

# Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gabros@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1998 г.)

Методами рентгенографии, Оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследованы изменения структуры аморфных сплавов  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ , полученных быстрой закалкой расплава. Образцы подвергали изохронным (1 час) и изотермическим отжигам при температурах 100–650°C. Показано, что при часовых отжигах при температурах 300–500°C аморфный сплав кристаллизуется с образованием пересыщенного твердого раствора Zr в  $\alpha$ -Fe и интерметаллида  $\text{Fe}_3\text{Zr}$ . При изотермических отжигах при 100°C длительностью до 7000 час образуется нанокристаллическая структура с размером зерна 110–30 nm, причем границы между зернами являются размытыми. После такого отжига сплав содержит два твердых раствора Zr в Fe с кубической и слабо тетрагональной решетками. Кристаллизации при низкотемпературных отжигах предшествует фазовое расслоение сплава в пределах аморфного состояния. Определены периоды решеток твердых растворов. Обсуждается возможность кристаллизации сплава при длительных отжигах по механизму спинодального распада.

Вопросы эволюции структуры аморфных сплавов относятся к ряду наиболее интересных проблем физики сильно неупорядоченных систем. Характер процессов, протекающих при переходе из исходного аморфного состояния в равновесное кристаллическое, зависит от большого числа как внешних, так и внутренних параметров. При анализе полученных экспериментальных данных необходимо учитывать два важных обстоятельства. Во-первых, при использовании определенных типов термообработки исследователь может пропустить некоторые стадии эволюции структуры и наблюдать лишь определенные этапы ее развития. Во-вторых, в зависимости от условий термообработки, а также внутренних параметров системы сам характер изменения структуры аморфных сплавов может сильно различаться, а кристаллизация будет приводить к образованию существенно различных структурных состояний. Поскольку свойства материалов в своем большинстве являются структурно-чувствительными, знания об особенностях эволюции структуры и возможностях создания того или иного структурного состояния оказываются чрезвычайно важными. Исследуемый в настоящей работе аморфный сплав  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  представляет интерес как с точки зрения анализа структуры, так и изучения свойств [1–4].

Известно, что кристаллизация из неупорядоченной фазы в упорядоченную может идти по механизму зарождения и роста или путем спинодального распада [5]. Механизм кристаллизации может в свою очередь определяться как условиями термообработки, так и состоянием аморфной фазы непосредственно перед кристаллизацией. Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных условий термообработки на структуру аморфного сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  и характер его кристаллизации, а также созданию нанокристаллической структуры в этом материале.

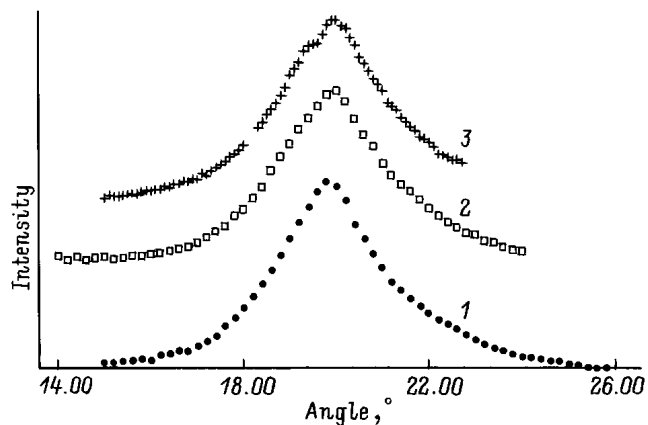
## 1. Методика эксперимента

Аморфный сплав  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  был получен быстрой закалкой расплава по одновалковой схеме в виде ленты толщиной 25  $\mu\text{m}$  и шириной 10 mm. Образцы подвергали изохронным (1 час) и изотермическим отжигам длительностью до 7000 часов при различных температурах в атмосфере аргона. При отжиге образцы помещались в печь, заранее разогретую до заданной температуры. Исходные и отожженные образцы исследовали методом рентгенографии, Оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенографические исследования проводили методом Дебая–Шеррера с использованием  $\text{Fe } K_{\alpha}$ -излучения, а также с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 с использованием  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучения. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100CX. Образцы для электронной микроскопии готовили ионным утонением. Для исследования состава сплава использовали Оже-электронный спектрометр JAMP-10S со снятием поверхностных слоев пучком ионов аргона.

## 2. Экспериментальные результаты

Для выяснения влияния условий термообработки на изменения структуры и характер кристаллизации проводили различные серии изотермических и изохронных отжигов, поэтому представляется удобным разделить полученные экспериментальные результаты на группы.

1) Кристаллизация аморфного сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  при изохронных отжигах. В этой серии экспериментов изучалось изменение структуры аморфного сплава после часовых отжигов при температурах 300–500°C. После отжигов при температурах ниже 350°C сплав остается аморфным. После часового



**Рис. 1.** Изменение первого максимума структурного фактора  $S(Q)$  аморфного сплава при отжиге при температуре  $100^\circ\text{C}$ . 1 — исходный образец, 2, 3 — образцы, отожженные в течение 1500 и 4000 h соответственно.

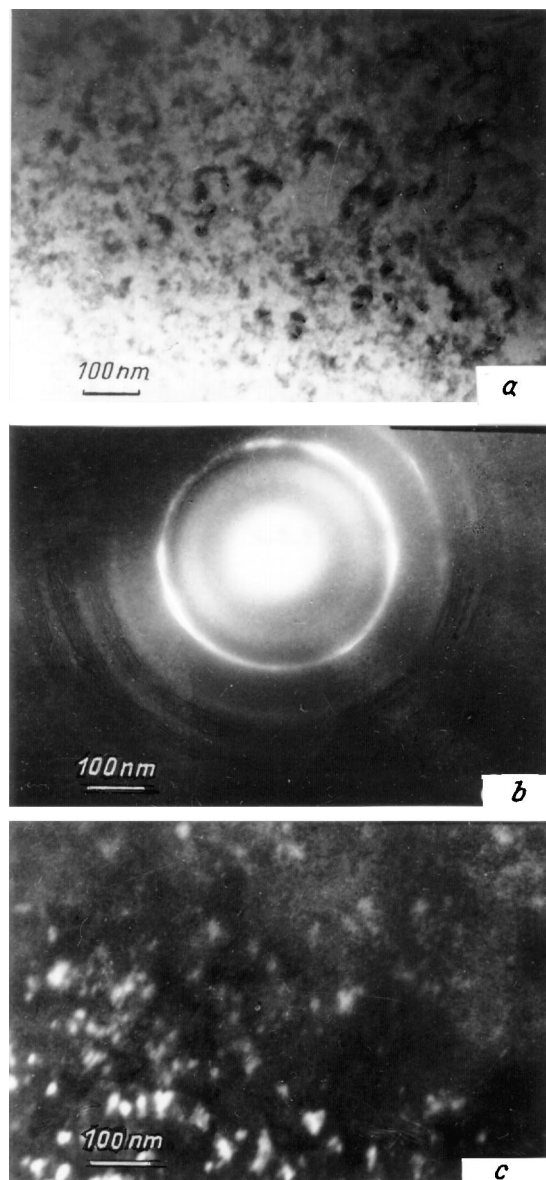
отжига при  $350^\circ\text{C}$  в аморфной матрице образуются кристаллы пересыщенного твердого раствора Zr в  $\alpha$ -Fe с периодом решетки  $a = 0.292$  nm. С повышением температуры отжига период решетки  $\alpha$ -фазы уменьшается и после отжига при  $600^\circ\text{C}$  имеет значение, соответствующее периоду решетки чистого  $\alpha$ -Fe (0.286 nm). После отжига при  $500^\circ\text{C}$  в образцах наряду с кристаллами  $\alpha$ -Fe(Zr) появляются кристаллы  $\text{Fe}_3\text{Zr}$ .

2) Изменение структуры сплава при изотермических отжигах. В этом разделе речь пойдет об изменении структуры аморфного сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  при длительных отжигах. Здесь следует разделить изменения структуры, происходящие в пределах аморфного состояния и при кристаллизации.

а) Изменение структуры в пределах аморфного состояния. На рис. 1 представлено изменение первого максимума структурного фактора  $S(Q)$  ( $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  — волновой вектор) при отжиге при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Для наглядности кривые смещены относительно друг друга вдоль оси ординат; в пределах точности эксперимента интегральная интенсивность максимума при указанных длительностях отжига не менялась. Видно, что в процессе отжига на первом максимуме появляется плечо со стороны меньших углов дифракции. С увеличением продолжительности отжига это плечо смещается в сторону меньших углов дифракции, что сопровождается незначительным смещением самого максимума в противоположную сторону. Аморфность сплава при указанных отжигах контролировалась также с помощью электронной микроскопии. При увеличении длительности отжига свыше 5000 час на ранних стадиях кристаллизации характер кривой сохраняется, увеличивается только интенсивность максимумов.

Следует отметить, что такие же изменения структуры наблюдались и при изотермических отжигах при температуре  $250^\circ\text{C}$ , но в этом случае все процессы протекали быстрее.

б) Кристаллизация сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  при изотермических отжигах. На рис. 2, а представлена структура сплава после отжига при  $100^\circ\text{C}$  в течение 6850 час. На микрофотографии видны зерна размером 10–30 nm. Зерна имеют нечеткие границы. Микродифракция от такой структуры показана на рис. 2, б. Что является характерным для такой структуры? Во-первых, размытость на микрофотографиях границ между зернами, которая не является дефектом фокусировки изображения. Во-вторых, сохраняющаяся после кристаллизации некоторая диффузность колец на электронограммах. Эту диффузность трудно объяснить только малым размером зерна, поскольку в других случаях зерна размером 5–7 nm дают гораздо более четкие кольца. Для сравнения на рис. 3 приведены



**Рис. 2.** Светлопольное изображение (а), электронограмма (б) и темнопольное изображение (с) образца, отожженного при  $100^\circ\text{C}$  в течение 6850 h.

изображения структуры и микродифракция от закристаллизованного сплава  $Fe_{85}B_{15}$ . Размер зерен в этом случае составляет 10–20 nm. В-третьих, на некоторых электронограммах, полученных от таких мест образца,

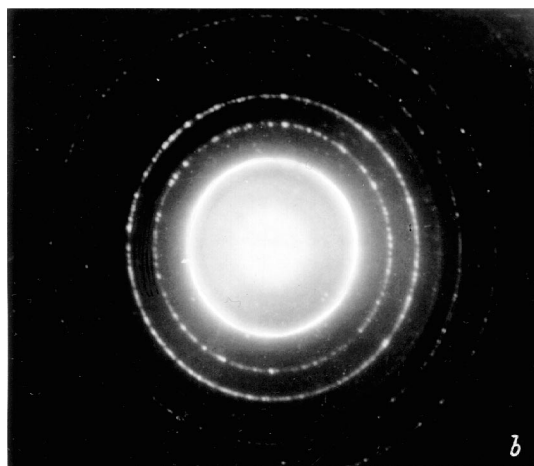
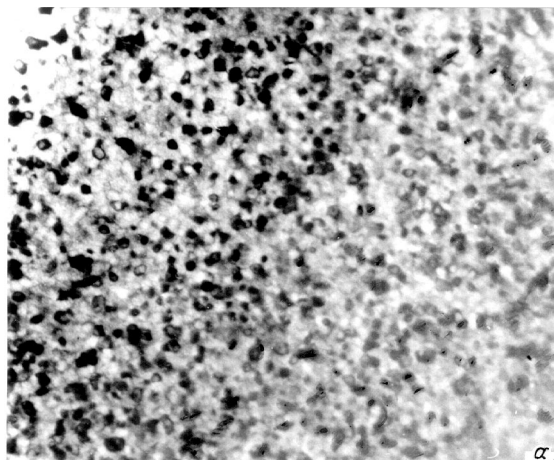


Рис. 3. Светлопольное изображение (а), электронограмма (b) образца закристаллизованного сплава  $Fe_{85}B_{15}$ .

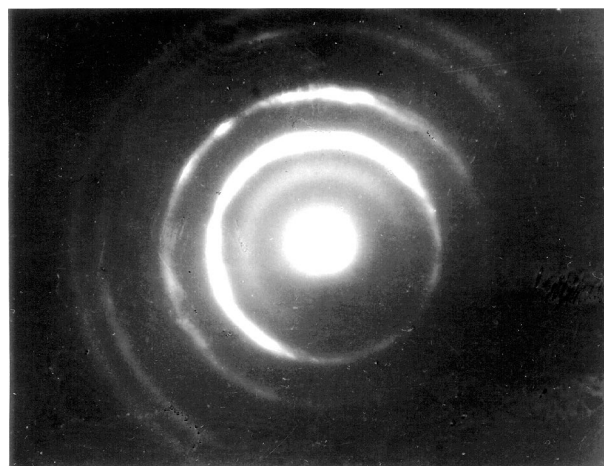


Рис. 4. Электронограмма образца  $Fe_{90}Zr_{10}$ , отожженного при 100°C в течение 7000 h.

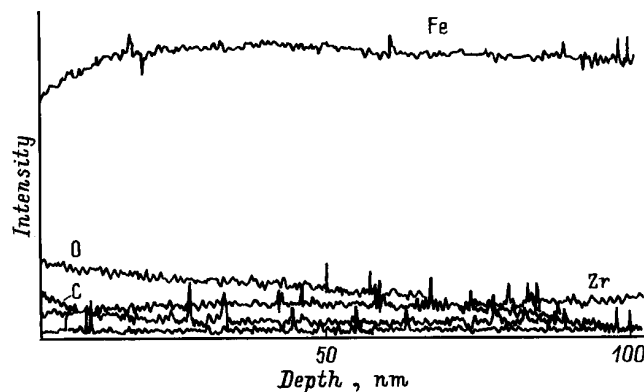


Рис. 5. Распределение компонентов по глубине образца.

в которых превращение прошло в большей степени, присутствует расщепление рефлексов (рис. 4). Появляющиеся линии свидетельствуют о выделении двух разных твердых растворов Zr в Fe. Границы зерен при этом становятся более четкими. На основании анализа электронограмм заключили, что два твердых раствора Zr в Fe имеют кубическую и слабо тетрагональную решетки. Параметр кубической решетки одного из них составляет 0.302 nm. Второй раствор имеет близкую к кубической тетрагональную решетку с параметрами  $a$  — 0.292 nm и  $c$  — 0.288 nm.

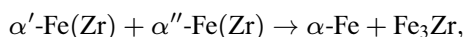
Известно, что цирконий очень подвержен окислению. Для исследования возможности образования окислов и их влияния на кристаллизацию при длительной термообработке образцы исследовали методом Оже-спектроскопии. На рис. 5 показано распределение по глубине образца компонентов сплава, а также кислорода и углерода, всегда присутствующего в камере из-за использования в приборе диффузионного насоса. На поверхности образца имеется небольшое количество кислорода, но оно уменьшается до фонового значения уже на глубине около 100 nm.

### 3. Обсуждение результатов

Как показано выше, кристаллизация сплава при изохронных отжигах начинается с образования пересыщенного твердого раствора Zr в  $\alpha$ -Fe, причем степень пересыщения уменьшается с повышением температуры. Подобная ситуация наблюдалась и на других сплавах (Fe-B [6], Co-Fe-Si-B [7] и др.) при таких термообработках, когда образцы помещались в разогретую печь и нагрев образца до температуры отжига осуществлялся за 3–5 min. Образование пересыщенного твердого раствора на начальной стадии, очевидно, связано с неравновесным захватом Zr решеткой  $\alpha$ -Fe. С повышением температуры облегчаются процессы диффузионного массопереноса, что приводит к снижению степени пересыщения. После окончания первой стадии кристаллизации в аморфной матрице находятся кристаллы  $\alpha$ -Fe(Zr). Очевидно, в данном случае кристаллизация

идет по обычному механизму зарождения и роста. При повышении температуры наряду с кристаллами  $\alpha$ -Fe(Zr) появляются кристаллы  $\text{Fe}_3\text{Zr}$ , что наблюдалось и ранее [8]. Выделений фаз  $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$  [9] и  $\omega$  [10] не обнаружено.

Иная картина наблюдается при длительных изотермических отжигах. Образование и развитие плеча на первом максимуме  $S(Q)$  свидетельствует о том, что в аморфном сплаве происходит фазовое расслоение на области с разным типом ближнего порядка и составом. Развитие такого процесса и приводит в конце концов к образованию нанокристаллической структуры. В разделе 2.2 отмечалось, что уже в самом начале кристаллизации происходит цепочка фазовых превращений. Вначале образуются два раствора Zr в  $\alpha$ -Fe с существенно различной степенью пересыщения, а затем соединение  $\text{Fe}_3\text{Zr}$



причем этот процесс является непрерывным. На ранних стадиях эволюции структуры от аморфного к кристаллическому состоянию граница между выделениями  $\alpha'$  и  $\alpha''$ -фаз является размытой, соответствующие кольцевые отражения на электронограмме — широкими. Размер зерна, определенный по темнопольным изображениям (рис. 2, с), составляет 10–30 nm. Эти факты можно объяснить, полагая, что выделяющиеся частицы неоднородны по составу и по степени упорядоченности. При дальнейшей выдержке при повышенной температуре границы становятся более четкими, а широкие кольца на электронограммах разбиваются на несколько линий (рис. 4).

Ранее предполагалось, что при кристаллизации аморфного сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  возможно образование оксидов железа [11]. Однако результаты, представленные на рис. 5, характеризующие распределение компонентов по глубине, свидетельствуют о том, что наблюдаемая структура не может быть связана с образованием окислов (фольги для электронной микроскопии готовились из центральной по толщине части образца).

Попытаемся оценить состав двух выделяющихся твердых растворов Zr в Fe, предполагая, что параметр решетки линейно зависит от концентрации в соответствии с законом Vegarda, и используя для получения соответствующих значений параметр объемно-центрированной решетки Zr. При этих условиях получается, что в одном растворе содержится приблизительно 4 at.% Zr, а во втором — 20 at.%. Если учесть, что исследуемый сплав содержит 10 at.% Zr, то количество фазы, содержащей 4 at.% Zr, должно быть больше, чем фазы с 20 at.% Zr. Это соответствует наблюдаемым на электронограммах большим интенсивностям отражений от фазы с 4 at.% Zr. Если продолжать отжиг еще дольше, то появляется фаза  $\text{Fe}_3\text{Zr}$ . Вероятно, она образуется из твердого раствора, содержащего 20 at.% Zr.

Характер фазовых превращений, происходящих при длительном низкотемпературном отжиге (непрерывное изменение состава и степени упорядоченности, отсутствие резких границ раздела между выделениями на начальных стадиях кристаллизации и уменьшение раз-

мытости границ зерен со временем отжига и др), можно истолковать как относящийся к группе непрерывных превращений (спинодальный распад или непрерывное упорядочение), которые могут происходить, в частности, в тех случаях, когда начальная фаза не имеет кристаллической решетки [12,13]. Предположения о спинодальном распаде при кристаллизации аморфных сплавов высказывали и ранее [13,14]. Исследуемый сплав  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  имеет состав, близкий к эвтектическому, и не исключено, что на диаграмме концентрационной зависимости свободной энергии для аморфного состояния в области исследований концентрации может существовать и спинодальная область.

В принципе нельзя исключить возможности образования при длительном низкотемпературном отжиге наблюдаемой нанокристаллической структуры и по механизму зарождения и роста. Но при этом трудно объяснить специфические особенности структуры, такие как размытость границ зерен на начальных стадиях и уменьшение этой размытости при отжиге, эволюцию дифракционной картины с длительностью термообработки. Конечно, полученных данных недостаточно для заключения о механизме распада аморфного сплава  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  при низкой температуре, но они по крайней мере не противоречат предположению о спинодальном характере превращений в этом сплаве при определенных условиях.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 96-02-19582) за финансовую поддержку работы.

## Список литературы

- [1] K.H.J. Buschow. *J. Less-Comm. Met.* **79**, 243 (1981).
- [2] K. Osamura, S. Ochiai, S. Takayama, *J. Mater. Sci.* **19**, 1917 (1984).
- [3] R.W. Cochrane, J. Destry, R.L. Legault, M. Trudeau. *J. Appl. Phys.* **55**, 1939 (1984).
- [4] L.F. Barquin, J.C.C. Sal, S.N. Kaul et al. *J. Appl. Phys.* **79**, 5146 (1996).
- [5] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Пер. с англ. Мир, М. (1978). Т. 1. 806 с.
- [6] Г.Е. Абросимова, А.В. Серебряков. В сб.: Физика аморфных сплавов. Изд-во УдГУ, Ижевск (1984). С. 116.
- [7] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, А.В. Серебряков. *ФММ* **68**, 552 (1989).
- [8] Z. Altounian, E. Batalla, J.O. Strom-Olsen. *J. Appl. Phys.* **59**, 2364 (1986).
- [9] D.P. Abraham, J.W. Richardson, Jr., S.M. McDeavitt. *Scripta Mater.* **37**, 239 (1997).
- [10] A.V. Dobromyslov, N.V. Kazantseva. *Scripta Mater.* **37**, 615 (1997).
- [11] Y. Khan, M. Sostarich. *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 1223 (1987).
- [12] Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. Пер. с англ. Металлургия, М. (1987). Т. 2. 624 с.
- [13] ДЖ. Мартин, Р. Доэрти. Стабильность микроструктуры металлических систем. Пер. с англ. Атомиздат, М. (1978). 280 с.
- [14] H.S. Chen, D. Turnbull. *Acta Met.* **17**, 1021 (1969).