отжига аморфного сплава 5БДСР. Эта фаза обладает композиционно неупорядоченной сверхструктурой $D0_3$, концентрация Si в которой меняется от условий отжига.

2. В результате действия на аморфный сплав *одиночного* импульса некогерентного оптического излучения, при возрастании подводимой энергии, в нем происходят принципиально другие структурные превращения по сравнению с термическим отжигом - нанокристаллическая структура не образуется. При импульсном облучении на воздухе процесс кристаллизации аморфных сплавов на основе железа идет без окисления.

3. Образование нанокристаллитов в аморфной матрице Fe-Cu-Nb-Si-B возможно при облучении сплава *серией* оптических импульсов меньшей энергии, чем необходимо для кристаллизации при одиночном импульсе. Кинетика нанокристаллизации в аморфной матрице при облучении аморфного сплава 5БДСР серий импульсов некогерентного оптического излучения аналогична кинетике кристаллизации при термической обработке этого сплава.

4. Определены оптимальные режимы стационарного джоулевого и импульсного светового отжига, приводящие к улучшению структуры и магнитных свойств сплава.

5. Предложен модифицированный метод Хессе-Рубарча, позволяющий восстанавливать с более высоким разрешением функции распределения сверхтонких полей из экспериментальных ЯГР спектров исследуемых аморфных и нанокристаллических сплавов.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Международном симпозиуме "ISVTE-4", "ISTTE-12", "ISPM-7" (Харьков, Украина, 23-27 апреля 2001 года); Всероссийском научно-техническом семинаре "Вакуумная техника и технология - 2004" (Санкт-Петербург, 1-3 июня 2004 года); Международной конференции "Nanoscale Properties of Condensed Matter Probed by Resonance Phenomena NanoRes-2004" (Казань, 15-19 августа 2004 года); IX Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и её применения" (Екатеринбург, 21-25 июня 2004 года); XIV Международном симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел "РЭМ-2005" (Черноголовка, 30 мая - 2 июня 2005 года); научно-технической конференции "Современное состояние металловедения, к 100-летию со дня рождения А.И.Гуляева" (Москва, 10 декабря 2008 года); XI Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и её применения" (Екатеринбург, 1-5 июня 2009 года); 8-й Международной научно-технической конференции "Новые перспективные материалы, оборудование и технологии их получения" в рамках 15-й Международной промышленной выставки «Металл-Экспо'2009» (Москва, 10-13 ноября 2009 года); 9-й Международной научно-технической конференции "Новые перспективные материалы, оборудование и технологии их получения" в рамках 16-й Международной промышленной выставки «Металл-Экспо'2010» (Москва, 9-12 ноября 2010 года); 2-й Международной конференции «Нанотехнологии и наноматериалы в металлургии» (Москва, 25-26 мая 2011 года в ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»).

В период с 2000 по 2010 годы результаты исследований обсуждались на ежегодных отчетных конференциях Казанского университета, на Международной научной школе "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия" и прочих молодежных и студенческих конференциях.

Публикации.

Наиболее существенные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 11 печатных работах и одной работе в электронном издании.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации 163 страницы, включая 58 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 127 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обосновывается актуальность выбранной темы, определяются цели и методы исследования, кратко изложены основные положения, структура и содержание диссертации.

Первая глава диссертации носит обзорный характер и посвящена описанию современного состояния исследований аморфных и НК сплавов на основе железа. На основании анализа публикаций по теме исследований описаны закономерности структурной релаксации и фазовых превращений в АС на основе железа, полученных методом спланингования из расплава. Определены проблемы, стоящие на пути практического применения этих сплавов, подвергнутых термической обработке. Рассмотрена модель кристаллизации АС в твердом состоянии, основанная на формализме Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами. Подробно рассмотрен процесс образования НК состояния из аморфного состояния в сплаве FINEMET-типа. Рассмотрены возможности рентгеноструктурных и ЯПР исследований подобных систем. В частности, показана эффективность применения методики анализа фазового состава этих систем с помощью функции распределения по сверхтонким мессбауэровским параметрам, полученной восстановлением из экспериментального ЯПР спектра. На основании проведенного анализа в конце главы формулируются подлежащие исследованию вопросы.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик, установок и аппаратуры, способов подготовки исследуемых образцов, режимов термической обработки и облучения, а также описание экспериментальных методов исследования.

В качестве объектов исследований были взяты АС в виде лент, толщиной 20-25 мкм и шириной от 10 до 30 мм, изготовленные методом одновалкового спланингования. Основным исследуемым сплавом являлся 5БДСР-1 от разных производителей, которые условно обозначены как 5БДСР-1 и 5БДСР-2. Сплав 5БДСР-1 имел химический состав $Fe_{77}Cu_1Nb_3Si_{13}B_6$. Сплав 5БДСР-2 (тип В ТУ 14-123-149-99, номер плавки 2-5-759, номер партии С-1140, ОАО "Ашинский металлургический завод") имел химическую композицию Fe-Cu-Nb-Si-B. В качестве пробных образцов для проверки различных технологий отжига были исследованы также АС марок 7421, с химическим составом $Fe_{78}Si_{18}V_{1,5}P_{2,5}$, и 2НСР, с химическим составом $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$.

С целью изучения структурных изменений при термическом отжиге АС, без влияния окислительных процессов, был собран комплекс аппаратуры на базе лабораторной вакуумной установки ВУП-4 для джоулева нагрева в вакууме.

С целью проведения экспериментов по быстрому отжигу аморфного сплава была создана установка для получения мощного импульсного некогерентного электромагнитного излучения, спектр которого смещен в УФ область спектра. В качестве источника излучения использовался импульсный газовый разряд — сильноточная искра в атмосфере воздуха или лампа-вспышка с кварцевой колбой типа ИФК или ИФП. В качестве ис-

точника питания установки была использована схема с ёмкостным накопителем энергии, предложенная в работе⁶.

Изучение структуры исследуемых объектов и определение её параметров проводилось методом рентгеновской дифракции. Для рентгенодифракционных исследований использовались дифрактометры ДРОН 2.0 и МД-10 "ЭФА". ДРОН 2.0 работал в геометрии Брэгга-Брентано на излучении $\text{Co-K}\alpha$, фильтрованном от $\text{K}\beta$ -излучения. Рентгеновский минидифрактометр МД-10 "ЭФА" использовался на излучении $\text{Fe-K}\alpha$. Дифракционное излучение регистрировалось изогнутым позиционно чувствительным детектором в угловом диапазоне, шириной около 55° .

ЯГР спектры были получены на стандартном ЯГР спектрометре с постоянным ускорением, в геометрии пропускания. В качестве источника резонансных гамма-квантов использовался Мёссбауэровский источник ^{57}Co в матрице хрома, активностью ~ 50 мКи.

Для математической обработки экспериментальных ЯГР спектров применялись программы: Unifit MS (НИИ физики РГУ, г. Ростов-на-Дону) и специально созданная нами программа SMrestra. Программа SMrestra основана на модифицированном методе Хессе-Рубарча для восстановления и регуляризации функции распределения по сверхтонкому полю $P(H)$ из ЯГР спектров. Новым в этой программе является поиск целевой функции с одновременным поиском параметров подспектров, которые ограничены в разумно выбранных диапазонах поиска. Учитывается линейная корреляция между параметрами, что позволяет описывать асимметричные спектры. Кроме того возможно восстанавливать несколько распределений.

Измерения относительных магнитных параметров образцов после отжига были выполнены с использованием импедансного метода измерений. Непосредственно были измерены индуктивность L_c и добротность Q_c катушки с сердечником. Отношение индуктивности катушки с сердечником к индуктивности без сердечника принималось за эффективную начальную магнитную проницаемость μ_{ie} .

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования влияния стационарного термического отжига на структуру и фазовые превращения в АС 5БДСР.

В §3.1. приведены результаты дифференциального термоманитного анализа (ДТМА) аморфных сплавов на основе железа. Зависимости наведенной намагниченности от температуры были получены для АС марок 5БДСР-1, 5БДСР-2, 7421 и 2НСР. Для примера на рис.1 показана такая зависимость для сплава 5БДСР-1. Анализ этих зависимостей позволил

⁶Запечельнюк, Э.Ф. Агрегаты питания некоторых импульсных источников света большой интенсивности / Э.Ф. Запечельнюк, Р.Б. Тагиров, Б.С. Михайлов, И.Г. Сайткулов. — Казань, 1981. — 28 с. — Деп. в ВИНИТИ №304-81.

найти температуры магнитного перехода для аморфной и магнитных кристаллических фаз, а также определить температуру начала кристаллизации магнитной фазы. Оценки концентрации кремния в твердом растворе $\alpha\text{-Fe-Si}$ были получены из значений температур магнитного перехода кристаллических фаз.

В §3.2. рассмотрено влияние изотермического джоула отжига на структуру и фазовый состав АС 5БДСР-1. Этот сплав отжигался в вакууме при температурах: 400, 470, 520, 580, 670, 710, 740, 770, 820 и 840°C в течение 30 мин. Проведенные рентгеноструктурные и ЯГР исследования показали, что T_c - температура Кюри аморфной фазы, T_{c2} в АС, с ростом температуры отжига, происходит ряд структурно-фазовых превращений, которые приводят к различным структурным состояниям после отжига.

РСА показал, что при отжиге не выше температуры 520°C сплав 5БДСР-1 остается рентгеноаморфным. Наблюдается структурная релаксация аморфной фазы. На рентгеновских дифрактограммах образцов, отожженных в диапазоне температур от 580 по 710°C , появляется серия широких рефлексов, характерных для кристаллитов с ОЦК решеткой. Также присутствует слабое рентгеноаморфное гало остаточной аморфной фазы. Сильное уширение линий рефлексов связано с мелкодисперсностью выделившейся НК фазы. При увеличении температуры отжига от 740°C и выше, дифракционные рефлексы, относящиеся к кубической фазе, сильно сужаются вследствие роста кристаллитов. Одновременно с этим появляются рефлексы, приписываемые гексагональной Н-фазе⁷. Следы аморфной фазы не обнаруживаются.

По величинам уширения дифракционных линий были произведены оценки размеров кристаллитов в образцах. При 30-ти минутном отжиге сплава 5БДСР-1, в диапазоне температур между 580 и 710°C , размер образовавшихся зерен составляет около 10 нм. Увеличение температуры

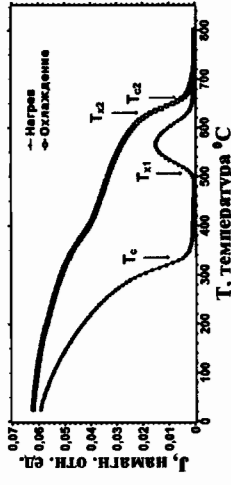


Рис. 1: Кривая ДТМА для сплава 5БДСР-1: T_c - температура Кюри аморфной фазы, T_{c2} - температура Кюри стабильной кристаллической фазы, T_{c1} - температура кристаллизации магнитной фазы, T_{c2} - температура Кюри нанокристаллической фазы

⁷Lyasotsky, I.V. Metastable phases and nanostructuring of Fe-Nb-Si-B base rapidly quenched alloys / I.V. Lyasotsky, N.B. Dyakonova, D.L. Dyakonov, E.N. Vlasova, M.Yu. Jazvitsky // Rev.Adv.Mater.Sci. — 2008. — Vol. 18, №8. — P. 695-702.

отжига свыше 710°C приводит к быстрому увеличению размера кристаллических зерен и образованию микроструктурной дислокационной структуры.

Анализ изменений постоянной решетки a кубической фазы при джоулевым отжиге указывает на то, что она является твердым раствором замещения Fe-Si. После отжига при температуре 670°C параметр решетки ОЦК фазы равен $a=2,841 \text{ \AA}$. Используя это значение и приведенную в работе⁸ зависимость концентрации кремния C_{Si} от a , была сделана оценка средней концентрации кремния в НК, примерно равная $C_{Si} \approx 18,5 \text{ ат.}\%$. При температуре отжига, равной 840°C, параметр решетки ОЦК-фазы увеличивается до $a=2,8508 \text{ \AA}$, и, следовательно, средняя концентрация кремния в ОЦК фазе падает до $C_{Si} \approx 14 \text{ ат.}\%$. Изменения концентрации кремния, найденные из РСА, согласуются с данными, полученными из ДТМА. На основании данных о концентрации Si в ОЦК фазе, с учетом фазовой диаграммы системы Fe-Si, было сделано предположение, что НК твердого раствора α_1 -Fe-Si упорядочены в сверхструктуру D0₃.

Для образцов сплава 5БДСР-1, отожженных при температурах 470, 520, 580, 670 и 840°C, были получены ЯГР спектры и восстановлены распределения $P(H)$ с помощью программы SМSрестга. На рис. 2 представлены ЯГР спектры и восстановленные пики распределения $P(H)$ для некоторых образцов. Наиболее интенсивные пики распределения $P(H)$ расположены в области больших полей (180 — 300 кЭ). Их центры тяжести довольно хорошо совпадают с величинами сверхтонких полей для неэквивалентных позиций железа сплава α_1 -Fe-Si со сверхструктурой типа D0₃. Значения средних сверхтонких полей для сплава 5БДСР-1, найденные из полученных распределений $P(H)$ для позиций в D0₃ структуре, приведены в таблице 1 (столбец с пометкой $\langle H \rangle$, 5БДСР). В этой же таблице приведены значения сверхтонких полей, найденные модельным методом из ЯГР спектров сплавов α_1 -Fe-Si, Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) и Fe₈₂Si₆B₁₂. Из таблицы видно, что имеется довольно хорошее совпадение средних значений сверхтонких полей, полученных из наших распределений $P(H)$ и опубликованных в литературе^{9,10,11,12} данных для позиций ядер ⁵⁷Fe в

⁸Paidar, V. Elastic properties and model atomic interactions in Fe-Si alloys / V. Paidar // Czech. J. Phys. B. — 1972. — Vol. 22, №10 — P. 938-951.

⁹Stearns, M.B. Internal magnetic fields, isomer shifts, and relative abundances of the various Fe sites in FeSi alloys / M.B. Stearns // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 129, №3. — P. 1136-1144.

¹⁰Hampel, G. Crystallization of Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉: structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mossbauer effect spectroscopy / G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse // J. Phys.: Condens. Matter. — 1992. — Vol. 4, №12. — P. 3195-3214.

¹¹Ponpandian, N. Low-temperature magnetic properties and the crystallization behavior of FINEMET alloy / N. Ponpandian, A. Narayanasamy, K. Chatteropadhyay, M. Manivel Raju, K. Ganesan, C.N. Chinnasamy, B. Jayadevan // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 93, №10. — P. 6182-6187.

¹²Ok, Hang Nam. Amorphous-to-crystalline transformation of Fe₈₂B₁₂Si₆ / Hang Nam Ok, A.H. Morrish // Phys. Rev. B. — 1980. — V.22, №7. — P. 3471-3480.

Таблица 1: Средние значения сверхтонких полей для ядер ⁵⁷Fe в позициях D0₃ в спектрах 5БДСР-1, полученные из распределений $P(H)$, и их значения, взятые из разных литературных источников для сплавов Fe-Si, FINEMET и Fe₈₂Si₆B₁₂

| Позиция / подспектр: n | Н, кЭ, 5БДСР | | Н, кЭ, Fe-Si 14.7 ат.-% ⁹ | | $\langle H \rangle$, кЭ, Finemet ¹⁰ | | Н, кЭ, Fe ₈₂ Si ₆ B ₁₂ ¹² | |
|---------------------------|--------------|-----|---|-----|--|-----|--|-----|
| | 326 | 313 | 323 | 318 | 324 | 312 | 331 | 308 |
| D0, A8; 0 | | | | | | | | |
| D1-6, A7; 1 | | | | | | | | |
| A6; 2 | 290 | | 288 | 287 | 288 | | | |
| A6* | 270-280 | | | | | | | 277 |
| A5; 3 | 243 | | 243 | 242 | 244 | | | |
| A4; 4 | 196 | | 193 | 194 | 196 | | | |
| A3; 5 | 150 | | 145±3 | | | | | |

сверхструктуре D0₃.

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследования влияния импульсного светового отжига на АС 5БДСР.

В §4.1. приводятся результаты исследования трансформации структуры АС 5БДСР-2 в зависимости от условий облучения импульсным некогерентным оптическим излучением, генерируемым электрическим разрядом в воздухе. Образцы АС 5БДСР-2 в виде отрезка ленты закрепились внутри разрядника и были подвергнуты облучению с разной интенсивностью, зависящей от подводимой электрической энергии к разрядному промежутку. Для сравнения образцы АС из той же партии также отжигались в мuffleной печи в воздушной атмосфере в течение часа при температурах 300, 400, 450, 500, 550 и 600°C.

Методами РСА и ЯГРС было установлено, что структурные изменения при импульсном световом отжиге в воздушной атмосфере можно разделить на 4 степени в зависимости от условий отжига:

1. Изменение ближнего порядка, без кристаллизации АС.
2. Промежуточная кристаллизация, при которой одновременно образуются две фазы - α_1 -Fe-Si со структурой D0₃ и мелкодисперсная гексагональная Н-фаза.
3. Полная кристаллизация АС, при которой исчезает аморфная фаза и образуются кристаллиты α_1 -Fe-Si (D0₃) и гексагональная Н-фаза.
4. Модификация ленты из АС с образованием сложных окислов.

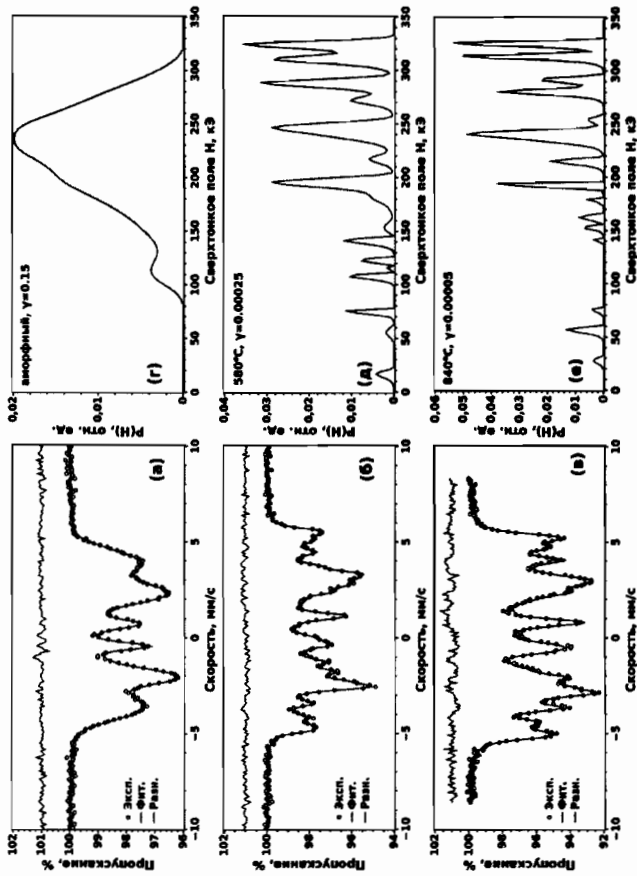


Рис. 2: Мёсбауэровские спектры и их распределения $P(H)$ сплава 5БДСР-2: в исходном состоянии (а), (г); после 30-ти минутного отжига в вакууме при температурах 580°С (б), (д) и 840°С (в), (е)

Отличия структурных трансформаций при импульсном световом отжиге и изотермическом отжиге АС в атмосфере воздуха заключаются в следующем: во-первых, при изотермическом отжиге, когда происходит промежуточная кристаллизация, образуется НК фаза α_1 -Fe-Si со структурой DO_3 , мелкодисперсная Н-фаза не наблюдается; во-вторых, полная кристаллизация АС недостижима во время изотермического отжига в атмосфере воздуха при температуре выше 600°С. Лента при этом сильно окисляется и кристаллические фазы α_1 -Fe-Si (DO_3) и Н-фаза не успевают образоваться. Напротив, при импульсном световом отжиге ленты, проводимом в атмосфере воздуха, можно добиться её полной кристаллизации без окисления. Кроме того, оказалось, что при импульсном отжиге АС излучением от электрического разряда в воздухе на степени изменения структуры влияет способ крепления отрезка ленты вблизи разрядника.

Судя по величине уширения дифракционных линий, размер кристаллитов в сплаве при импульсном отжиге становится больше, чем при тер-

мическом отжиге. При этом концентрация кремния $C_{Si} \approx 17$ ат. % в кристаллитах α_1 -Fe-Si остается практически неизменной при разных энергиях облучения. Тогда как в случае изотермического отжига ленты в вакууме или инертной атмосфере, при температурах выше 800°С, концентрация кремния падает до $C_{Si} \approx 14$ ат. %.

Отличия в кристаллизации при импульсном и термическом отжиге можно объяснить тем, что при быстром отжиге атомы Си, первоначально равномерно распределенные в АС, не успевают сформироваться в кластеры за счет спинодального распада. Вследствие этого нет термодинамических условий для появления зародышей НК фазы α_1 -Fe-Si, которые образуются на границе кластеров Си и аморфной фазы¹³. Поэтому в сплаве 5БДСР при одиночном импульсе невозможно сформировать НК структуру, идентичную той, которая формируется при обычном отжиге при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ в течение часа.

Образование НК структуры в 5БДСР после облучения одиночным световым импульсом с разной подводящей энергией описано в §4.2. Из аморфной ленты сплава 5БДСР-2 были вырезаны образцы, длиной 30 мм, которые подвергались отжигу в атмосфере воздуха излучением лампы-вспышки XV80 (типа ИФК или ИФП). После облучения все образцы сплава 5БДСР-2 оставались неокисленными.

По мере увеличения подводимой энергии (см. рис. 3) форма профиля рентгеноаморфного гало аморфной фазы около 56-58° по 2θ становится сначала асимметричной ($E_e = 0,92$ кДж), а затем сужается ($E_e = 1,1$ кДж), что свидетельствует об изменении ближнего порядка. Кристаллизация сплава происходит при облучении с подводимой энергией 1,31 кДж и выше. Дифрактограмма образца после облучения с энергией 1,53 кДж имеет вид такой же, как для полностью кристаллизованного образца после высо-

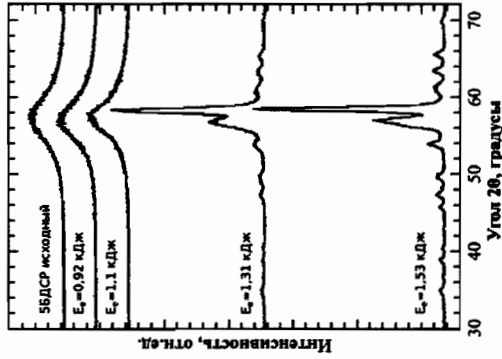


Рис. 3: Серия дифрактограмм сплава 5БДСР после облучения одиночным световым импульсом с разной подводящей энергией

¹³Hono, K. Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys / K. Hono, D.H. Ping // Materials Characterization. — 2000. — Vol.44, №1-2. — P.203-217.

котемпературного термического отжига в вакууме. Поэтому было принято, что этот образец является полностью кристаллизованным. Физический состав сплава 5БДСР-2 после полной кристаллизации является многокомпонентным и в качестве основных компонент включает в себя фазы α_1 -Fe(Si) со структурой неупорядоченной сверхрешетки $D0_3$ и гексагональную фазу, которая обозначается как Н-фаза.

При однократном воздействии импульсного светового отжига образования наноструктурного состояния не наблюдалось. Было сделано предположение, что этого можно добиться при увеличении количества импульсов с подводимой энергией, при которой не происходит кристаллизации, но заметны структурные изменения в аморфном состоянии. Аморфные образцы были облучены двадцатью импульсами ($N=20$) при двух значениях подводимой к лампе энергии $E_e=0,92$ кДж и $E_e=1,1$ кДж, при которых были заметны изменения рентгеноаморфного гало после отжига одиночным импульсом. Дифрактограммы этих образцов показали, что образуются НК α_1 -Fe-Si. Причем, если при облучении 20-ю импульсами с подводимой энергией $E_e=0,92$ кДж формируется структура такая же, как и в случае термического отжига - НК в аморфной матрице, то при 20-ти кратном облучении с $E_e=1,1$ кДж аморфная фаза начинает трансформацию в мелкодисперсную Н-фазу.

Для того чтобы проследить кинетику кристаллизации сплава 5БДСР-2 при импульсном отжиге, образцы аморфной ленты были облучены сериями из нескольких импульсов $N = 1, 5, 10, 20, 30, 40$ и 50 при подводимой энергии $E_e=0,92$ кДж. В качестве модели кристаллизационного процесса был взят формализм Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (КДМА), по которому объемная доля кристаллической фазы $x(t)$ зависит от времени отжига t следующим образом:

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt^n)], \quad (1)$$

где величины коэффициент уравнения Аврами K и показатель уравнения Аврами n зависят от механизма кристаллизации.

Для нахождения относительного содержания НК фазы $x(t)$ из рентгенодифракционных экспериментальных данных использовалась связь между интегральной интенсивностью рефлекса анализируемой фазы и её объемной долей:

$$x(t) = \frac{I_c}{I_c + I_a}, \quad (2)$$

где I_c - интегральная интенсивность дифракционной линии НК фазы, а I_a - интегральная интенсивность аморфной фазы.

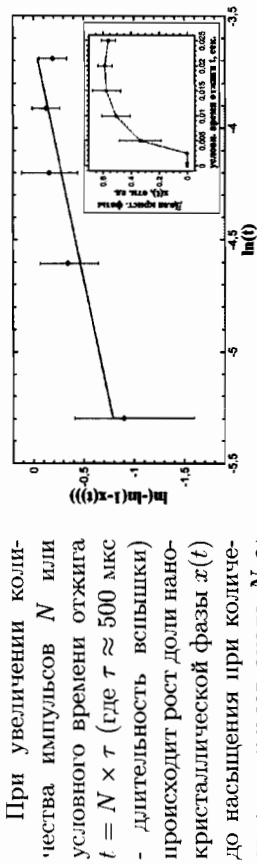


Рис. 4: График Аврами для кристаллизации 5БДСР при импульсном отжиге

При увеличении количества импульсов N или условного времени отжига $t = N \times \tau$ (где $\tau \approx 500$ мкс - длительность вспышки) происходит рост доли нанокристаллической фазы $x(t)$ до насыщения при количестве импульсов около $N \approx 30$ (см. вставку на рис. 4). Значения показателя n и коэффициента K Аврами были найдены линейной аппроксимацией из графика Аврами (рис. 4, основной график). Энергия активации W^* кристаллизационного зародыша была найдена из соответствия K закону Аррениуса. Найденные значения $n \approx 0, 5$ и $W^* \approx 2$ эВ при многократном импульсном отжиге соответствуют величинам, характерным для сплавов FINEMET-типа при кристаллизации в процессе термического отжига¹⁴. Низкое значение показателя Аврами связано с быстрым образованием кристаллизационных зародышей фазы α_1 -Fe-Si равномерном по всему объему аморфной ленты, последующий рост которой сильно ограничен.

Облучение некогерентным оптическим излучением способно ускорить спиновальное выпадение кластеров меди перед кристаллизацией. Эти кластеры понижают энергию активации кристаллической фазы α_1 -Fe-Si. В то же время подводимая к образцу энергия должна быть такой, чтобы вторичная Н-фаза не смогла сформироваться. Последовательность вспышек, вероятно, как в случае термического отжига, приводит к тому, что сначала формируются кластеры меди, с размером меньшим, чем позволяет их обнаружить рентгеновская дифрактометрия (около 3-5 нм)¹⁵. Затем на границах этих кластеров образуются нанокристаллы α_1 -Fe-Si, размером около 10-11 нм. Такое предствление последовательности образования НК структуры соответствует принятому для термического отжига АС системы Fe-Cu-Nb-Si-B в области температуры 500-550°C.

Экспериментальным доказательством того, что при импульсном облучении

¹⁴Hampel, G. Crystallization of $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$: structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mossbauer effect spectroscopy / G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse // J.Phys.:Condens.Matter. — Vol. 4, №12. — P. 3195-3214.

¹⁵Hono, K. Microalloying effect on the microstructure and properties of nanocrystalline magnetic materials / K. Hono, D.H. Ping, Y.Q. Wu // Proceedings of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling / Editors: A.R. Dinesen, M. Eldrup, D. Juul Jensen, S. Linderoth, T.B. Pedersen, N.H. Pryds, A. Schrøder Pedersen, J.A. Wert. — Roskilde: Risø National Laboratory, 2001. — P. 35-51.

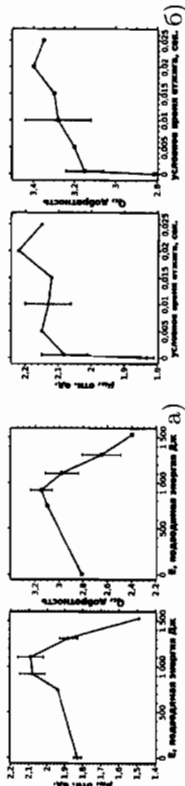


Рис. 5: Изменение магнитных свойств сплава 5БДСР в зависимости от подводимой энергии к лампе (а) и от условного времени отжига (при $E_e = 0,92$ кДж) (б)

чени некоррентным излучением в значительном объеме ленты образуется НК структура без кристаллизации вторичной фазы, является улучшение магнитных свойств образца. Представленные на рис. 5 зависимости эффективной начальной магнитной проницаемости μ_{ic} и добротности катушки с сердечником Q_e , в качестве которого были использованы исследуемые образцы сплава 5БДСР-2, хорошо согласуются с результатами, полученными из рентгеноструктурных исследований (см. рис. 5 (б) и рис. 4, вкладка). Известно, что улучшение магнитных свойств, а именно: увеличение магнитной проницаемости и уменьшение коэрцитивного поля, происходит, когда разупорядоченные по кристаллографическим направлениям НК находятся близко друг от друга и разделены между собой магнитной аморфной матрицей¹⁶. В этом случае энергия, затрачиваемая на движение доменной стенки, оказывается небольшой, что приводит к снижению коэрцитивной силы и потере на переманичивание и, как следствие этого, увеличению Q_e .

Были проведены также ЯГР исследования для лент сплава 5БДСР-2 после облучения мощным импульсным некогерентным излучением с подводимой к лампе энергией $E_e = 0,92$ кДж с количеством импульсов $N = 1$, $N = 50$ и с $E_e = 1,53$ кДж с $N = 1$. Результаты этих исследований согласуются с рентгеноструктурными исследованиями и показали, что кристаллизация подтверждается значительная часть объема ленты. Восстановленные из экспериментальных Мессбауэровских спектров функции распределения $P(H)$ позволили установить, что кристаллизация происходит с образованием соединения α_1 -Fe-Si со структурой $D0_3$, как и в случае стационарного термического отжига.

В заключении диссертации дается обобщение проделанной работе, а также приводятся рекомендации к возможному направлению дальнейших исследований по улучшению магнитных и эксплуатационных свойств и

¹⁶McHenry, M.E. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin // Progress in Material Science. — 1999. — Vol. 44, №4. — P. 291-433.

сформулированы основные выводы диссертации.

Основные результаты и выводы:

1. Предложен и экспериментально реализован метод импульсного светового отжига для получения нанокристаллической структуры при кристаллизации аморфного сплава Fe-Cu-Nb-Si-B, который заключается в многократном облучении ленты из аморфного сплава световыми импульсами с определенной интенсивностью. Проведено сопоставление результатов, полученных при импульсном световом отжиге, с результатами, полученными при термическом отжиге аморфных сплавов этой же системы.
2. Совместные рентгеноструктурные и ЯГР исследования кристаллизации аморфного сплава 5БДСР при термическом отжиге показали, что в области температур отжига от 500 до 700°C образуется нанокристаллическая структура, со средним размером зерна около 10 нм. Выше 700°C нанокристаллическая структура трансформируется в поликристаллическую структуру, которая состоит из зерен α_1 -Fe-Si и H-фазы. Сформированные кристаллиты α_1 -Fe-Si в нанокристаллическом и поликристаллическом состоянии имеют структуру композиционно неупорядоченного $D0_3$. При переходе нанокристалл-поликристалл меняется концентрация Si в фазе α_1 -Fe-Si от $C_{Si} \approx 18,5$ ат.-% до $C_{Si} \approx 14$ ат.-%.
3. Показано, что при однократном облучении мощным световым импульсом происходит формирование поликристаллической структуры и образуются две кристаллические фазы: α_1 -Fe-Si со структурой $D0_3$ и концентрацией Si около 17 ат.-% и H-фаза. Нанокристаллическая структура не образуется. Импульсный световой отжиг аморфного сплава в воздушной атмосфере не приводит к окислению вплоть до его полной кристаллизации.
4. Установлено, что при облучении серией импульсов с меньшей энергией, чем необходимо для кристаллизации при одиночном импульсе, происходит формирование нанокристаллической структуры. Кинетика формирования такой структуры для системы Fe-Cu-Nb-Si-B из аморфного состояния при отжиге серией импульсов аналогична кинетике кристаллизации этой же системы при изотермическом отжиге.
5. Как при термическом отжиге, так и при импульсном отжиге аморфного сплава Fe-Cu-Nb-Si-B происходят изменения макроскопических магнитных свойств. Определены условия отжига, при которых магнитные свойства достигают своих оптимальных значений.

6. Модифицирован метод восстановления функции распределения сверхтонких полей из экспериментальных ЯГР спектров с учетом линейной корреляции между параметрами подспектров. Это позволяет находить неэквивалентные состояния железа из асимметрично уширенных магниторасщепленных ЯГР спектров исследуемых аморфных и нанокристаллических сплавов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Митин, А.В. Воздействие ультрафиолетового облучения и плазмы электрического разряда на свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{18}\text{V}_{1.5}\text{P}_{2.5}$ / А.В. Митин, Н.А. Зюзин, В.А. Сидорук, Р.А. Назипов., Г.А. Новиков // ISVTE-4, ISTFE-12, ISPM-7, Харьков, 23-27 апреля 2001: Сборник трудов. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001 — С. 443-446.
2. Назипов, Р.А. Мёсбауэровские и рентгеноструктурные исследования нанокристаллических сплавов на основе железа / Р.А. Назипов, Н.А. Зюзин, А.В. Митин, А.С. Храмов // Тезисы докладов IX Международной конференции «Мёсбауэровская спектроскопия и её применения». - Екатеринбург, 21-25 июня 2004. -С. 68.
3. Назипов, Р.А. Рентгеноструктурные и мёсбауэровские исследования структурных переходов в аморфных сплавах $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{V}_{1.5}\text{P}_{2.5}$ и $\text{Fe}_{88}\text{Cu}_{0.75}\text{Nb}_3$ (SiV)8.25 при электрическом отжиге в вакууме / Р.А. Назипов, А.В. Пятаев, Н.А. Зюзин, А.В. Митин, А.С. Храмов // Вакуумная техника и технология. - 2004. - Т.14, №2. -С. 87-91.
4. Назипов, Р.А. Электронно-микроскопический анализ поверхности нанокристаллического сплава на основе железа / Р.А. Назипов, Ю.Н. Осин, Н.А. Зюзин, А.В. Митин, А.В. Пятаев // Тез. докл. XIV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2005) "Приращение растровой электронной микроскопии в микроэлектронике, физике твердого тела, медицине, химии и т.п.", Черноголовка, май-июнь 2005 г. - Черноголовка, 2005. -С. 175.
5. Назипов, Р.А. Определение элементного состава и изучение поверхности нанокристаллических металлических сплавов методом сканирующей электронной микроскопии / Р.А. Назипов, Ю.Н. Осин, Н.А. Зюзин, А.В. Митин // Девятая молодежная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия", Казань, КГУ. 2005: Сборник статей. - Казань: КГУ, 2005. -С. 237-242.

6. Назипов, Р.А. Процессы нанокристаллизации в аморфных сплавах системы Fe-Cu-Nb-Si-V / Р.А. Назипов, Н.А. Зюзин, А.В. Митин // Ученые записки Казанского государственного университета. - 2005. - Т.147, кн.2. - С. 80-96.

7. Назипов, Р.А. Восстановление распределения плотности вероятности по сверхтонким параметрам из мёсбауэровских спектров неупорядоченных сплавов на основе железа / Р.А. Назипов, А.А. Игнатьев, Н.А. Зюзин // Двенадцатая молодежная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия", Казань, КГУ, 28-30 октября 2008: Сборник трудов. - Казань:КГУ, 2008. - С. 190-195.
8. Назипов, Р.А. Фазовые превращения в аморфном сплаве системы Fe-Cu-Nb-Si-V / Р.А. Назипов, А.А. Игнатьев, Н.А. Зюзин, Ш.Р. Ибрагимов // Тезисы докладов XI Международной конференции «Мёсбауэровская спектроскопия и ее применения». - Екатеринбург, 2009. - С. 32.
9. Назипов, Р.А. Особенности кристаллизации в сплаве 5БДСР при импульсном отжиге излучением мощного электрического разряда / Р.А. Назипов, А.А. Игнатьев, Н.А. Зюзин, А.В. Пятаев // Неделя металлов в Москве 10-13 ноября 2009: Сборник трудов. - М.: ОАО АХК ВНИИМЕТМАШ, 2010. - С. 182-194.
10. Назипов, Р.А. Определение типа упорядочения нанокристаллитов в сплаве 5БДСР методом модельно-независимой математической обработки Мёсбауэровских спектров / Р.А. Назипов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2010. - №3. - С. 69-77.
11. Nazipov, R.A. Crystallization of amorphous alloy of Fe-Cu-Nb-Si-V under the influence of high-power flashing optical radiation / R.A. Nazipov, N.A. Zuzin, A.V. Mitin // e-prints arXiv: Cornell University Library [Электронный ресурс]. - arXiv:1010.5010, October 2010. - 12 p. - Ресурс доступен: <http://arxiv.org/pdf/1010.5010v1>
12. Назипов, Р.А. Кристаллизация аморфного сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-V под действием мощного импульсного оптического излучения / Р.А. Назипов, Н.А. Зюзин, А.В. Митин // Неделя металлов в Москве 9-12 ноября 2010: Сборник трудов. - М.: ОАО АХК ВНИИМЕТМАШ, 2011. - С. 66-76.

Подписано в печать 20.04.12 Формат 60x84/16
Заказ №219 Печать офсетная Усл.-печ.л. 1,3
Тираж 150 экз. Бумага офсетная №1

Печатно-множительный отдел КГАСУ
420043, Казань, ул. Зеленая, 1