

УДК 539.213.2:539.213.27:669.018.684.41

ПРОЦЕССЫ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Cu-Nb-Si-B

Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин

Аннотация

В работе рассматривается аморфный сплав системы Fe-Cu-Nb-Si-B, который при нагреве формируется в нанокристаллический материал. Предлагается небольшой обзор по аморфным и нанокристаллическим магнитным материалам. На примере исследования сплава $Fe_{77}Si_{13}Cu_1Nb_3B_6$ показаны этапы и условия структурных изменений в данном типе сплавов. Определены размеры нанокристаллов и их поведение с ростом температуры. Обсуждается фазовый анализ полностью кристаллизованного образца.

Введение

Аморфные и нанокристаллические магнетики в течение ряда последних лет вызывают к себе все возрастающий интерес. Важное применение эти новые магнитные материалы находят в энергосберегающих технологиях и в электронных компонентах.

Кроме прагматического значения, исследования аморфных и нанокристаллических магнетиков позволяют глубже понять природу магнетизма на фундаментальном уровне. Способность легко изменять свою структуру при воздействии разных факторов (температура, магнитное поле, механические напряжения, облучение частицами) делает их уникальными объектами для изучения процессов структурной релаксации и твердофазных реакций.

Особая структура аморфных и нанокристаллических материалов обуславливает их уникальные магнитные свойства, сильно отличающиеся от обычных поли- и монокристаллических магнетиков. Из большого семейства неупорядоченных магнетиков особенно выделяются масштабом производства и исследований магнитомягкие нанокристаллические сплавы на основе железа, получаемые управляемой кристаллизацией из аморфных металлических сплавов. На рис. 1 показаны магнитные свойства некоторых аморфных и нанокристаллических материалов по сравнению с некоторыми традиционными магнетиками [1].

1. Аморфные металлические сплавы

Остановимся на способах получения аморфных магнитных сплавов и механизмах формирования в них нанокристаллической фазы. Аморфные металлические сплавы получают в виде тонких лент толщиной менее 100 мкм или в виде микропровода с диаметром жилы от 5 до нескольких десятков микрометров. Способ получения относительно прост и недорог. Он заключается в литье расплава определенного химического состава на быстровращающийся металлический, с большим коэффициентом теплопроводности, диск или цилиндр, поверхность которого перемещается с линейной скоростью 20–50 м/с. Таким образом достигается высокая скорость охлаждения расплава, вплоть до $10^6 - 10^8$ К/с, в результате чего расплав при затвердевании не образует каких-либо кристаллических структур, явно

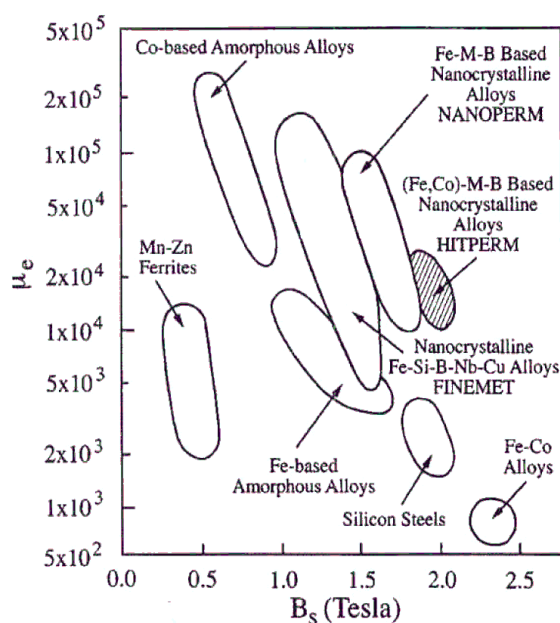


Рис. 1. Эффективная проницаемость μ_e и индукция насыщения B_S для некоторых магнитомягких материалов (Willard, 1998) [1]

обнаруживаемых, традиционными методами дифракции коротковолновых частиц (рентгеновских лучей, электронов или нейтронов).

Как правило, аморфные магнитные сплавы – многокомпонентные по химическому составу. Основой для наиболее распространенной группы сплавов являются переходные металлы (Fe, Co, Ni) с довольно большой добавкой металлоидов (B, C, P, Si, Ge) около 15–25%, которые играют роль аморфизаторов.

В результате сверхбыстрого охлаждения получается сильно неравновесная структура, которая, тем не менее, стабильна при нормальных условиях. Компоненты аморфного сплава сильно перемешаны, не образуя химических соединений и твердых растворов в классическом понимании. Можно сказать, что аморфное состояние – это «идеальный» твердый раствор, имеющий структуру жидкости, но атомы этой «жидкости» сильно связаны между собой и лишены поступательной подвижности. Кроме этого отличия – отсутствия подвижности атомов, аморфные сплавы обладают еще одной важной отличительной особенностью, а именно, явной анизотропией свойств. На это указывают, например, экспериментальные результаты изучения магнитной анизотропии [2]. Наличие анизотропии дает повод предположить о существовании ближнего порядка, который формируется таким образом, что это приводит к общей наведенной анизотропии всего аморфного сплава. Обычно аморфные сплавы сохраняют свой ближний порядок и свойства до температур 85–150°C. При температуре, выше этих, начинаются необратимые процессы структурной релаксации, которые при температуре, характерной для определенного химического состава, приводят к фазовому расслоению и кристаллизации.

Основным методом при изучении тепловой устойчивости, структурных превращений и химических процессов образования новых фаз являются дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Структурная релаксация для аморфных сплавов на основе железа, по данным ДСК, протекает через два фазаобразующих этапа (рис. 2) [3].

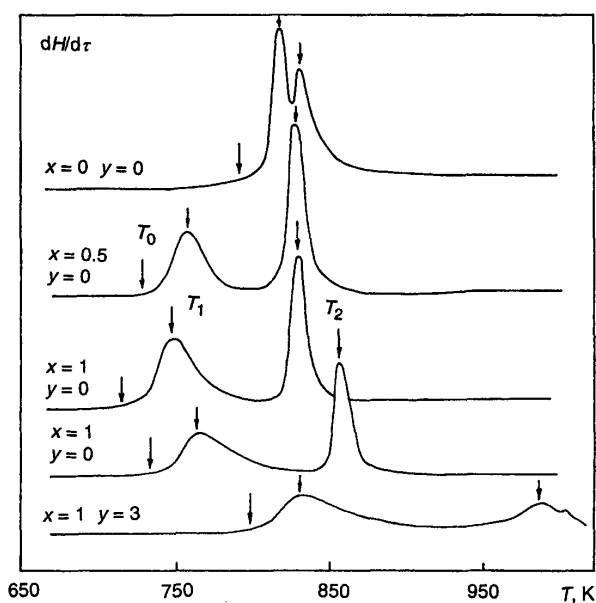


Рис. 2. ДСК-кривые зависимости теплового потока, $dH/d\tau$, от температуры при кристаллизации для аморфного сплава $\text{Fe}_{77,5xy}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{B}_9$, скорость нагрева 16 К/мин. T_0 , T_1 и T_2 – температуры начала, первого и второго пиков ДСК кривых соответственно

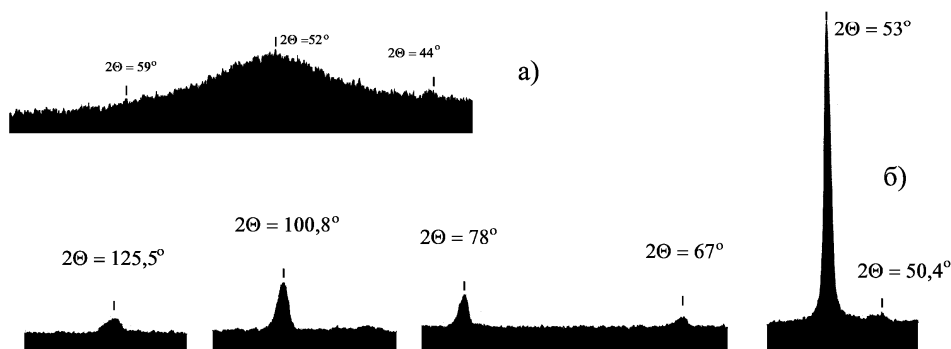


Рис. 3. Дифрактограммы сплава системы Fe-Si-C-B: а) аморфное состояние; б) после отжига в течение 30 мин. при температуре 690 °С

На первом этапе образуются кристаллиты $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой (T_1), на втором этапе (T_2) образуются соединения железа с металлоидами. При этом не всегда формируется нанокристаллическая фаза, если не применять специальных мер. Обычный аморфный сплав (см. верхняя кривая на рис. 2) практически сразу становится поликристаллическим, ведь попасть в диапазон температур T_1 и T_2 довольно трудно.

Наиболее распространенным методом при определении фазового состава и контроля состояния аморфного сплава служит рентгеновская дифракция. На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы аморфного сплава на основе железа в исходном состоянии после получения и после отжига [4].

На начальном этапе структурной релаксации использование традиционных дифракционных методов затруднено вследствие малости областей когерентного рас-

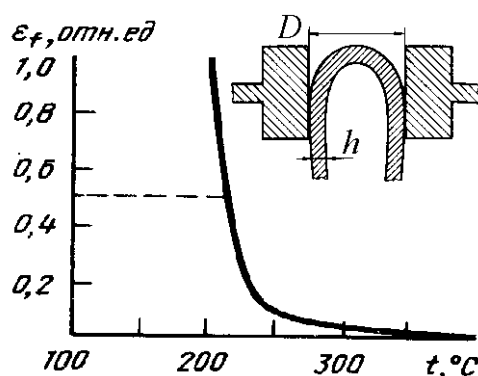


Рис. 4. Схема, поясняющая метод определения пластичности, и типичная серийная кривая изменения пластичности для аморфных сплавов типа металл – металлоид после предварительных отжигов в течение 1 ч. Испытания проведены при комнатной температуре [12]

сеяния. В этом случае для изучения локальных структурных изменений в аморфных сплавах применяются такие методы, как мессбауэровская спектроскопия, EXAFS, малоугловое рассеяние, электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия [5–9].

При изучении магнитных свойств аморфных сплавов было отмечено, что можно улучшить их магнитные параметры, например, уменьшить коэрцитивную силу, увеличить намагниченность насыщения, сильно уменьшить магнитострикцию, изменить наведенную магнитную анизотропию. Достигнуть улучшений можно путем отжига в определенных условиях: наложением механического напряжения, или магнитного поля в процессе отжига, или быстрым, в течение нескольких секунд, нагревом и охлаждением [2, 10, 11].

Сами по себе аморфные сплавы обладают высокой пластичностью, прочностью и твердостью, отсутствием деформационного упрочнения и очень малым значением макроскопической деформации до разрушения. Но после отжига при температуре, выше некоторой критической, аморфные сплавы переходят в хрупкое состояние (см. рис. 4). За критерий хрупкости принимается относительная деформация до разрушения в поверхностной зоне изгибаемой ленты. В качестве параметра пластичности берется величина

$$\varepsilon_f = h/(D - h),$$

где h – толщина ленты, D – расстояние между губками микрометра, между которыми производится изгиб в момент разрушения.

Это явление потери пластичности в пределах аморфного или нанокристаллического состояния получило название отпускной хрупкости аморфных сплавов, и оно является серьезным тормозом на пути практического применения аморфных сплавов.

В 1988 г. группой Йошизава (Yoshizawa) была опубликована работа [13], посвященная созданию особого аморфного сплава, структура которого после предварительного отжига в течение 1 ч при температуре 550°C становилась нанокристаллической. Такая структура представляет собой композицию из очень малых ОЦК кристаллов α -Fe с примесью Si размера порядка 10–20 нм, беспорядочно ориентированных и разбросанных в остаточной аморфной матрице. Такой сплав состава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_9$ был выпущен на рынок под торговой маркой FINEMET (см. рис. 1). В нашей стране подобный сплав системы Fe-Nb-Cu-Si-V, предложенный

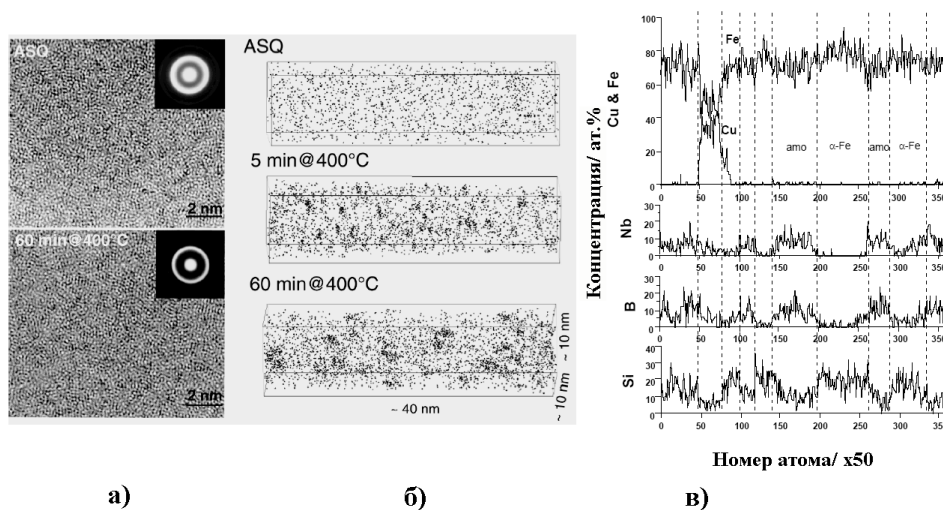


Рис. 5. Изображение и электронная дифракция аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9$, отожженного при температуре 400°C в течение 5 и 60 мин., полученные высокоразрешающим электронным микроскопом (HRTEM) (а); соответствующая изображению трехмерная карта расположения атомов меди в этом сплаве (б); линейное распределение концентрации атомов в сплаве после отжига в течение 1 ч. при температуре 550°C (в)

разработчиками ГНЦ ЦНИИчермет [14], выпускается под торговой маркой 5БДСР. Эти сплавы с нанокристаллической структурой обладают удивительно низкой коэрцитивной силой ($H_C \sim 0.01$ Э) и практически нулевой магнитострикцией. Ниже рассмотрим механизм получения таких сплавов и их структуру.

2. Формирование нанокристаллической структуры

Образование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве возможно лишь при условиях, если: 1) будет сформировано множество центров кристаллизации, т. е. локальных неоднородностей в сплаве, вблизи которых появятся зародыши новой кристаллической фазы; 2) рост кристаллитов не будет слишком быстрым или же размеры кристаллитов будут ограничены.

Первое условие выполняется при добавлении в аморфные сплавы системы Fe-Si-B небольшого количества меди, около 1%. По данным просвечивающей электронной микроскопии, представленной на рис. 5, присутствие меди обеспечивает формирование более однородной структуры изолированных нанокристаллов и способствует формированию фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (рис. 5, в) [15, 16].

Из рис. 5, а и б хорошо видно, как происходит зарождение концентрационной неоднородности меди. Рис. 5, б, где изображена трехмерная карта расположения атомов меди в сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9$, показывает, что в первоначально аморфном состоянии (ASQ) распределение атомов меди равномерно, а во время отжига при температуре 400°C атомы меди в разных участках сплава начинают группироваться. Из рис. 5, в, на котором изображен профиль концентраций элементов сплава, можно сделать вывод о том, что там, где была сформирована концентрационная неоднородность меди, образовался кристаллит $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$.

В аморфных сплавах, свободных от меди, при первичной кристаллизации образуется неоднородная, сложная структура из боратов и силицидов железа, что, конечно же, нежелательно и не способствует улучшению магнитных свойств.

Второе условие нанокристаллизации достигается путем введения в сплав переходных металлов IV–VII групп (Nb, Ta, W, Mo, Zr). Вернемся к рис. 2, на котором изображены кривые ДСК при отжиге аморфного сплава системы Fe-Si-B с добавлением Cu и Nb. При оптимальных концентрациях меди (1 ат.%) и ниобия (3 ат.%) пики T_1 и T_2 хорошо разделены по температуре, что позволяет облегчить выбор режимов отжига, а также добиться увеличения температуры отжига для снятия напряжений с сохранением наноструктуры и без образования боридов и силицидов железа. Следовательно, добавление Nb (или Zr) замедляет процесс фазообразования в аморфном сплаве, растягивая первый (T_1) и второй (T_2) процессы кристаллизации.

Естественно предположить, что размер зерен при отжиге аморфных сплавов должен возрастать с ростом температуры, что действительно наблюдается для многих систем. Однако имеются данные о том, что в некоторых аморфных сплавах имеет место обратная ситуация. Например, для систем Co-Zr и Fe-B с ростом температуры изотермического отжига происходит неожиданное уменьшение размеров нанокристаллитов. В системе Fe-Si-B, к которому относится и рассматриваемый FINEMET, размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450–500 °C, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500 °C и значительно возрастает при дальнейшем повышении температуры отжига [17].

3. Определение размеров нанокристаллитов

К основным методам, позволяющим определить размер нанокристаллитов, относятся электронная микроскопия и дифракционный метод.

Электронная микроскопия является, пожалуй, единственным прямым методом наблюдения структуры вещества. Современные просвечивающие электронные микроскопы вполне могут указать положение отдельных атомов. Их разрешение достигает 1 Å. На рис. 6 изображены этапы кристаллизации сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9$, полученные просвечивающим электронным микроскопом [18].

Из рис. 6, г видно, что как будто размер нанокристаллитов достигает 100 нм и даже более. Но на самом деле размер – около 25 нм, а крупные образования есть ни что иное, как очень близко расположенные друг от друга нанокристаллы.

Более верные и усредненные данные о размерах частиц дает метод рентгеновской дифракции. Суть дифракционного метода заключается в связи, впервые установленной Шерером [19], между шириной дифракционной линии на половине высоты и размером областей когерентного рассеяния – размером кристаллитов

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta\theta \cos\theta},$$

где L – размер кристалла (кристаллитов); λ – длина волны, на которой осуществляется рентгеновская дифракция; θ – брегговский угол анализируемого дифракционного пика; $\Delta\theta$ – истинная интегральная ширина пика (физическое уширение); K – коэффициент порядка 1, зависящий от формы кристаллита и способа определения уширения линии. На практике часто пользуются не интегральной шириной, а полной шириной дифракционной линии на половине высоты.

В случае кубических кристаллов и с учетом того, что уширение $\Delta\theta$ связано лишь с мелкодисперсностью, имеем

$$\Delta\theta = \frac{0.9\lambda}{L \cos\theta}.$$

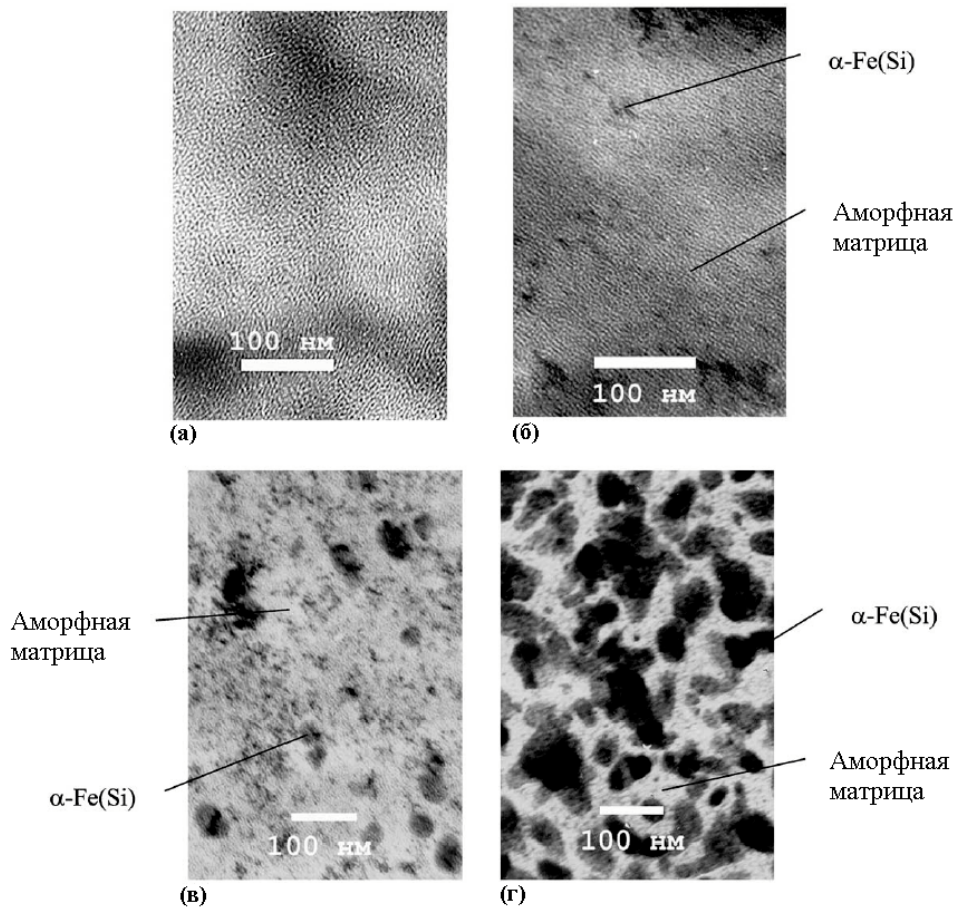


Рис. 6. Изображения этапов кристаллизации сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9$, полученные просвечивающим электронным микроскопом (ТЕМ): *а*) исходное аморфное состояние; *б*) отжиг при температуре 400°C ; *в*) отжиг при температуре 450°C ; *г*) отжиг при температуре 550°C

Некоторые исследователи определяли истинную ширину интерференционной линии $\Delta\theta$ как разность между шириной линии исследуемого образца B и шириной линии эталона b :

$$\Delta\theta = B - b.$$

Отметим, что такое определение $\Delta\theta$ возможно лишь для случая, когда $b \ll B$. Как правило, за эталон берут образец из того же материала, что и исследуемый, но его кристаллиты должны иметь размер более 150 нм. Более точное соотношение между $\Delta\theta$, B и b может быть выражено уравнением

$$B = \frac{b \cdot \Delta\theta}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x) dx},$$

где $g(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии эталона; $f(x)$ – функция истинного физического уширения. Во многих случаях такие функции можно задать гауссианом, лоренцианом или их сверткой.

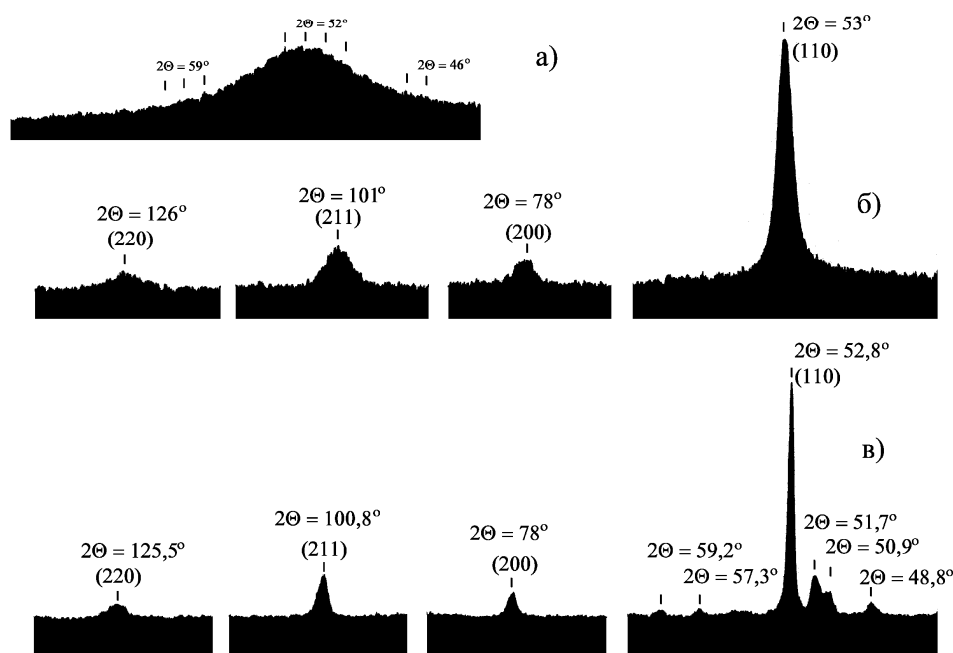


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_6$: а) аморфный сплав до отжига; б) сплав после отжига в течение 30 мин. при температуре 670°C ; в) сплав после отжига в течение 30 мин. при температуре 760°C

Бывает, что уширение дифракционной линии обусловлено также микроискажениями $(\Delta d/d)_{hkl}$, в этом случае применяют специальный метод, позволяющий определить коэффициенты вкладов в уширения линий.

На рис. 7 показаны дифрактограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН2.0 (излучение Co-K_α), аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_6$ (5БДСР) после ряда отжигов при разных температурах [4].

Термическая обработка проводилась в вакууме путем пропускания электрического тока через аморфные ленты. Такая методика позволяла хорошо стабилизировать температуру образца и не допустить окисления поверхности. Температура отжига была определена по термопаре, прижатой к аморфной ленте через тонкую слюдяную пластинку.

Отжиг проводился при следующих температурах: 400, 470, 520, 580, 670, 710, 740, 770, 820 и 840°C . Дифрактограммы показали, что при высокой температуре, начиная с 740°C , дифракционные максимумы сильно сужаются (рис. 7, дифрактограммы на б) и в) в одинаковом масштабе по 2θ). Размер кристаллитов при этом становится более 150 нм, поэтому эти дифрактограммы могут использоваться в качестве эталонных для определения b . По полученным дифрактометрическим данным были оценены размеры нанокристаллов в образцах. При температуре отжига, начиная с 580°C , размер нанокристаллитов составляет около 25–30 нм и не изменяется вплоть до температуры отжига 710°C (рис. 8). При 520°C и ниже на дифрактограммах дифракционных максимумов не наблюдалось, было лишь рентгеноаморфное гало, размытое вблизи $2\theta \approx 52^\circ$. Это означает, что при этих температурах не образуется нанокристаллическая фаза, хотя сужение гало при возрастании температуры свидетельствует об изменении ближнего порядка и о начале процессов упорядочивания.

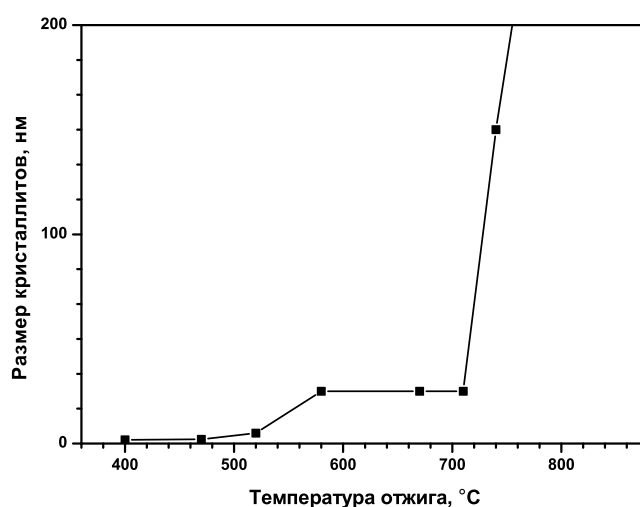


Рис. 8. Зависимость размера кристаллитов от температуры отжига

4. Мессбауэровские исследования нанокристаллического сплава

Проведенные мессбауэровские исследования подтвердили изменение ближнего порядка до температуры 550°C и фазовое расслоение выше этой температуры. На рис. 9 приведены мессбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe , в качестве источника резонансного гамма-излучения применялся ^{57}Co в матрице хрома. Направление гамма-излучения совпадало с нормалью ленты.

Следует отметить, что эффект Мессбауэра, или как его еще называют, ядерный гамма-резонанс, является уникальным методом исследования твердой структуры вещества. При переходе атомного ядра из возбужденного состояния в основное излучаются гамма-лучи с очень узкой спектральной линией, шириной порядка 10^{-8} эВ. Такое резонансное испускание (а также поглощение) очень похоже на оптическую резонансную флуоресценцию. Особенность эффекта Мессбауэра заключается в том, что он наблюдается только в твердом состоянии, где атомы жестко связаны между собой и существует немалая вероятность излучить или поглотить гамма-квант без отдачи.

Благодаря сильному влиянию локального окружения на ядерные переходы резонансного атомного ядра, мессбауэровская спектроскопия является эффективным инструментом исследования химического и физического состояний твердых тел [5, 6, 20]. Чаще всего этот метод реализуется на изотопе ^{57}Fe , поэтому в физике магнитных явлений он обычно применяется для исследования железосодержащих материалов. Взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре приводит к снятию вырождения как основного, так и возбужденного состояний. Расщепление и правила отбора для магнитных дипольных переходов в случае ^{57}Fe приводят к возникновению в мессбауэровских спектрах магнитоупорядочных веществ шести отдельных линий поглощения (секстет). Интенсивность каждой линии по-разному зависит от угла между направлением падения пучка гамма-излучения и вектором магнитного поля на ядре. Направление магнитного поля на ядре определяется направлением намагниченности в домене. Поэтому, определяя с помощью мессбауэровской спектроскопии относительные интенсивности отдельных линий, можно эффективно изучать также магнитную текстуру ферромагнитных образцов.

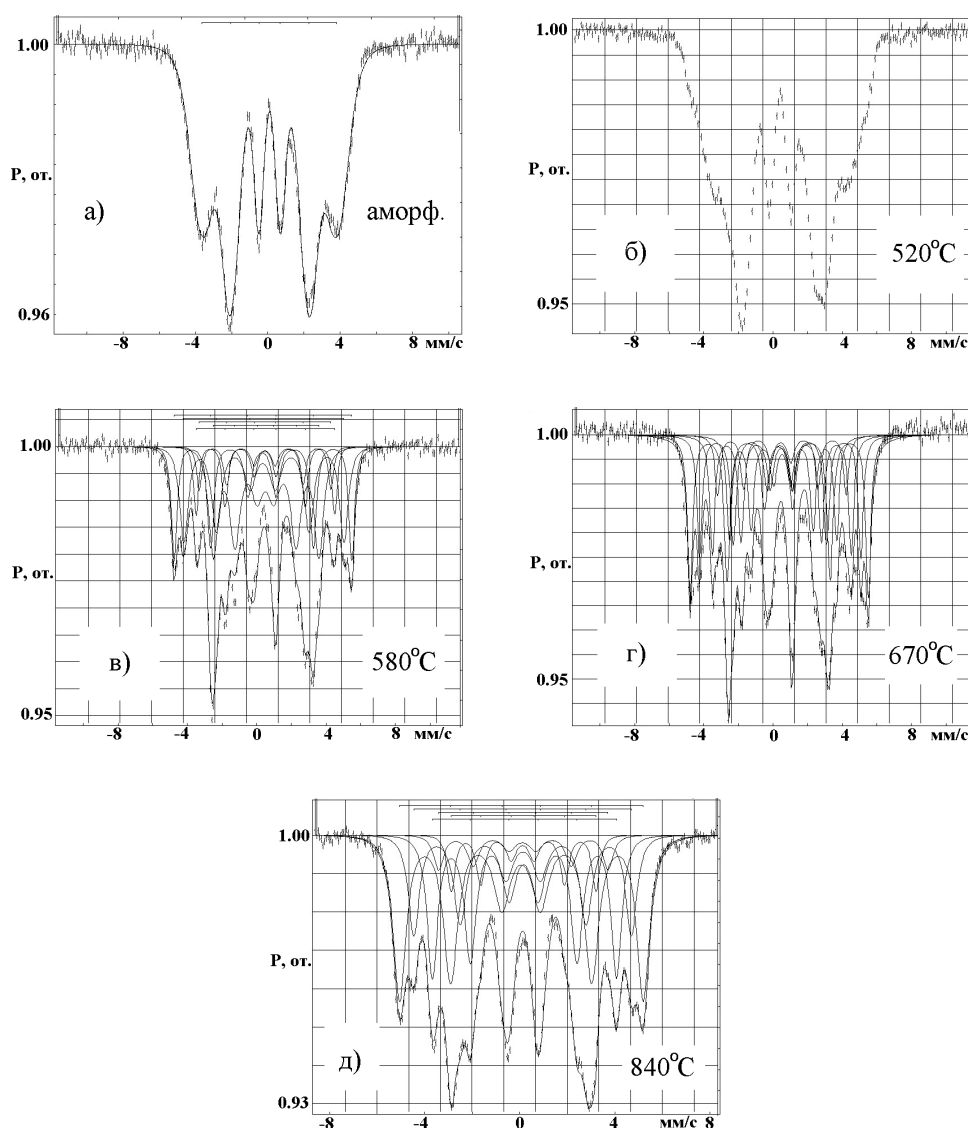


Рис. 9. Мессбауэровские спектры сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$: исходный аморфный сплав (а) и после отжига в течение 30 мин. при температуре: 520°C (б), 580°C (в), 670°C (г) и 840°C (д)

Мессбауэровский спектр аморфного сплава (рис. 9, а) имеет вид сильно уширенного секстета с соотношением линий, близким к 3:4:1. Это означает, что угол между направлением пучка гамма-излучения и осью магнитного поля составляет 90° , т. е. магнитный момент образца лежит в плоскости ленты. В этом спектре не наблюдается компонент, соответствующих железосодержащим фазам с кристаллической структурой (соединения Fe-Si, Fe-V). Также характерно распределение сверхтонких параметров, что свидетельствует о сильном перемешивании ядер железа в образце. Усредненное сверхтонкое поле на ядре имеет величину 230 кЭ. Заметна некоторая асимметрия спектра, свидетельствующая о наличии корреляции между сверхтонким магнитным полем и изомерным сдвигом, который в среднем имеет значение 0.1 мм/с относительно $\alpha\text{-Fe}$ [21].

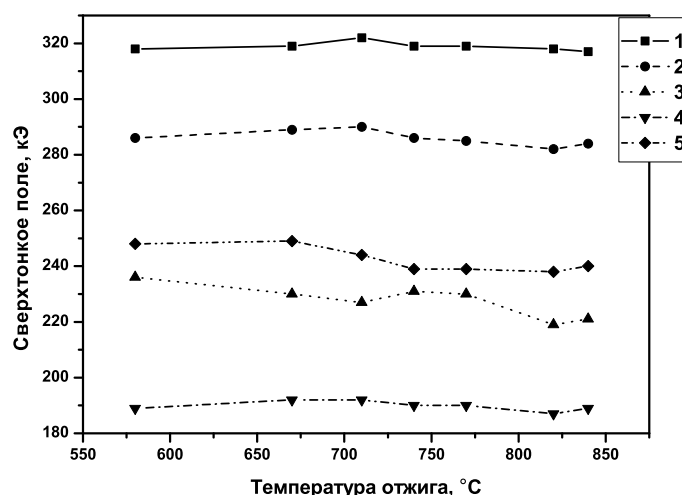


Рис. 10. Зависимость сверхтонкого поля в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$ от температуры отжига

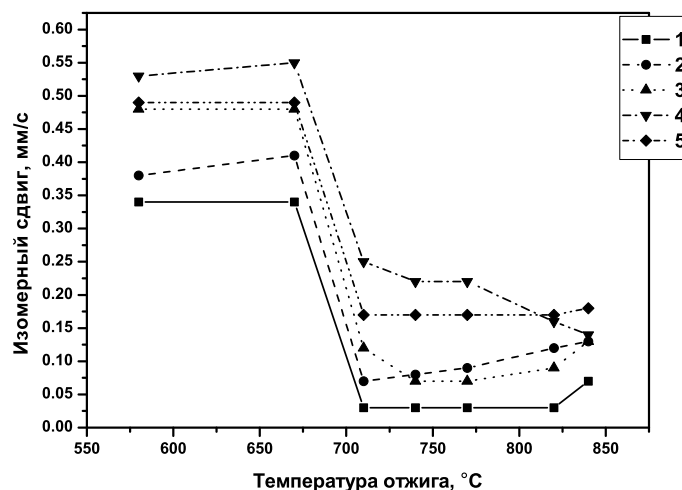


Рис. 11. Зависимость изомерного сдвига в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$ от температуры отжига

В мессбауэровских спектрах, отожженных до температур 550°C , не происходит формирования кристаллических соединений, что отразилось бы в мессбауэровских спектрах появлением соответствующих парциальных спектров (рис. 9, б). Но заметно, что происходит изменение ближнего порядка, отражаемое начинающимся перекрытием линий.

Заметные изменения наступают при температурах выше 550°C . Мессбауэровские спектры становятся сложными и состоят, по крайней мере, из пяти секстетов. На рис. 10–12 изображены мессбауэровские параметры для этих секстетов – сверхтонкое поле, изомерный сдвиг и относительная площадь секстетов в зависимости от температуры отжига.

Выделение в мессбауэровском спектре хорошо разрешенных секстетов свидетельствует о фазовом расслоении и образовании магнитоупорядоченных кристал-

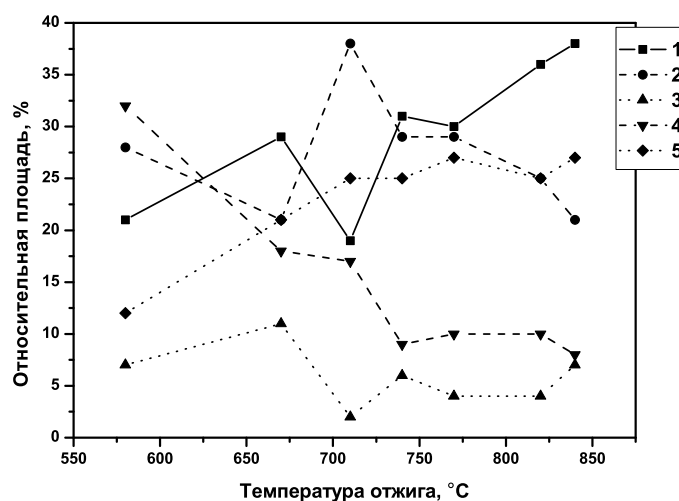


Рис. 12. Зависимость относительной площади подспектров в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$ от температуры отжига

лических структур. Соотношение линий изменяется к 3:2:1, это означает, что магнитный момент в образце имеет произвольную ориентацию. То есть намагниченность кристаллитов имеет хаотическое направление.

При температуре отжига 710°C происходит резкое изменение изомерных сдвигов всех парциальных спектров (рис. 11). Вероятно, это свидетельствует о начале новой структурной перестройки – образовании крупных кристаллитов боратов и силицидов железа. Интересно отметить то, что в мессбауэровских спектрах образцов, отожженных при температуре выше 710°C , не появляются новые компоненты. Количество подспектров остается таким же, как и при температуре первичной кристаллизации выше 550°C (см. рис. 9, в, г и д), хотя по рентгеновской дифракции видно появление новых фаз. Видимо это связано с тем, что появление всех упорядоченных фаз происходит еще при первичной кристаллизации, когда формируются нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Но все эти фазы из-за несовершенства кристаллической структуры и малого объема, кроме $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, не проявляются при рентгеновской дифракции.

Относительная интенсивность зеемановских секстетов дает информацию об относительном изменении количества ядер железа в той или иной фазе или о распределении железа по узлам кристаллической решетки. К сожалению, получить абсолютные значения содержания железа в той или иной фазе затруднительно. Это вызвано тем, что кроме концентрации мессбауэровского изотопа железа в данном кристаллическом положении, интенсивность мессбауэровской линии сильно зависит от упругих свойств кристалла. Фактор Дебая–Валлера (или Лемба–Мессбауэра), $f = \exp(-2W)$, есть вероятность испускания гамма-излучения без возбуждения фононов. Так как показатель экспоненты, входящей в f , зависит от жесткости и от тепловых свойств кристаллической решетки, в которой находится ядро, то интенсивность линий для более жесткого кристаллита может быть выше, даже если концентрация мессбауэровских ядер в нем будет меньше, чем в кристаллите с менее упругими свойствами. Тем не менее, по изменению относительных интенсивностей в мессбауэровском спектре можно увидеть тенденцию в перераспределении тех или иных фаз. На рис. 12 представлены зависимости интенсивностей парциальных секстетов от температуры отжига.

Табл. 1

Параметры подспектров мессбауэровского спектра, представленного на рис. 9, *d*

№ линии	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Сверхтонкое поле, кЭ	Относительная площадь, %
1	0.07	0	317	38
2	0.13	-0.02	284	21
3	0.13	0.04	221	7
4	0.14	0.04	189	8
5	0.18	0.03	240	26

Можно отметить рост интенсивности для секстета 1, а также тенденцию к росту интенсивностей секстетов 3 и 5. Уменьшение интенсивности секстета 2 коррелирует с секстетом 1. Для секстета 4 относительная интенсивность явно уменьшается.

5. Фазовый анализ

Попытаемся определить, к каким фазам относятся парциальные секстеты мессбауэровского спектра аморфного сплава, отожженного при высокой температуре. В табл. 1 приведены мессбауэровские параметры аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$, отожженного при температуре 840°C .

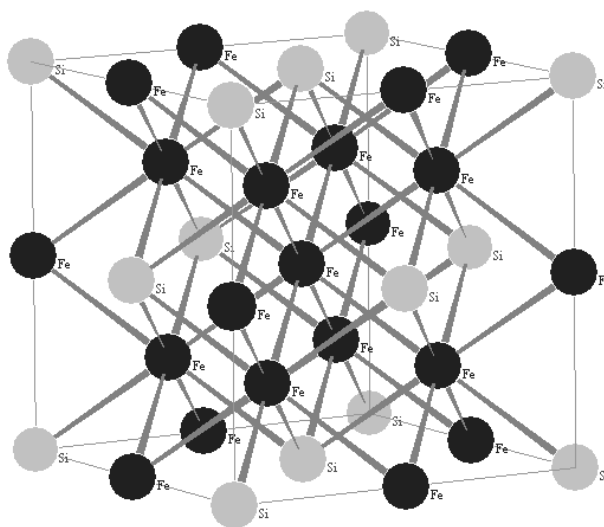


Рис. 13. ГЦК структура Fe_3Si

По одним литературным данным считается, что нанокристаллы формируются в ОЦК структуру твердого раствора $\alpha\text{-Fe}$, содержащего Si и V [13, 15, 16]. В других источниках говорится о формировании структуры Fe-Si типа DO_3 [9, 14, 21]. На рис. 13 изображена гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура Fe_3Si , упорядоченная по типу DO_3 . При внимательном рассмотрении структуры Fe_3Si оказывается, что она состоит из 8 ОЦК-решеток, соединенных по граням. Параметры этих объемно-центрированных кубических решеток близки к значению параметра решетки $\alpha\text{-Fe}$, которая имеет как раз структуру ОЦК. Из-за этого дифракционные картины, полученные на ОЦК-решетке $\alpha\text{-Fe}$ и на ГЦК-решетке

Табл. 2

Экспериментальные значения межплоскостных расстояний d , Å, и относительных интенсивностей I , %, исследуемого сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$ и табличные значения возможных фаз. Присутствие фазы отмечено «+», отсутствие фазы – «-», возможность присутствия фазы – «?»

Эксперимент		$\alpha\text{-Fe}$ (+)		Fe_3Si (+)		Fe_3V (?)		Fe_2V (?)		Fe_{23}V_6 (+)		Fe_3C (?) цм.	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
						2.506	1	2.554	30			2.540	6
2.446	4					2.406	10						
2.342	3					2.318	50			2.380	20	2.380	65
						2.172	5					2.260	25
2.164	9					2.159	5			2.170	25	2.200	25
						2.105	100	2.124	40				
2.083	19					2.091	5					2.100	60
2.059	27											2.060	70
2.054	27					2.051	25			2.050	100		
						2.037	50					2.020	60
2.016	100	2.027	100	2.005	100	1.943	40	2.011	100			2.010	100
						1.933	20					1.970	55
1.865	5					1.894	60	1.833	8	1.890	25	1.870	30
						1.883	5					1.850	40
1.811	5					1.851	2	1.808	4	1.810	30	1.760	16
						1.772	5	1.634	18			1.680	16
						1.767	15	1.617	18			1.640	6
						1.703	15					1.580	20
1.425	15	1.433	20	1.420	10	1.698	30	1.376	1				
						1.205	4	1.286	8			1.200	60
1.164	27	1.170	30	1.160	30			1.204	25			1.160	80
1.008	11	1.013	10	-	-			1.190	16				

Fe_3Si , очень похожи (симметричны) и отличаются по положению пиков на дифрактограмме на величину порядка 0.5° .

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{V}_6$, отожженного при температуре 840°C . Наличие $\alpha\text{-Fe}$ или Fe_3Si подтверждается, хотя параметр решетки для отожженного аморфного сплава лежит между параметрами решеток $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3Si . Возможно, это говорит о том, что часть позиций $\alpha\text{-Fe}$ занимает атомы Si. Это предположение подтверждает и величина сверхтонкого поля на ядре для 1-го секстета в мессбауэровском спектре, которое несколько меньше, чем значение для чистого $\alpha\text{-Fe}$ (330 кЭ), но больше чем для Fe_3Si (309 кЭ).

Фазы Fe_3V и Fe_2V не определены, несмотря на то, что в [22] предполагается их наличие в отожженном сплаве. Скорее всего, в образце присутствует фаза Fe_{23}V_6 . Следует отметить, что на сегодняшний день нет убедительных работ, которые бы показали какие именно фазы образуются при отжиге аморфного сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-V. И на этот вопрос еще предстоит ответить. Вернемся к табл. 1. Можно предположить что 1-й секстет принадлежит $\alpha\text{-Fe}$, разбавленному атомами Si. 3-й и 5-й секстеты возможно относятся к фазе Fe_2V , тоже разбавленной Si. В тетрагональном кристалле Fe_2V атомы железа занимают две неэквивалентные позиции и сверхтонкое поле на ядрах в этих позициях в чистом кристалле равно 232 кЭ и 242 кЭ. Возможно, что 4-й секстет соответствует фазе цементита – Fe_3C , со сверхтонким полем 205 кЭ. Углерод может присутствовать на поверхности сплава

в значительном количестве в результате загрязнения сплава при изготовлении или отжиге в вакууме без удаления остаточных паров масла [23]. Но эту целостную картину определения фаз разрушает 2-й секстет со сверхтонким полем 286 кЭ, который трудно приписать к какой-либо фазе. Скорее всего формируется какая-то новая кристаллическая структура.

6. Выводы

Аморфные сплавы системы Fe-Cu-Nb-Si-B показывают сложные мессбауэровские спектры с сильно перекрытыми линиями. Вместе с малой чувствительностью дифракционного метода к неупорядоченным соединениям, подробный фазовый анализ сильно затруднен. Показано, что многие предложенные ранее фазовые составы полностью отожженного сплава не убедительны. Достаточно просто могут быть определены такие параметры, как размер кристаллитов, ориентация преимущественной намагниченности в сплаве или область температуры нанокристаллизации. При температуре, выше температуры первичной кристаллизации 550°C, фазовый состав не изменяется. Размер кристаллитов остается постоянным в области температуры отжига от 550°C до 710°C.

Авторы выражают признательность профессору Э.К. Садыкову за обсуждение данной работы и ценные замечания, а также благодарность сотруднику ЦНИИ-Чермет В.В. Садчикову за представленные для исследований образцы аморфных сплавов 5БДСР и 7421.

Summary

R.A. Nazipov, A.V. Mitin, N.A. Zyuzin. Processes nanocrystallisation in amorphous alloy of the system Fe-Cu-Nb-Si-B.

The amorphous alloys of the system Fe-Cu-Nb-Si-B show the complex mossbauer spectrums with strongly overlapped lines. Together with lower sensitivity method XRD for unordered structure, detailed phase analysis is powerfully labored. It is shown, that many offered earlier phase compositions completely heating alloy not convincing. It is enough simply can be determined such parameters, as size nanocrystals, orientation primary magnetization in alloy or area of the temperature heating for nanocrystallization. Above temperature to primary crystallization 550°C phase composition does not change. The size nanocrystals remains constant in the field of the temperature heating from 550°C to 710°C.

Литература

1. *Linderoth S.* Synthesis and properties of amorphous and nanocrystalline alloys // Proc. of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys – Structure, Properties and Modelling. Roskilde, Denmark, 2001. – P. 69–88.
2. *Egami T., Flanders P.J., Graham C.D.(Jr.)* Amorphous alloys as magnetic materials // AIP Conf. Proc. – 1975. – V. 24. – P. 697–701.
3. *Kaloshkin S.D., Tomilin I.A.* The crystallization kinetics of amorphous alloys // *Termochimica Acta.* – 1996. – V. 280-281. – P. 303–317.
4. *Назипов Р.А., Митин А.В., Зюзин Н.А., Храмов А.С., Нуруллина А.Р.* Определение областей когерентного рассеяния в разупорядоченных сплавах на основе железа // Сб. ст. 7-й молодежн. научн. шк. «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2003. – С. 165–170.
5. *Овчинников В.В.* Мессбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. – М.: Физматлит, 2002. – 256 с.

6. *Русаков В.С.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, 2000. – 431 с.
7. *Kim S.U., Kim K.H., Koо Y.M.* The crystal fraction determination of the nanocrystalline phase transformed from the Fe-base amorphous matrix using EXAFS // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 368. – P.357–361.
8. *Бетехтин В.И., Глазер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю.* Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 85–89.
9. *Носкова Н.И., Сериков В.В., Глазер А.А., Клейнерман Н.М., Потапов А.П.* Электронно-микроскопическое и мессбауэровское исследование структуры и строения сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ в нанокристаллическом состоянии // ФММ. – 1992. – № 7. – С. 80–86.
10. *Jagielinski T.* Flash annealing of amorphous alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1983. – V. MAG-19, No 5. – P. 1925–1927.
11. *Gibbs M.R.J., Lee D.-H., Evetts J.E. D.C.* Magnetic properties of metallic glasses after flash annealing // IEEE Transactions on Magnetics. – 1984. – V. MAG-20, No 5. – P. 1373–1375.
12. *Бернштейн М.Л., Рахитадт А.Г.* Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Металлургия, 1991. – 462 с.
13. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 64(10). – P. 6044–6046.
14. *Садчиков В.В., Мальцев Е.И., Соснин В.В.* Нанокристаллический сплав 5БДСР // Сталь. – 1997. – № 11. – С. 58–61.
15. *Hono K., Ping D.H., Wu Y.Q.* Microalloying effect on the microstructure and properties of nanocrystalline magnetic materials // Proc. of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys – Structure, Properties and Modelling. – Roskilde, Denmark 2001. – P. 35–51.
16. *Hono K., Sakurai T.* Recent atom probe studies at IMR – a comprehensive review // Published in Sci. Rep. RITU. – 1997. – A44. – P. 223–240.
17. *Глазер А.М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российск. хим. ж. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57–63.
18. *Sedova M.V., Dyachkov A.L., Furmanova T.A., Perov N.S.* Post-processing and processing treatment and their effect on structure and properties of Finemet films // J. of Non-Crystalline Solids. – 2001. – V. 287. – P. 104–109.
19. *Scherrer P.* Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloideilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. // Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. – 1918. – Bd. 2. – S. 98–100.
20. *Гольданский В.И.* Эффект Мессбауэра и его применение в химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 84 с.
21. *Borrego J.M., Conde A., Peña-rodríguez V.A., Grenèche J.M.* A fitting procedure to describe Mössbauer spectra of FINEMET-type nanocrystalline alloys // Hyperfine Interactions. – 2000. – V. 131. – P. 67–82.
22. *Lachowicz H.K.* Nanocrystalline magnets – novel materials for application and basic research. // Electron Technology. – 1995. – V. 28. – P. 215–240.

23. Тагиров Р.Б., Валидов М.А., Зюзин Н.А., Паймеров С.А., Тальдаев Э.Т. Обратная миграция паров масла из диффузионного насоса в откачиваемый объем // Вакуумная техника. Научн.-техн. сб. – Казань: Татарское книжн. изд-во, 1970. – Вып. 2. – С. 12–18.

Поступила в редакцию
03.10.05

Назипов Руслан Айратович – ассистент кафедры физики твердого тела Казанского государственного университета.

E-mail: *Ruslan.Nazipov@ksu.ru*

Митин Анатолий Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры технологии пластмасс Казанского государственного технологического университета.

Зюзин Николай Андреевич – старший научный сотрудник, заведующий межфакультетской лабораторией масс-спектрометрии Казанского государственного университета.