

Ю.С. Никируй¹, С.І. Мудрий¹, А.К. Борисюк²

Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості аморфного сплаву $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Кафедра фізики металів

²Національний університет «Львівська політехніка», 79000, Львів, вул. Степана Бандери, 8.

Структурні зміни в аморфному сплаві $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$, індуковані імпульсним лазерним випромінюванням, вивчалися методом дифракції рентгенівських променів, а також з допомогою вимірювання мікротвердості та магнітних властивостей. На основі отриманих дифракційних даних визначалися головні структурні параметри. Показано, що лазерне опромінення сприяє релаксації структури та формуванню кластерів з кристало-подібною структурою.

Ключові слова: лазерне опромінення, аморфні металеві сплави, нанокластери.

Стаття постуила до редакції 24.07.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Відомо, що головні властивості аморфних металевих сплавів (АМС) залежать від умов їх отримання і подальшої термічної обробки. Покращити ці властивості можна шляхом відпалу при температурах, нижчих ніж температура кристалізації, внаслідок чого змінюються такі характеристики як електропровідність, намагніченість, механічні властивості та інші [1,2,3,4]. Крім них, параметром, важливим для практичного застосування АМС, є їхня термічна стабільність. Встановлено, що під впливом різних дестабілізуючих факторів (опромінення, механічної та / або термічної чи хімічної обробки), відбувається перехід до відносно стабільнішого термодинамічного стану [5]. Основний механізм цього переходу полягає у деякому зниженні рівня напружень, сформованих в процесі гартування розплаву.

Серед існуючих методів особливої уваги заслуговує метод лазерного опромінення (ЛО) поверхні аморфних сплавів. Останнім часом його почали застосовувати для ініціалізації релаксаційних процесів, а також для формування композитних матеріалів, в яких матрицею є аморфна фаза, а наповнювачем нанокристали [6]. Важливо, що ці нанокристали є такого ж складу що й аморфна фаза, тоді як структура матриці суттєво відрізняється від структури наповнювача. Крім того, метод ЛО має низку переваг порівняно з ізотермічним відпалом, оскільки він проводиться за таких режимів, які не призводять до кристалізації, а коротка тривалість теплового впливу при імпульсному лазерному опроміненні забезпечує збереження основних

фізичних властивостей сплаву, які могли б змінюватися протягом довготривалого нагрівання завдяки процесам дифузії [7]. Також цей метод дає змогу контролювати процес формування нанокристалів шляхом зміни енергії лазерного випромінювання, тривалості імпульсу і довжини хвилі, що у свою чергу призводить до відповідної зміни властивостей композиту. Водночас слід зазначити, що процес ЛО далекий від рівноважного і тому багато структурних змін в сплаві є нетиповими. З цієї причини виникає потреба детального вивчення фізичних особливостей процесу лазерної обробки АМС.

І. Експериментальна частина

Аморфний сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ у формі стрічки шириною 1,5 см, та товщиною ~ 30 мкм, отримували методом гартування розплаву. Зразки опромінювались з допомогою лазерного пристрою Laser Marker (НВЦ «АЛЬФА», Росія), укомплектованого імпульсним лазером, довжина хвилі випромінювання якого становила 1065 нм, а тривалість імпульсу - ~ 130 нс. Режимом роботи лазера було сканування поверхні з частотою генерації імпульсів - 50 кГц. Густина потоку випромінювання (E) змінювалася в інтервалі 0,043 – 0,378 Дж/мм².

Структура зразків досліджувалась методом дифракції рентгенівських променів з використанням дифрактометра ДРОН-3 ($\text{Cu} - K_\alpha$ випромінювання, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Отримані експериментальні дані дали змогу визначити основні структурні параметри

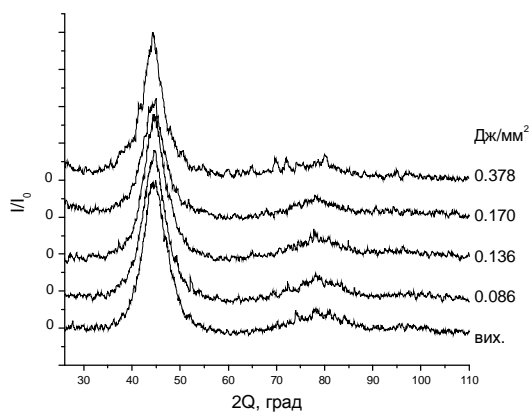
сплавів.

Мікротвердість вихідних та опроміnenних зразків вимірювали з допомогою приладу ПМТ-3. Вимірювання проводилися при навантаженні - 48,4 г, та тривалості навантаження - 15 сек. з опроміненого боку стрічки.

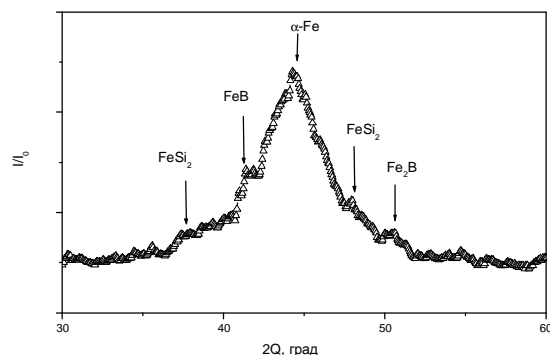
Криві початкової відносної намагніченості $I(H)$ і термомагнітні криві $I(T)$ вихідного та опроміnenних зразків були отримані в постійному магнітному полі з допомогою вібраційного магнітометра. Нагрівання проводили зі швидкістю 30 К/хв в температурному інтервалі 300 – 900 К. На основі цих кривих визначали температури Кюрі (T_C) для аморфного і кристалічного стану, а також температуру початку кристалізації (T_x). Використовуючи співвідношення $I = \chi H$ і криві $\chi^{-1}(T)$, визначили парамагнітну температуру Кюрі (Q_P).

II. Результати та їх обговорення

Дифракційні криві опроміnenних зразків $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ виявляють аморфну структуру, яка слабо залежить від енергії опромінення у досліджуваному діапазоні (рис.1,а). Положення головного піку дифракційних кривих близьке до



а



б

Рис. 1. а) – Дифракційні криві опроміnenних лазером зразків, б) – тонка структура першого максимуму кривої для зразка, опроміnenного при густині енергії $E = 0,378$ Дж/мм².

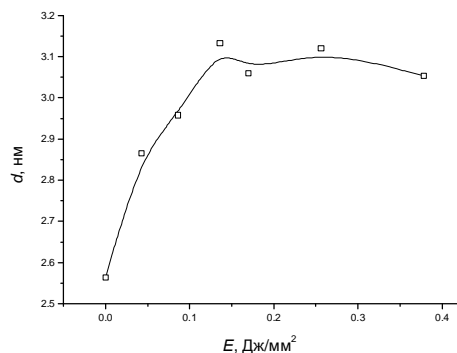


Рис. 2. Залежність розміру кластера d від густини потоку лазерного випромінювання E .

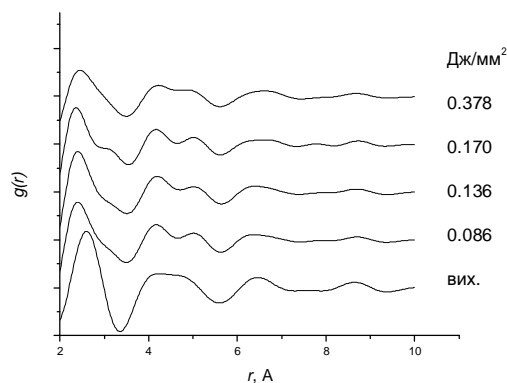


Рис. 3. Парні функції атомного розподілу $g(r)$ для вихідного та опроміnenних зразків.

відповідного положення для аморфного заліза, що вказує на високу стабільність структури до дії ЛО і збереження характеру атомного розподілу, близького до структури Fe . Висота головного максимуму зменшується, а ширина його збільшується при зростанні величини E . Це призводить до зменшення півширини максимуму, а значить до збільшення розміру кластерів, який досягає значення приблизно $d \approx 3$ нм (рис. 2). Детальніший аналіз дозволив виявити тонку структуру основного піку дифракційної кривої для сплаву, опроміnenного при $E = 0,378$ Дж/мм², яка характеризується невеликими піками інтенсивності при різних значеннях кута дифракції (Рис.1.б). Ідентифікація цих піків виявила їх відповідність кристалічним фазам Fe_2B , $FeSi_2$ і α - Fe . З цього можна зробити висновок, що під час ЛО з $E = 0,378$ Дж/мм² відбувається формування малих кластерів зі структурою, близькою до структури даних кристалічних фаз, що можна розглядати як передкристалізаційний процес.

Проаналізуємо тепер закономірності зміни парних функцій атомного розподілу $g(r)$ після ЛО (рис.3). Видно, що для неопроміnenного зразка функція $g(r)$ не виявляє розщеплення другого максимуму, що свідчить про наявність структурних дефектів, утворених при гартуванні. Після ЛО спостерігається розщеплення другого максимуму, що вказує на структурну релаксацію. Найбільш ймовірна міжатомна відстань дещо зменшується після

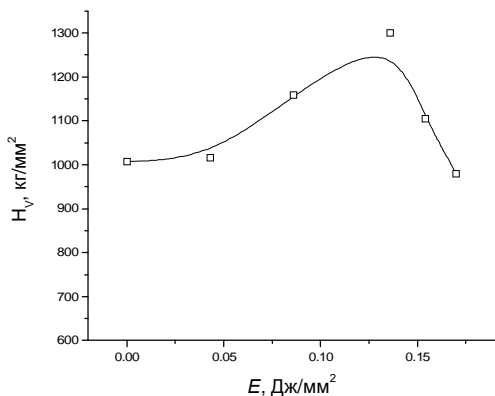


Рис. 4. Залежність мікротвердості H_V від густини потоку лазерного випромінювання E .

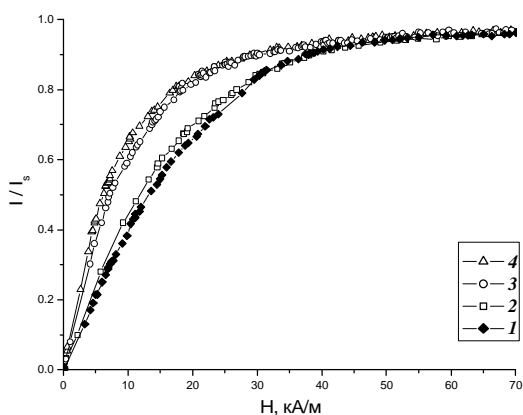


Рис. 5. Криві намагнічування зразків, неопроміненого (1) та опромінених при значеннях $E = 0,123$ (2), $0,292$ (3), $0,378$ Дж/мм² (4).

опромінення (завдяки ущільненню атомного розподілу) і досягає значення $2,40 \text{ \AA}$, яке близьке до відстані між найближчими атомами заліза в $\alpha\text{-Fe}$ модифікації. При подальшому збільшенні E даний параметр дещо зростає завдяки формуванню більш рівноважної структури після релаксації, що також зумовлено атомною перебудовою під час передкристалізаційного процесу.

Результати вимірювання мікротвердості (H_V) представлені на рис. 4, з якого видно, що значення цієї характеристики спочатку повільно зростає зі збільшенням E , досягає максимуму, а після цього різко зменшується. Якщо порівняти дану залежність із залежністю розміру кластера d від величини E (рис. 2), то можна бачити деяку подібність між ними. Однак відомо, що для нанокристалічних матеріалів мікротвердість зростає зі зменшенням розміру зерна. Але слід зауважити, що формула Хола-Петча, яка описує цю залежність, перестає бути коректною при дуже малих розмірах зерен [8].

Відомо, що АМС характеризуються лінійною залежністю між твердістю та міцністю, модулем пружності, границею текучості (для сплавів на основі заліза, $H_V = 3.2 \sigma$) [9]. Крім того, міцність

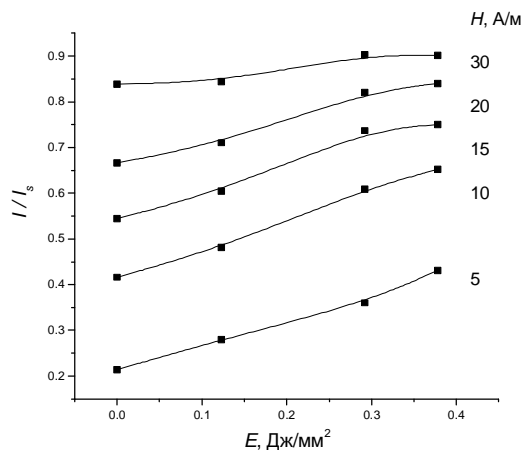


Рис. 6. Залежність відносної початкової намагніченості I/I_s зразків від густини енергії опромінювання E для різних значень сили магнітного поля H .

кристалічних металів значно менша, ніж її теоретично можливе значення, а також менша ніж міцність відповідних аморфних фаз. Це пов'язано з наявністю в реальних кристалах дислокацій і тим, що модуль пружності аморфних сплавів на 30–50% нижчий, ніж для кристалічних матеріалів завдяки випадковому розташуванню атомів, яке і призводить до збільшення вільного об'єму і до зменшення середньої сили взаємодії між атомами [10].

Експериментально спостережуване збільшення мікротвердості аморфного сплаву після ЛО можна пояснити тим, що під впливом лазерного нагрівання усуваються залишкові дефекти та інші неоднорідності структури, і зменшується вільний об'єм. Зменшення вільного об'єму експериментально підтверджується наявністю кратерів на поверхні стрічки, які залишилися після опромінення в зонах дії лазерних імпульсів.

Отже, ЛО індукуює структурні зміни в межах існування ближнього порядку, які можуть бути передумовою виникнення зародків нанокристалічної фази. Але, враховуючи імпульсний характер теплового впливу, дифузійні процеси є обмеженими, і це не дає змоги кластерам досягти критичних розмірів, для того щоб перетворитися в стабільні центри зародкоутворення. Крім того кількість таких кластерів, як потенційних зародків є великою, і при збільшенні своїх розмірів вони починають стискати один одного, що своєю чергою призводить до утворення великої кількості дефектів, які і спричиняють виявлене експериментально зменшення мікротвердості.

Проаналізуємо, як впливає лазерне опромінення на магнітні властивості. Криві намагнічування демонструють типову залежність відносної початкової намагніченості (I/I_s) від сили магнітного поля (H), яка описується формулою $I/I_s \sim H^{1/2}$ (рис.5). На рис. 6. представлені залежності I/I_s від E для різних значень сили H . Видно, що після опромінення

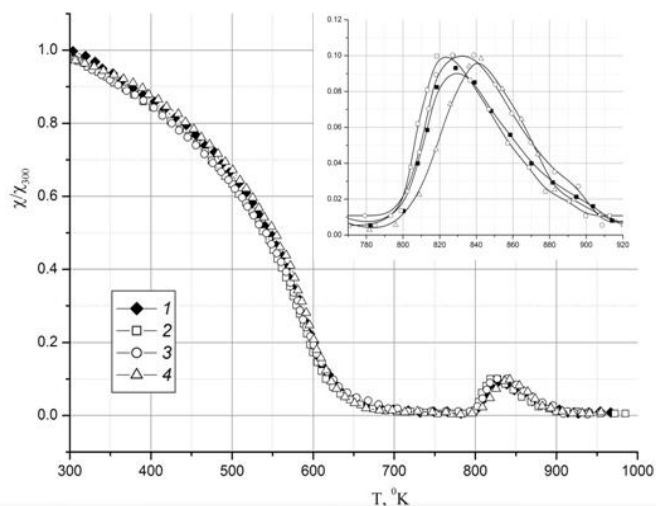


Рис. 7. Температурні залежності магнітної сприйнятливості для зразків, неопроміненого (1) та опроміненних при значеннях $E = 0,123$ (2); $0,292$ (3); $0,378$ Дж/мм² (4)

Таблиця 1

Температура Кюрі (T_C), температура початку кристалізації (T_x), парамагнітна температура Кюрі (Q_P)

E , Дж/мм ²	T_C , К		T_x , К	Q_P , К	
	Аморфний стан	Кристалічний стан		Аморфний стан	Кристалічний стан
Неопромінений	608	876	795	619	890
0.123	605	874	796	628	861
0.292	607	882	799	632	884
0.378	614	885	804	624	879

I/I_s зростає і при малих значеннях сили H (до ~ 40 А/м) залежить від E . Це свідчить, що лазерне опромінення аморфного сплаву призводить до покращення магнітом'яких властивостей, що пов'язано з релаксацією вихідної структури і формуванням нанокластерів зі структурою ближнього порядку близькою до структури кристалічної фази.

Здатність до перемагнічування феромагнетиків в значній мірі спричинена структурним гальмуванням рухомої доменної границі (стінки Блоха). В аморфних сплавах це гальмування дуже незначне і зумовлене головним чином ефектами локальної магнітної анізотропії. У феромагнітних наноматеріалах, оскільки розмір нанокристалів суттєво менший товщини стінки Блоха (100 - 200 нм), гальмування рухомої стінки Блоха теж несуттєве, і спостерігається значне зростання магнітної проникності зі зменшенням розміру зерна в нанометровому діапазоні [11]. Таким чином, впровадження в аморфну матрицю нанокристалів, які можуть зменшити ефекти локальної магнітної анізотропії і константи магнітострикції двофазної системи, призводить до додаткового збільшення магнітної проникності [12] і як наслідок до покращення магнітом'яких властивостей.

Отже, експериментально спостережуване зростання намагніченості при зростанні густини енергії опромінення свідчить про формування в аморфній матриці нанокластерів, що корелює з

результатами рентгеноструктурного аналізу.

На рис. 7 наведено термомагнітні криві для вихідного та опроміненних зразків при $E = 0,123, 0,292$ і $0,378$ Дж/мм². Форма кривих $\chi(T)$ загалом характерна для аморфних сплавів на основі заліза [13,14]. Сприйнятливості сплавів швидко зменшується при нагріванні. Після досягнення температури Кюрі для аморфного стану (T_C), отримані криві виявляють широку парамагнітну ділянку (> 100 К) в межах термічної стабільності аморфної фази. Збільшення магнітної сприйнятливості в інтервалі температур 800 - 900 К спричинено кристалізацією сплаву.

В таблиці 1 наведені параметри, визначені на основі залежностей $\chi(T)$ та $\chi-I(T)$: температура Кюрі (T_C) аморфного і кристалічного стану; температура початку кристалізації (T_x); парамагнітна температури Кюрі (Q_P) аморфного та кристалічного стану. Видно, що лазерне опромінення (в досліджуваному діапазоні E) має незначний вплив на T_C , однак значення Q_P зростають. Значення T_x збільшуються зі збільшенням E , що свідчить про зростання термічної стабільності АМС після ЛО.

Детальний аналіз кривих $\chi(T)$ в інтервалі температур 800 - 900 К показує, що існують відмінності у положеннях та висотах піків (Рис.1. фрагмент), що свідчить про відмінності між процесами кристалізації зразків, зумовлені ЛО. Так зразок, опромінений при найбільшому значенні $E = 0,378$ Дж/мм² демонструє повільніший процес

кристалізації, ніж інші, що також свідчить про зростання термічної стабільності сплаву.

Висновки

Лазерне опромінення поверхні АМС $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$, в широкому діапазоні густини енергії опромінення (до $0,378 \text{ Дж/мм}^2$) і з малою тривалістю імпульсу, не спричиняє процес кристалізації, а призводить до релаксації структури, яка супроводжується незначною зміною основних параметрів структури ближнього порядку. При більших значеннях енергії лазерного опромінення

відбувається процес формування нанокластерів з кристало-подібною структурою ближнього порядку. Лазерне опромінення призводить також до збільшення термічної стабільності АМС, що виявляється в підвищенні температури початку кристалізації.

Мікротвердість, а також магнітні характеристики АМС виявилися чутливими до змін в атомній структурі навіть на початкових стадіях структурної еволюції, зокрема опромінення призвело до зростання мікротвердості та покращення магнітом'яких властивостей сплаву.

- [1] I.V. Zolotuhin. Fizicheskie svojstva amorfnyh metallicheskih materialov (Metallurgija, Moskva, 1986).
- [2] A. Zelenakova, P. Kollar, Z. Vertesy, M. Kuzminski, D. Ramin, W. Riehemann. Acta physica slovaca 50(4), 501 (2000).
- [3] M.A. Borovkova, R.S. Il'yasov, N.V. Fedorova, E.P. Elsukov, A.V. Zagainov, G.N. Konygin, O.M. Nemtsova. Physics of Metals and Metallography 107(3), 245 (2009).
- [4] V.V. Girzhon, A.V. Smolyakov, N.I. Zakharenko, N.G. Babich, and M.P. Semen'ko. Physics of Metals and Metallography 111(6), 561 (2011).
- [5] V.A. Fedorov, A.V. Jakovlev, A.N. Kapustin and I.V. Vasileva. Rev.Adv.Mater.Sci. 20, 179 (2009).
- [6] S. Mudry, Yu. Nykyruy. Chem. Met. Alloys 4, 85 (2011).
- [7] Metallic Glasses, Ed. by J. J. Gilman, H.J. Leamy. Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, (1978).
- [8] M.Ju. Gutkin, I.A. Ovid'ko. Uspehi mehaniki 1, 68 (2003).
- [9] Ju.P. Solncev, E.I. Prjahnin. Nanotehnologii i special'nye materialy (Himizdat, SPb, 2007).
- [10] A.M. Glezer, B.V. Molotilov. Struktura i mehanicheskie svojstva amorfnyh splavov (Metallurgija, Moskva, 1992).
- [11] R.A. Andrievski, A.M. Glezer. Scr. Mater. 44, 1621 (2001).
- [12] A.M. Glezer. Ros. him. zh. XLVI(5), 57 (2002).
- [13] M. Babich, M. Zakharenko, M. Orlenko. Functional materials 13(1), 192 (2006).
- [14] H. Okumura, D.E. Laughlin, M.E. McHenry. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 267, 347 (2003).

Y.S. Nykyruy¹, S.I. Mudryi¹, A.K. Borysyuk²

Effect of Laser Irradiation on the Structure and Properties of Amorphous Alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$

¹Lviv Ivan Franko National University, Lviv

²National University "Lviv Polytechnic", Lviv

Structure variation in $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ amorphous alloy induced by the pulse laser irradiation has been studied by means of X-ray diffraction method and by means of microhardness and magnetic properties measurements. Structure parameters, estimated from diffraction patterns are analyzed. It is shown that laser irradiation promotes the relaxation of structure and formation of clusters with crystal-like structure.

Keywords: laser annealing, nanoclusters, amorphous alloys.