

Влияние способа получения на аморфно-кристаллический переход в сплаве $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$

© Д.Ю. Ковалев,¹ Н.Ф. Шкодич,¹ С.Г. Вадченко,¹ А.С. Рогачев,¹ А.С. Аронин²

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2018 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2018 г.

Принято к публикации 29 июня 2019 г.

Проведены исследования аморфно-кристаллического перехода в сплавах состава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученных спиннингованием расплава и высокоэнергетической механической обработкой. Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции показано, что кинетика перехода в кристаллическое состояние определяется способом получения метастабильного состояния сплава. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученном спиннингованием расплава, процесс кристаллизации протекает в течение короткого промежутка времени, не превышающего 1 с, и сопровождается образованием эвтектики $\alpha\text{-Fe-Fe}_3\text{V}$, с последующим переходом при температуре более 600°C метастабильной фазы Fe_3V в Fe_2V и $\alpha\text{-Fe}$. В сплаве, полученном высокоэнергетической механической обработкой, структурные изменения протекают в течение 4–8 с и переход в состояние с совершенной кристаллической структурой связан с ростом наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при обработке материала.

Ключевые слова: сплав $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, спиннингование, высокоэнергетическая механическая обработка, аморфно-кристаллический переход.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48490.327-18

Введение

Аморфные сплавы (АС) на основе железа обладают высокой магнитной проницаемостью, индукцией насыщения и малой коэрцитивной силой и применяются для изготовления магнитных экранов, магнитных фильтров и сепараторов, датчиков и т.д. [1]. Основным способом их получения является высокоскоростное охлаждение расплава на вращающемся барабане или диске (спиннингование), что требует высокотехнологичного оборудования. АС также можно получить методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) [2–5]. Для получения материалов с необходимыми магнитными свойствами проводят частичную кристаллизацию АС, при этом должны быть выдержаны оптимальные режимы отжига [6]. Протекающая при нагреве аморфных сплавов кристаллизация приводит к изменению их физико-механических свойств, и для них существует проблема термической стабильности. Кристаллизацию лент из аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученных методом спиннингования, исследовали в ряде работ [7–10]. Было показано, что переход из аморфного в кристаллическое состояние при медленном нагреве происходит в две стадии. На первой стадии выделяется фаза $\alpha\text{-Fe}$, затем метастабильная фаза Fe_3V , которая с повышением температуры разлагается на $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2V . Исследование аморфных лент [11] показало, что процесс кристаллизации может быть инициирован нагретой спиралью после предвари-

тельного подогрева ленты до температуры $T_0 = 300^\circ\text{C}$ и протекать в волновом режиме. В то же время исследование близких по составу аморфных лент ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$) показало, что при их нагреве со скоростью 20 К/мин до 420°C или при изотермическом отжиге при температуре 380°C в течение 1 h не приводит к кристаллизации [12]. Исследования процессов, протекающих при нагреве лент, полученных прокаткой порошков аморфных сплавов, не проводилось. Цель настоящей работы — исследование методом времяразрешающей динамической рентгенографии перехода аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученного ВЭМО, в кристаллическое состояние и сопоставление с кристаллизацией аморфных лент, полученных спиннингованием расплава.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для получения сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ ВЭМО использовались порошки железа марки ОСЧ 6-2 (ТУ 6-09-3000-78) и аморфного бора марки марка Б-99В (ТУ 1-92-154-90). Порошки смешивались в фарфоровой ступке в течение 5–10 min в соотношении 84 at.% Fe и 16 at.% V. Взвешивание компонентов проводилось с помощью электронных лабораторных весов VM2202M-II с точностью не ниже 0.01 g.

ВЭМО порошковых смесей 84Fe–16V проводилась в лабораторной шаровой планетарной мельнице „Активатор-2S“ при скорости вращения планетарного

диска 700 грм, скорости вращения барабанов 1400 грм. Предварительно смешанная шихта 84Fe–16В загружалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами диаметром 7–8 mm в весовом соотношении 20 : 1 (360 g шаров на 18 g смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками с клапанами для откачки и напуска газа. Сначала производилось вакуумирование до остаточного давления 0.01 Pa, затем барабаны заполнялись аргоном до 4 atm. Смесь порошков 84Fe–16В подвергалась высокоэнергетическому шаровому размолу продолжительностью до 120 min. Полученные порошки прокатывали в ленты толщиной 250–300 μm и шириной 12 mm.

Последовательность структурных и фазовых превращений изучалась методом времяразрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD), позволяющим *in situ* регистрировать изменение структурного и фазового состояний материала при его нагреве [13]. Идея метода состоит в получении последовательности дифракционных спектров с минимальной временной экспозицией в процессе нагрева материала. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении ($\lambda = 0.154187 \text{ nm}$) в геометрии Брегга–Брентано на отражение. В случае аморфного сплава 84Fe16В, полученного спиннингованием расплава, использовалась фольга толщиной 30 μm [14]. Исследование сплава, полученного ВЭМО, проводилось на ленте толщиной 200 μm , полученной прокаткой порошковой смеси 84Fe–16В. Отрезок фольги или ленты размером 15 × 10 mm помещался в герметичную камеру с бериллиевыми окнами, оснащенную печью сопротивления. Монохроматизированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом 20° и освещал площадку размером 2 × 10 mm. Регистрация дифракционной картины велась непрерывно в течение нагрева. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 s при нагреве фольги и 2 s при нагреве ленты. Получали несколько серий по 64 рентгенограммы в каждой серии, характеризующих эволюцию материала в течение нагрева и охлаждения образца. Измерение температуры осуществлялось термопарой ВР 5/20, диаметром 100 μm , спай которой находился в контакте с поверхностью образца. Скорость нагрева образцов составляла 250–280 deg/min. Эксперименты проводились в среде гелия при избыточном давлении 1 atm.

Рентгенофазовый анализ материала (РФА) до и после кристаллизации проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования на излучении FeK_α в интервале углов $2\theta = 30^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 2 s. Определение параметров ячейки проводилось методом внутреннего стандарта с использованием эталона Si (SRM 640D). Оценка параметров тонкой структуры проводилась методом вторых моментов в программном комплексе „Size & Strain“ НПП „Буревестник“, в качестве внешнего эталона использовался LaB₆ (SRM 660A).

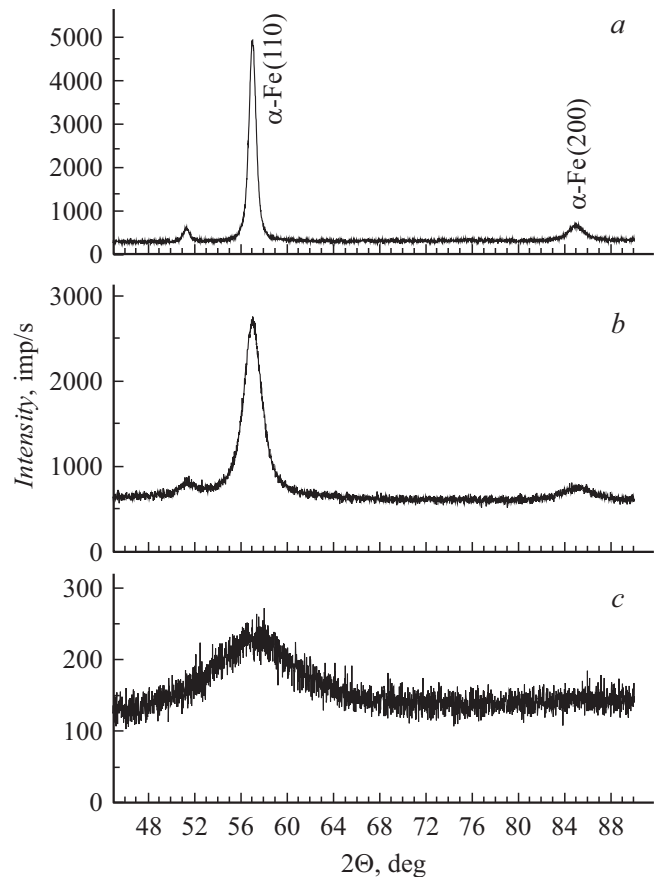


Рис. 1. Рентгенограммы исходных материалов: *a* — после механической обработки порошка Fe, *b* — после механической обработки смеси 84Fe–16В, *c* — после аморфного сплава 84Fe–16В, полученного спиннингованием.

Результаты эксперимента и их обсуждение

РФА порошковой смеси 84Fe–16В после механической обработки показал, что структурное состояние полученного материала не является рентгеноаморфным (рис. 1, *b*). На рентгенограмме присутствуют сильно уширенные линии фазы $\alpha\text{-Fe}$ с объемно-центрированной кубической ячейкой (PDF card № 06-0696), характерные для данного углового интервала — (110) и (200) для K_α -серии и (110) для K_β -серии. Размер областей когерентного рассеяния $\alpha\text{-Fe}$ составил 9 nm. Микроструктура порошковой смеси после механической обработки свидетельствует об образовании композитных частиц дисперсностью 2–10 μm (рис. 2). Параметр ячейки фазы на основе $\alpha\text{-Fe}$ $a = 2.8683 \text{ \AA}$, что выше известного значения параметра ячейки Fe в порошковой базе данных ICDD (см. таблицу).

[В Для выяснения причины изменения метрики ячейки $\alpha\text{-Fe}$ был проведен шаровой размол чистого порошка $\alpha\text{-Fe}$ при аналогичных режимах механической обработки. В этом случае уширение дифракционных линий $\alpha\text{-Fe}$

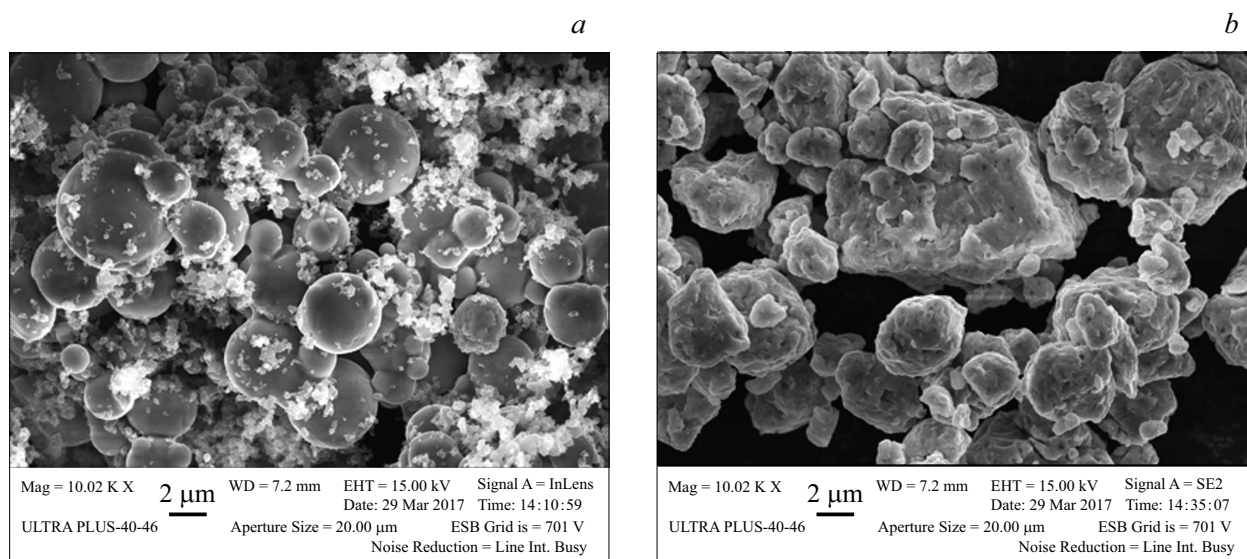


Рис. 2. Микроструктура порошковой смеси 84Fe–16B: *a* — до механической обработки, *b* — после механической обработки в течение 80 min.

Параметры ячейки α-Fe в зависимости от метода получения сплава

Образец	Параметр ячейки α-Fe, Å	Кристаллические фазы
Fe, после ВЭМО	2.8664	α-Fe
84Fe–16B после ВЭМО	2.8683	α-Fe
84Fe–16B после ВЭМО и нагрева до 460°С	2.8674	α-Fe
Аморфный сплав 84Fe16B после нагрева до 460°С	2.8681	α-Fe, Fe ₂ B
Аморфный сплав 84Fe16B после нагрева до 8000°С	2.8681	α-Fe, Fe ₂ B
Fe, PDF card № 06-0696	2.8664	α-Fe

оказалось существенно меньше (рис. 1, *a*), а параметр ячейки $a = 2.8664 \text{ \AA}$ соответствует порошковой базе дифракционной данных. Следовательно, высокоэнергетическая обработка не приводит к изменению метрики элементарной ячейки чистого α-Fe, а структурные изменения связаны с влиянием второго компонента — бора. Согласно равновесной фазовой диаграмме Fe–B, растворимость бора в α-Fe незначительна и при комнатной температуре составляет не более 0.06 at.% [15]. Известно, что механическая активация приводит к существенному сдвигу концентрационных границ твердых растворов за пределы равновесного состояния [16]. Таким образом, ВЭМО смеси 84Fe–16B приводит к образованию метастабильного твердого раствора бора в α-Fe и соответственно к увеличению параметра ячейки

α-Fe (см. таблицу). Наблюдаемое различие уширения дифракционных линий α-Fe (рис. 1, *a, b*) также свидетельствует о влиянии бора на структуру материала. Вопрос о концентрации бора в фазе твердого раствора α-Fe [B], образовавшегося в результате обработки смеси 84Fe–16B, требует дальнейших исследований. Полное растворение 16 at.% бора в α-Fe маловероятно. Можно предположить, что полученные композиционные частицы содержат наноразмерные кристаллические области твердого раствора α-Fe [B], разделенные областями аморфного бора.

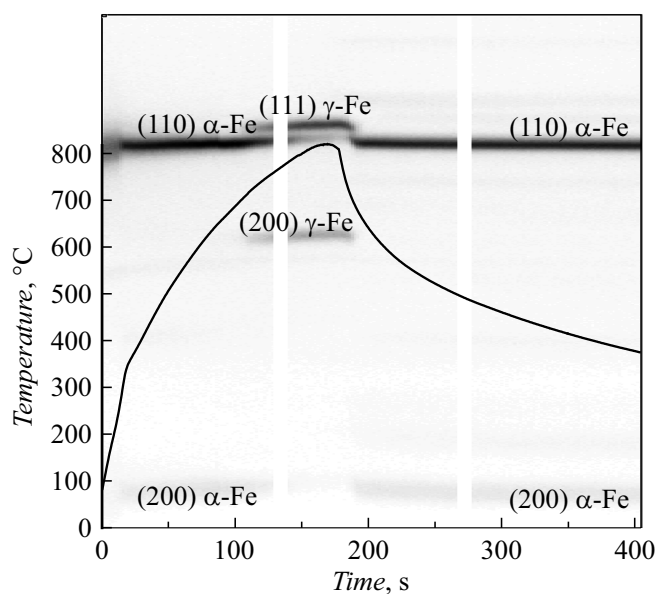


Рис. 3. Дифракционная картина эволюции фазового состава ВЭМО порошка 84Fe–16B при нагреве.

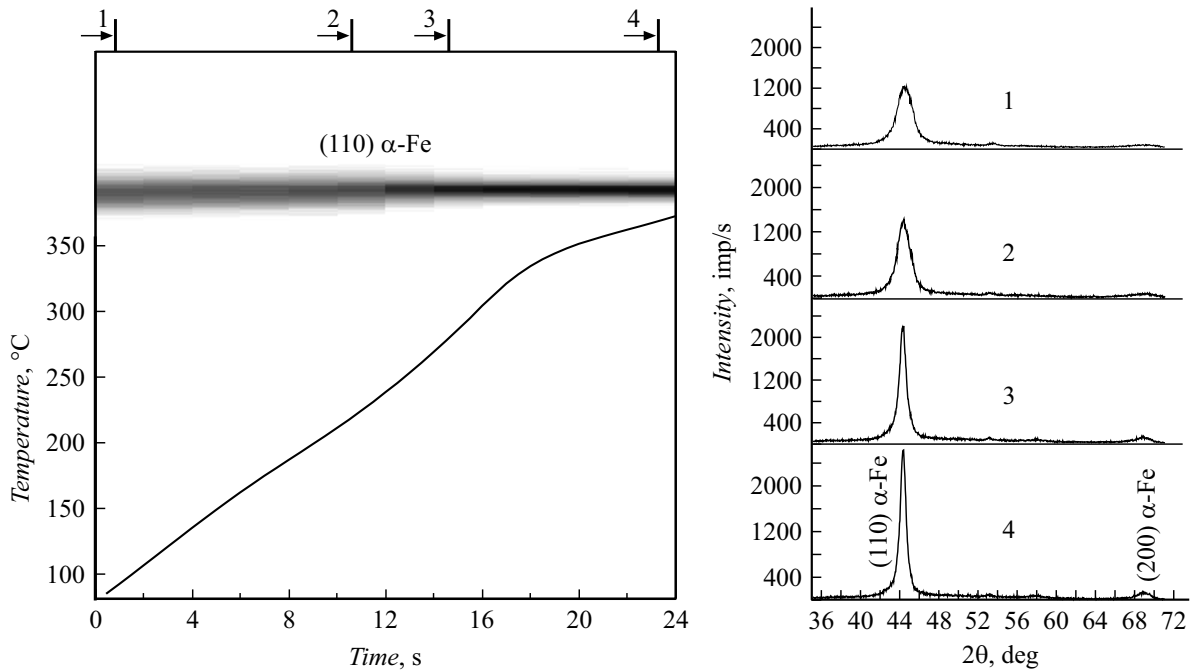


Рис. 4. Начальный участок дифракционной картины при нагреве ВЭМО порошка 84Fe–16В.

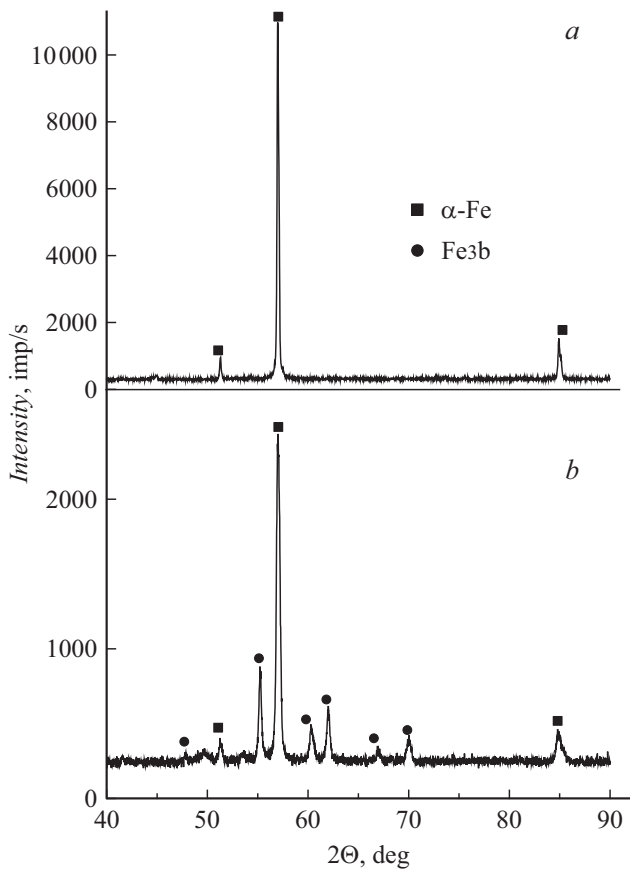


Рис. 5. Рентгенограммы образцов после нагрева: *a* — ВЭМО смеси 84Fe–16В, максимальная температура нагрева 820°С, *b* — аморфного сплава 84Fe16В, максимальная температура нагрева 460°С.

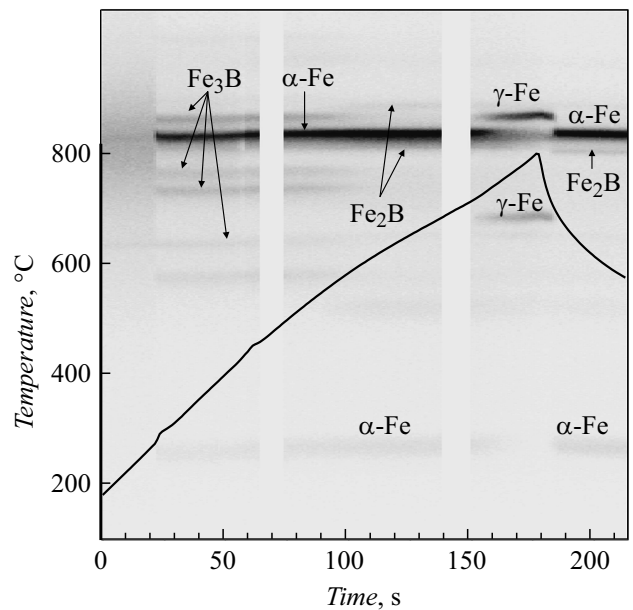


Рис. 6. Дифракционная картина эволюции фазового состава аморфного сплава 84Fe16В при нагреве.

Сплав $Fe_{84}B_{16}$, полученный методом спиннингования расплава, является аморфным. На рентгенограмме присутствует диффузная линия, типичная для аморфных веществ (рис. 1, *c*). $Fe_{84}B_{16}$ является широко изученным модельным сплавом, кристаллизация которого при медленном нагреве (~ 20 deg/min) осуществляется в несколько стадий [7—10,17,18]. Первично происходит выделение равновесной объемно центрированной фазы

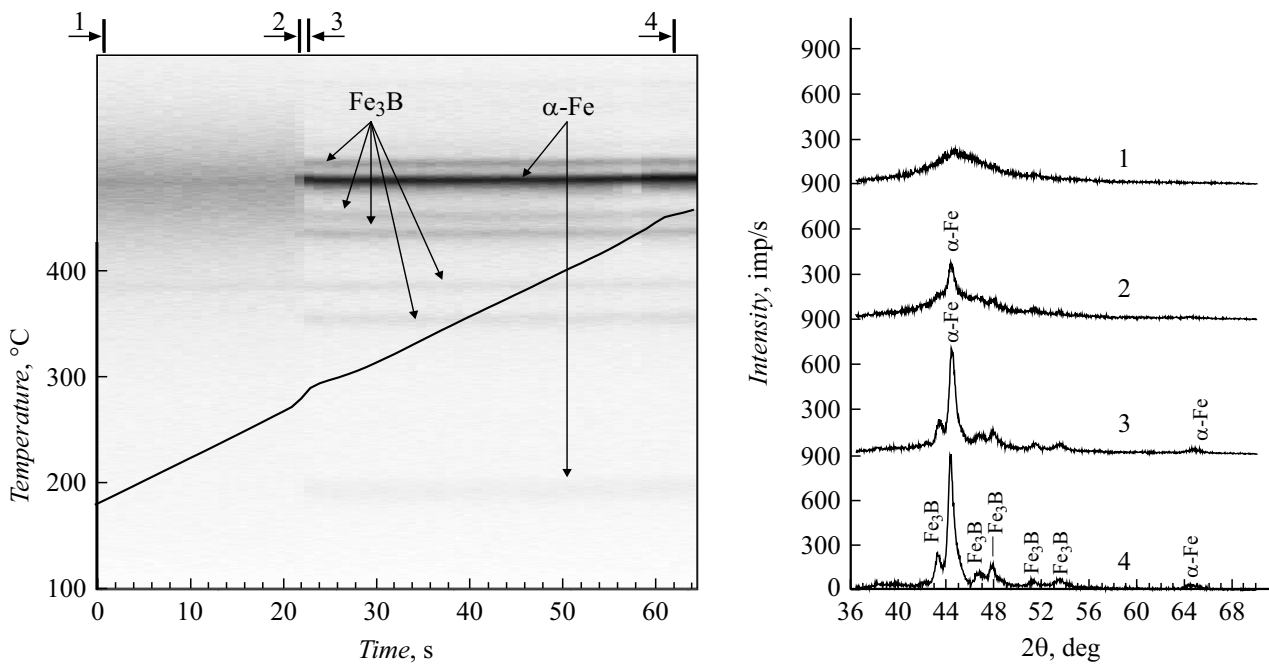


Рис. 7. Начальный участок дифракционной картины при нагреве аморфного сплава $84Fe_{16}B$.

α -Fe, а затем метастабильной тетрагональной фазы Fe_3B . При более высоких температурах фаза Fe_3B разлагается на стабильные кристаллические фазы α -Fe и Fe_2B . Дифракционная картина, полученная при нагреве ВЭМО порошка $84Fe-16B$, представлена на рис. 3. Последовательность из 192 рентгенограмм с экспозицией единичной рентгенограммы 2 s отображена в виде двумерного поля в координатах угол — время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма нагрева.

Анализ дифракционной картины показывает, что единственной кристаллической фазой, формирующейся при нагреве смеси $84Fe-16B$, является фаза α -Fe. Увеличение интенсивности и сужение уширенных вследствие ВЭМО линий фазы α -Fe начинается при температуре 250–300°C и протекает в течение 4–6 s (рис. 4). Увеличение степени кристалличности α -Fe сопровождается появлением слабовыраженного экзотермического пика на термограмме. Наличие теплового эффекта связано с выделением энергии при переходе структуры в равновесное состояние. При дальнейшем нагреве, начиная с температуры $\sim 700^\circ C$, наблюдается фазовый переход α -Fe \rightarrow γ -Fe (рис. 3). При 820°C на дифракционном поле присутствуют линии только гранецентрированной фазы γ -Fe. Обратный переход при охлаждении происходит также при температуре $\sim 700^\circ C$. Для сравнения было проведено исследование эволюции структуры чистого порошка α -Fe после ВЭМО при нагреве до 850°C. Оказалось, что фаза α -Fe стабильна и не претерпевает структурных превращений в этом температурном интервале. Действительно, полиморфное превращение α -Fe \leftrightarrow γ -Fe

протекает при температуре 912°C. Очевидно, что существенное снижение температуры перехода связано с растворением бора, который является стабилизатором аустенитной фазы. Рентгенофазовый анализ после охлаждения показал, что материал содержит только фазу α -Fe (рис. 5, a). Параметр ячейки фазы α -Fe после нагрева уменьшился по сравнению с параметром ячейки фазы α -Fe после ВЭМО, однако остался выше известных значений базы PDF 2 (см. таблицу). Таким образом, полученные результаты подтверждают образование твердого раствора бора в α -Fe при ВЭМО смеси $84Fe-16B$. При нагреве происходит снижение концентрации бора в α -Fe, что проявляется в уменьшении метрики ячейки. Формирования кристаллических боридных фаз железа при заданных температурно-временных параметрах эксперимента не наблюдается.

Дифракционная картина, полученная при нагреве аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$, представлена последовательно из 192 рентгенограмм с экспозицией единичной рентгенограммы 1 s (рис. 6).

Анализ дифракционной картины эволюции структуры сплава $Fe_{84}B_{16}$, полученного спиннингованием, показывает, что аморфно-кристаллический переход протекает за время менее 1 s. При скорости нагрева сплава 250–280 deg/min наблюдается одновременная кристаллизация фаз α -Fe и Fe_3B (рис. 7). На термограмме нагрева в этот момент отмечен тепловой эффект. Сплав $Fe_{84}B_{16}$ имеет эвтектический состав и кристаллизуется по эвтектическому механизму, образуя колонии размером 50–100 nm (рис. 8). Рентгенограмма сплава после нагрева до 460°C также показывает наличие двух фаз α -Fe и Fe_3B (рис. 5, b).

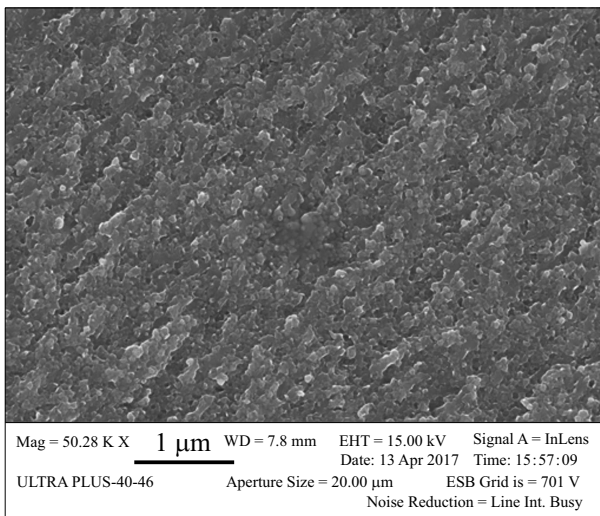


Рис. 8. Микроструктура сплава 84Fe16V после нагрева до 460°C.

Параметр ячейки α -Fe в образце, нагретом до 460°C, составил 2.8683 Å, т.е. выше параметра ячейки чистого α -Fe $a = 2.8664$ Å (см. таблицу), что свидетельствует об образовании твердого раствора бора в α -Fe. Необходимо отметить близость метрики ячейки α -Fe, полученного в результате ВЭМО α -Fe с В, и α -Fe, выделившегося при кристаллизации аморфного сплава Fe₈₄V₁₆. Линии метастабильной фазы Fe₃V исчезают с дифракционно-го поля при температуре выше 600°C. Одновременно наблюдается формирование линий фазы Fe₂V (PDF card № 36-1332). При дальнейшем нагреве образца происходит фазовый переход α -Fe \rightarrow γ -Fe (рис. 6). Температура начала полиморфного превращения, как и в случае нагрева ВЭМО порошка, составляла $\sim 700^\circ\text{C}$. При охлаждении сплава наблюдается обратный переход γ -Fe \rightarrow α -Fe. Параметр ячейки α -Fe после нагрева сплава Fe₈₄V₁₆ до 800°C снизился по сравнению со сплавом, максимальная температура отжига которого составляла 460°C, однако сохранился выше параметра ячейки чистого α -Fe (см. таблицу).

Сопоставление эволюции структуры и фазового состава аморфного и ВЭМО сплавов Fe₈₄V₁₆ при нагреве показывает их существенные различия, связанные со структурными особенностями материала, синтезированного разными методами. Термическое воздействие на аморфный сплав Fe₈₄V₁₆ позволяет получить наноразмерную структуру эвтектического типа α -Fe–Fe₃V, в то время как нагрев ВЭМО порошковой смеси 84Fe–16V не приводит к образованию боридных фаз железа, а сопровождается постепенным переходом наноразмерной структуры α -Fe в равновесное состояние с совершенной кристаллической структурой. В композитных частицах уже существуют наноразмерные ~ 9 nm области феррита, которые являются зародышами для роста кристаллических зерен фазы α -Fe. Температура начала процесса, составившая 250–300°C, близка к температуре

0.2–0.3T_{melt}, при которой начинаются диффузионно-контролируемые процессы собирательной рекристаллизации в металлах. Процесс является диффузионно-контролируемым и происходит в течение 4–8 s. Кристаллизация в случае аморфного сплава Fe₈₄V₁₆ носит взрывной характер и связана с одновременным образованием наноразмерных кристаллических областей во всем объеме материала, т.е. с высокой скоростью образования зародышей в аморфной матрице.

Заключение

Методом времязрешающей рентгеновской дифракции исследован процесс аморфно-кристаллического перехода в сплавах состава Fe₈₄V₁₆, полученных методами спиннингования и высокоэнергетичной механической обработки. Показано, что кинетика перехода в кристаллическое состояние определяется способом получения метастабильного состояния сплава.

В результате ВЭМО порошковой смеси 84Fe–16V образуются композиционные частицы, содержащие наноразмерные кристаллические области твердого раствора α -Fe [В], разделенные областями аморфного бора. Нагрев ВЭМО порошковой смеси 84Fe–16V не приводит к образованию боридных фаз железа, а сопровождается постепенным переходом наноразмерной структуры α -Fe в равновесное состояние с совершенной кристаллической структурой. Переход сплава в кристаллическое состояние протекает диффузионным путем и связан с ростом наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при ВЭМО материала и являющихся зародышами для роста кристаллических зерен фазы α -Fe.

Нагрев аморфного сплава Fe₈₄V₁₆, полученного спиннингованием расплава, приводит к формированию наноразмерной структуры эвтектического типа α -Fe–Fe₃V. Кристаллизация аморфного сплава Fe₈₄V₁₆ носит взрывной характер и связана с одновременным образованием наноразмерных кристаллических областей во всем объеме материала, т.е. с высокой скоростью образования зародышей в аморфной матрице.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН) тема № 44.1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zhang Bangwei, Hu Wangyu, Zhu Deqi // Phys. B. 1993. Vol. 183. P. 205.
- [2] Politis C. // Int. J. Mod. Phys. B. 2008. Vol. 22. P. 2905.

- [3] *Calka A., Radlinski A.P.* // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. P. 119.
- [4] *Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Neparushev A.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Ruvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* // J. Alloys Comp. 2018. Vol. 741. P. 575.
- [5] *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- [6] *Kulik T.* // J. Non-Cryst. Sol. 2001. Vol. 287. P. 145.
- [7] *Nakajima T., Kita E., Ino H.* // J. Jpn. Institut. Metal. Material. 1987. Vol. 51. P. 263.
- [8] *Ruckman M.W., Levy R.A., Kessler A., Hasegama R.J.* // Non-Cryst. Sol. 1980. Vol. 40. P. 393.
- [9] *Новакова А.А., Киселева Т.Ю.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. Т. 36. С. 56.
- [10] *Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Александрова И.А.* // Вестн. Моск. ун-та. физ. астрон. 1994. Т. 35. С. 102.
- [11] *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Ruvimov S., Neparushev A.A., Kovalev I.D., Baras F., Politano O., Rogachev S.A., Mukasyan A.S.* // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 111. P. 093105.
- [12] *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В., Рыбченко О.Г., Татьяна Е.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 983.
- [13] *Kovalev D.Yu., Popomarev V.I.* // Int. J. Self-Propagation Synthesis. 2019. Vol. 28. P. 114–123.
- [14] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [15] *Портной К.И., Левинская М.Х., Ромашов В.М.* // Порошковая металлургия. 1969. № 8. С. 66.
- [16] *Болдырев В.В.* В сб.: Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 15.
- [17] *Herold U., Koster U.* // Z. Metalkunde. 1978. Vol. 69. P. 326.
- [18] *Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // Int. J. Rapid Solidif. 1991. Vol. 6. P. 29.