

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.911

ОБ ОБРАЗОВАНИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

© 2020 г. Г. Е. Абросимова^{1,*}, А. С. Аронин¹

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: gea@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура метастабильного борида Fe_3B и ее изменение в процессе фазовых превращений от аморфного до равновесного кристаллического состояния сплавов системы Fe–B. Показано, что в процессе кристаллизации аморфной фазы метастабильный борид претерпевает превращения структуры $\text{Fe}_3\text{B} (I\bar{4}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} (P4_2/n) \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} (P)$ без изменения параметров решетки. Термическая стабильность каждой из решеток зависит от концентрации бора в сплаве.

DOI: 10.31857/S0023476120030030

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе железа хорошо известны благодаря своим магнитным свойствам: ультравысокой намагнитченности насыщения, низкой коэрцитивной силе, высокой магнитной проницаемости, малым потерям на перемагничивание [1–3]. Эти свойства могут быть заметно улучшены при частичной кристаллизации аморфных сплавов и образовании аморфно-нанокристаллической структуры. Отметим, что свойства материала зависят от многих параметров: химического и фазового состава, размера структурных составляющих, их морфологии, взаимного расположения и др. В [4–8] было показано, что образование разных фаз в процессе кристаллизации аморфных сплавов может приводить к кардинальным изменениям свойств. Хотя к настоящему времени нанокристаллическая структура получена при кристаллизации многих аморфных сплавов [9–15], вопрос о параметрах нанокристаллической структуры во многом остается открытым.

Важной особенностью кристаллизации аморфных сплавов является образование на начальной стадии превращения метастабильных фаз, причем некоторые из этих фаз образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не формируются при каких-либо других условиях. При кристаллизации могут образовываться не только метастабильные кристаллические фазы, но и квазикристаллические. Так, икосаэдрические квазикристаллы были обнаружены при кристаллизации ряда аморфных сплавов на основе циркония,

гафния и др. [16–20]. При нагреве или ином воздействии происходит формирование таких кристаллических фаз, ближний порядок которых соответствует ближнему порядку в аморфной фазе. Кристаллизация может происходить в несколько стадий (например, первичная, а потом эвтектическая), в одну стадию с образованием нескольких кристаллических фаз, при этом образовавшиеся метастабильные фазы в последующем могут претерпевать многоэтапную последовательность фазовых превращений до образования равновесных кристаллических фаз. В качестве примера можно привести кристаллизацию наиболее подробно изученных аморфных сплавов системы Fe–B [21]. В соответствии с диаграммой состояния системы [22] при кристаллизации составов, близких к эвтектическому (17.5 ат. %), должно происходить образование α -Fe и тетрагонального борида Fe_2B . Однако при кристаллизации аморфной фазы помимо α -Fe происходит образование тетрагонального борида Fe_3B , имеющего разную структуру (ячейку разной пространственной группы), которая при повышении температуры или времени выдержки претерпевает ряд изменений прежде, чем превращается в равновесную фазу Fe_2B и α -Fe.

Как отмечено выше, аморфные сплавы системы Fe–B исследованы достаточно подробно. Это обусловлено и простотой химического состава (только два компонента), и использованием его как базового сплава с высокой стеклообразующей способностью для создания широкой группы магнитных материалов с хорошими свойствами. Несмотря на длительный период исследования

аморфных сплавов на основе железа, большой интерес к ним сохраняется до настоящего времени [23–25]. Например, ранее было установлено, что кристаллизация сплавов доэвтектического состава начинается с образования кристаллов α -Fe, затем при повышении температуры или продолжительности отжига происходит эвтектическая кристаллизация оставшейся аморфной матрицы, при которой образуются эвтектические колонии, состоящие из α -Fe и борида. Металлические стекла эвтектического и заэвтектического состава кристаллизуются по эвтектической реакции. Важно отметить, что, хотя эвтектическая точка (17.5 ат. % В) соответствует эвтектической реакции “расплав $\rightarrow \alpha$ -Fe + Fe₂B” (что и наблюдается при кристаллизации жидкой фазы), в случае кристаллизации аморфной фазы происходит образование α -Fe + Fe₃B. Объяснения формирования метастабильного борида Fe₃B вместо Fe₂B найдено не было. Более того, структура борида Fe₃B может быть разной. Стехиометрия его точно не установлена, и в первых работах состав этого борида описывался как Fe_{3,5}B [26], хотя чаще использовалась и используется формула Fe₃B [21, 27]. Авторы [28] считают, что эта фаза содержит 24.6 ат. % бора. Обсуждаемая фаза имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0.862$, $c = 0.428$ нм. В разных работах приводилась разная пространственная группа решетки при практически одинаковых ее параметрах: $I\bar{4}$ или $P4_2/n$.

Как отмечено выше, свойства материала существенно зависят от структуры [4, 29]. Так, для группы сплавов на основе железа (Fe₇₅Si₁₁B₁₀Nb₃Sn₁, Fe₇₆Si₁₁B₁₀Nb₃ и Fe₇₈Si₁₁B₁₀Sn₁ [4]) было показано, что магнитные свойства могут существенно меняться в процессе фазовых превращений при кристаллизации. В исследованной группе сплавов наблюдалось магнитное твердение на самой ранней стадии кристаллизации, магнитомягкие свойства при достижении оптимальной аморфно-нанокристаллической структуры и магнитотвердые свойства в полностью закристаллизованном образце. Таким образом, для разработки новых материалов необходимо знание фазовых превращений, происходящих в процессе кристаллизации аморфной фазы и структуры образующихся метастабильных фаз. Настоящая работа посвящена исследованию структуры метастабильной фазы Fe₃B и ее изменений в процессе фазовых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Аморфные сплавы Fe_{1-x}B_x ($0.15 \leq x \leq 0.19$) получены в виде лент скоростной закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^6$ К/с. Образцы отжигали в печи сопротивления при разных температурах,

продолжительность отжига составляла 1 ч. Для предотвращения окисления образцы укладывали в откачанную ампулу, которую помещали в печь, предварительно разогретую до требуемой температуры. После окончания отжига ампулу с образцами закачивали в воде. Структуру отожженных образцов исследовали методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием FeK α -излучения. Изучение микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 кВ. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовили ионным тонением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После закалки все полученные образцы были аморфными. Отжиг при температурах ниже 310°C не приводил к кристаллизации сплавов. Температура начала кристаллизации зависела от концентрации бора в сплаве. В табл. 1 показан фазовый состав образцов после изохронных (1 ч) отжигов при разных температурах. Аморфный сплав доэвтектического состава начинал кристаллизироваться при температуре 310°C с образованием кристаллов α -Fe, эвтектический и заэвтектический – при температуре 375°C с образованием эвтектических колоний α -Fe + Fe₃B (борид с тетрагональной решеткой). Проведенные исследования показали, что структура этого борида зависит от условий термообработки. На начальных стадиях кристаллизации образуется борид с ОЦК-решеткой ($I\bar{4}$), который при увеличении температуры или продолжительности отжига переходит в тетрагональный борид пр. гр. $P4_2/n$ (правила погасаний рефлексов становятся более “мягкими”), после чего превращается в новую структуру, для решетки которой отсутствуют какие-либо погасания. Пространственную группу для последней решетки обозначим “P”.

На рис. 1а приведены электронограмма (слева) и схема электронограммы (справа) для борида, формирующегося на ранних стадиях кристаллизации. В соответствии с правилами погасаний [30] для ОЦК-решетки пр. гр. $I\bar{4}$ на электронограмме должны присутствовать отражения, для которых сумма индексов $h + k + l$ является четной. На рис. 1а приведена схема этой электронограммы, из которой следует, что только такие отражения имеются на электронограмме. Таким образом, на начальных стадиях кристаллизации формируется борид с решеткой пр. гр. $I\bar{4}$.

При повышении температуры или продолжительности отжига структура борида меняется. На рис. 1б показаны электронограмма (слева) и ее

Таблица 1. Фазовый состав образцов после изохронных отжигов (1 ч)

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{82.5}\text{B}_{17.5}$	$\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$
300	A	A	A
310	A + $\alpha\text{-Fe}$	A	A
375	A + $\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$	A + $\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$	A + $\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$
400	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$
500	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$
600	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$
650	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4})$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$
700	$\alpha\text{-Fe}$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$
750	$\alpha\text{-Fe}$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(P)$ + $\text{Fe}_3\text{B}(Pnma)$ + Fe_2B
850	$\alpha\text{-Fe}$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + Fe_2B	$\alpha\text{-Fe}$ + Fe_2B

схема (справа) для образца эвтектического состава, отожженного при 550°C . На электронограмме присутствуют отражения типа (111), запрещенные для ОЦК-решетки. Для уточнения структуры борида в образце, отожженном при 550° , исследовался набор разных сечений обратной решетки.

Еще одно такое сечение решетки этого борида показано на рис. 1в. На электронограмме отсутствует отражение (100), запрещенное для решетки пр. гр. $P4_2/n$, но есть отражение (200), которое соответствует правилам погасаний для этой решетки.

Как известно, для пр. гр. $P4_2/n$ характерны следующие отражения:

$h\ k\ l$ – любые,

$h\ k\ 0$: $h + k = 2n$,

$h\ 0\ 0$: $h = 2n$,

$00l$: $l = 2n$.

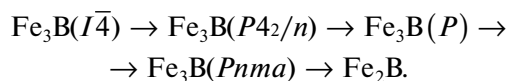
Электронограммы, представленные на рис. 1б, показывают, что после отжига при 550°C структура борида изменилась и после такой обработки в образце присутствует борид с решеткой пр. гр. $P4_2/n$.

При дальнейшем повышении температуры структура борида продолжает изменяться, соответствующая электронограмма показана на рис. 1г. Видно, что на ней присутствуют рефлексы, запрещенные для решетки пр. гр. $P4_2/n$. Все эти описанные изменения структуры борида происходят без заметного изменения параметров решетки.

Определить пространственную группу решетки борида, формирующегося при распаде метастабильного борида с решеткой пр. гр. $P4_2/n$, в

рамках проведенных исследований не представляется возможным по нескольким причинам. Во-первых, все модификации исследованного борида номинального состава Fe_3B сосуществуют только вместе с кристаллами $\alpha\text{-Fe}$ и не могут быть выделены самостоятельно. Во-вторых, в рамках тетрагональной сингонии имеется ряд решеток разных пространственных групп, для которых отсутствуют какие-либо погасания (например, $P4/m$, $P4$ лауэ-класса $4/m$, а также $P4/mmm$, $P4_2$ и др. лауэ-класса $4/mmm$), различить которые в данном случае не представляется возможным.

При последующем увеличении температуры тетрагональный борид Fe_3B превращается в борид состава Fe_3B с орторомбической решеткой пр. гр. $Pnma$ с параметрами $a = 0.543$, $b = 0.666$, $c = 0.445$ нм. Этот борид наблюдался ранее при закалке расплава со скоростью, недостаточной для аморфизации. После отжига при температурах выше $650\text{--}700^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава) происходит образование равновесного борида Fe_2B . Таким образом, в процессе фазовых превращений от аморфного до равновесного кристаллического состояния борид в сплавах на основе железа претерпевает цепочку превращений



Анализ рентгенограмм (интенсивности дифракционных линий) и изображений микроструктуры позволяет предположить, что на всех этапах превращений $\text{Fe}_3\text{B}(\bar{1}\bar{4}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{B}(P4_2/n) \rightarrow \rightarrow \text{Fe}_3\text{B}(P)$ происходит уменьшение концентрации железа в бориде, вследствие чего изменяется симметрия тетрагональной решетки. В сплавах

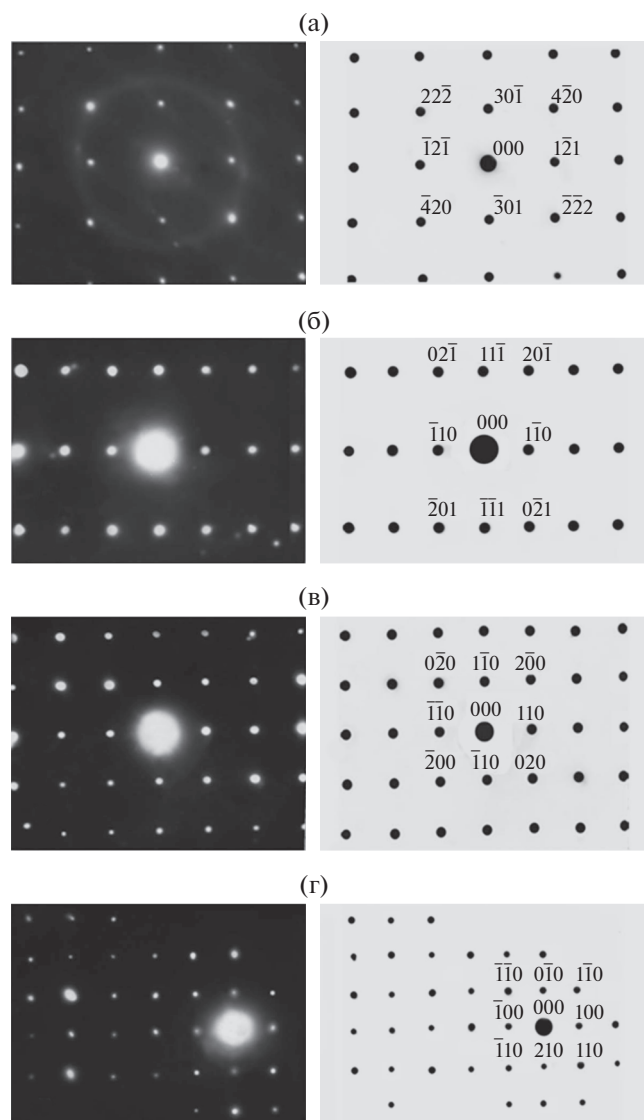


Рис. 1. Электронограммы (слева) и схемы электронограмм (справа) борида с решеткой пр. гр. $1\bar{4}$ (а), борида в образце, отожженном при 550°C (б), борида Fe_3B в образце, отожженном при 550°C (пр. гр. $P4_2/n$) (в), борида Fe_3B с решеткой, которой отсутствуют какие-либо погасания (г).

доэвтектического состава кристаллизация аморфной фазы начинается с выделения $\alpha\text{-Fe}$, при этом остающаяся аморфная матрица обогащается бором. Перераспределение железа до начала кристаллизации метастабильной фазы может происходить не полностью, и образующаяся метастабильная фаза с ОЦК-решеткой будет содержать несколько больше железа, чем фаза с решеткой $P4_2/n$ или P . Подобный “неравновесный захват” растворенного компонента решеткой основного металла при кристаллизации аморфных сплавов наблюдался в ряде аморфных сплавов [31]. При последующем отжиге железо может вы-

деляться из метастабильной фазы, что приведет к изменению пространственной группы решетки борида сначала к $P4_2/n$, а потом — к P . Чем больше в сплаве железа, тем дольше будет протекать процесс перехода $1\bar{4} \rightarrow P4_2/n \rightarrow P$. Таким образом, после кристаллизации аморфного сплава в нем идет превращение метастабильного борида с решеткой $1\bar{4}$ в метастабильный борид с решеткой $P4_2/n$ и затем — P . При этом в сплавах можно наблюдать все три типа решетки, с увеличением температуры или времени отжига изменяется соотношение между долями фаз с той или иной решеткой. Естественно, превращение $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ сопровождается выделением дополнительного $\alpha\text{-Fe}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-B происходит цепочка фазовых превращений, при которых у метастабильной фазы условного состава Fe_3B меняется симметрия решетки без изменения ее параметров. Термическая стабильность каждой из решеток зависит от концентрации бора в сплаве.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasegawa R. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 100. P. 1.
2. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6044.
3. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. // Prog. Mater. Sci. 1999. V. 44. P. 300.
4. Cremaschi V., Arcondo B., Sirkin H. et al. // J. Mater. Res. 2000. V. 15. P. 1936.
5. Ohta M., Yoshizawa Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 062517.
6. Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 197.
7. Першина Е.А., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 224.
8. Abrosimova G., Aronin A. // Mater. Lett. 2017. V. 206. P. 64.
9. Louzguine D.V., Inoue A. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 3903.
10. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Dobatkin S. V et al. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 1034.
11. Henits P., Kovács Zs., Révész A. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 597.
12. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 215.
13. Pershina E., Abrosimova G., Aronin A., Matveev D. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 60.
14. Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // Mater Lett. 2016. V. 183. P. 131.
15. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1665.

16. *Saida J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 349.
17. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В., Молоканов В.В.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 2119.
18. *Abrosimova G., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3933.
19. *Köster U., Meinhardt J., Roos S., Liebertz H.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 179.
20. *Li C.F.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 528.
21. *Khan Y., Sostarich M.* // Z. Metallk. 1981. B. 72. S. 266.
22. *Elliot P.R.* Constitution of Binary Alloys. First Supplement. NY.: McGraw-Hill Book Company, 1970. 472 p.
23. *Duarte M.J., Kostka A., Crespo D. et al.* // Acta Mater. 2017. V. 127. P. 341.
24. *Nagase T., Suzuki M., Tanaka T.* // Intermetallics. 2015. V. 61. P. 56.
25. *Georgarakis K., Dudina D.V., Mali V.I. et al.* // Appl. Phys. A. 2015. V. 120. P. 1565.
26. *Herold U., Köster U.* // Z. Metallk. 1978. B. 69. S. 326.
27. *Inal O.T., Kekker L., Yost F.G.* // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 1947.
28. *Vincze J., Kemeny T., Arajs S.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 837.
29. *Жданов Г., Поспелов В.* // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 709.
30. *Abrosimova G.E., Zhukov A.P., Ponomarev B.K.* // Phys. Status Solidi. A. 1989. V. 111. P. K237.
31. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И.* // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94. С. 1.