

PACS: 61.43.Dq, 64.60.Qb, 81.10.Aj, 82.20.Mj

С.Г. Рассолов, В.И. Ткач, В.Ю. Каменева, В.В. Попов

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ α -Fe ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe₈₅B₁₅

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Методами рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерения электросопротивления исследован процесс образования кристаллов твердого раствора на основе α -Fe в аморфном сплаве Fe₈₅B₁₅ при нагреве с постоянной скоростью. Анализ экспериментальных данных проведен с помощью предложенной в работе аналитической модели, которая базируется на комбинации уравнения Колмогорова и соотношения, описывающего зависимость скорости контролируемого диффузией роста кристаллов от температуры и скорости нагрева. Оценены значения параметров модели, при которых экспериментальные и расчетные данные согласуются друг с другом, и предсказаны условия формирования нанокристаллической структуры в исследованном стекле.

1. Введение

Металлические сплавы с нанокристаллической структурой являются объектами многочисленных исследований благодаря высокому уровню физических свойств, привлекательных с точки зрения их практического использования [1,2]. Контролируемая кристаллизация аморфных металлических сплавов (АМС), получаемых закалкой из жидкого состояния, – это один из наиболее распространенных методов синтеза нанокристаллических материалов. В свою очередь, из широкого круга АМС наиболее перспективными с точки зрения формирования наномасштабных структур признаны стекла, кристаллизующиеся по первичному механизму [2].

Главной особенностью последнего является контролируемый диффузией рост кристаллов, состав которых отличен от состава аморфной матрицы, вследствие чего процесс перехода АМС в кристаллическое состояние протекает в несколько стадий. Несмотря на важную роль первичной кристаллизации для контроля структуры частично или полностью закристаллизованных стекол, аналитическое описание этого процесса разработано только для изотермических условий [3,4].

Основным препятствием для разработки модели первичной кристаллизации в неизотермических условиях было отсутствие соотношений, описывающих диффузионно-контролируемый рост кристаллов в зависимости от

температуры и скорости нагрева. Анализ, проведенный путем совместного решения уравнения баланса диффузионных потоков через границу растущего кристаллита и краевой диффузионной задачи [5], позволил получить достаточно простое выражение, определяющее рост кристаллита при непрерывном изменении температуры. В свою очередь, это соотношение открывает возможность для аналитического описания кинетики первичной кристаллизации АМС, что и было основной целью настоящей работы.

В качестве объекта исследования был выбран АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, кристаллизация которого изучена достаточно подробно (например, [6–8]), что позволяет рассматривать этот материал как модельный. Характерная особенность перехода АМС $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ в кристаллическое состояние – четко выраженный двухстадийный характер превращения, на первой стадии которого кристаллизуется твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}$, а на второй – метастабильный борид Fe_3B . Как показано в работе [6], кристаллизация $\alpha\text{-Fe}$ протекает по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста. Именно эта стадия превращения и стала предметом количественного анализа, впервые проведенного в настоящей работе для условий нагрева с постоянной скоростью.

2. Методика эксперимента и основные результаты

Экспериментальные исследования процесса кристаллизации аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ были проведены на образцах быстроохлажденных лент толщиной 22 μm , полученных методом спиннингования расплава на вращающийся (2000 rpm) медный валок. Структуру образцов в исходном и термообработанном состояниях контролировали рентгенографически на стандартном дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении. Кинетику кристаллизации при нагревах в диапазоне скоростей 0.167–0.67 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ исследовали методами ДСК (Perkin Elmer DSC7) и измерения электросопротивления. Более высоких скоростей нагрева (примерно 200 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) достигали путем кратковременного погружения образцов в расплав NaCl , нагретый до температуры 1123 К. Температуру нагрева подбирали эмпирически таким образом, чтобы реализовать в образце первую стадию превращения и избежать процесса рекристаллизации кристаллов α -твердого раствора.

Рентгенографические исследования показали, что скорости охлаждения, достигнутые в процессе литья лент, были достаточными для практически полного подавления кристаллизации – все исходные образцы имели типичную для аморфных материалов структуру. На рис. 1 приведены кривая ДСК и производная ($-dR/dT$), рассчитанная по изменению электросопротивления при нагреве образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ со скоростью 0.167 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$.

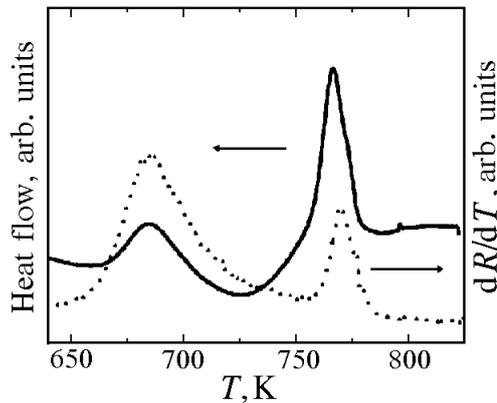


Рис. 1. Кривая ДСК (сплошная линия) и производная изменений электросопротивления dR/dT (пунктирная линия) для металлического стекла $Fe_{85}B_{15}$, измеренные при непрерывном нагреве со скоростью $0.167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

увеличении скорости нагрева до $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ картина превращения качественно не меняется, лишь температуры, соответствующие максимумам скорости кристаллизации, сдвигаются в область более высоких температур (715 и 794 К соответственно для первой и второй стадий). Следует отметить, что описанные особенности процесса кристаллизации металлического стекла $Fe_{85}B_{15}$ и температуры максимумов скорости превращения находятся в хорошем согласии с литературными данными [6]. В то же время, как видно из рис. 1, интегральные интенсивности пиков тепловыделения и изменений электросопротивления на первой и второй стадиях превращения отличаются, что обусловлено различной природой измеряемых характеристик.

3. Анализ и обсуждение результатов

Из приведенных выше результатов следует, что на начальных стадиях кристаллизации аморфного сплава образуются кристаллы ОЦК-фазы, постоянная решетки которых близка к таковой для чистого α -Fe ($a = 0.28665 \text{ nm}$). Согласно [6,7] формирование кристаллов α -твердого раствора происходит по механизму гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста, поскольку составы растущих кристаллов отличны от аморфной фазы. Для количественного анализа кинетики этой стадии кристаллизации нами было использовано уравнение Колмогорова [9]:

$$X = 1 - \exp[-(\pi/3)IU^3t^4], \quad (1)$$

где X – относительная доля закристаллизованного объема, I – частота зарождения кристаллов, U – скорость роста, t – время. Строго говоря, модель Колмогорова применима для случая, когда составы образующихся кристаллов и матрицы одинаковы. Однако анализ, проведенный в [3], свидетельствует, что для рассматриваемого процесса соотношение (1) может быть использовано в

Как видно из рисунка, обе зависимости имеют два максимума (при температурах 685 и 767 К), что свидетельствует о двухстадийном характере процесса кристаллизации. Дифрактограммы образцов, быстроохлажденных от температуры 725 К, содержали линии ОЦК-фазы твердого раствора на основе железа с периодом $a = 0.2864 \pm 0.0002 \text{ nm}$ на фоне диффузных максимумов остаточной аморфной фазы. В то же время структура полностью закристаллизованных образцов представляла собой двухфазную смесь кристаллов α -Fe и борида Fe_3B с ОЦ-тетрагональной структурой. При

качестве верхней оценки доли превращенного объема.

Скорость диффузионно-контролируемого роста кристаллов в условиях непрерывного изменения температуры T со скоростью q может быть записана в виде [5]:

$$U_D(T) = (\lambda_n/2) [D(T)(qQ/T^2)]^{1/2}, \quad (2)$$

где λ_n – параметр, зависящий от концентрации легирующего элемента в растущем кристаллите C_P , а также в материнской фазе на границе раздела C_I и вдали от нее C_M ; D – коэффициент диффузии; Q – энергия активации диффузионного прыжка.

Несложно видеть, что выражение (2) формально совпадает с известным параболическим уравнением Зинера [4] для скорости роста, лимитируемого диффузией, в изотермических условиях, если величину T^2/qQ рассматривать в качестве эффективного времени при нагреве с постоянной скоростью. Следует отметить, что аналогичный параметр для неизотермических условий кристаллизации АМС был получен ранее [10] при анализе скоростей зарождения и роста кристаллов, контролируемых процессами на границе раздела.

Для диффузионно-контролируемого роста в условиях нагрева с постоянной скоростью величина параметра λ_n связана с концентрациями C_P , C_I и C_M следующими соотношениями [5]:

$$\lambda_n = -(1/4)k_n [1 + (1 - 16/k_n)^{1/2}], \quad (3a)$$

$$k_n = 2(C_I - C_M)/(C_P - C_I). \quad (3b)$$

Используя величину эффективного времени, запишем зависимость от температуры доли кристаллической фазы, образующейся в стекле путем гомогенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста при непрерывном нагреве, в виде

$$X(T) = 1 - \exp \left\{ -(\pi/3)IU_D^3 [T^2/(qQ)]^4 \right\}. \quad (4)$$

Для проверки применимости соотношения (4) к описанию кинетики первичной кристаллизации АМС проведено сравнение кинетических кривых, рассчитанных по этому уравнению, с экспериментально измеренными зависимостями $X(T)$.

Для расчета скорости зарождения использовано классическое уравнение [4]:

$$I(T) = (N_V D/a_0^2) \exp \left[-(16\pi/3)\sigma^3 V_m^2 / (kT\Delta G^2) \right], \quad (5)$$

где N_V – число атомов в единице объема, a_0 – длина диффузионного прыжка (средний атомный диаметр), σ – удельная свободная энергия границы раздела зародыш–матрица, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, ΔG – разность термодинамических потенциалов жидкой и кристаллической фаз, рассчитанная по соотношению, предложенному Томсоном и Спейпеном [11]

для описания кристаллизации металлических стекол:

$$\Delta G(T) = 2\Delta H_m (T_m - T)/(T_m + T), \quad (6)$$

где ΔH_m и T_m – теплота и температура плавления сплава соответственно.

Совокупность соотношений (2)–(6), необходимая для расчетов кинетики кристаллизации α -твердого раствора в АМС Fe₈₅B₁₅, содержит достаточно большое количество параметров, значения которых взяты из справочников [12,13] и ранее опубликованных экспериментальных работ [7,10,14]. В качестве температуры плавления использована температура ликвидуса (1513 К) исследуемого сплава [13], а величина ΔH_m взята равной теплоте плавления чистого железа (13820 kJ·mol⁻¹) [12]. Расчет коэффициента диффузии выполняли по выражению

$$D = 6.5 \exp(-26820/T) \text{ [m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{]}, \quad (7)$$

поскольку оно лучше всего согласуется с экспериментально измеренными значениями скорости изотермического роста кристаллов α -Fe в сплавах системы Fe–B [14]. Эту же зависимость $D(T)$ использовали и для расчетов скорости зарождения по уравнению (5). Значение λ_n для состава Fe₈₅B₁₅ взято равным 1.4 [7], а величина молярного объема, рассчитанная для этого сплава, составляла 6.44·10⁻⁶ m³·mol⁻¹. Оценки значений σ (0.18 и 0.2 J·m⁻¹ для чистого Fe [15] и АМС Fe₈₀B₂₀ [10] соответственно) по кинетике кристаллизации показали, что она слабо зависит от концентрации, и в расчетах было использовано последнее значение.

На рис. 2 сплошными линиями представлены зависимости скорости кристаллизации α -Fe, полученные численным дифференцированием по температуре кривых $X(T)$, рассчитанных по соотношению (4) для двух скоростей нагрева. Сравнение температур максимумов скорости расчетных кривых формирования α -твердого раствора с соответствующими ДСК-кривыми (точки) показывает, что использованные для расчета параметры дают практически полное (± 1 К) согласие с экспериментом при скорости нагрева 0.167 K·s⁻¹. Однако для скорости нагрева 0.67 K·s⁻¹ температура максимума скорости кристаллизации расчетной кривой лежит примерно на 9 К ниже экспериментальной.

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых dX/dT для малой скорости нагрева свидетельствует о корректности как использованных в работе модельных представлений о характере первой стадии кристаллизации АМС Fe₈₅B₁₅, так и значений параметров, контролирующих этот

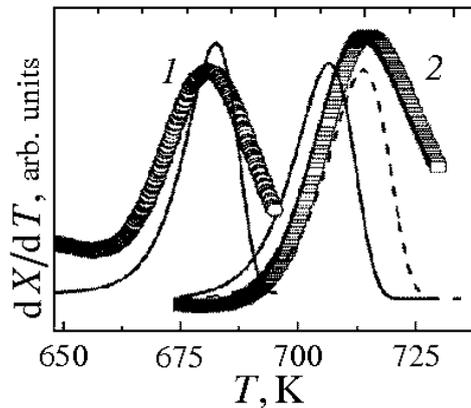


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) зависимостей скоростей кристаллизации dX/dT α -твердого раствора в металлическом стекле $Fe_{85}V_{15}$ при скоростях нагрева 0.167 (1) и $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (2). Расчетные кривые получены по соотношению (4) при значениях параметра λ_n , рассчитанных по уравнению (2), равных 1.4 (сплошные линии) и 0.86 (штриховая)

процесс. Одной из вероятных причин отклонения расчетной температуры максимума скорости кристаллизации при повышенных скоростях нагрева является изменение значений концентрации бора в кристаллической фазе и на фронте кристаллизации (C_P и C_I соответственно). Действительно, расчетная и экспериментальная температуры максимумов скорости кристаллизации α -Fe для скорости $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ совпадают при уменьшении значения параметра λ_n от 1.4 до 0.86 . Из анализа соотношений (3) следует, что при одинаковом (симметричном) отклонении концентраций растущего кристаллита и границы раздела от состава матрицы ($C_M = 0.15$) $\lambda_n = 1.28$, и это значение снижается при уменьшении степени пересыщения на границе раздела, т.е. по мере усиления неравенства $(C_I - C_M) < (C_M - C_P)$. К сожалению, отсутствие однозначно установленной взаимосвязи между концентрацией бора в твердом растворе на основе α -Fe и величиной постоянной решетки не позволяет определить значение C_P в закристаллизованных образцах. Однако изменение положения линии (110) в образце, закристаллизованном при скорости нагрева $\approx 200 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (рис. 3), свидетельствует о влиянии величины q на содержание бора в твердом растворе и, следовательно, на значение λ_n .

В частности, смещение рефлекса (110) в образце, закристаллизованном при относительно высокой скорости нагрева, в сторону больших углов свидетельствует об увеличении отклонения периода решетки от значения для чистого железа, т.е. о росте C_P . Кроме того, повышение скорости нагрева приводит к диспергированию структуры α -твердого раствора, что проявляется в заметном уширении линии (110) (рис. 3).

На первый взгляд, это очевидный эффект, поскольку, как следует из соотношения (8), размер первичного кристалла $R(T)$ пропорционален $q^{-1/2}$. Однако из рис. 2 видно, что при увеличении скорости нагрева температурный диапазон формирования α -твердого раствора смещается в область повышенных температур, и соответственно рост кристаллов происходит при более высоких значениях коэффициента диффузии. Для анализа влияния ве-

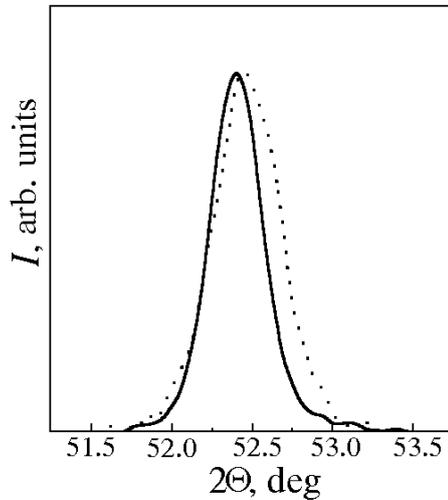


Рис. 3. Профили максимумов (110) на дифрактограммах (Со K_{α} -излучение) образцов аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$, нагретых до температур завершения первой стадии кристаллизации со скоростями 0.167 (сплошная линия) и $\sim 200 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (пунктирная)

личины q на размер кристаллитов R , формирующихся в аморфной матрице, были рассчитаны зависимости $R(T)$ для различных скоростей нагрева q с использованием соотношения [5]:

$$R(T) = \lambda_n \left[DT^2 / (qQ) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Расчеты $R(T)$ проводили до окончания первой стадии кристаллизации T_{e1} , значения которой определяли путем экстраполяции данных ДСК в область высоких скоростей нагрева.

Результаты расчетов для $\lambda_n = 1.4$, приведенные на рис. 4, показывают, что, несмотря на увеличение T_{e1} от 700 до 850 К с ростом скорости нагрева от 0.167 до $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, размер зерна α -твердого раствора уменьшается почти на порядок величины от 320 до 48 nm.

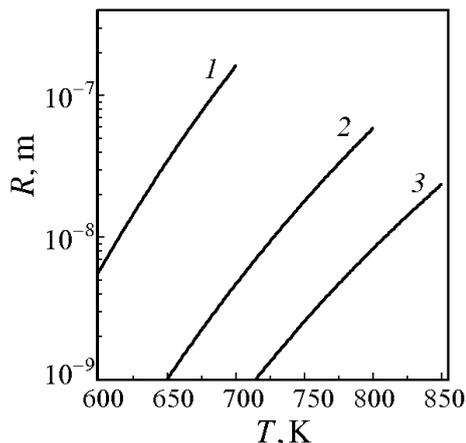


Рис. 4. Изменения радиуса зерен α -твердого раствора в металлическом стекле $Fe_{85}B_{15}$ как функция температуры, рассчитанные по соотношению (8) для различных скоростей нагрева, $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 – 0.167; 2 – 200; 3 – 10^4

Отметим, что результаты расчетов зависимостей $R(q, T)$ качественно согласуются не только с данными, приведенными на рис. 3, но также с имеющимися в литературе [2,8]. В частности, в работе [8] установлено, что при нагреве металлического стекла $Fe_{85}B_{15}$ со скоростью $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ в нем формируются нанокристаллы α -твердого раствора с размерами 10–30 nm. Как следует из соотношения (8), полное количественное согласие расчетных значений R с оценками авторов работы [8] может быть достигнуто при уменьшении значения параметра λ_n примерно в 2.5 раза, что согласуется с отмеченной выше (рис. 2) тенденцией изме-

нения этого параметра в зависимости от температуры кристаллизации.

4. Выводы

1. На основе модели Колмогорова и уравнения диффузионно-контролируемого роста кристаллов разработан аналитический подход для описания кинетики первичной кристаллизации металлических стекол в условиях нагрева с постоянной скоростью.

2. Установлено, что кинетика формирования кристаллов α -твердого раствора на основе железа при непрерывном нагреве АМС Fe₈₅B₁₅ удовлетворительно описывается в рамках предложенной модели.

3. Расчеты показали, что с увеличением скорости нагрева размеры зерен первично кристаллизующейся в аморфной матрице фазы монотонно уменьшаются и при $q \geq 10^4$ K·s⁻¹ в исследованном сплаве должна формироваться нанокристаллическая структура, что согласуется с экспериментальными данными.

1. M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Progr. Mater. Sci.* **44**, 291 (1999).
2. T. Kulik, *J. Non-Cryst. Solids* **287**, 145 (2001).
3. В.З. Беленький, *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации*, Наука, Москва (1980).
4. Дж. Кристьян, *Теория превращений в металлах и сплавах*, ч. 1, Мир, Москва (1978).
5. S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova, *J. Appl. Phys.* **92**, 6340 (2002).
6. У. Кёстер, У. Герольд, в кн.: *Кристаллизация металлических стекол*. Металлические стекла, Мир, Москва (1983), с. 323.
7. U. Kester, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis, *J. Mater. Sci.* **15**, 2125 (1980).
8. Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух, *ФТТ* **33**, 3570 (1991).
9. А.Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР. Сер. матем.* № 3, 355 (1937).
10. В.П. Набережных, В.И. Ткач, А.И. Лимановский, В.Ю. Каменева, *ФММ* № 2, 157 (1991).
11. С.М. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metallurg.* **22**, 1855 (1979).
12. *Свойства элементов*. Справочник под ред. Г.В. Самсонова, ч. 1, Металлургия, Москва (1976).
13. O. Kubashewski, *Iron-binary alloy systems*, Springer, Berlin (1982).
14. В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский, *ФММ* **17**, 881 (1964).
15. K.E. Kelton, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Academic Press, New York, v. 45, 75 (1991).

S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.Yu. Kameneva, V.V. Popov

NUCLEATION AND GROWTH OF α -Fe CRYSTALS UPON LINEAR HEATING THE Fe₈₅B₁₅ AMORPHOUS ALLOY

The process of formation of the α -Fe solid solution crystals at constant-rate heating the Fe₈₅B₁₅ amorphous alloy has been studied by means of X-ray diffractometry, differential

scanning calorimetry (DSC) and resistance measurements. The experimental data have been analyzed using the proposed analytical model based on combination of Kolmogorov equation and the relation describing the dependence of the rate of diffusion-controlled crystal growth on temperature and heating rate. The values of the model parameters providing a good agreement between the calculated and experimental data have been estimated and the conditions required for nanocrystalline structure formation in the glass investigated have been predicted.

Fig. 1. The DSC curve (solid line) and derivative of the electrical resistance dR/dT (dotted line) for $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ metallic glass measured during continuous heating at $0.167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 2. A comparison of the experimental (dots) and calculated (lines) dependencies of the crystallization rates dX/dT of α -solid solution in $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ metallic glass at heating rates of 0.167 (1) and $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (2). The calculated curves were obtained using relation (4) at values of parameter λ_n (Eq. 2) equal to 1.4 (solid lines) and 0.86 (dashed line)

Fig. 3. Profiles of the (110) peaks of the X-ray diffractograms (Co K_α -radiation) for the samples of the $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ amorphous alloy heated to temperatures of the first stage of crystallization completion at the rates of 0.167 (solid line) and $\sim 200 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (dashed line)

Fig. 4. Variations of the radius of α -solid solution grains in metallic glass $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ vs temperature calculated using relation (8) for different heating rates, $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 – 0.167 ; 2 – 200 ; 3 – 10^4