

УДК 669'.15'781'25 : 620.181

© 1990

ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ Fe—B

Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована кристаллизация аморфных сплавов Fe—B при различных температурах. Обнаружено, что при температурах 250 °C и ниже аморфная матрица распадается с образованием α -Fe и метастабильного орторомбического борида Fe_3B^0 , а при 360 °C и выше — с образованием α -Fe и метастабильного тетрагонального борида Fe_3B^T независимо от предыстории образца. Полученные результаты свидетельствуют об обратимом изменении типа ближнего порядка в аморфной фазе с изменением температуры.

Процессам, происходящим в аморфных сплавах при нагревах до начала кристаллизации, посвящено большое количество различных исследований. Эти процессы обуславливают существенные изменения многих свойств аморфных сплавов: тепловых, электрических, магнитных и др. [1-4]. Часть этих изменений носит обратимый характер, часть — необратимый. Обратимо изменяется, например, температура Кюри при термодуцировании аморфных сплавов Fe—V—B—Si [2], Fe—B, Fe—Ni—B и др. [3], в то же время изменение плотности в некоторых случаях или появление охрупчивания является необратимым.

Изменения свойств, происходящие при низкотемпературном отжиге или нагреве, обусловлены процессами структурной релаксации и связаны с изменением структуры аморфных сплавов. Структурную релаксацию принято описывать сочетанием процессов топологического и композиционного упорядочения. Процессы топологического упорядочения связаны с выходом избыточного объема, увеличением плотности сплава и считаются необратимыми. В рамках двухуровневой модели их описывают относительно большим расщеплением энергий активации или времен релаксации между двумя возможными состояниями [5]. Процессы композиционного упорядочения принято считать обратимыми с температурой, и они могут быть описаны достаточно малым расщеплением энергий активации.

Следует подчеркнуть, что существующие в настоящее время модели, предложенные для описания структурной релаксации аморфных сплавов, носят феноменологический характер и не связаны с какими-либо конкретными структурными перестройками. В то же время сейчас принято описывать структуру аморфного сплава как совокупность разупорядоченной в той или иной степени матрицы и областей, имеющих ближний или средний порядок по типу образующихся при кристаллизации фаз. Недавно появились и еще более конкретные модели, например «кластер в оболочке» [6]. Согласно этой модели, 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.

Используя положение о том, что при кристаллизации аморфных сплавов образуются такие фазы, по типу которых упорядочены кластеры,

имеющиеся в аморфной структуре непосредственно перед кристаллизацией, можно по продуктам фазового распада представить структуру аморфного сплава и ее изменение при разного рода воздействиях. Целью настоящей работы является попытка таким путем конкретизировать структурные перестройки, происходящие при термообработке аморфных сплавов системы Fe—В.

1. Эксперимент

Ленты аморфных сплавов $Fe_{100-x}B_x$ ($15 \leq x \leq 19$) были получены скоростной закалкой расплава. Образцы подвергали нагревам и изотермическим выдержкам разной длительности при температурах 200—400 °С в атмосфере аргона. Схемы проведения циклических термообработок для температур 250 и 360 °С представлены на рис. 1. После завершения обработки по схеме А образцы имели следующую предысторию:

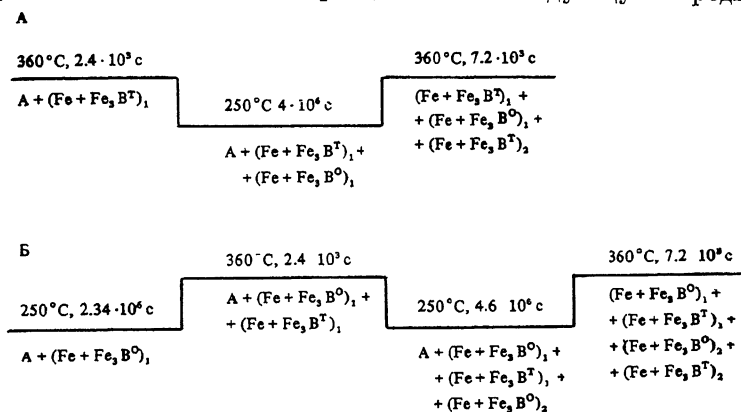


Рис. 1. Схемы термообработок аморфных сплавов $Fe_{100-x}B_x$ и фазовый состав на соответствующих этапах.

выдержку при температуре 360 °С в течение $2.4 \cdot 10^3$ с, затем выдержку при 250 °С, $4 \cdot 10^6$ с и далее при 360 °С, $7.2 \cdot 10^3$ с, после чего были полностью закристаллизованными. Аналогично по схеме Б: выдержка при 250 °С, $2.34 \cdot 10^6$ с, затем при 360 °С, $2.4 \cdot 10^3$ с, затем при 250 °С, $4.6 \cdot 10^6$ с и, наконец, при 360 °С, $7.2 \cdot 10^3$ с. После окончания каждой стадии отбирали контрольные образцы и исследовали их структуру; остальная партия образцов подвергалась дальнейшей обработке. Для части образцов исследовали структуру на каждом этапе.

Структуру и фазовый состав образцов исследовали рентгенографически методом Дебая—Шеррера и на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Fe K_\alpha$ -излучения, а также электронно-микроскопически с применением в ряде случаев для изучения кристаллизации метода нагрева образцов непосредственно в колонке электронного микроскопа (in situ). Электронно-микроскопические исследования проводили на электронных микроскопах JEM-100 CX и JEM-1000.

2. Результаты эксперимента

Последовательность фазовых превращений при кристаллизации аморфных сплавов Fe—В исследована достаточно подробно [7, 8]. На первой стадии кристаллизации выделяются α-Fe и метастабильный тетрагональный борид Fe_3B^γ , в ряде случаев отмечено появление метастабильного орторомбического борида Fe_3B^β [9, 10].

Фазовый состав сплавов после использованных нами термообработок на разных их этапах представлен на рис. 1. Если состав сплава $Fe_{100-x}B_x$ был доэвтектическим ($x < 17.5$), то первоначально из аморфной матрицы выделяются кристаллы твердого раствора В в α-Fe. Затем оставшаяся

аморфная матрица кристаллизуется с образованием эвтектических колоний $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$. При низкой температуре образуются колонии, состоящие из $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^0 (рис. 2), а при высокой — из $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^T (рис. 3). Морфология этих колоний существенно различается: колонии ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0$) имеют большие размеры (до десятков микрон) и более тонкое строение. Чтобы отделить колонии, образующиеся при каждой данной температуре, на рис. 1 их состав приводится в скобках. Индексы у скобок использованы для того, чтобы отделить колонии, имеющие одинаковый фазовый состав, но образовавшиеся на разных стадиях. Так, например, при термообработке по схеме А сплав эвтектического состава претерпевает следующие фазовые превращения: в исходном аморфном сплаве после первой стадии (360°C , $2.4 \cdot 10^3$ с) образовались колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^T)_1$ (А-1) в аморфной

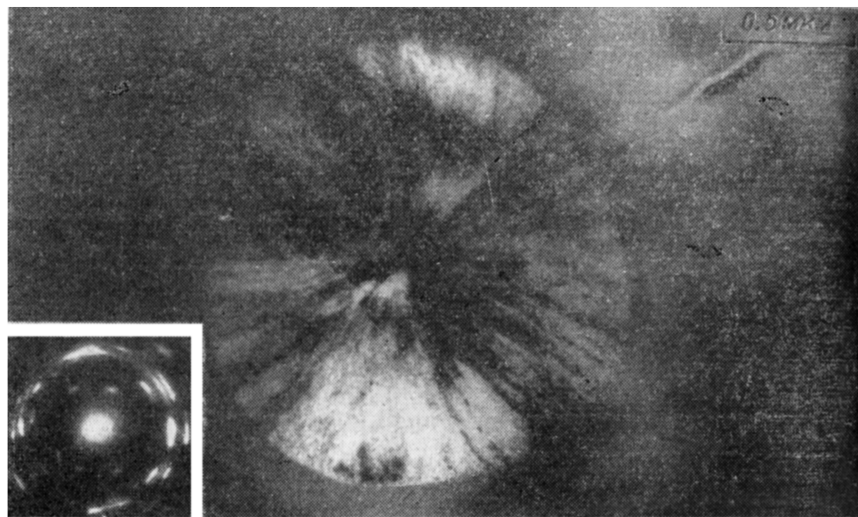
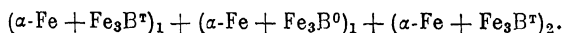


Рис. 2. Эвтектические колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)$ в аморфной матрице.

матрице; после следующего этапа (А-2: 250°C , $4 \cdot 10^6$ с), помимо уже имеющихся колоний, образуются новые с другим фазовым составом $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)_1$, и после еще одного этапа (А-3: 360°C , $7.2 \cdot 10^3$ с) оставшаяся после двух этапов аморфная матрица кристаллизуется в колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^T)_2$. В результате такого цикла обработки полностью закристаллизованный сплав содержит



В сплавах доэвтектического состава наряду с колониями присутствуют кристаллы избыточного $\alpha\text{-Fe}$, выделившиеся на первой стадии кристаллизации. Аналогичные превращения происходят и в сплавах, обработанных по схеме В. О появлении колоний, например $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)_2$, при термообработке на стадии В-3 в добавление к колониям того же состава, образовавшимся на стадии В-1, судили по увеличению интенсивности соответствующих дифракционных отражений на рентгенограммах.

На рис. 4 приведена структура сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ после завершения стадии В-2. На микрофотографии видна аморфная матрица (серый фон), кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ (1) и колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^T)$ (2) и $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)$ (3).

Особый интерес представляет тот факт, что независимо от предыстории образца аморфная матрица при температуре 360°C и выше кристаллизуется в $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^T , а при 250°C и ниже — в $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^0 . Выделение того или иного борида определяется температурой превращения и не зависит от условий предварительной обработки образца. Если в уже начавшем кристаллизоваться образце изменить температуру отжига, то из

оставшейся аморфной матрицы выделяется другой борид. Таким образом, меняя температуру, можно менять тип выделяющегося борида от $\text{Fe}_3\text{V}^{\text{T}}$ к $\text{Fe}_3\text{V}^{\circ}$, и наоборот.

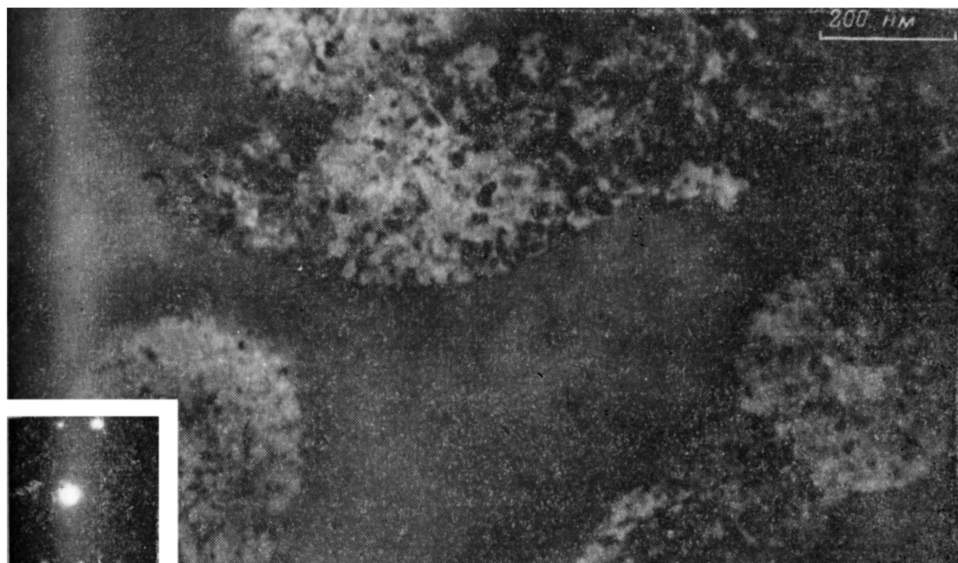


Рис. 3. Эвтектические колонии ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{V}^{\text{T}}$) в аморфной матрице.

Образовавшиеся на разных стадиях кристаллические фазы оставались неизменными и на следующих этапах термообработки. Об этом свидетельствует постоянство интенсивности дифракционных отражений, соответ-



Рис. 4. Структура сплава $\text{Fe}_{83}\text{V}_{17}$ после завершения стадии B-2.

1 — дендритный кристалл $\alpha\text{-Fe}$, 2 — колония $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{V}^{\text{T}}$, 3 — колония $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{V}^{\circ}$.

ствующих фазе $\text{Fe}_3\text{V}^{\text{T}}$ при низкотемпературной выдержке и фазе $\text{Fe}_3\text{V}^{\circ}$ при высокотемпературной. Кроме того, при исследовании кристаллизации *in situ* (непосредственно в колонне электронного микроскопа) в об-

разцах, прошедших длительный низкотемпературный отжиг (B-1) и имеющих фазовый состав $A + (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)$, при нагреве (B-2) наблюдали образование тетрагонального борида Fe_3B^T непосредственно из аморфной матрицы. Колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^0)$ при этом оставались неизменными.

3. Обсуждение результатов

Для описания структуры аморфных сплавов в настоящее время чаще всего используют кластерные или микрокристаллические модели. Во всех этих моделях предполагается, что аморфный сплав состоит из областей с ближним или средним порядком, упакованных по типу образующихся при кристаллизации фаз. На основании анализа структуры образующихся при нагреве кристаллических фаз делают заключение о строении аморфного сплава перед кристаллизацией.

Попробуем, следуя такому подходу, проанализировать полученные результаты. В нашем случае это означает, что если аморфная матрица распадается с образованием $\alpha\text{-Fe}$ и борида Fe_3B^T с тетрагональной решеткой, то перед распадом она состояла из областей, упорядоченных по типу $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^T ; в случае же, когда при кристаллизации образуются $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^0 , то перед распадом аморфная матрица состоит из областей, упорядоченных по типу $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^0 . Наблюдаемые нами изменения с температурой типа борида, образующегося при кристаллизации, в этом случае свидетельствуют о том, что при изменении температуры имеющиеся в аморфной матрице области, упорядоченные по типу Fe_3B^T («тетрагональные» кластеры), переходят в области, упорядоченные по типу Fe_3B^0 («орторомбические» кластеры), и наоборот, причем такой переход является обратимым с температурой. Таким образом, изменение структуры, происходящее в аморфных сплавах Fe—В при изменении температуры, является обратимым и, следовательно, структурное состояние аморфного сплава является функцией температуры.

Конечно, «идеальное» аморфное состояние достигается в зависимости от температуры за разное время. В соответствии с моделью спектра энергий активации [11] релаксационную функцию, т. е. изменение структуры при отжиге можно выразить как

$$M_p = \int_0^{\infty} Q(E) \Theta(E, T, t) dE, \quad (1)$$

где $Q(E) dE$ — полное число термически активируемых атомных перестроек с энергией от E до $E + dE$; $\Theta(E, T, t)$ — характеристическая функция отжига, с хорошим приближением аппроксимируемая ступенчатой функцией при энергии $E = E_0$, где

$$E_0 = kT \ln(\nu_0 t), \quad (2)$$

t — время; ν_0 — частотный фактор, соответствующий дебаевской частоте (10^{12} c^{-1}). Если по формуле (2) вычислить энергии активации релаксационных процессов, которые прошли за время t , то для условий завершения стадии A-1 получим $E_{A-1} = 1.92 \text{ эВ}$, а для стадии B-1 получим $E_{B-1} = 1.94 \text{ эВ}$. E_{A-1} отличается от E_{B-1} примерно на 1%, поэтому можно считать, что степень достижения «идеального» аморфного состояния в оставшейся аморфной матрице на этих стадиях перед началом стадий B-2 и A-2 практически одинакова (т. е. $\Delta Q_{A-1} \approx \Delta Q_{B-1}$). Следует отметить, что структура незакристаллизовавшихся при отжиге на стадиях A-1 и B-1 областей, по-видимому, близка к «идеальной», так как в ней прошли все релаксационные процессы с $E_{A-1} \leq 1.92 \text{ эВ}$ и $E_{B-1} \leq 1.94 \text{ эВ}$. В то же время значения энергий активации релаксационных процессов очень близки к энергии активации кристаллизации аморфных сплавов Fe—В, равной 1.7—2.0 эВ [9] и дальнейшая выдержка должна приводить (и приводит) не к релаксации, а к кристаллизации аморфных областей.

При изменении температуры (стадии В-2 и А-2) изменения структуры аморфной матрицы будут определяться в основном температурной зависимостью обратной с температурой равновесной частью Q . Поскольку в рамках двухуровневой модели для обратимых перестроек (композиционное упорядочение) расщепление энергий активации мало ($\sim kT$), то в аморфной структуре при равновесии будут присутствовать области с разным типом композиционного упорядочения, отношение концентраций которых равно

$$n_1/n_2 = e^{-\Delta/kT}, \quad \Delta > kT,$$

и концентрация областей с разным типом ближнего порядка (в нашем случае Fe_3V^1 и Fe_3V^0) зависит от температуры. Кроме того, скорость достижения такого равновесного состояния тоже экспоненциально зависит от температуры [12].

Наиболее выгодные при высоких температурах кластеры типа Fe_3V^1 могут образовываться в процессе получения аморфного сплава при затвердевании, а кластеры типа Fe_3V^0 — при более низких температурах. При низкой температуре (например, комнатной) кластеры типа Fe_3V^1 и Fe_3V^0 могут сосуществовать очень долго без заметного изменения их концентрации.

На сосуществование обоих типов кластеров при комнатной температуре указывают результаты исследований аморфных сплавов Fe—V, например, с помощью ЯМР [13]. Многочисленные литературные данные [14] об эндотермических эффектах, наблюдаемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве предварительно отожженных аморфных сплавов Fe—V, также хорошо согласуются с положением о сосуществовании в аморфном сплаве кластеров разного типа и переходе с повышением температуры одного типа кластеров в другой, сопровождающемся энергетическими затратами, обусловленными растворением одного типа кластеров. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу метастабильного, а не лабильного состояния аморфного сплава.

Остается открытым вопрос: с чем связан переход «орторомбических» кластеров в «тетрагональные» при повышении температуры, если известно, что при высокотемпературной термообработке кристаллическая фаза Fe_3V^1 переходит в кристаллическую фазу Fe_3V^0 [10, 15]? Окончательно ответить на этот вопрос в настоящее время не представляется возможным, но можно высказать некоторые предположения.

Кестером и Херольд в свое время было показано, что фазы Fe_3V^1 и Fe_3V^0 имеют разный химический состав [15]. А именно они наблюдали распад Fe_3V^1 на Fe_3V^0 и α -Fe. Предположение о разном химическом составе кластеров типа Fe_3V^1 и Fe_3V^0 и большей концентрации Fe в кластерах типа Fe_3V^1 было высказано нами на основании анализа литературных и собственных данных в [10]. Рассмотрим теперь кластеры типа Fe_3V^0 в аморфных сплавах Fe—V исследуемых нами составов, в которых содержание железа больше 80 %, т. е. оно всегда находится в избытке по отношению к составу Fe_3V . Для описания структуры можно использовать модель «кластер в оболочке» или другие кластерные модели, но в любом случае кластеры состава Fe_3V будут находиться в среде или граничить с областями с более высокой концентрацией железа. При повышении температуры возможно увеличение растворимости Fe в Fe_3V и бора в окружении кластеров, которое обогащено железом. Известно, что увеличение концентрации растворенного элемента в кристаллической фазе может приводить к фазовому превращению и образованию новой фазы с другим типом решетки, а в ряде случаев и к аморфизации [16, 17]. Тогда изменение состава кластеров с повышением температуры в сторону обогащения их железом может привести в конечном итоге к изменению в них типа ближнего порядка от упорядочения по типу Fe_3V^0 к упорядочению по типу Fe_3V^1 . Разумеется, такие переходы из упорядочения по типу Fe_3V^0 в упорядочение по типу Fe_3V^1 возможны тогда, когда невелика разница

в объемной свободной энергии этих кластеров. Подобный подход, конечно, неприменим к кристаллическим фазам $\text{Fe}_3\text{V}^\dagger$ и $\text{Fe}_3\text{V}^\circ$, соответствующее расщепление энергий активации которых существенно больше. Однако при рассмотрении эволюции структуры аморфных сплавов, где происходящие изменения значительно меньше, он, вероятно, имеет право на существование.

Изложенные результаты позволяют сформулировать следующие выводы.

1. Обнаружено, что аморфная матрица сплавов $\text{Fe}-\text{V}$ в зависимости от температуры превращения кристаллизуется в $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{V}^\dagger$ или $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{V}^\circ$: при высоких температурах (360°C и выше) — в $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{V}^\dagger$, при низких температурах (250°C и ниже) — в $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{V}^\circ$. Изменение температуры отжига приводит к изменению выделяющейся фазы $\text{Fe}_3\text{V}^\dagger \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{V}^\circ$, и наоборот.

2. Полученные результаты по кристаллизации свидетельствуют о «полиморфизме» аморфной фазы: при низких температурах (250°C и ниже) в структуре преобладают кластеры типа $\text{Fe}_3\text{V}^\circ$ и Fe , при высоких температурах (360°C и выше) — $\text{Fe}_3\text{V}^\dagger$ и Fe и возможен обратимый переход кластеров одного типа в другой.

Список литературы

- [1] Аронин А. С., Кобелев Н. П., Серебряков А. В., Соифер Я. М. // ФТТ. 32. № 10. С. 3160—3163.
- [2] Bertness K. A., Rao K. V., Lieberman H. H. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 61/62. P. 883—888.
- [3] Lovas A., Potocky L., Novak L., Kisdi-Koszo E. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 7. N 6. P. 2712—2714.
- [4] Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Гантмахер В. Ф., Левин Ю. Б., Ошеров М. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1424—1430.
- [5] Leake J. A. // Proc. of Symposium on magnetic properties of amorphous metals. Elsevier Science Publishers B. V., 1987. P. 238—243.
- [6] Serebryakov A. V. // Symp. on magnetic properties of amorphous metals. Benal-madena, Spain, 25—29 May, 1987. P. 105.
- [7] Аронин А. С., Серебряков А. В. // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 3. С. 96—98.
- [8] Inal O. T., Robino C. V., Keller L. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, P. 3183—3193.
- [9] Katao Y., Kiritani M., Fujita F. E. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 3375—3388.
- [10] Абросимова Г. Е., Аронин А. С. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 3. С. 47—52.
- [11] Gibbs M. R. G., Evetts J. E., Leake F. A. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 278—288.
- [12] Evetts J. E. // Level systems and kinetics processes in amorphous solids — Rapid Quenched Metals / Ed. S. Steeb, H. Warlimont. North-Holland, Amsterdam, 1985. P. 607—610.
- [13] Покатилов В. С. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. № 1. С. 79—83.
- [14] Takayama S., Kudo M. J. Jap. Inst. Metals. 1981. V. 45. N 1. P. 34—39.
- [15] Koster U., Herold U. // Scr. Metal. 1987. V 12. N 1. P. 75—77.
- [16] Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. 543 с.
- [17] Von Allmen M., Blatter A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 26. P. 1873—1875.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.
В окончательной редакции
12 декабря 1989 г.