

На правах рукописи

БУТЕНКО Павел Николаевич

**ИЗМЕНЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЁКОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И
МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность 05.16.01. – Металловедение и термическая обработка металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Лукьяненко Александр Сергеевич

**Официальные
оппоненты:** д.т.н., профессор Хусаинов Михаил Андреевич
к.т.н. Горобей Владимир Николаевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича

Защита состоится _____ года в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.229.14. в ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет» по адресу: Санкт-Петербург,
Политехническая ул., 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО
«Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета

д.т.н., профессор

Кондратьев С.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Последние десятилетия характеризуются неуклонным ростом количества работ в области физики поверхности. Установлено, что структура и физические свойства поверхностных слоёв существенно отличаются от соответствующих структуры и свойств объёма материала. Химический состав поверхностных слоёв отличается от объёмного. В то же время, от состояния поверхности существенно зависят физико-механические свойства образца в целом, например, механическая прочность.

Большое внимание в последнее время уделяется изучению структуры и физико-механических свойств металлических стёкол (МС). Это обусловлено как чисто научным, так и прикладным аспектами. МС отличаются повышенной прочностью, твёрдостью, коррозионной стойкостью и пр. Однако, их структура, к сожалению, не является стабильной и существенно изменяется при внешних воздействиях (тепловых, механических). Физические процессы и изменение структуры в поверхностных атомных слоях при различных внешних воздействиях отражаются, прежде всего, на топографии поверхности. Поэтому, наше внимание в диссертационной работе было сосредоточено на динамике рельефа поверхности, в т.ч. при внешнем механическом воздействии.

В качестве основных экспериментальных методов изучения геометрии поверхности нами были использованы сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомная силовая микроскопия (АСМ). Как вспомогательные методы, для контроля состояния поверхности, были применены трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) и электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

Обработка и анализ экспериментальных данных производилась с помощью различных статистических методов. Для автоматизации эксперимента и анализа экспериментальных данных был использован широкий набор специальных программных продуктов и дополнительно разработаны две программы.

Цель работы.

Целью данной работы являлось исследование изменения геометрии и структуры поверхности металлических стёкол при температурных и механических воздействиях.

Задачи работы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовалось воздействие температуры на структуру и рельеф поверхности МС;
2. Изучалась *in situ* трансформация рельефа поверхности МС под действием одноосного растягивающего напряжения;
3. Производился статистический анализ деформационного рельефа поверхности МС на разных этапах ступенчатого нагружения и температурного воздействия.

Научная новизна.

Основные моменты в данной работе, являющиеся новыми с научной точки зрения, следующие:

1. Методом электронной оже-спектроскопии изучен химический состав поверхностных слоёв фольги металлического стекла (МС) $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$. Установлено, что контактная сторона обеднена элементами-стабилизаторами аморфного состояния и имеет повышенное содержание кислорода;
2. Методом трансмиссионной электронной микроскопии обнаружена участковая кристаллизация обеих поверхностей фольг МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ после проведения изотермического отжига.
3. Методом атомной силовой микроскопии изучена топография исходных контактной и неконтактной поверхностей фольги МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$. Установлены существенные различия в структуре рельефа этих

- поверхностей, что является отражением физических и технологических условий их формирования;
4. Методом атомной силовой микроскопии изучена трансформация рельефа поверхности фольги МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ в результате изотермического отжига. Обнаружено сглаживание исходной крупномасштабной структуры рельефа при одновременном повышении концентрации мелкомасштабных неоднородностей;
 5. Методом сканирующей туннельной микроскопии *in situ* была изучена трансформация рельефа боковой поверхности фольги МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ в широком интервале нагрузок, вплоть до $\sigma = 2.6GPa$;
 6. Статистическими методами фрактального поверхностного анализа (методика «вейвлет-преобразований») проведён анализ деформационного рельефа боковой поверхности. Установлено, что мультифрактальная структура исходного рельефа при высоких нагрузках переходит в монофрактальную;
 7. Методом «покрытий» вычислялась фактальная размерность боковой поверхности фольги МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ при ступенчатом нагружении образца. В результате чего, обнаружена тенденция к росту фрактальной размерности по мере повышения нагрузки.

Практическая значимость работы.

В качестве главных приложений результатов диссертационной работы можно выделить следующее:

1. Полученные результаты по воздействию температуры и механической нагрузки на поверхность фольг МС могут быть использованы для целенаправленного улучшения механических характеристик этих материалов.
2. Обнаруженный переход исходной мультифрактальной структуры поверхности МС под влиянием нагрузки в монофрактальную, является важным для понимания механизма зарождения разрушения МС. Данный факт может служить основой для прогнозирования разрушения в МС.

3. Разработанные программные пакеты для проведения статистического анализа экспериментальных данных, позволяют автоматизировать процесс обработки и предоставляют широкий круг вычисляемых параметров, характеризующих геометрию и структуру поверхности.

Место проведения работы.

Работа выполнялась в Физико-Техническом Институте им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия. Также, местами выполнения диссертации являлись: Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург, Россия; Институт Материаловедения, Институт Физики Твёрдого Тела и Лазерный Центр Ганновера (Университет Ганновера), Ганновер, Германия.

Благодарности.

Автор работы благодарит д.ф.-м.н. проф. Бетехтина В. И., д.т.н. проф. Гюлиханданова Е. Л., и к.ф.-м.н с.н.с. Корсукова В. Е. за помощь при постановке цели и формулировки задач работы, а также за их интерес и активное участие в обсуждении работы на всех этапах её проведения.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на конференции «ОХА» (Киев, 2001г.), на "XIV петербургских чтениях по проблемам прочности" (Санкт-Петербург, 2003г.), на международной конференции "XLII Актуальные проблемы прочности" (Калуга, 2004г.), на научных семинарах в СПбГПУ и ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 работ. Список публикаций приведён в конце автореферата.

Объём работы.

Диссертация содержит 181 страницу, включая текст, 83 рисунка, 9 таблиц и 2 приложения, приложение на гибких дисках с разработанным программным обеспечением.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение.

Обоснована актуальность темы, определены объекты исследования, кратко перечислены научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1. Структура поверхности металлических стёкол.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор современных представлений о структуре МС, процессах, проходящих на поверхности. Также, в ней находится информация об экспериментальных и теоретических методах исследования поверхности. Особое внимание было уделено работам по термическому и механическому воздействию на геометрию и структуру поверхности МС. В конце главы определена цель диссертационной работы.

Глава 2. Объекты исследования, развитие методов экспериментального исследования и методов обработки экспериментальных данных.

Объектами исследования в данной диссертации являлись следующие металлические стёкла: $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$, $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}^*$, Ni_xTi_y ($x \approx 50$, $y \approx 50$). Все они были получены методом спиннингования на воздухе, $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}^*$ был получен методом спиннингования в вакууме.

Материалы подвергались трём типам внешних воздействий, а именно: температурному (различные типы отжигов), гидростатическому давлению, одноосному растяжению.

Описано оборудование, условия эксперимента, некоторые усовершенствования и связь с программным обеспечением, основные

экспериментальные методы исследования поверхности металлических стёкол, использованные в данной работе. Их четыре: атомная силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) – методы исследования геометрии поверхности, трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) позволяет исследовать структуру поверхности и объёма материала, электронная оже-спектроскопия (ЭОС) предоставляет информацию о распределении химических элементов в поверхностных слоях образца.

Необходимо отметить, что исследования образцов под нагрузкой с помощью СТМ производились непосредственно (*in situ*) при нахождении устройства для растяжения с образцом на предметном столике микроскопа. Поскольку методы АСМ и СТМ в какой-то степени перекрывают друг друга, это позволяет иметь достаточно близкие по типу массивы экспериментальных данных, производить их верификацию, пр.

Для количественной обработки экспериментальных данных применялись статистические методы анализа, а именно: спектральный поверхностный анализ (СПА), фрактальный поверхностный анализ (ФПА) и метод математического многофакторного планирования эксперимента (МПЭ). Почти все эти методы достаточно широко (кроме ФПА) применялись и раньше для подобных целей. Однако, в данной работе все они были несколько изменены и адаптированы к поставленным задачам и связаны с различным программным обеспечением.

Глава 3. Воздействие температуры и гидростатического давления на геометрию поверхности металлических стёкол.

Трансформация геометрии поверхности МС изучалась при температурном воздействии, а также под влиянием гидростатического давления.

Прежде всего, методом ЭОС исследовался химический состав исходной поверхности. Было выявлено, что контактная сторона ленты МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ обеднена элементами-стабилизаторами аморфного состояния (в данном случае это Si и B), более того, она имеет повышенное содержание кислорода.

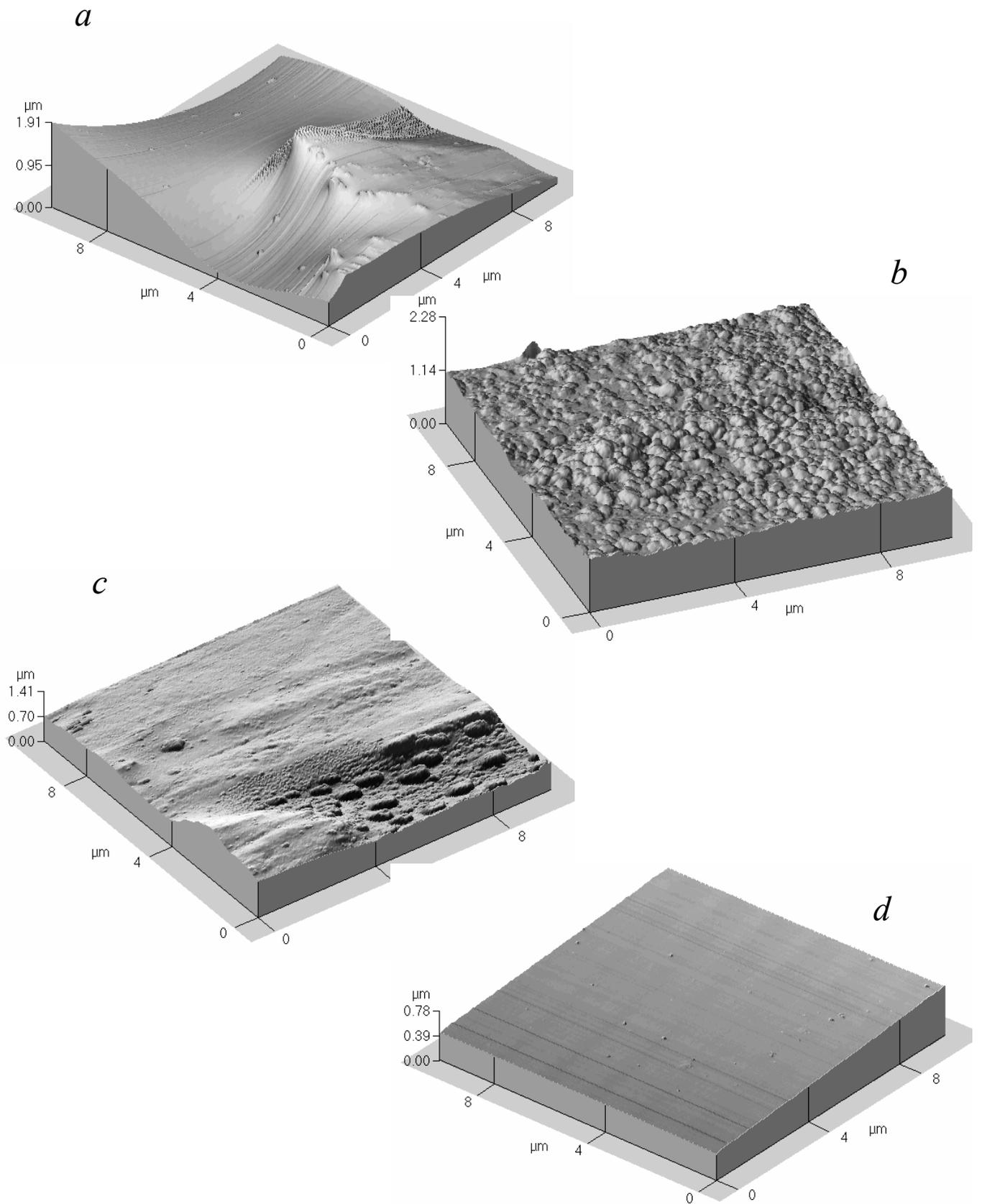


Рис. 1 Поверхность МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ *a* – в исходном состоянии, контактная сторона, *b* – в исходном состоянии, неконтактная сторона, *c* – в отожжённом состоянии, контактная сторона, *d* – в отожжённом состоянии, неконтактная сторона.

Методом ТЭМ изучалась степень кристаллизации МС. Была обнаружена участковая кристаллизация поверхностей образцов МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, подверженных изотермическому отжигу (при температуре 240C° в течение 6 часов). В аморфной матрице найдены зародыши кристаллической метастабильной фазы размерами 0.3mkm и более. При данном режиме термообработки наблюдаются радикальные изменения геометрии и структуры контактной и неконтактной поверхности. Высказано предположение, что изменения связаны с активизацией процессов структурной релаксации и предкристаллизации.

Непосредственное изучение геометрии поверхности МС производилось методом АСМ. На Рис. 1 показаны топограммы контактной и неконтактной поверхности ленты $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, в исходном (1а и 1b) и отожжённом (1с и 1d) состоянии. Видно, что геометрия обеих поверхностей существенно меняется при температурном воздействии.

Для количественного описания структуры рельефа применён статистический метод спектрального поверхностного анализа. На Рис. 2 а, б функции плотности состояний (ФПС) характеризуют распределение количества дефектов поверхности в зависимости от их размеров. Из рисунков видно, что термический отжиг фольги на контактной и неконтактной сторонах приводит к сглаживанию крупномасштабных неоднородностей. Обработка этого материала гидростатическим давлением приводит к аналогичному результату. Отметим, что ФПС после указанных воздействий (отжиг и давление) на неконтактную поверхность принимают форму близкую к форме функции Гаусса.

Дополнительные статистические оценки подтверждают, что проведённые тепловое воздействие и механическое давление снижают среднеквадратичную шероховатость, среднюю высоту неоднородностей и площадь поверхности.

Глава 4. Воздействие одноосных растягивающих напряжений на геометрию поверхности металлических стёкол.

Методом СТМ *in situ* исследовано два типа фольг химического состава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, полученных методом спиннингования в атмосфере и в вакууме.

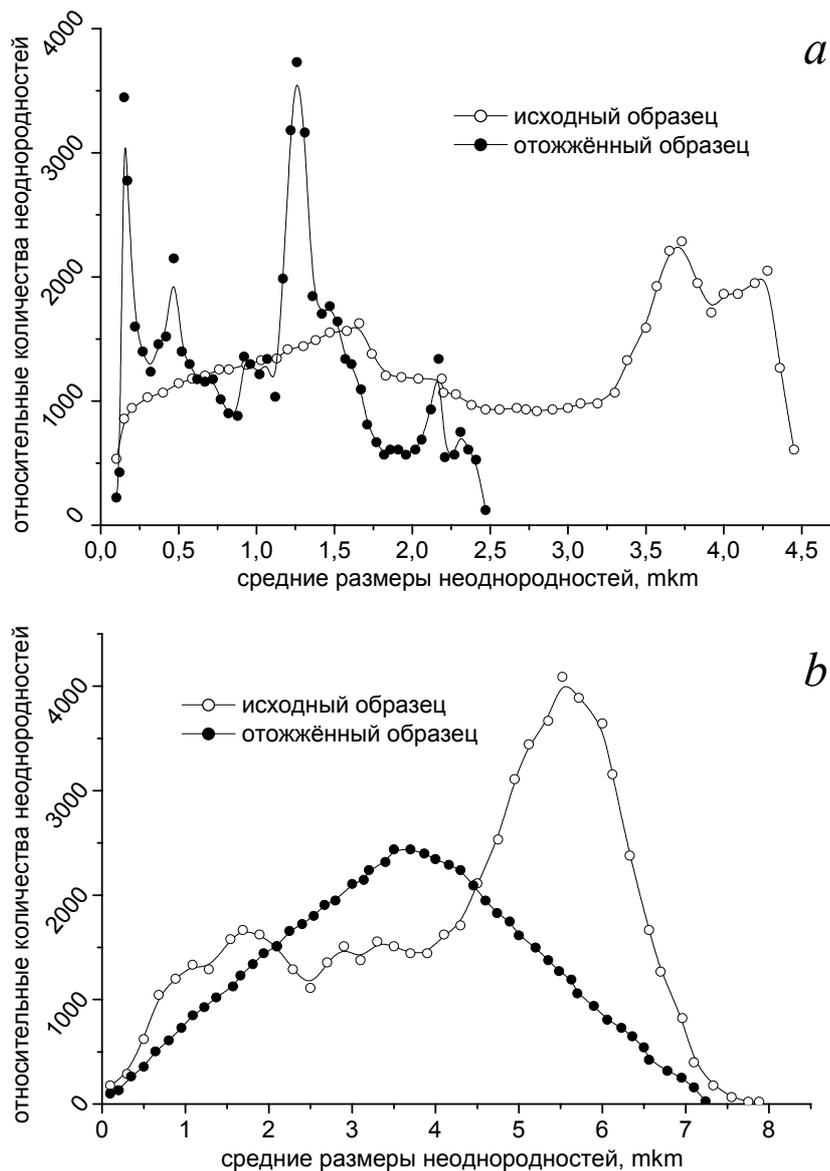


Рис. 2 Распределения неоднородностей МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ по их размерам *a* – контактная сторона ленты (исходное состояние, отожжённый образец (240°C , $6h$)) *b* – неконтактная сторона ленты (исходное состояние, отожжённый образец (240°C , $6h$)).

Рассматривалась неконтактная сторона образцов. Механическое нагружение образцов производили в широком интервале нагрузок, вплоть до 2.6GPa .

Исходная поверхность рассматриваемого сплава является достаточно неоднородной (Рис. 3). Это вызвано тем, что МС получаются в сильно неравновесных условиях и даже в отсутствии внешних воздействий, будучи метастабильной, поверхность МС подвержена структурным изменениям.

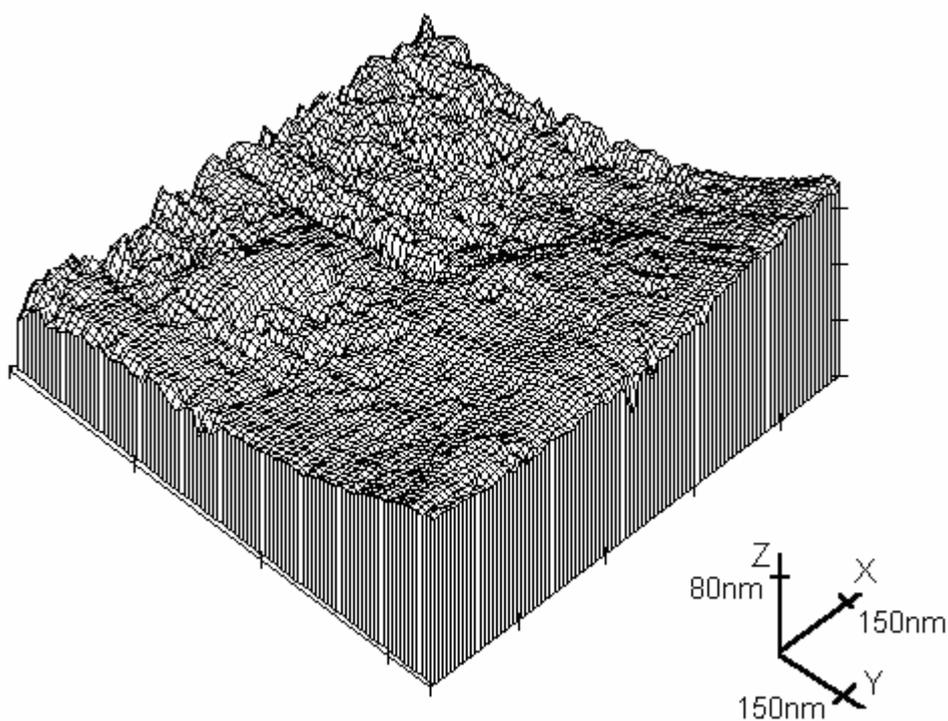


Рис. 3 Топограмма неконтактной поверхности МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ в исходном состоянии.

Механическое нагружение сильно влияет на геометрические параметры поверхности (Рис. 4). Это влияние выражается в нескольких аспектах. На начальном этапе на поверхности наблюдаются линейные структуры перпендикулярные оси действия нагрузки. По мере возрастания нагрузки наблюдается локализация неоднородностей структуры. Основные изменения участков поверхности для всех исследуемых материалов проявлялись при $1.00 - 2.00 GPa$. Кроме линейных дефектов, перпендикулярных оси OX , при повышении нагрузки, появляются дефекты, направленные под углом 45° к OX . При нагрузке $1.20 GPa$ в МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ наблюдалась повышенная концентрация различных дефектов и образование ярко выраженной «ступеньки». При увеличении нагрузки до $1.70 GPa$ ($Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$) общая тенденция – заглаживание мелкомасштабного рельефа, рассредоточивание элементов поверхности.

В диапазоне нагрузок $1.20 - 1.70 GPa$ наблюдается изменение направления линейных дефектов на 45° к OX . При больших нагрузках ($2.00 - 2.50 GPa$) в материале $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}^*$ отмечалось наличие направленности линейных дефектов только под углом 45° к оси действия нагрузки. Мы полагаем, что

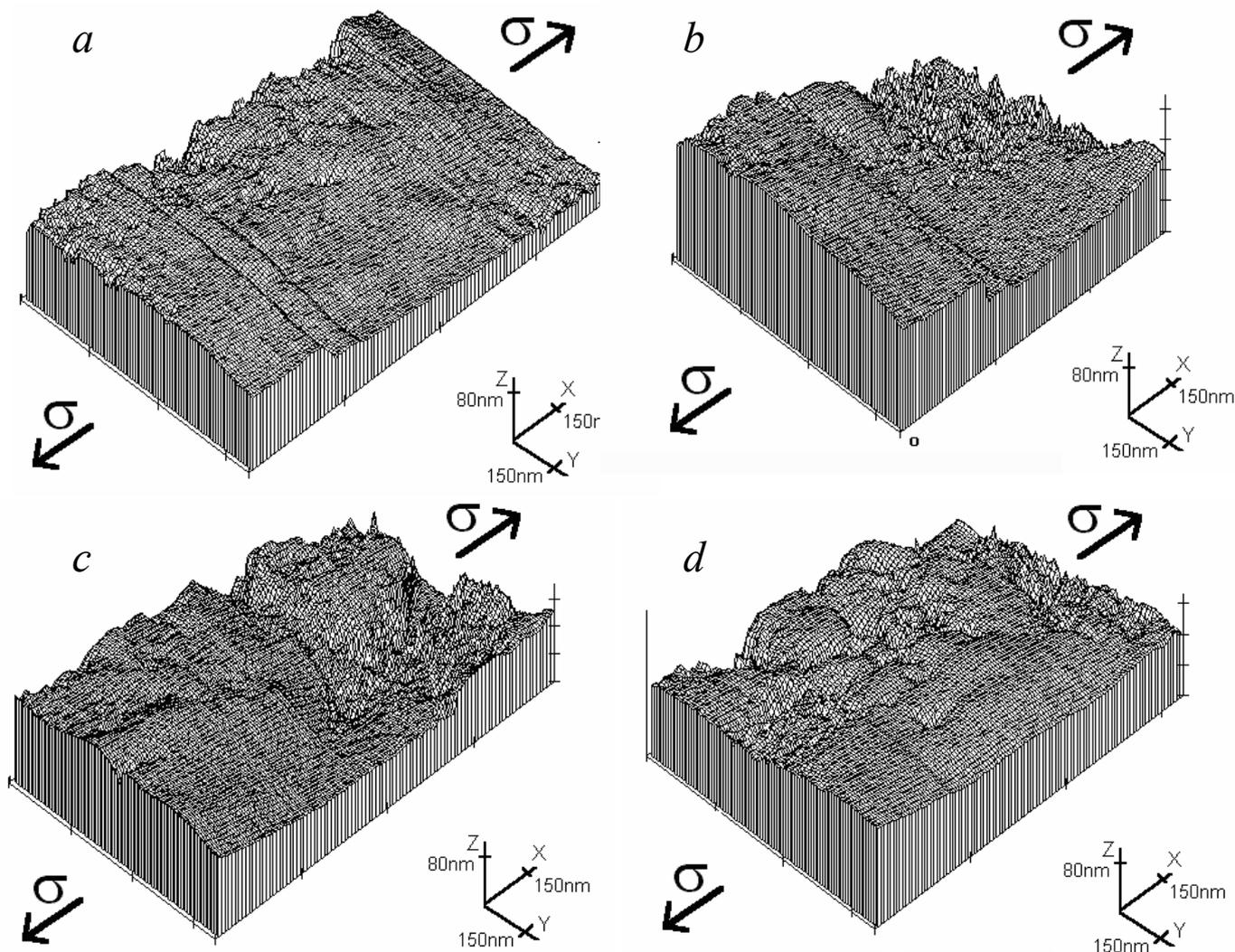


Рис. 4 Топограммы неконтактной поверхности МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ $a - \sigma = 0.48\text{GPa}$, $b - \sigma = 1.20\text{GPa}$, $c - \sigma = 1.45\text{GPa}$, $d - \sigma = 1.69\text{GPa}$.

наблюдаемые здесь (Рис. 4) протяжённые элементы рельефа в виде полос, расположенных под углами 45° и 90° к оси действия нагрузки, возникли именно под действием нагрузки. Начиная со средних нагрузок (1.45GPa), структура рельефа, связанная с линейными дефектами менее выражена. Начинается формирование крупных дефектов островкового типа, растёт размер неоднородностей.

Для количественного анализа геометрии поверхности под действием растягивающих одноосных напряжений использовались методы спектрального (СПА) и фрактального (ФПА) поверхностного анализа. Получены функции плотности состояний (ФПС) размеров неоднородностей на неконтактной

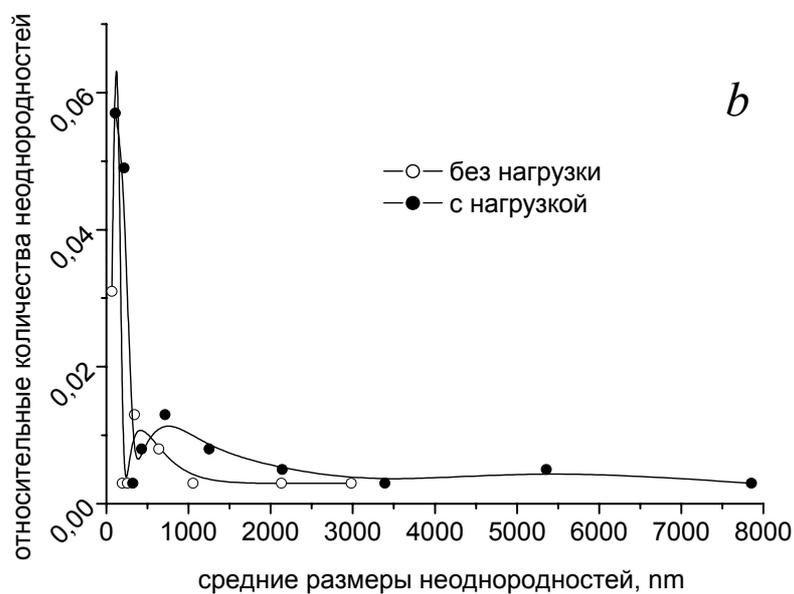
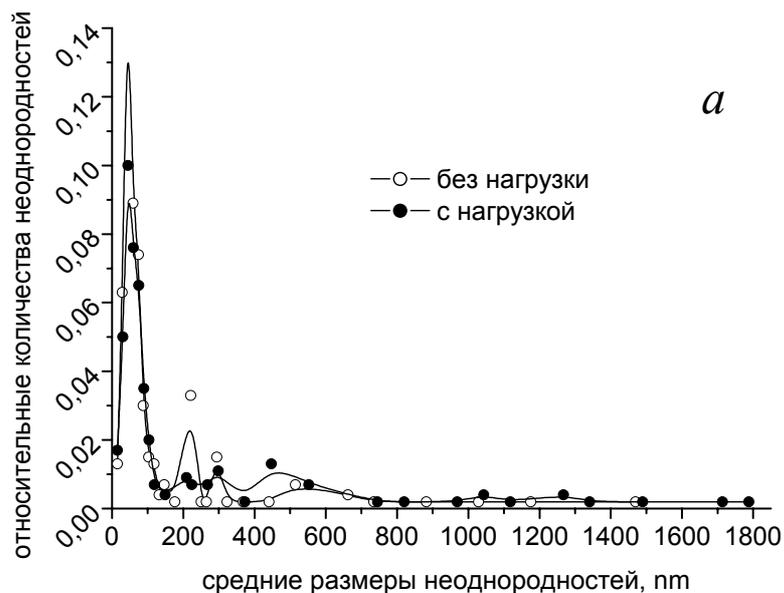


Рис. 5 ФПС неконтактной поверхности МС $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ без нагрузки и под нагрузкой $\sigma = 1.45GPa$ *a* – для высот неоднородностей поверхности, *b* – для полуширин неоднородностей поверхности.

стороне изучаемых МС. На Рис. 5 *a*, *b* показаны распределения высот и полуширин неоднородностей для ленты $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ в ненагруженном состоянии и под нагрузкой ($\sigma = 1.45GPa$). Видно, что распределение меняется, причём, характерной чертой этого изменения является увеличение вклада крупных дефектов. Это выражается в повышении концентрации крупных

неоднородностей поверхности и увеличении их размеров (распределения «продлеваются» вправо).

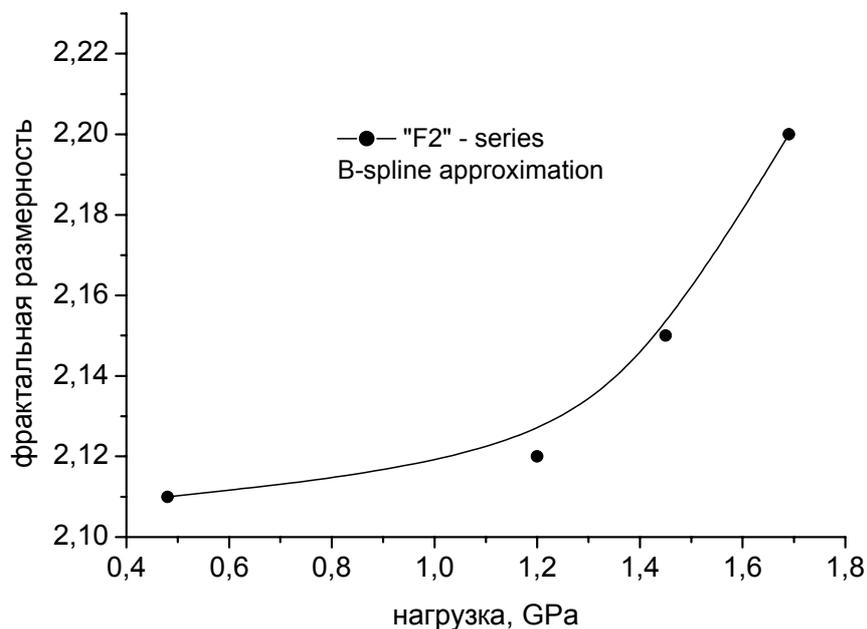


Рис. 6 Зависимость ФР от нагрузки рассчитанная методом «покрытий». Неконтактная поверхность MC Fe₇₇Ni₁Si₉B₁₃.

Формирующаяся таким образом крупномасштабная структура рельефа является самоподобной или фрактальной. Для описания подобных поверхностей используется такая количественная характеристика, как фрактальная размерность (ФР). Изменение характера рельефа под нагрузкой отражается также в изменении ФР от приложенной нагрузки. На Рис. 6 показана зависимость ФР от ступенчато увеличивающейся нагрузки, рассчитанная методом «покрытий». Общий характер поведения рельефа поверхности под нагрузкой таков: мультифрактальная структура исходной поверхности с повышением нагрузки трансформируется в самоподобную (монофрактальную) структуру. Сама ФР имеет тенденцию к росту.

Общие выводы

1. Методом атомной силовой микроскопии установлено, что отжиг металлического стекла (МС) Fe₇₇Ni₁Si₉B₁₃ при температуре 240С° в течение 6 часов приводит к сглаживанию исходной крупномасштабной

структуры рельефа боковой поверхности при одновременном формировании мелкомасштабной шероховатости. Средний размер таких неоднородностей в латеральном направлении составляет величину порядка 0.6 мкм .

2. Высказано предположение, что формирование мелкомасштабной структуры рельефа поверхности МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ при изотермическом отжиге связано с процессом кристаллизации, который, таким образом, начинается с поверхности. Поверхностная кристаллизация была подтверждена с помощью использования метода трансмиссионной электронной микроскопии;
3. Методом сканирующей туннельной микроскопии установлено, что при относительно небольших растягивающих нагрузках ($\sigma < 1\text{ GPa}$), характерной особенностью отклика поверхности МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ является сглаживание крупномасштабных неоднородностей исходного рельефа и формирование линейных дефектов, ориентированных перпендикулярно оси нагрузки;
4. Выявлено, что при растягивающих нагрузках среднего уровня ($1\text{ GPa} < \sigma < 1.5\text{ GPa}$) наблюдается формирование глубоких трещиноподобных особенностей рельефа ($\bar{z} \sim 0.1\text{ мкм}$) поверхности МС $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, ориентированных под углом 45° к оси нагрузки;
5. При высоких растягивающих нагрузках ($1.5\text{ GPa} < \sigma < 2.6\text{ GPa}$) на поверхности МС формируются крупномасштабные неоднородности островкового типа с латеральными размерами $\sim 1\text{ мкм}$ и более;
6. Формирующаяся на боковой поверхности МС при высоких нагрузках (более 2.0 GPa) крупномасштабная структура рельефа имеет самоподобный монофрактальный характер;
7. Установлено, что основная количественная характеристика монофрактальной структуры рельефа поверхности МС – фрактальная размерность имеет тенденцию к росту при увеличении растягивающей нагрузки;

8. Высказано предположение, что формирование монофрактальной структуры рельефа боковой поверхности при высоких растягивающих нагрузках, близких к разрывным, может быть положено в основу прогноза формирования очага разрушения на поверхности.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бетехтин, В.И. Оценка спектрального и фрактального состояния некоторых аморфных металлов [Текст] / В. И. Бетехтин, П. Н. Бутенко, В. Л. Гиляров, В. Е. Корсуков // Сборник тезисов к конференции «ОХА». – Киев, 2001. – С. 26.
2. Бетехтин, В. И. Влияние одноосного растяжения на геометрические параметры рельефа поверхности аморфного сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$. [Текст] / В. И. Бетехтин, П. Н. Бутенко, В. Л. Гиляров, В. Е. Корсуков, А. С. Лукьяненко, Б. А. Обидов, В. Е. Харциев // Письма в ЖТФ. – 2002. – Том 28. – Вып. 1. – С. 60-66.
3. Гиляров, В.Л. Применение Wavelet преобразования для изучения фрактальных свойств поверхностей материалов на наномасштабном уровне [Текст] / В. Л. Гиляров, В. Е. Корсуков, П. Н. Бутенко // XIV петербургские чтения по проблемам прочности 12-14 марта : сб. тезисов. – СПб, 2003. – С. 38.
4. Гиляров, В. Л. Применение вейвлет преобразования для изучения изменения фрактальных свойств поверхностей аморфных металлов под воздействием механической нагрузки [Текст] / В. Л. Гиляров, В. Е. Корсуков, П. Н. Бутенко, В. Н. Светлов // ФТТ. – 2004. – Том 46. – Вып. 10. – С. 1806-1810.
5. Бетехтин, В. И. Влияние термических и механических воздействий на механические свойства и структуру аморфных сплавов [Текст] / В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, Д. Е. Юсупов, П. Н. Бутенко, А. В. Амосова // XLII Актуальные проблемы прочности, 26-29 мая : сб. тезисов к международной конференции. – Калуга, 2004. – С. 78.