

На правах рукописи

ВОЛКОВА ИРИНА БОРИСОВНА

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ
МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛОИД ПРИ ДЕФОРМАЦИОННОМ И
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

**Специальность 01.04.01 –
Приборы и методы экспериментальной физики**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ижевск-2004

Работа выполнена в Физико-техническом институте УрО РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Баянкин Владимир Яковлевич

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Баранов Максим Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Альес Михаил Юрьевич
кандидат физико-математических наук, доцент
Бовин В.П.

Ведущая организация ГОУВПО “Ижевский государственный
технический университет”

Защита диссертации состоится «24» декабря 2004 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УдГУ.

Автореферат разослан « 23 » ноября 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент

П. Н. Крылов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Поверхностная сегрегация на протяжении нескольких десятилетий является актуальной темой научных исследований, так как она определяет многие свойства материалов, зависящие от химического состава поверхности.

Различают равновесные и неравновесные сегрегации. Равновесные сегрегации образуются в случае, если неомогенность твердого тела в определенных областях объема (поверхность, межфазные границы, границы зерен, дислокации и т.д.) приводит к уменьшению свободной энергии тела. Неравновесная сегрегация происходит в том случае, если действие внешних факторов (механических, температурных и т.д.) приводит к вариации химического потенциала в объеме материала. Вследствие этого происходит диффузионное перераспределение элементов, скопление их в определенных областях, приводящее к выравниванию химического потенциала. С приближением всей системы к равновесному состоянию, вариации химического потенциала уменьшаются и процесс образования неравновесных сегрегаций замедляется, с уменьшением потока дефектов, вызывающих диффузию компонентов системы. Однако, если происходят структурные превращения, обуславливающие другое значение химического потенциала, то установившиеся концентрационные неоднородности отличаются от исходных, в этом состоянии сегрегации становятся равновесными. Очень важно отметить, что неравновесные сегрегации определяются скоростью диффузионных процессов, исчезают при неограниченно больших временах и проявляются только в том случае, если диффузия позволяет достичь полного термодинамического равновесия.

Можно уверенно сказать, что неравновесные сегрегации изучены хуже, чем равновесные, особенно в аморфных сплавах. Это связано, во-первых с изначально метастабильным состоянием аморфного сплава, так как внешние воздействия, приводящие к возникновению неравновесных сегрегаций, могут

одновременно активировать переход аморфного сплава в более стабильное структурное состояние. Второй причиной, является недостаток знаний о механизмах диффузии в аморфных сплавах. Природа равновесных сегрегаций определяется, как правило, с энергетических позиций и знание механизма диффузии здесь не является основополагающим. Для неравновесных сегрегаций, как уже было отмечено, процесс диффузии является определяющим и без знания механизмов диффузии зачастую нельзя понять физическую сущность данного явления.

Поэтому необходимо применение новых, в чем-то более прогрессивных методов, с помощью которых возможно построение обоснованных физических моделей. Одними из таких методов являются методы компьютерного эксперимента, такой как метод молекулярной динамики. Несмотря на то, что молекулярная динамика давно используется для решения задач физики твердого тела, следует отметить, что подавляющее большинство задач не имеет непосредственного практического применения. В связи с этим необходимо комплексное использование результатов физического эксперимента и методов компьютерного моделирования для выявления микромеханизмов исследуемых процессов с дальнейшим построением математической модели.

В рамках такого подхода возможно не только плодотворно изучать неравновесные сегрегации, но и решить, в некотором роде, обратную задачу – косвенным образом определить механизм диффузии в аморфных сплавах, оценить кинетические коэффициенты.

В связи с вышеизложенным целью работы являлось: **Проведение комплексного исследования методами физического эксперимента и компьютерного моделирования для выявления закономерностей и микромеханизмов процессов перераспределения компонентов в поверхностных слоях аморфных сплавов системы металл-металлоид в условиях механических и низкотемпературных воздействий.**

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное определение изменений концентрации компонентов в поверхностных слоях аморфных сплавов после деформационного и низкотемпературного воздействий.
2. Выявление методом молекулярной динамики микромеханизмов процессов перераспределения компонентов в поверхностных слоях аморфных сплавов системы металл-металлоид
3. Построение, на основе полученных результатов, модели сегрегационных процесса в поверхностных слоях аморфных сплавов системы металл-металлоид при деформационных и низкотемпературных воздействиях.

Для решения задач необходимо:

- получить экспериментальные данные по перераспределению компонентов в поверхностных слоях аморфных сплавов при деформации и охлаждении;
- методами молекулярной динамики выявить микроскопические механизмы вторичных процессов, сопровождающих процессы перераспределения;
- в рамках комплексного подхода построить физико-математическую модель, учитывающую взаимосвязь процессов;
- результаты модельных расчетов сравнить с экспериментальными данными.

Объекты исследования. Свежезакаленные аморфные сплавы $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$. Работа выполнена в Физико-техническом институте УрО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ по темам: «Исследование связи состава, структуры и электронного строения поверхности материалов с их физическими свойствами» (№ гос. регистрации 0185 0010437) и «Исследование связи химического состава, электронной структуры поверхности, приповерхностных слоев материалов, в том числе после внешних воздействий, с их физическими свойствами» (№ гос. регистрации 01.9.10021997).

Научная новизна :

- получены экспериментальные результаты по композиционному перераспределению в поверхностных слоях аморфных металлических сплавов системы металл-металлоид при деформационном нагружении и впервые по низкотемпературной обработке в жидком азоте;
- впервые методом молекулярной динамики смоделирован процесс перераспределения элементов в аморфном сплаве в условиях деформации растяжением и сжатием, а также в условиях температурного нагружения;
- предложен механизм перераспределение элементов АМС путем миграции в составе кластеров. Результаты расчетов произведенных с использованием теории движения включений в твердых телах Гегузина-Кривоглаза, позволили получить кинетические коэффициенты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.
- предложенный механизм, учитывающий существование кластеров в АМС, представляет теоретическую и практическую ценность для развития теории диффузии в аморфных металлических сплавах.

Положения выносимые на защиту:

- экспериментальные результаты по сегрегационным процессам в поверхностных слоях аморфных сплавов системы металл-металлоид при деформационных и низкотемпературных воздействиях;
- модель перераспределения компонентов аморфных сплавов в условиях внешних воздействий;
- результаты оценки кинетических коэффициентов при компьютерном моделировании процессов и их расчетов в соответствии с феноменологической теории диффузии в аморфных сплавах;

Практическая значимость. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для оценки эксплуатационных характеристик аморфных сплавов системы металл-металлоид. Предложенный механизм миграции атомов металлоида (бора, фосфора и т.д.) позволяет расширить представления о

процессах перераспределения компонентов в неравновесных металлических системах, что может быть использовано при разработке технологий их получения и применения.

Апробация результатов.

Результаты работы докладывались на: 1V Межгосударственном семинаре "Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий" (Обнинск, 1997г.), XI V Уральской школе металловедов-термистов "Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов" (Ижевск-Екатеринбург, 1998г.), Второй Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2003г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 115 наименований, изложена на 108 страницах, включая 35 рисунков и 2 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели работы и конкретные задачи исследования, а так же положения, выносимые на защиту, излагается структура диссертации.

Первая глава представляет собой обзор мировой и российской научной литературы, отражающей накопленные знания в области изучения миграции компонент аморфных металлических сплавов (АМС). Поскольку одной из входных посылок при построении физической модели выносимой на защиту, является кластерная структура АМС в первой главе уделено внимание не только диффузии в АМС, но и структуре АМС, а так же влиянию структуры на механизмы диффузии в АМС. Кроме того, в связи с тем, что экспериментальные результаты, выносимые на защиту, несколько противоречат

устоявшимся взглядам на процессы миграции компонентов АМС, особое внимание в первой главе уделено экспериментам, подтверждающим полученные результаты [1,2], а также их интерпретации. Ниже приведены ключевые моменты, затронутые в первой главе на которые в дальнейшем послужили основой для интерпретации полученных в ходе работы экспериментальных данных.

На сегодняшний день, практически отсутствуют экспериментальные данные о диффузии компонентов АМС при температурах меньших 100-200⁰С, при которых развиваются, как правило, процессы, приводящие к возникновению неравновесных сегрегаций. Поэтому, для формирования представления о механизмах данных процессов приходится производить экстраполяцию существующих данных на область более низких температур.

Анализ совокупности результатов измерений коэффициента диффузии, полученных в 70-е годы прошлого века, показал, что полезно различать два общих класса в зависимости от типа диффундирующих атомов: "малые" атомы (Li, металлоиды малых размеров, скажем В) и "большие" атомы (металлы Au, Ag, Pd, Fe и металлоиды больших размеров, скажем Р). Как оказалось, «малые» атомы диффундируют значительно быстрее (на два порядка), чем «большие». Эти результаты позволили выдвинуть Киджеку Б. предположение, что диффузия «малых» и «больших» атомов в аморфных сплавах развивается посредством разных механизмов. То же самое можно сказать, при сравнении диффузии в аморфных и кристаллических телах. Более поздние результаты сделали этот вывод менее определенным, тем не менее, сохранив указанную закономерность.

Важно так же отметить, что ряд экспериментальных данных указывает на отсутствие у “малых” атомов явной аррениусовской зависимости значения коэффициента диффузии от температуры в области нижней границы, поддающегося исследованию интервала температур, хотя в области температур кристаллизации значение коэффициентов диффузии согласуется с экстраполя-

цией по закону Аррениуса. В качестве примера можно привести работу Бирака С., Лежура Д. в которой изучалась диффузия Li в аморфном сплаве Pd-Si или работу Киджека М. и др. по диффузии В в аморфном сплаве Ni-Nb (см. рис 1).

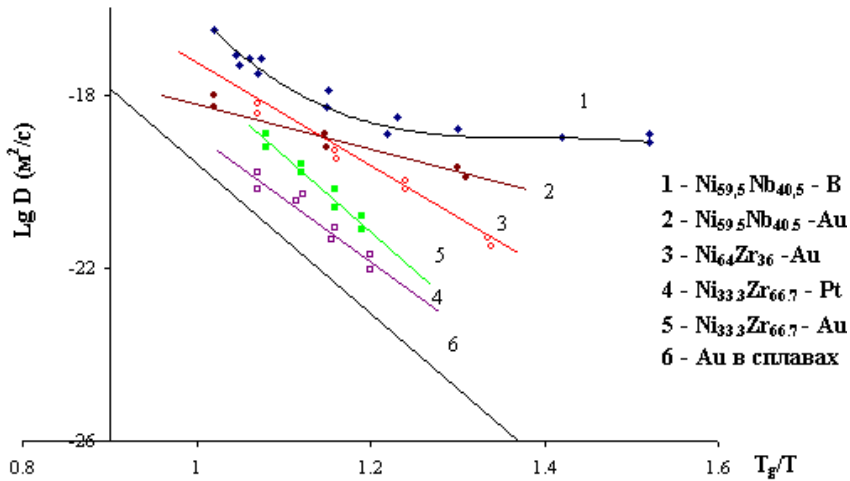


Рис.1.
Нормированный аррениусовский график для коэффициентов диффузии, измеренных в аморфных сплавах типа металл-металлоид.

Данное явление свойственно как для сплавов типа М-М, так и для сплавов типа М-Ме. Для нашего случая наиболее интересной является работа Чена Р. и др [3]. В этой работе определялся коэффициент самодиффузии В в релаксированном $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. Коэффициент диффузии при этом так же не подчинялся закону Аррениуса и составлял в интервале температур ~ 40 К (вблизи температуры рекристаллизации) 10^{-18} м²/с.

Классически подобные факты принято связывать с изменением механизма диффузии при смене определенного температурного интервала.

Не вызывает сомнения утверждение, что структура ближайшего окружения (локальная структура) атома во многом определяет механизм его диффузии. Анализ экспериментальных исследований проделанных различными методами, непротиворечиво указывает на сильную короткую связь атомов бора с атомами металлической основы АМС и наличие наноразмерных кластеров со стехиометрией типа Fe_3B .

Что касается теоретических представлений о структуре следует отметить, что объединяющим все модели фактором является наличие в аморфном состоянии свободного объема, даже если изначально они не были нацелены на его изучение. К настоящему времени, можно считать общепринятым, что "...

независимо от природы и происхождения свободного объема его роль в осуществлении процессов релаксации, деформации, массопереноса и ряда других в переохлажденных жидкостях является определяющей..." (Глезер А.М.)

Вторая глава является методической и посвящена описанию экспериментальных и вычислительных методов, примененных в работе.

Осуществляли два типа воздействия на АМС: деформация изгибом и низкотемпературная обработка.

При деформации изгибом, образцы представляли собой ленты аморфного сплава $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ толщиной ~ 16 мкм, шириной 10мм, полученные путем быстрой закалки из расплава и ленты аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ толщиной ~ 20 мкм, шириной 10 мм, полученные тем же способом.

Для деформации аморфных лент в условиях градиента напряжений ленту изгибали вокруг оправки определенного диаметра до совмещения противоположных концов. В этом случае степень деформации определялась диаметром оправки. В зависимости от решаемой задачи реализовались как упругие, так и пластические деформации. Степень пластических деформаций при минимальном радиуса изгиба составляла около (40-45)%. Исследовались сегрегационные эффекты в условиях гомогенной и негомогенной пластической деформации, при упругих деформациях в напряженном состоянии и при остаточных деформациях. Исследования проводили на воздухе при комнатной температуре и временных выдержках от 2 час, до нескольких дней.

При низкотемпературной обработке, образцы представляли собой ленты магнитно-мягкого аморфного сплава $Co_{57}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{17}$ толщиной ~ 20 мкм, шириной 10мм, полученные путем быстрой закалки из расплава. Низкотемпературная обработка проводилась путем погружения в жидкий азот (-196 °С) с выдержкой 10, 60 и 120 мин.

В обоих случаях, послойный элементный анализ проводили методом оже-электронной спектроскопии. Атомную структуру исходных и обработанных образцов контролировали методом рентгенографии. Механические свойства

образцов исследовались с помощью установки "Инстрон" с повышенной жесткостью и использованием специальных губчатых захватов при комнатной температуре со скоростью деформации 10^{-3}с^{-1} .

Обсуждаемые в данной работе экспериментальные данные не имеют простого толкования и не вписываются в имеющиеся теории миграции компонентов АМС. Поэтому, в качестве метода, дополняющего эксперимент и дающего информацию о микромеханизмах исследуемых процессов для разработки теоретической модели, используется компьютерное моделирование или вычислительный эксперимент. В данной работе в качестве метода компьютерного моделирования применялся метод молекулярной динамики. При этом использовалась программа MMD, разработанная в лаборатории радиационных повреждений ФТИ УрО РАН, Чудиновым В.Г., Дядиным В.М. и др. [4].

В третьей главе изложены результаты физических экспериментов проделанных в рамках данной работы и направленных на изучение изменения свойств АМС при деформационном воздействии (деформация изгибом) и низкотемпературной обработке.

Наибольший эффект имеет место при максимальных деформациях изгибом аморфных лент $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$. Перераспределение компонентов системы $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ затрагивает поверхностный слой глубиной до 4,0 нм. Под действием напряжения растяжения растет концентрация кислорода, железа, а концентрация углерода уменьшается. Кроме того, происходит обогащение приповерхностного слоя атомами фосфора. По мере стравливания растянутой поверхности на глубине 4.0 нм элементный состав приближается к объемному составу АМС в недеформированном состоянии. Скорость процессов для условий комнатной температуры чрезмерно велика, в кристаллических телах такое перераспределение не наблюдается. В зоне сжатия аморфного образца наблюдается противоположная картина: значительное обогащение поверхностного слоя атомами углерода. Присутствие атомов Р не обнаружено.

По мере стравливания сжатой поверхности до глубины 15-16 нм состав анализируемого слоя приближается к объемному составу АМС в исходном состоянии.

Деформацию растяжением и сжатием АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ осуществляли, в соответствии с описанием деформирования, приведенном в главе 2. На рис. 2 представлены профили распределения компонентов по глубине с контактной стороны аморфной ленты состава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в исходном состоянии (а), в области растяжения (б). Деформирование приводит к значительному перераспределению в приповерхностных слоях аморфной ленты: обогащению области растяжения атомами железа и обеднению атомами бора (б). Из анализа Оже-спектров видно, что в поверхностных слоях атомы бора находятся в связи с кислородом до глубин (1,5-1,8) нм, что определяется по сдвигу энергетического положения KLL-линии бора (170 эВ).

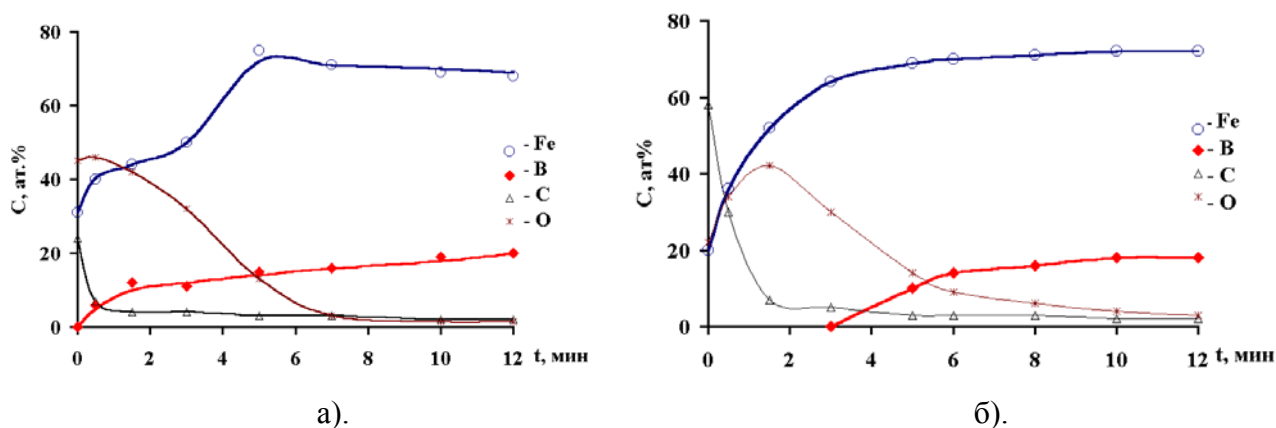


Рис. 2. Распределение концентрации компонентов АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$
а) исходное состояние, б) растяжение.

В отличие от широко исследованных случаев отжига АМС при температурах выше комнатных, в работе использовалось низкотемпературное воздействие. Результаты исследований влияния выдержки при температуре жидкого азота (77 К) магнитомягкого АМС $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ в течение 10, 60 и 120 минут на поверхностные сегрегации компонентов представлены на рис.3. Выявлено, что низкотемпературное воздействие не приводит к заметным

изменениям структуры сплава, образцы оставались рентгеноаморфными.

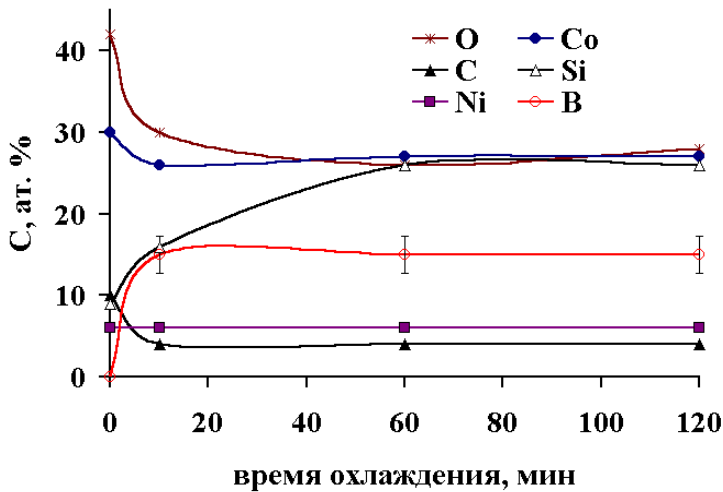


Рис.3
Изменение поверхностных концентраций компонентов АМС $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ в зависимости от времени низкотемпературной обработки

Распределение компонентов в поверхностных слоях с контактной стороны аморфной ленты в исходном состоянии характеризуется, как и для других АМС, концентрационной неоднородностью в тонких поверхностных слоях толщиной до 5.0 нм (рис.4). Видно, что до 2.0 нм поверхность насыщена атомами кислорода, находящимися в связи с металлоидами (бора и кремния), что отражается на энергетическом положении спектров оже-переходов KLL бора и кремния: 168.0 эВ и 82.0 эВ, в то время как энергетическое положение несвязанных атомов составляет: 180.0 эВ и 92.0 эВ, соответственно.

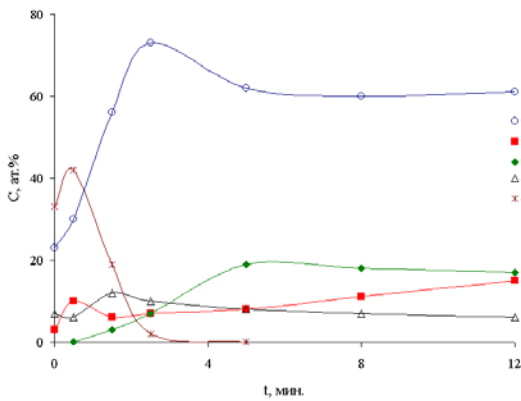


Рис. 4. Распределение элементов по глубине в исходном состоянии АМС $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$.

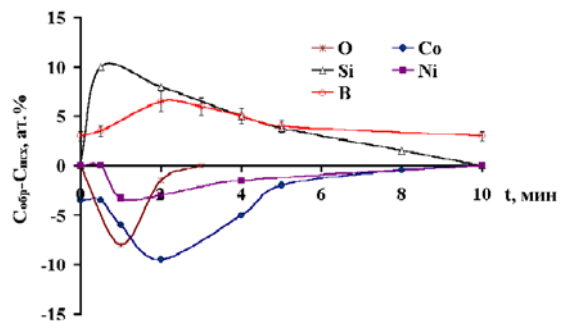


Рис. 5. Влияние низкотемпературной обработки ($E_{\text{отж}}=77\text{ К}$) на состав поверхностных слоев АМС $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$.

Низкотемпературная обработка вызвала концентрационные изменения в поверхностных слоях сплава, причем оксидный слой сократился до 1.0 нм. Хотя

концентрационная неоднородность в поверхностных слоях сохраняется, но поверхностное содержание компонентов меняется (см. рис.5). Очевидно, что столь быстрое перераспределение компонентов АМС, при столь низких температурах плохо вписывается в устоявшуюся систему взглядов на диффузию в АМС (как теоретических, так и экспериментальных).

Поэтому в четвертой главе описаны результаты компьютерного моделирования осуществленного в рамках вышеописанного комплексного подхода.

При моделировании деформации АМС, было проведено два вычислительных эксперимента. Исходная аморфная пленка (в вычислительном эксперименте) для обоих случаев была получена одинаково (путем плавления образца, а затем резкого охлаждения – закалки). Для пленки были заданы следующие размеры $1.6 * 1.6 * 4.2$ нм, причем последний размер – толщина. Именно на таких глубинах происходят основные преобразования в экспериментальных концентрационных профилях и, в то же время, такие размеры удовлетворительны с точки зрения параметров компьютерного эксперимента. Всего было задействовано 769 атомов железа и 193 атомов бора, что соответствовало составу $Fe_{80}B_{20}$. Нижний атомный слой пленки жестко закреплялся имитируя бесконечную матрицу. На боковые поверхности были наложены циклические граничные условия.

В первом вычислительном эксперименте имитировалось растяжение поверхности аморфной пленки. Для этого верхний слой первоначального кристаллита был растянут на 50%. Относительное удлинение промежуточных слоев в начальном состоянии менялось линейно вдоль оси Z (перпендикулярной плоскости поверхности) в пределах от 0 до 50%. Таким образом, моделировалась область растяжения при деформации изгибом. При проведении компьютерного эксперимента, введением вязких сил регулировался отвод (подвод) тепла от образца для имитации влияния бесконечной матрицы с температурой 300 К.

На рис. 6 представлены графики зависимости процентного содержания атомов от номера атомного слоя (поверхность 24 слой). Наблюдается тенденция к уменьшению числа атомов бора на поверхности.

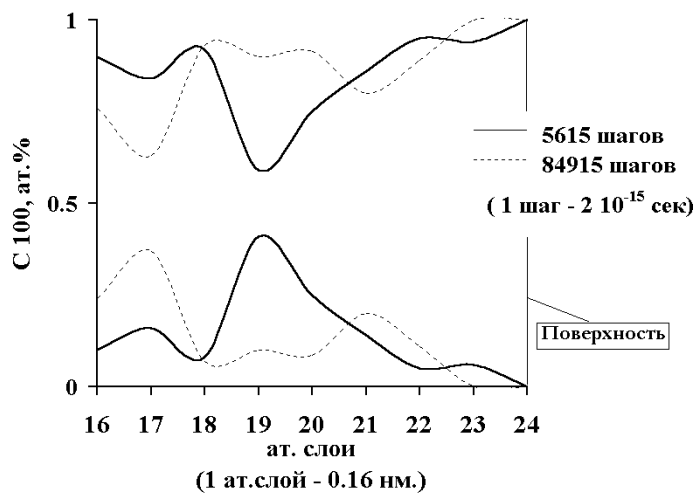


Рис. 6. Результаты МД- моделирования аморфной системы Fe-B: (сплошная кривая) - начальная концентрация, (пунктир) - после деформации растяжением. 5615 шаг- начало проведения МД - эксперимента

Во втором вычислительном эксперименте имитировалась, соответственно, область сжатия аморфной пленки. Причем сжатие производилось аналогично растяжению, лишь с заменой знака деформации.

При моделировании низкотемпературного воздействия так же проводилось два компьютерных эксперимента.

В первом эксперименте методом молекулярной динамики исследовалась аморфная система сферической формы. Для удобства наблюдения образец был условно разбит на 7 слоев (толщина слоя около 0.3 нм), с порядковыми номерами от 0 (центр) до 6 (поверхность). В 0–4 слоях поддерживалась температура 300 К, а в слоях 5-6 температура 77 К. Резкая граница между областями с различной температурой создавала аномально высокое значение градиента температуры, что должно было активировать движение атомов металлоидов в составе кластеров. Глубина расчета составляла 60000 шагов, при шаге по времени $2 \cdot 10^{-15}$ с.

Для исключения влияния поверхности при компьютерном моделировании был проделан второй компьютерный эксперимент, в котором аморфная система имела циклические граничные условия (отсутствовала поверхность). В объеме

исследуемого образца создавалась сферическая область внутри которой поддерживалась температура 300 К, вне этой области поддерживалась температура 77 К.

При используемых временах компьютерного эксперимента невозможно полностью проследить за диффузионными процессами, однако есть надежда уловить некоторые тенденции. Результатом компьютерного моделирования в первом случае явилось увеличение количества атомов бора на поверхности аморфного образца. При этом число атомов железа на поверхности практически не изменилось. Однако, относительная концентрация и того, и другого компонента изменилась соответствующим образом. На рис. 7, 8 демонстрируются результаты расчета. Хорошо заметна тенденция к увеличению относительной концентрации атомов бора на поверхности. В ходе компьютерного эксперимента было отмечено, что бор мигрирует в составе железо-борных кластеров, что подтверждается анализом рассчитанной функции радиального распределения атомов.

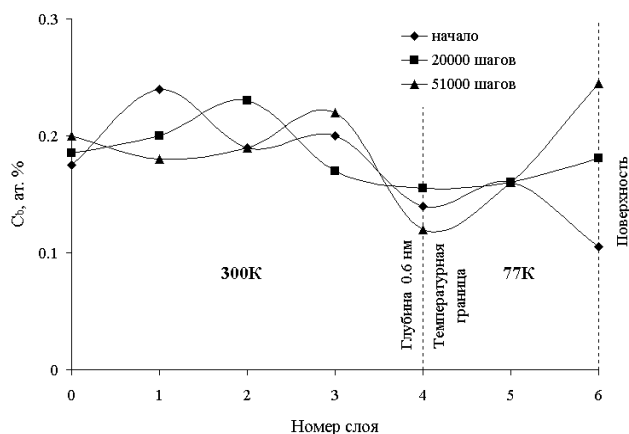


Рис. 7. Кинетика относительной концентрации бора при МД- моделировании аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ сферической формы (слой 6 – охлаждаемая поверхность).

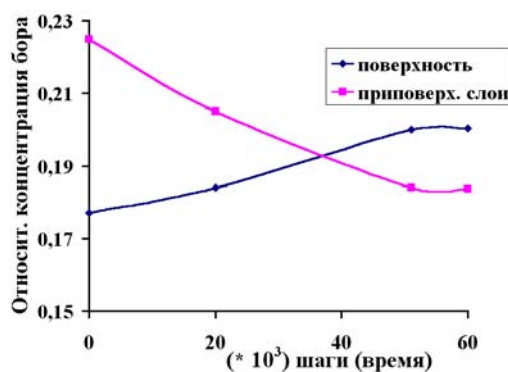


Рис. 8. Изменение относительной концентрации бора по времени на поверхности и в приповерхностных слоях при МД - моделировании аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ сферической формы.

Результаты второго эксперимента не противоречат результатам первого.

Анализ структуры смоделированного АМС (как визуальный так и путем построения функции радиального распределения атомов) позволил выявить кластерную структуру АМС. Более того, выявлено, что атомы бора перемещаются исключительно в составе указанных кластеров. Само же перемещение кластеров происходит в результате миграции атомов железа по поверхности кластеров или в межкластерном пространстве с последующим вытеснением кластеров.

Было отслежено движение некоторых “свободных” атомов железа (на рисунке 9, демонстрирующем вышеописанный механизм перемещения компонентов АМС они окрашены в серый цвет). На рис.9 а) и б) представлены пути движения “свободных” атомов железа (№№ 2011, 1576, 1866, 1722), представленные в проекциях 90° или 30° для большей наглядности. Анализируя данные траектории, можно сделать вывод, что “свободные” атомы железа двигаются по поверхности кластера Fe – В, перемещая его в пространстве в соответствии с имеющимся градиентом напряжений.

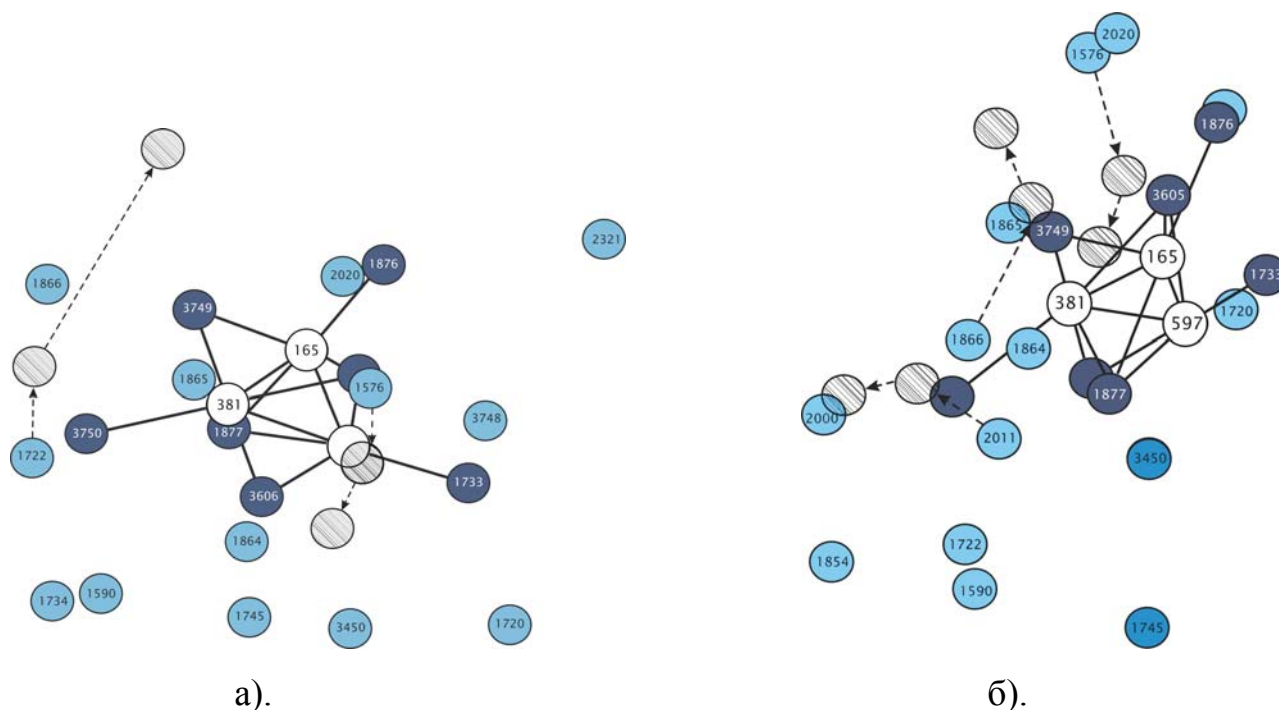


Рис. 9. Динамика движения некоторых атомов железа
5000 шагов-начало, (штрихованные атомы 14000, 80000 шагов)
а). 90° (010); б). 30° (010).

В пятой главе предложен механизм перемещения атомов металлоида в составе металл-металлоидных кластеров в полях упругих напряжений и на его основе разработана физическая модель. Согласно этой модели скорость движения кластера в поле напряжений, обусловлена диффузионными поверхностными потоками и определяется формулой:

$$\vec{v} = -\frac{10}{3} \frac{\omega D_s}{f_s kT} \frac{a}{R} \sigma_1 \vec{e}_z \quad (1)$$

здесь \vec{v} – скорость движения кластера относительно поверхности, $\sigma_1 \sim \delta\sigma_{nn}/L_k$ – градиент напряжений, L_k – средний размер кластера, D_s – пограничный коэффициент диффузии атомов матрицы (в нашем случае Fe), ω – атомный объем, T – температура, f_s – поверхностный фактор корреляции, \vec{e}_z – единичный вектор, сонаправленный с градиентом напряжений, R – расстояние порядка радиуса кластера, a – толщина слоя локализации пограничного потока атомов матрицы. При разработке физической модели использовался формализм теории движения макроскопических включений в твердых телах развитой Кривоглазом и Гегузиным [5]. Проведен анализ пределов применимости указанной теории для построения модели миграции компонентов АМС в поле упругих напряжений.

Произведены модельные расчеты с входными параметрами взятыми из

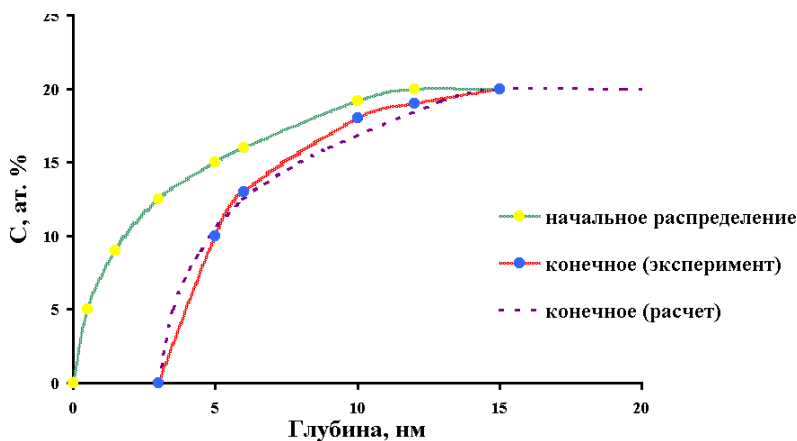


Рис. 10.
Расчет перераспределения бора в АМС Fe₈₁B₁₉ при деформации изгибом

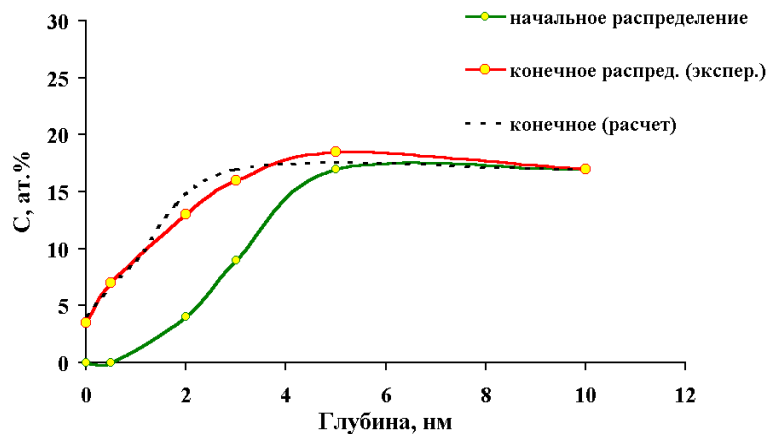


Рис. 11.
Расчет перераспределения бора в АМС при низкотемпературном воздействии

физических экспериментов проделанных в рамках данной работы и описанных в главе 3. Получено удовлетворительное согласие с результатами указанных экспериментов (см. рис.10, 11).

В рамках предложенной модели коэффициент диффузии атомов бора, будет эквивалентен коэффициенту диффузии кластера, можно оценить по формуле

$$D_{\text{бора}} \sim D_{\text{КЛ}} \approx \left(\frac{a}{R} \right)^4 * D_s,$$

где $D_{\text{КЛ}}$ - коэффициент диффузии кластера, D_s - коэффициент поверхностной диффузии атомов матрицы, a – толщина слоя локализации пограничного потока, R - расстояние порядка размера кластера. Полученное значение коэффициента диффузии бора имеет порядок 10^{-19} - 10^{-22} м²/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными в интервале температур 250 – 300 К (при этом считается, что коэффициент диффузии кластера и есть коэффициент диффузии бора, с которым бор перемещается в эксперименте).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты комплексного исследования сегрегационных процессов в поверхностных слоях неравновесных металлических сплавов в условиях градиентов механических напряжений и

температуры. Для достижения поставленной цели использована следующая последовательность исследований:

1. На примере АМС составов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ методом Оже-электронной спектроскопии исследованы перераспределения компонентов в поверхностных слоях в условиях градиентов механических напряжений и низких температур.

2. Методом молекулярной динамики смоделированы процессы миграции компонентов системы в исследуемых условиях, получены основные данные по структуре сплавов и динамике протекающих процессов для разработки теоретической модели.

3. На базе теории М.А.Кривоглаза и Я.Е.Гегузина, описывающей движение макроскопических включений в твердых телах, предложена модель перераспределения компонентов аморфной системы типа металл-металлоид, позволяющая определить коэффициенты миграции металлоидов в условиях градиентов механических напряжений и низких температур.

Получены следующие результаты.

1. Деформирование аморфной ленты составов $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ вызывает перераспределение компонентов сплавов в поверхностных слоях, аналогично перераспределению в поверхностных слоях АМС $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ увеличение концентрации атомов металла (надразмерного атома) в области растяжения и атомов металлоида (подразмерного атома) в зоне сжатия. Причем уровень концентрационного перераспределения зависит от степени деформации. Эти результаты могут свидетельствовать о идентичности сегрегационных процессов в неравновесных металлических системах, какими являются АМС системы металл-металлоид.

2. Выявлено перераспределение компонентов в поверхностных слоях аморфного металлического сплава $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{17}$ в условиях низкотемпературной (77 К) обработки, полученные результаты

свидетельствуют о протекании релаксационных процессов при низкотемпературном воздействии.

3. Моделирование физических процессов на примере АМС состава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ методом молекулярной динамики на микроскопическом уровне показали, что в структуре аморфного присутствуют кластеры металл-металлоид. Процесс миграции металлоидов в условиях внешних нагрузжений осуществляется в составе кластеров Fe-B в область с более высокой концентрацией напряжений.

4. Предложена модель перераспределения компонентов АМС системы металл-металлоид, основой которой является теория Кривоглаза-Гегузина о движении макроскопических включений в твердых телах. Проведенный расчет диффузионных коэффициентов показал значения, близкие к оцененным в процессе компьютерного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайченко С.Г., Глезер А.М. и др. Эффект необратимого изменения структуры и физических свойств аморфных сплавов после низкотемпературных воздействий. Докл. Академии наук, 1999г., т.367, №4, с.478-480.
2. Баянкин В.Я, Васильев В.Ю., Кадикова А.Х. и др. О составе поверхности в напряженной зоне аморфной ленты. Известия АН СССР, сер. физ., т.50, 1986, № 9, с. 1700-1703.
3. Cahn R.W., Evetts J.E., Patterson J., Somekh R.E., Jackson C.K. Direct measurement by secondary-ion spectrometry of self-diffusion of boron in iron nickel boride ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$) glass. – J. Mater. Sci., 1980, vol. 15, N3, p. 702-711.
4. Чудинов В.Г., Нургаянов Р.Р., Ладьянов В.И. Влияние особенностей сил межатомного взаимодействия на склонность к аморфизации сплавов металл-металлоид.- Физика и химия стекла, 1996, т.22, N 3, с. 299-307.
5. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М., Metallurgia, 1971 г., 344 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Баянкин В.Я., Волкова И.Б., Васильев В.Ю., Маризина Л.Ю. О деформационном перераспределении состава поверхностных слоев аморфного сплава. // ФизХОМ, 1994, №3, с.48-53.
2. Волкова И.Б., Баянкин В.Я. Релаксация поля внешних напряжений в аморфном сплаве Fe-B. // ФММ, 1995, т.79, вып.5, с.107-110.
3. Баянкин В.Я., Волкова И.Б., Васильев В.Ю. Низкотемпературная обработка магнитно-мягкого сплава на основе кобальта. // Металлы, 1997, №1, с.164-167
4. Волкова И.Б., Баранов М.А., Баянкин В.Я. Релаксация аморфной системы Fe-B при деформации изгибом. // Материаловедение, 1998, №6, с.2-8.
5. Волкова И.Б., Баранов М.А., Баянкин В.Я. Моделирование охлаждения аморфного сплава. // Вестник Тамбовского университета, сер. Естеств. и технич. науки, 2000, т.5, вып 2-3, с.313-315.
6. Баранов М.А., Волкова И.Б., Баянкин В.Я. Модель перераспределения компонентов в поверхностных слоях аморфных сплавов системы металл-металлоид при деформационном и низкотемпературном нагружениях, // Доклады. Академии наук, 2003г., т.383, №3, стр. 321-325.
7. Волкова И.Б., Баранов М.А., Баянкин В.Я. Исследование влияния низкотемпературного воздействия на сегрегационные процессы в аморфных сплавах типа металл-металлоид. // ФизХОМ, 2004 г., №2, стр. 87-91.

Подписано в печать 18.11.2004 г.
Тираж 100 экз. Заказ №21.
Отпечатано в группе оперативной полиграфии
ФТИ УрО РАН