

УДК 669.15'781'25 · 620.181

© 1991

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, В. А. Стельмух

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ в условиях скоростного нагрева до температур выше температуры стеклования T_g . Установлена принципиальная возможность образования однофазной микрокристаллической структуры с размером зерна не более 50 нм, представляющей собой пересыщенный твердый раствор бора в $\alpha\text{-Fe}$ (ss -фаза) с параметром решетки $a=0.293\div 0.295$ нм. Выявлены особенности кристаллизации в этих условиях.

Кристаллизация аморфных сплавов Fe—B исследована достаточно подробно [1–5]. Обычно при исследовании аморфные сплавы подвергают непрерывному нагреву со скоростями порядка нескольких десятков градусов в минуту или изотермическим выдержкам разной длительности при различных температурах. Целью таких исследований являются изучение термической стабильности, а также попытка представить структуру аморфного сплава, анализируя продукты фазового распада. Характерной особенностью подобных и большинства других исследований является то, что изучаются процессы кристаллизации, происходящие при температуре ниже температуры стеклования T_g . Эта температура связана с переходом материала из состояния переохлажденной жидкости в стеклообразное (аморфное) состояние. Переход через T_g сопровождается резким изменением ряда физических свойств, например вязкости. Очевидно, что подобные изменения свойств обуславливаются соответствующими изменениями структуры. Для описания структуры металлических стекол (ниже T_g) созданы модели, которые непротиворечивым образом объясняют некоторые физические свойства. Наиболее перспективными, по нашему мнению, являются микрокластерные модели структуры с различными модификациями. Одной из них является «кластер в оболочке» [6], согласно которой структура аморфных сплавов металл—металлоид состоит из кластеров, упакованных по типу образующихся при нагреве кристаллических фаз, «завернутых» в оболочку из неупорядоченного твердого раствора металлоида в основном металлическом компоненте сплава. Модели структуры жидкости несут менее детализированный характер, хотя в них тоже предполагается наличие в расплаве определенных атомных группировок. Поэтому в данной работе мы попытались путем исследования процессов кристаллизации при $T > T_g$ и анализа продуктов фазового распада конкретизировать атомные перестройки при переходе через T_g .

1. Эксперимент

Лента аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ была получена скоростной закалкой расплава. Образцы длиной 10 мм подвергали скоростному нагреву ($\sim 10^4$ К/с) электрическим током различной амплитуды длительностью 100 мс. Отвод тепла в медные держатели, в которые был закреплен образец.

обеспечивалась последующее ускоренное охлаждение ($\sim 10^3$ К/с). Температура нагрева оценивалась визуально (путем сравнения с разогретой нитью пирометра) и с помощью соответствующего одномерного уравнения теплопроводности (использовалась временная зависимость падения напряжения на образце). Некоторые образцы предварительно выдерживали при одной из температур — 250, 270 и 360 °С в течение $7.2 \cdot 10^3$, $1.8 \cdot 10^3$ и $0.6 \cdot 10^3$ с соответственно. После таких отжигов они оставались аморфными.

Структуру и фазовый состав образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографически методом Дебая—Шеррера с использованием FeK_α -излучения. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100CX, используя в качестве эталона пленку золота для определения параметров решеток кристаллических фаз.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1, а приведена структура исходного образца, который был подвергнут скоростному нагреву. Максимальная температура нагрева ~ 750 °С существенно превосходит температуру стеклования для данного сплава. Наблюдаются два типа структурных составляющих — мелкие (10—30 нм) и крупные (0.5—10 мкм) зерна. Объемные доли структурных составляющих приблизительно равны. По электронограмме (рис. 1, а) было определено, что фаза, образующая зерна размером 10—30 нм, имеет ОЦК решетку ($a=0.293 \div 0.295$ нм) и представляет собой пересыщенный твердый раствор бора в α -Fe, т. е. является так называемой «микроструктурной *ss*-фазой»; *ss*-фаза наблюдалась в сплавах других систем металл—металлоид, в которых она образовывалась при длительной низкотемпературной выдержке [7]. На электронограмме от крупных (0.5—10 мкм) кристаллитов присутствуют сверхструктурные отражения (рис. 1, б). Поскольку эти кристаллиты имеют большой размер, а кристаллизация происходила очень быстро, то концентрация бора в них близка к средней концентрации в сплаве. Различия в постоянных решетки для малых и больших зерен не обнаружено: на электронограммах кольца от малых зерен проходят точно через рефлексы для больших зерен. Если скоростному нагреву до температуры ~ 750 °С предшествовала изотермическая выдержка при одной из вышеназванных температур, то структура образца (рис. 2) становится однородной (кристаллы размером 20—50 нм) и тоже является однофазной. Определенный по электронограммам и дебаграммам период ОЦК решетки для разных мест и образцов тоже составляет $a=0.293 \div 0.295$ нм.

Некоторые образцы подвергали скоростному нагреву током меньшей амплитуды. При этом они кристаллизовались при меньшей температуре [8]. Максимальная температура нагрева была в этом случае ~ 550 °С. На рис. 3, а представлена структура образца после такого нагрева. В ней можно выделить следующие структурные составляющие: дендритные кристаллы α -Fe размером 10—30 нм в аморфной матрице и более крупные выделения размером 300—500 нм, имеющие сложную структуру. Эти образования имеют центральную часть (ядро), представляющую собой в соответствии с данными, полученными при расчете электронограммы (рис. 3, б), твердый раствор бора в α -Fe в оболочке из интерметаллического соединения Fe_{23}B_6 (рис. 3, в) Между таким выделением и дендритными зернами α -Fe присутствует область с аморфной структурой, толщина которой 50—100 нм.

3. Обсуждение результатов

Для описания структуры аморфных сплавов в настоящее время часто используют кластерные или микроструктурные модели. Во всех этих моделях предполагается, что аморфный сплав состоит из областей с ближним или средним порядком, упакованных по типу кристаллических фаз.

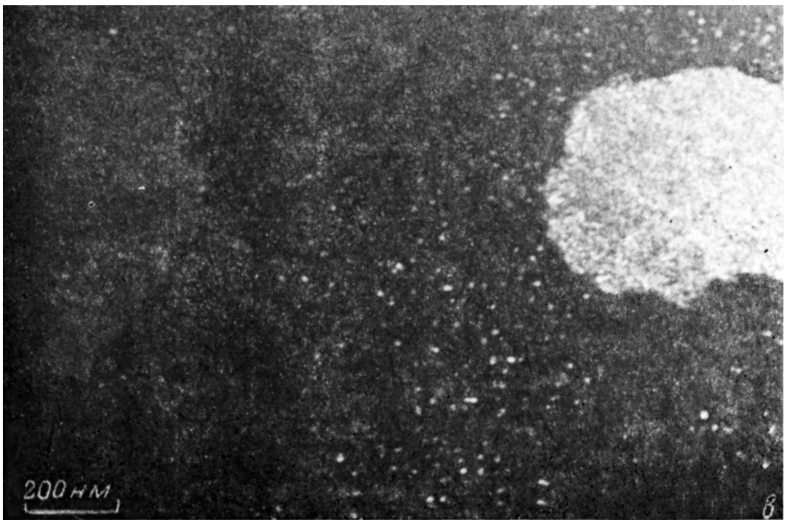
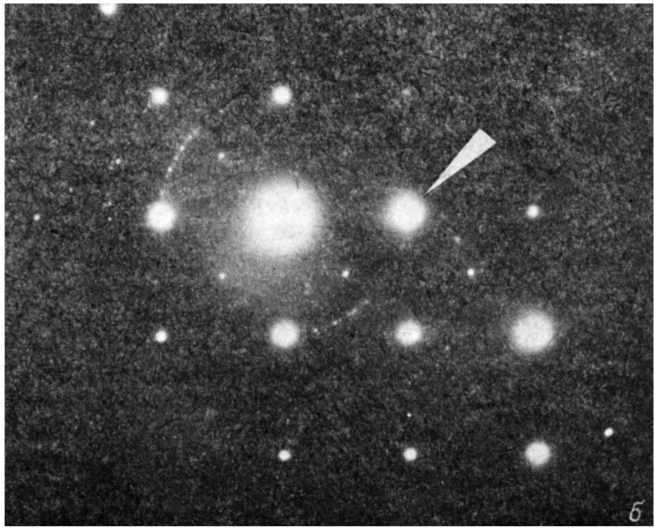
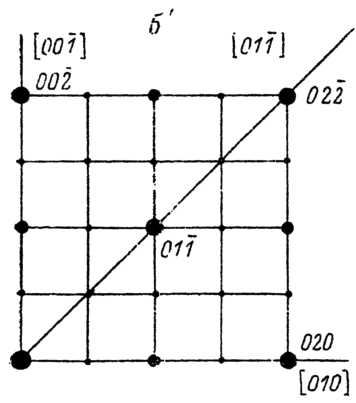
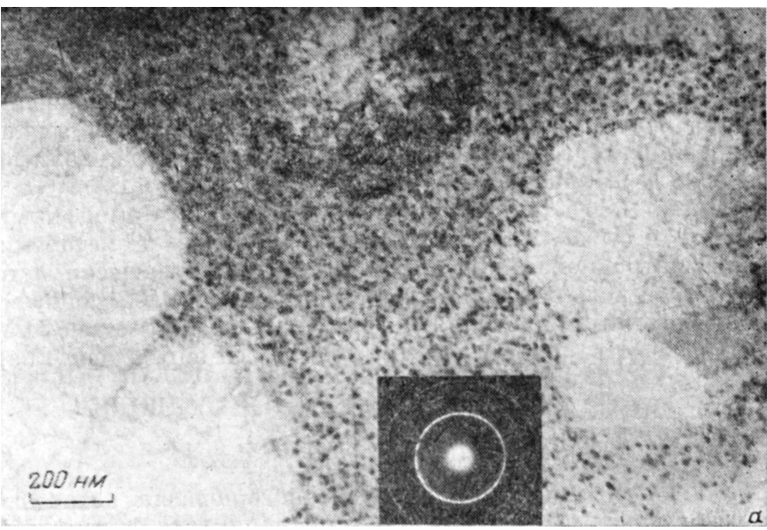


Рис. 1. Структура исходного образца, подвергнутого скоростному нагреву (а), электронограмма (б) и темнопольное изображение крупного кристаллита (в) в указанном рефлексе.

На основании анализа структуры образующихся при нагреве кристаллических фаз делают заключение о строении аморфного сплава непосредственно перед кристаллизацией. В работе [5] было показано, что совокупность экспериментальных результатов по кристаллизации аморфных сплавов Fe—В при температурах до 500 °С можно непротиворечивым образом объяснить, полагая, что при изменении температуры имеет место переход одного типа кластеров в другой, причем этот переход является с температурой обратимым и структура аморфного сплава является функцией исключительно температуры. Важно, что эти результаты были получены для кристаллизации аморфного сплава при температурах ниже T_g . В данной же работе мы кристаллизовали образцы при температуре выше T_g . Существенным отличием полученной кристаллической структуры является то, что она однофазная, т. е., кроме пересыщенного твердого раствора бора, в же-

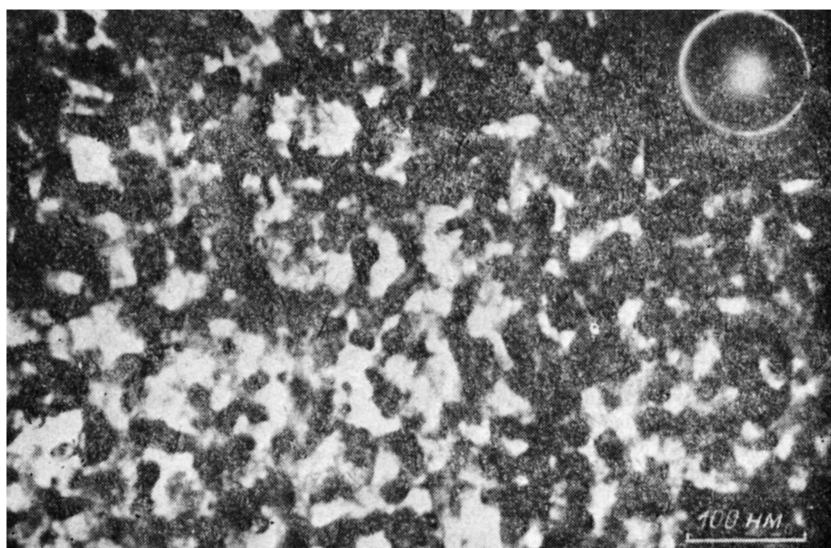


Рис. 2. Структура образца, подвергнутого скоростному нагреву после изотермической выдержки при температуре ниже T_g .

лезе никаких других составляющих не обнаружено. Тогда, следуя выше-названному подходу, можно заключить, что структура аморфного, а вернее жидкоподобного, сплава перед кристаллизацией при температуре выше T_g состоит из областей, упакованных по типу Fe. Скорее всего, среди хаотически распределенных атомов Fe находятся группировки (ассоциаты) типа мостиковых или других из нескольких атомов Fe и B [9].

При температурах ниже температуры стеклования ситуация иная. В этих условиях при кристаллизации, кроме кристаллов α -Fe, образуются бориды (Fe_3B с тетрагональной и орторомбической решетками, $Fe_{23}B_8$). В решетках Fe_3B^0 и Fe_3B^I можно выделить в разной степени искаженные тригональные призмы из атомов Fe в качестве ближайшего окружения атомов (рис. 4, а). В случае $Fe_{23}B_8$ атомы бора располагаются в центре архимедовой антипризмы (8 атомов Fe на атом B), которая легко модифицируется в тригональную, если удалить два атома железа (рис. 4, б). Вероятно, тригональные призмы являются основным структурным элементом кластеров в аморфном сплаве при температурах ниже T_g . При этих температурах, согласно модели «кластер в оболочке», кластеры типа бориды отделены друг от друга прослойками типа железа. При повышении температуры критический размер кластера увеличивается, при этом реально существующий размер кластера будет становиться меньше критического. Поэтому кластер будет растворяться, а толщина прослойки

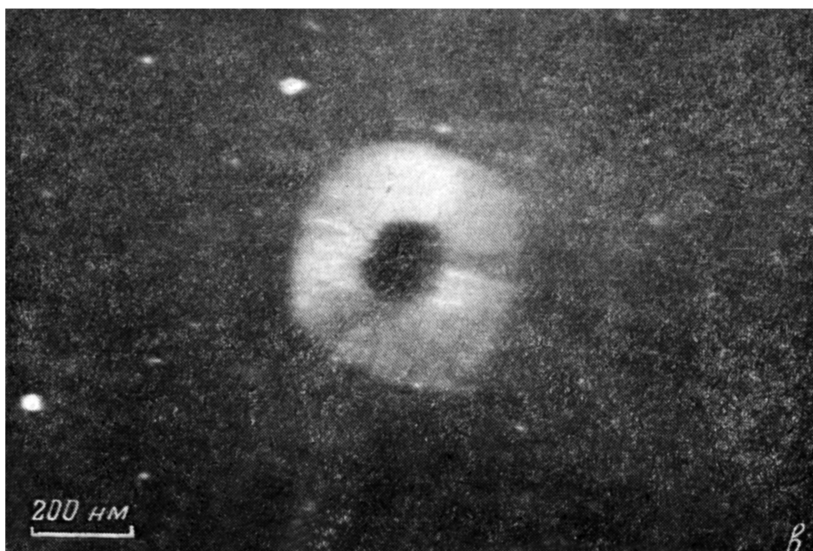
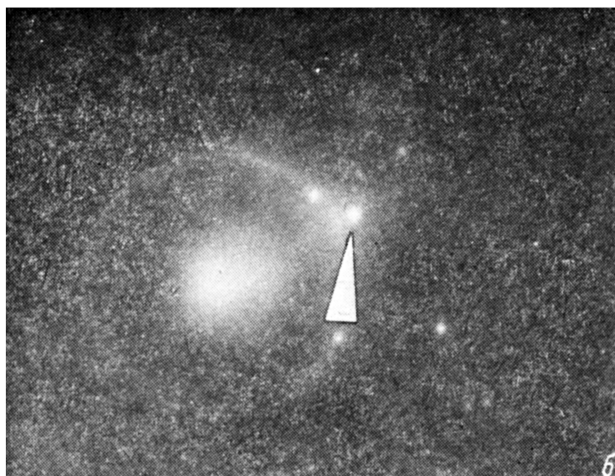
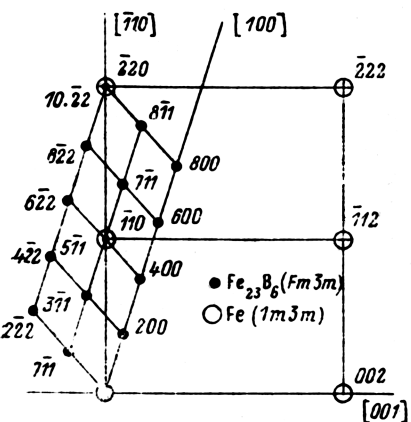
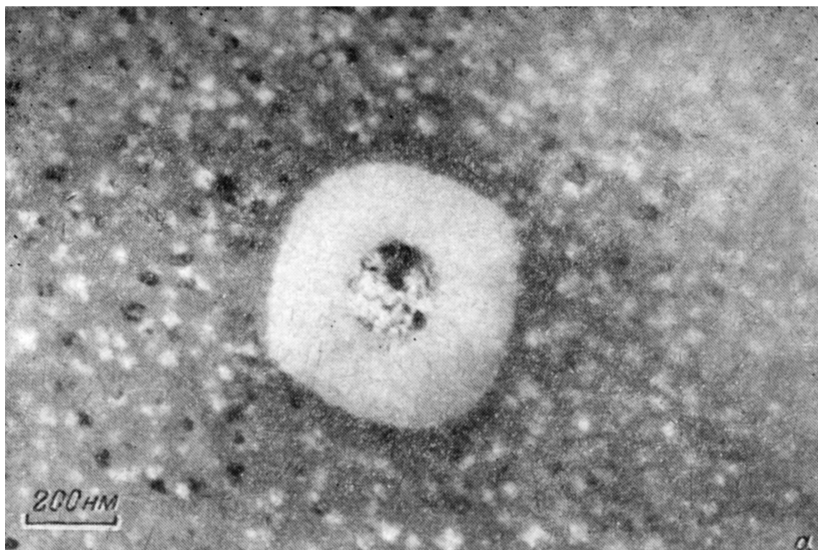


Рис. 3. Структура исходного образца, подвергнутого скоростному нагреву до более низкой температуры (а), электронограмма от крупных выделений (б) и темнопольное изображение оболочки из соединения Fe_{23}B_6 (в) в указанном рефлексе.

увеличиваться. Из-за увеличения с температурой растворимости металлоида в прослойке и металла в кластере (на увеличение равновесной растворимости в кластере оказывает влияние и увеличивающаяся по мере растворения кривизна его поверхности [10] разница в концентрациях компонентов в прослойке и кластере уменьшается. Таким образом, флуктуации состава с повышением температуры уменьшаются, а расстояния между кластерами увеличиваются. Тогда можно предположить, что при названных условиях температура стеклования будет соответствовать такой критической температуре, при которой кластеры перестают «чувствовать» друг друга и структуру сплава можно считать жидкоподобной, т. е. состоящей из хаотически упакованной матрицы, в которой имеются не зависящие друг от друга группировки (ассоциаты) с цепочечным расположением нескольких атомов железа и бора (типа мостиковых или других). В этом случае естественно ожидать образования при кристаллизации однофазной струк-

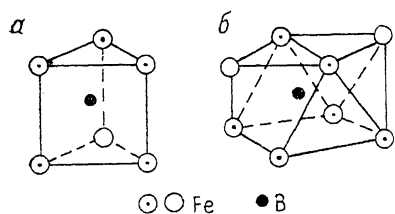


Рис. 4. Локальное окружение атомов бора в кристаллических фазах Fe_3B_2 , Fe_3B^I (а) и Fe_{23}B_6 (б).

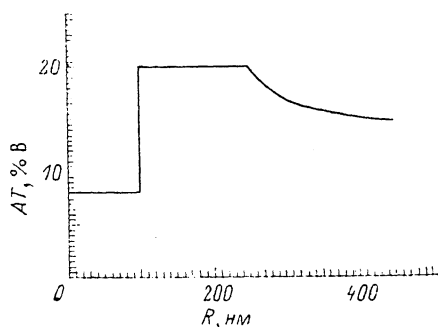


Рис. 5. Схематическое распределение концентрации бора в выделении (рис. 3, а) и вокруг него.

туры, что и наблюдается экспериментально. При такой трактовке температуры стеклования легко объяснить резкое изменение при ней ряда физических свойств, например вязкости.

Характерно, что однофазная структура (твердый раствор бора в железе) получается при кристаллизации выше T_g как исходных образцов, так и образцов, предварительно подвергнутых изотермическим выдержкам. Последние проводились с целью сформировать в образце кластерную структуру в случае, если она отсутствовала или была менее выражена в сплаве непосредственно после получения. Дальнейшее увеличение продолжительности изотермических выдержек приводило к кристаллизации. Поэтому мы считаем, что в результате отжига кластерная структура сформировалась. Эта структура при температуре выше T_g тоже превратилась в жидкоподобную. Кристаллизация в этих условиях протекала очень быстро и приводила к образованию мелкодисперсной однофазной структуры твердого раствора бора в железе (ss-фаза). В исходных образцах после такой кристаллизации присутствовали и крупные зерна. По нашему мнению, они могли зародиться на оставшихся при получении «вмороженных центрах кристаллизации». Так как количество их невелико, а скорость роста зерен при этих температурах большая, то образуются крупные зерна, которые растут до тех пор, пока не сталкиваются с другими (большими или малыми). Крупные зерна представляют собой твердый раствор бора в железе, причем бор расположен таким образом, что образуется сверхструктура. В отличие от описанного в [11] мы наблюдали различные ориентировки этих кристаллитов, кроме электронограмм с осью зоны [100], были получены и другие, в частности с осью зоны [311]. Анализ полученных нами электронограмм показывает, что эта фаза имеет кубическую решетку. Наблюдаемая нами структура устойчива (не распадается при изотермической выдержке «in-situ» 600 °C, 2 ч).

Как было сказано ранее, при использовании для кристаллизации импульса тока меньшей амплитуды появлялись выделения, имеющие сложную структуру (рис. 5). По нашему мнению, механизм их образования следующий. Кристаллизация (по крайней мере ее начальный этап) начинается с образования ядра из раствора бора в железе. Судя по параметру решетки (0.291 нм), содержание бора в нем меньше, чем в сплаве, и составляет, по нашим оценкам 8—9 %. Содержанию 15 % (см. предыдущий раздел) соответствует параметр решетки ~ 0.294 нм (постоянная решетки $\alpha\text{-Fe} = 0.287$ нм). Во время роста ядра происходит обогащение окружающей матрицы бором. Из этой обогащенной матрицы при кристаллизации, которая уже может идти и при охлаждении, в том числе и ниже T_g , в зоне, прилегающей непосредственно к ядру, выделяется фаза Fe_{23}B_6 . По мере удаления от этой зоны концентрация бора уменьшается до примерно соответствующей составу Fe_{23}B_6 на границе с ней до ~ 17.5 % В (при 17.5 % В происходит изменение типа кристаллизации от эвтектической к первичной). Поэтому при дальнейшем удалении от ядра сплав претерпевает первичную кристаллизацию с образованием дендритов $\alpha\text{-Fe}$. Зона вокруг фазы Fe_{23}B_6 может оставаться аморфной, так как в ней должна протекать эвтектическая кристаллизация, температура начала которой выше, чем первичной, и поэтому кристаллизация могла не успеть пройти за время охлаждения. Предполагаемое распределение концентрации бора вокруг такого выделения показано на рис. 5. Начало координат на рисунке соответствует центру ядра.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. При полной кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ при температуре выше температуры стеклования независимо от его предыстории образуется мелкокристаллическая однофазная структура, представляющая собой твердый раствор бора в железе (ss -фаза).
2. При T_g в аморфном сплаве происходит переход от структуры типа «кластер в оболочке» к жидкоподобной структуре, характеризующейся тем, что в разупорядоченной матрице имеются не зависящие друг от друга и состоящие из нескольких атомов металла и металлоида ассоциаты.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кёстер У. Металлические стекла. В. 1 / Под ред. Г. Бека и Г. Гювтеродта. М., 1983. 456 с.
- [2] Inal O. T., Robino C. V., Keller L. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3183—3193.
- [3] Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Серебряков А. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1901—1903.
- [4] Абросимова Г. Е., Аронин А. С. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 3. С. 47—52.
- [5] Абросимова Г. Е., Аронин А. С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1742—1748.
- [6] Serebryakov A. V. // Symp. on magnetic properties of amorphous metals. Benalmadena, Spain, 25—29 May, 1987. P. 105.
- [7] Masumoto T., Inoue A., Kimura H. // J. Jap. Inst. Met. 1977. V. 41. N 7. P. 730—737.
- [8] Крысов В. И., Лимановский А. И., Набережных В. П. Аморфные металлические материалы / Под ред. А. И. Манохина. М., 1984. С. 79—84.
- [9] Duhaј P., Hanik F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 76. N 2. P. 467—477.
- [10] Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., 1976. 543 с.
- [11] Duhaј P., Hanik F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 62. N 2. P. 719—726.

Институт физики твердого тела
РАН
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
11 июля 1991