

PACS: 61.43.Dq, 64.60.Qb, 81.07.Bc, 81.10.Aj

В.И. Ткач<sup>1</sup>, С.Г. Рассолов<sup>1</sup>, Т.Н. Моисеева<sup>1</sup>, В.В. Попов<sup>1</sup>, Б.И. Селяков<sup>2</sup>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ  
ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
В АМОРФНОМ СПЛАВЕ Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский  
институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины  
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

Статья поступила в редакцию 17 августа 2005 года

*Методами измерения электросопротивления и рентгеноструктурного анализа исследована кинетика двухстадийной кристаллизации (формирование кристаллов  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>B соответственно) аморфного металлического сплава (АМС) Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> при температуре 720 К и определены значения структурных параметров нанокompозитной структуры, образующейся на первой стадии процесса. Проведен анализ кинетики кристаллизации с использованием двух аналитических уравнений, первое из которых базируется на суммировании реальных превращенных объемов каждой из фаз, а второе, предложенное в настоящей работе, – на суммировании расширенных объемов. Установлено, что оба уравнения корректно описывают форму экспериментальной кинетической кривой, однако второй подход, учитывающий столкновение диффузионных полей растущих первичных кристаллов  $\alpha$ -Fe, более точно предсказывает размеры формирующихся кристаллитов. Проведено сравнение полученных значений кинетических и термодинамических параметров, определяющих скорости зарождения и роста кристаллов  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>B, с литературными данными и показано, что рост кристаллов  $\alpha$ -Fe в аморфном сплаве Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> контролируется диффузией атомов железа.*

### Введение

Металлические сплавы с нанокристаллической структурой, обладающие уникальными сочетаниями многих физических свойств [1–3], являются новым классом материалов, исследования которых важны с фундаментальной и прикладной точек зрения. Одним из наиболее распространенных методов получения наномасштабных структур в металлических сплавах является контролируемая кристаллизация из аморфного состояния [2,3], и это обстоятельство повысило интерес к изучению механизмов и кинетики формирования кристаллов в металлических стеклах и к разработке математических мо-

делей, описывающих эти процессы в различных условиях термических воздействий.

Из трех известных типов кристаллизации АМС – полиморфной, эвтектической и первичной [4] – наиболее эффективной для получения наноструктур является последняя, в процессе которой в стекле формируются кристаллы с составом, отличным от исходной матрицы. Вследствие этого рост первичных кристаллов приводит к появлению вокруг каждого из них оболочки (диффузионной зоны) с повышенной (или пониженной) концентрацией легирующих элементов. Наличие диффузионной зоны затрудняет поступление атомов основного компонента к растущему кристаллиту и таким образом снижает (вплоть до нуля) скорость роста. Отражением сложной природы первичной кристаллизации, происходящей с перераспределением легирующих элементов, является и сложный характер большинства аналитических [5,6] и численных [7] моделей, разработанных для описания этого процесса.

Ввиду того, что состав кристаллов отличается от аморфной матрицы, первичная кристаллизация представляет собой один из этапов перехода металлического стекла в кристаллическое состояние. В результате этого появление кристаллов других фаз, формирующихся на последующих стадиях превращения, как правило, снижает высокий уровень физических свойств, характерный для нанокompозитных структур (первичные нанокристаллы + остаточная аморфная матрица). По этой причине полный анализ условий формирования нанокompозитных структур с определенными параметрами (размеры нанокристаллов и их объемная доля) должен также учитывать и последующие стадии кристаллизации АМС.

Очевидно, что анализ многостадийной кристаллизации стекол является достаточно сложной задачей, и до недавнего времени число публикаций по этой проблеме было очень ограниченным (напр., [8]). Для описания двухстадийного характера процесса кристаллизации аморфного сплава  $Fe_{85}V_{15}$  авторы этой работы записали величину расширенного объема в классической модели Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА) [9] в форме двух слагаемых, которые характеризуют образование  $\alpha$ -твердого раствора на основе железа и борида  $Fe_3B$  соответственно. К сожалению, слишком общий характер описания модели и отсутствие численных значений параметров не позволяют провести детальный анализ результатов моделирования.

Несколько иной подход к описанию кинетики двухстадийной кристаллизации металлических стекол был представлен в недавней работе [10], авторы которой предложили суммировать не расширенные, а реальные (с учетом их относительного вклада) объемы различных фаз, рассчитанные в рамках модели КДМА. Как было показано в [10], аддитивное кинетическое уравнение позволило описать форму кинетических кривых кристаллизации АМС  $Fe_{84}V_{16}$ , первая и вторая стадии кристаллизации которого существенно перекрываются. При этом значения параметров модели, определенные путем совмещения расчетных кинетических кривых кристаллизации с экспериментально изме-

ренными, были физически разумными и хорошо согласовывались с литературными данными. Однако использование в расчетах большого числа подгонных параметров из-за невозможности экспериментального определения структурных характеристик формирующихся фаз свидетельствует о необходимости дополнительной проверки модели двухстадийной кристаллизации.

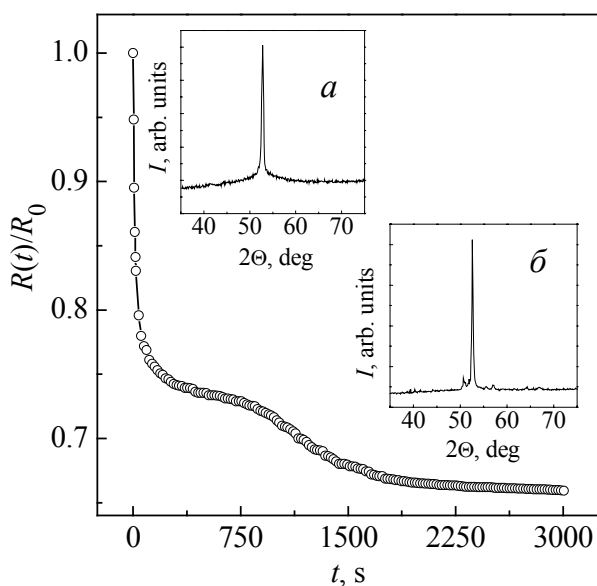
Для этой цели более удобным объектом исследований, изученным в настоящей работе, является близкий по составу АМС  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ , в котором стадии превращения (формирование кристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и борида  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) четко разделены по времени в изотермических условиях отжига. Дополнительным стимулом к анализу процесса перехода АМС  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  в кристаллическое состояние послужили результаты исследований первичной кристаллизации в этом сплаве [11], в рамках которых в широком диапазоне температур отжига были экспериментально определены параметры нанокompозитной структуры и разработана сравнительно простая аналитическая модель, описывающая кинетику формирования первичных кристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  в изотермических условиях.

## 2. Методика эксперимента и результаты

Ленты АМС номинального состава  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  (2–3 мм шириной и примерно 25  $\mu\text{m}$  толщиной) были получены методом спиннингования расплава на вращающийся медный валок. Рентгенографические исследования, проведенные в фильтрованном кобальтовом излучении на стандартном дифрактометре ДРОН-3М с автоматической регистрацией, показали, что быстроохлажденные ленты имели аморфную структуру.

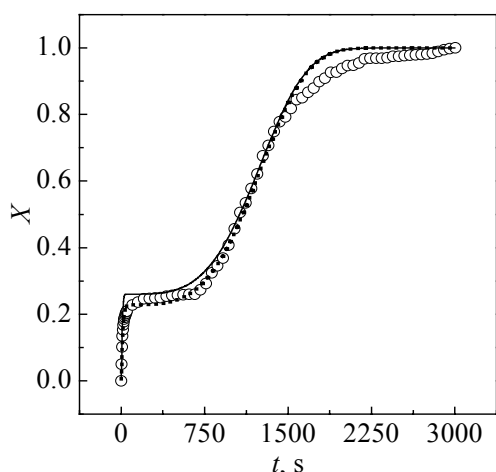
Кинетику изотермической кристаллизации исследовали путем регистрации четырехзондовым потенциометрическим методом изменений электросопротивления (ЭС) ленточных образцов, погруженных в ванну с расплавом  $\text{NaNO}_3$ , температуру которого поддерживали постоянной в пределах  $\pm 0.5$  К. Отжиг в соляной ванне обеспечивал быстрый ( $\leq 4$  s) прогрев образцов до температуры изотермической выдержки и предотвращал их окисление. Исходя из оценок временных интервалов первичной кристаллизации АМС  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  в диапазоне температур 628–667 К [11], для анализа полной кристаллизации этого сплава в настоящей работе выбрали температуру 720 К.

Как видно из рис. 1, на кривой изменений относительного ЭС в зависимости от времени отжига можно выделить два участка интенсивного снижения ЭС в интервалах времени примерно 0–750 и 1000–2000 s. Рентгенодифракционные исследования показали, что в образцах, отожженных в течение 600 s, наряду с остаточной аморфной фазой присутствуют сравнительно широкие линии  $\alpha\text{-Fe}$  (вставка *a* на рис. 1), в то время как выдержка в течение 3000 s приводит к исчезновению рассеяния от аморфной фазы, появлению рефлексов борида и уменьшению ширины линий  $\alpha\text{-Fe}$  (вставка *b*). Таким образом, снижение ЭС при 720 К в двух указанных выше временных интервалах обусловлено формированием соответственно кристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и борида  $\text{Fe}_3\text{B}$ , что согласуется с имеющимися литературными данными по кристаллизации исследуемого сплава [4,8].



**Рис. 1.** Изменение относительного электросопротивления АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> в процессе отжига при  $T = 720$  К. На вставках представлены дифрактограммы образцов, отожженных в течение 600 (а) и 3000 (б) секунд

Ввиду того, что удельное ЭС кристаллических фаз, формирующихся на первой и второй стадиях кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, различно, для пересчета изменения ЭС в зависимость доли закристаллизованного объема от времени  $X(t)$  был проведен детальный анализ структуры образца, отожженного в течение 600 с. На первом этапе анализа по дифрактограмме, фрагмент которой показан на рис. 1 (вставка *a*), была рассчитана постоянная решетки  $\alpha$ -Fe ( $a = 0.28621$  nm). Путем сравнения с приведенной в работе [12] концентрационной зависимостью  $a$  установлено, что содержание бора в твердом растворе, формирующемся на первой стадии превращения, составляет около 4.5 at.%. Затем с помощью специальной программы угловая зависимость рассеянного излучения  $I(\theta)$  в диапазоне углов  $2\theta = 30\text{--}75^\circ$  была разделена на вклады от аморфной матрицы и линии (110)  $\alpha$ -Fe. Для оценки относительной доли кристаллической фазы отношение площади пика (110) к общей площади кривой  $I(\theta)$  было откорректировано с учетом различия химических составов (и, следовательно, атомных факторов рассеяния) кристаллической и остаточной аморфной фаз [13] в предположении, что последняя на завершающих этапах первой стадии кристаллизации содержит 25 at.% В [14]. Средний размер  $\langle L \rangle$  кристаллитов твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe, сформированных на первой стадии кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, был рассчитан по соотношению Селякова–Шеррера [14]:  $\langle L \rangle = 0.9\lambda / (V \cos\theta_V)$  (где  $\theta_V$  – угловое положение рефлекса,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения). И, наконец, по полученным значениям доли превращенного объема  $X_\alpha$  и среднего размера кристаллита была оценена объемная плотность кристаллов  $\alpha$ -Fe в частично закристаллизованном образце  $N_{Fe} \approx 6X_\alpha / (\pi \langle L \rangle^3)$ . Результаты проведенного анализа показали, что после изотермической выдержки АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> при 720 К в течение 600 с в аморфной матрице формируются кристаллы твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe, средний размер которых составляет 81 nm, объемная плотность –  $9.3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , а относительная доля – 26%. При этом, как видно



**Рис. 2.** Зависимость доли закристаллизованного объема АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> от времени отжига при  $T = 720$  К. Точками показана экспериментальная кривая, сплошной линией – рассчитанная по уравнению (1), а штриховой – по уравнению (13)

из рис. 1, основное падение относительного ЭС исследуемого образца происходит на первой стадии кристаллизации, что обусловлено более высокой электропроводностью кристаллов  $\alpha$ -Fe по сравнению с боридом Fe<sub>3</sub>B.

В предположении, что на каждой стадии кристаллизации относительная доля превращенного объема пропорциональна падению относительного ЭС, и с использованием приведенного выше значения  $X_\alpha$  в качестве нормировочного множителя, по данным резистометрического анализа (рис. 1) была построена кинетическая кривая двухстадийного перехода АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> в кристаллическое состояние при 720 К, показанная точками на рис. 2.

### 3. Моделирование процесса кристаллизации в изотермических условиях

Для количественного анализа полной кристаллизации аморфного сплава Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> предположим, что, как и в случае аморфного сплава Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub> [10], обе стадии процесса протекают одновременно и независимо друг от друга. Для описания кристаллизации АМС Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub>, протекающей в две существенно перекрывающиеся стадии, в работе [10] было использовано аддитивное (суммирование реальных долей превращения) кинетическое уравнение вида

$$X(t) = X_\alpha(t)c + X_\beta(t)(1 - c), \quad (1)$$

где  $c$  – относительное количество  $\alpha$ -Fe в объеме полностью закристаллизованного образца;  $X_\alpha(t)$  и  $X_\beta(t)$  – временные зависимости доли закристаллизованных объемов твердого раствора на основе соответственно  $\alpha$ -Fe и борида Fe<sub>3</sub>B, записанные в формализме КДМА [9], т.е.:

$$X_i(t) = 1 - \exp(-Kt^n) = 1 - \exp[-Z(t)], \quad (2)$$

где константы  $K$  и  $n$  определяются механизмом зарождения кристаллов и размерностью их роста. В частности, для наиболее типичных механизмов кристаллизации металлических стекол путем (i) зарождения кристаллов и их последующего трехмерного роста и (ii) роста центров кристаллизации, образовавшихся в процессе закалки («закаленных зародышей»), показатели экспоненты в уравнении (2) имеют вид соответственно

$$Z(t) = (\pi/3)IU^3(t)t^4 \quad (3a)$$

и

$$Z(t) = (4\pi/3)N_+U^3(t)t^3, \quad (3б)$$

где  $I$  и  $U$  – скорости зарождения и роста кристаллов,  $N_+$  – число закаленных зародышей в единице объема. Конкретные выражения для  $U(t)$  и  $Z(t)$  выбираются, исходя из установленного или предполагаемого механизма кристаллизации, и этот выбор существенно влияет на форму расчетной кинетической кривой.

Известно [9,16], что рост кристаллов, состав которых отличен от состава материнской фазы, контролируется объемной диффузией, и радиус растущей частицы имеет параболическую зависимость от времени отжига (уравнение Зинера):

$$R_Z(t) = \lambda_Z \sqrt{D_\alpha t}, \quad (4)$$

где  $D_\alpha$  – коэффициент объемной диффузии примеси;  $\lambda_Z$  – коэффициент, зависящий от концентрации примеси в кристаллите  $C_P$ , на его границе  $C_I$  и в матрице  $C_M$  следующим образом [16]:

$$\lambda_Z = [2(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/2}. \quad (5)$$

Необходимо отметить, что корректность уравнения (4) была подтверждена экспериментально [17] на примере измерений скорости первичного роста кристаллов твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe в ряде АМС. Анализ кинетики первичной кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> при температурах 628–667 К показал [11], что этот процесс происходит путем роста зародышей, образовавшихся в аморфной фазе до начала измерений, т.е. его кинетика характеризуется комбинацией выражений (2), (3б), (4) и (5):

$$X_\alpha(t) = 1 - \exp\left[-(4\pi/3)N_+R_Z^3(t)\right]. \quad (6)$$

Несложно видеть, что значения всех параметров ( $c = 0.26$ ,  $C_P = 0.045$ ,  $C_M = 0.15$ ,  $C_I = 0.25$  и  $N_+ = N_{Fe}$ ), входящих в уравнения (4)–(6), за исключением коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллитов  $\alpha$ -Fe, были определены в предыдущем разделе.

Вторая стадия кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> заключается в формировании кристаллов борида Fe<sub>3</sub>B в остаточной аморфной матрице, содержащей 25 at.% В, т.е. является полиморфным превращением. Скорость роста в полиморфных превращениях контролируется диффузией на границе раздела и описывается выражением [9]:

$$U_\beta(t) = (D_\beta/a_0) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right], \quad (7)$$

где  $D_\beta$  – коэффициент диффузии на границе зародыш–аморфная фаза,  $a_0$  – среднее межатомное расстояние,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta G$  – разность термодинамических потенциалов материнской (аморфной) и кристаллической фаз. Последняя величина для больших отклонений от равновесия определяется теплотой плавления и температурной зависимостью разности теплоемкостей жидкой (аморфной) и кристаллической фаз, значения которых для большинства металлических сплавов неизвестны. Поэтому в настоящей работе термодинамическую движущую силу кристаллизации борида рассчитывали по приближенному соотношению, выведенному в работе [18] для металлических сплавов:

$$\Delta G = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (8)$$

где теплоту плавления  $\Delta H_m$  оценивали как  $\Delta H_m = 1.2RT_m$  [19], а в качестве температуры плавления  $T_m$  брали температуру ликвидуса сплава Fe<sub>75</sub>B<sub>25</sub> (1628 K) [20].

Предварительно проведенные расчеты показали, что использованное для АМС Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub> предположение [10] о том, что кристаллизация борида происходит путем роста закаленных зародышей, не позволяет корректно описать форму кинетической кривой кристаллизации исследуемого стекла. По этой причине для описания кинетики формирования боридной фазы в АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> были использованы комбинация уравнений (2), (3а), (7), (8)

$$X_\beta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} I_\beta U_\beta^3(t) t^4\right] \quad (9)$$

и предположение, что зарождение кристаллов Fe<sub>3</sub>B происходит по гомогенному механизму, который описывается классическим уравнением вида [9]:

$$I_\beta = \frac{N_0 D_\beta}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 V_m^2}{kT\Delta G^2}\right), \quad (10)$$

где  $N_0$  – число атомов в единице объема,  $V_m$  – молярный объем материнской фазы,  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия границы раздела зародыш–аморфная фаза. Расчетные значения параметров  $N_0$ ,  $V_m$  и  $a_0$  для исследуемого сплава равны соответственно  $9.2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $6.55 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  и  $2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , а значение плотности для Fe<sub>3</sub>B ( $\rho = 7.5 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ), по которому были сделаны эти оценки, взято из работы [21].

Таким образом, в модели, описывающей кинетику полной кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> в рамках аддитивного кинетического уравнения (1), неизвестными остаются три параметра – коэффициенты диффузии  $D_\alpha$  и  $D_\beta$ , контролирующие соответственно рост кристаллов  $\alpha$ -Fe и образование борида, а также удельная поверхностная энергия границы раздела зародыш–аморфная фаза  $\sigma$ . Следует отметить, что из-за отсутствия надежных теоретических подходов для оценки

этих величин они остаются параметрами модели и оцениваются путем сравнения расчетных и экспериментальных данных. Поскольку формирование кристаллов  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>B в исследуемом сплаве происходит отдельно, этот метод позволяет практически однозначно определить значения искомых параметров.

Расчеты показали, что описание кинетики кристаллизации в рамках уравнения (1) дает возможность удовлетворительно описать форму экспериментальной кинетической кривой. Наилучшее совпадение экспериментальной и расчетной кинетических кривых (сплошная линия на рис. 2) было достигнуто при значениях  $D_\alpha = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $D_\beta = 8.6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\sigma = 0.2526 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ . Следует отметить, что полученное подгонкой значение  $D_\alpha$  при 720 К достаточно близко к коэффициенту зернограничной диффузии железа в кристаллических сплавах Fe–B ( $0.9 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) [22], который был использован в работе [10] для описания кристаллизации АМС Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub> в диапазоне температур 651–685 К, и примерно на два порядка выше коэффициента диффузии на границе аморфной и кристаллической фаз  $D_\beta$ , что согласуется с аналогичными оценками [19]. Физически разумным представляется и значение удельной межфазной поверхностной энергии, которое несколько выше, чем  $\sigma = 0.23 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ , приведенное в работе [23] для чистого железа. Расчетный размер кристалла борида в конце полного превращения составлял 5.8  $\mu\text{м}$ , что согласуется с данными электронной микроскопии по росту кристаллов Fe<sub>3</sub>B в аморфном сплаве Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub> [24]. Однако расчетные значения размеров кристаллов  $\alpha$ -Fe в конце первой стадии (250 нм) оказались примерно в 3 раза больше, чем полученные по рентгенографическим данным (81 нм).

Анализ показал, что отличие расчетного значения размера кристаллита от экспериментально измеренного обусловлено тем, что уравнение (4), описывающее рост единичного кристаллита в бесконечной матрице, является слишком грубым приближением процесса первичной кристаллизации, поскольку не учитывает торможение роста за счет столкновения диффузионных полей [5]. Учет этого явления, проведенный в работе [11], показал, что в данном случае зависимость радиуса кристаллита от времени отжига  $R_H(t)$  удовлетворительно описывается выражением вида

$$R_H(t) = \sqrt{2/3} \lambda_H R_S \left[ 1 - \exp\left(-3\lambda_H D_\alpha t / R_S^2\right) \right]^{1/2}, \quad (11)$$

где  $\lambda_H = [(C_I - C_M)/(C_I - C_P)]^{1/3}$ ,  $2R_S$  – расстояние между центрами кристаллитов. Следует отметить, что в пределе  $R_S \rightarrow \infty$  (рост единичного кристалла в бесконечной матрице) соотношение (11) переходит в использованное выше уравнение (4). Кроме того, в работе [11] было показано, что кинетика формирования кристаллитов  $\alpha$ -Fe в АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> в диапазоне температур 628–667 К удовлетворительно описывается уравнением

$$X_\alpha^H(t) = 1 - \exp\left[-(4\pi/3)N_+R_H^3(t)\right], \quad (12)$$



которое представляет собой комбинацию соотношений (2), (36) и (11). Примечательно, что расширенный объем (показатель экспоненты) в уравнении (12) является конечной величиной, т.е. при  $t \rightarrow \infty$  стремится к некоторому конечному значению, определяемому величиной  $R_H(t \rightarrow \infty)$ . Это означает, что при любых временах отжига относительная доля первично кристаллизующейся фазы, рассчитанная по уравнению (12), всегда будет меньше единицы.

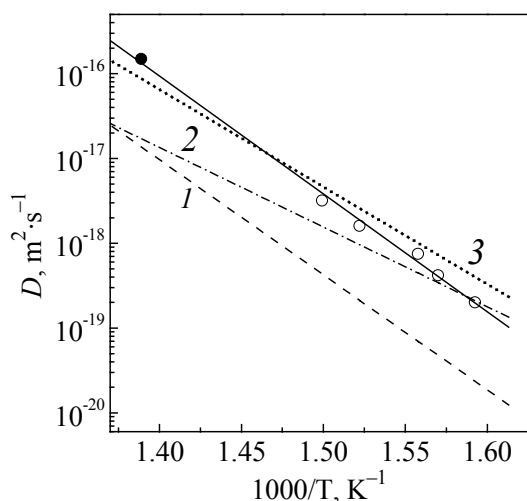
С учетом сказанного, представлялось интересным использовать уравнение (12) для анализа двухстадийной кристаллизации АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>. Однако, учитывая отмеченные выше принципиальные различия изменений расширенных объемов в уравнениях (6) и (12), мы сочли логичным записать кинетическое уравнение полной кристаллизации в виде

$$X(t) = X_{\alpha}^H(t) + [1 - X_{\alpha}^H(t)]X_{\beta}(t). \quad (13)$$

Как следует из выражения (11), расчеты изменений радиуса растущего кристаллита с учетом столкновения диффузионных полей включают дополнительный параметр  $R_S$ , характеризующий среднее расстояние между соседними кристаллитами. Эта величина определяется объемной плотностью кристаллитов ( $R_S = 1/(N_{Fe})^{1/3}$ ), и в образце АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, отожженном в течение 600 с при 720 К, составляла 63.5 nm.

Расчеты временной зависимости доли закристаллизованного объема в АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, проведенные с использованием уравнения (13), показали, что оно, как и уравнение (1), удовлетворительно воспроизводит форму экспериментальной кинетической кривой, однако более точно характеризует кинетику формирования кристаллов  $\alpha$ -Fe (рис. 2). Кроме того, значение радиуса кристаллита в частично закристаллизованном сплаве, отожженном в течение 600 с при температуре 720 К, рассчитанное по уравнению (11), составило 40.8 nm, что практически совпадает с экспериментальной оценкой ( $\langle L \rangle = 81$  nm).

Для выяснения физического смысла коэффициента диффузии, контролирующего рост кристаллов  $\alpha$ -Fe, было выполнено сравнение приведенного выше значения  $D_{\alpha}$  при 720 К с оценками, представленными в работе [11] для более низких температур, а также с другими известными из литературы оценками диффузионной подвижности. Анализ показал, что значение  $D_{\alpha}$ , полученное в настоящей работе, и данные, приведенные в [11], хорошо аппроксимируются линейной зависимостью в координатах  $\lg(D_{\alpha})$  от  $1/T$  (рис. 3). Уравнение типа Аррениуса, записанное по параметрам линейной зависимости, имеет вид  $D_{\alpha}(T) [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 2.9 \cdot 10^3 \exp(-32050 \pm 1100/T)$ . Как показано на рис. 3, значения  $D_{\alpha}$ , полученные анализом кинетики кристаллизации  $\alpha$ -Fe в диапазоне температур 628–720 К, достаточно близки к температурной зависимости коэффициента зернограничной диффузии железа  $D_{Fe}^B$  в кристаллических сплавах Fe–B, измеренной при более высоких (973–1173 К) температурах [22]. Кроме того, в области температур 630–640 К результаты настоящей работы практически совпадают с оценками  $D_{\alpha}$  [17], сделанными с



**Рис. 3.** Сравнение значений эффективного коэффициента диффузии  $D_\alpha$ , оцененных по кинетике превращения в настоящей работе (●) и в работе [11] (○), с температурными зависимостями  $D$ : 1 – диффузии бора в  $\alpha$ -Fe [25], 2 – рассчитанной по росту кристаллов  $\alpha$ -Fe в АМС Fe–В [17], 3 – зернограничной диффузии железа в кристаллических сплавах Fe–В [22]. Сплошная линия – линейная аппроксимация данных анализа кинетики первичной кристаллизации

использованием уравнения (4) по измерениям радиусов кристаллитов  $\alpha$ -Fe, растущих в АМС Fe–В в диапазоне температур 493–673 К. В то же время значения коэффициента  $D_\alpha$ , контролирующего рост кристаллитов  $\alpha$ -Fe в аморфной матрице, примерно на порядок выше коэффициента диффузии бора в  $\alpha$ -Fe [25]. Если рассматривать структуру границы зерна в качестве аналога неупорядоченной аморфной фазы, то близкие значения коэффициентов  $D_\alpha$  и  $D_{Fe}^B$  дают основание предположить, что рост кристаллитов  $\alpha$ -Fe в аморфной матрице лимитируется прежде всего поступлением атомов железа (т.е. базового элемента, а не примеси) к поверхности раздела через диффузионную зону. Это физически разумное предположение, однако для его проверки нужны дальнейшие систематические измерения и оценки коэффициентов диффузии. Тем не менее хорошее согласие значений  $D_\alpha$  с экспериментальными оценками свидетельствует о возможности использования развитого в настоящей работе модельного подхода для определения этого важного параметра, контролирующего формирование нанокompозитных структур.

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кинетических кривых, за исключением завершающих этапов второй стадии (см. рис. 2), а также близость значений свободных параметров к известным из литературы оценкам свидетельствуют о корректности предложенных в работе относительно простых модельных подходов для описания кинетики двухстадийной кристаллизации аморфных сплавов. Отклонение расчетных кривых от экспериментальной при  $X > 0.8$ , вероятно, связано с тем, что одновременно с зарождением и ростом кристаллов борида происходят укрупнение наномасштабных частиц пересыщенного твердого раствора, а также уменьшение концентрации бора, что не учитывается в моделях.

Несмотря на внешнюю аналогию кинетических уравнений (1) и (13), описывающих кинетику двухстадийной кристаллизации металлических стекол, их физические основы принципиально различаются. Суммирование реальных превращенных объемов в уравнении (1) предполагает, что общий объем системы (образца) разделен на две части, в каждой из которых кристаллизуется определенная фаза. При этом расширенные объемы каждой из фаз  $Z_\alpha(t)$

и  $Z_{\beta}(t)$  стремятся к бесконечности. Напротив, как несложно показать, уравнение (13) базируется на суммировании расширенных объемов:

$$X(t) = 1 - \exp[-Z_{\alpha}(t) - Z_{\beta}(t)], \quad (14)$$

при этом расширенный объем первично кристаллизующейся фазы есть конечная величина. Такое ограничение обусловлено особенностью первичного механизма кристаллизации, который всегда является лишь частью полного перехода стекол в кристаллическое состояние, и данное обстоятельство учитывается уравнением (14). Из этого анализа следует, что подход, базирующийся на уравнении (13), является более строгим и, как показано выше, обеспечивает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с уравнением (1). Вместе с тем уравнение (13) включает ряд параметров, которые могут быть экспериментально определены лишь в том случае, если стадии кристаллизации четко разделены.

Как показано в настоящей работе, кинетика полной кристаллизации АМС  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  удовлетворительно описывается в предположении, что на первой стадии процесса происходит рост имеющихся в системе зародышей  $\alpha\text{-Fe}$ , а на второй – зарождение и рост кристаллов  $\text{Fe}_3\text{V}$ . В то же время аналогичный анализ кристаллизации АМС  $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$  показал [10], что этот процесс в близком по составу сплаве происходит путем гомогенного зарождения кристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и роста закаленных зародышей борида. Следует отметить, что существенные изменения термической устойчивости и механизмов кристаллизации, обусловленные небольшими вариациями содержания бора, являются характерной особенностью бинарных АМС  $\text{Fe-V}$  (напр., [4,24]). Вероятнее всего смена механизмов кристаллизации фаз в АМС  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  и  $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$  обусловлена сильными концентрационными зависимостями структуры расплава (склонностью к формированию кластеров со структурами, близкими к ОЦК и  $\text{Fe}_3\text{V}$ ) и скоростей зарождения соответствующих фаз. Обоснованность этого предположения подтверждается резким снижением плотности закаленных зародышей борида в АМС  $\text{Fe-V}$  при уменьшении концентрации бора от 20 до 17 at.% [26] и появлением кластеров с ОЦК-структурой в АМС  $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$  [24].

#### 4. Выводы

1. Экспериментально исследована кинетика двухстадийной кристаллизации АМС  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  при 720 К и показано, что на первой стадии превращения формируются нанокристаллы твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , содержащие ~ 4.5 at.% V, средний размер которых составляет 81 nm, объемная доля – 26%, а на второй – кристаллы борида  $\text{Fe}_3\text{V}$ .

2. Показано, что аддитивное кинетическое уравнение, суммирующее реальные превращенные объемы формирующихся фаз, удовлетворительно описывает кинетику полного превращения, однако дает примерно в 3 раза завышенные оценки размеров нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$ .

3. С использованием модели кинетики первичной кристаллизации, учитывающей столкновение диффузионных полей растущих нанокристаллов, предложено альтернативное кинетическое уравнение, суммирующее расширенные объемы, и показано, что оно не только адекватно описывает кинетику двухстадийной кристаллизации, но и корректно оценивает структурные параметры частично и полностью закристаллизованного сплава.

4. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных кинетических кривых найдены значения термодинамических и кинетических факторов, определяющих скорости роста  $\alpha$ -Fe-кристаллов, зарождения и роста кристаллов борида, а также показано, что они хорошо согласуются с литературными данными.

5. Близкие значения оцененного в работе и экспериментально измеренного коэффициента зернограничной диффузии железа в сплавах Fe–B свидетельствуют о том, что рост первичных нанокристаллов  $\alpha$ -Fe в АМС Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> контролируется диффузией атомов железа в аморфной матрице.

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
2. A. Inoue, Prog. Mater. Sci. **43**, 365 (1998).
3. M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, J. Appl. Phys. **87**, 7091 (2000).
4. У. Кестер, У. Герольд, в кн.: Металлические стекла, Мир, Москва (1983).
5. F.S. Ham, J. Phys. Chem. Solids **6**, 335 (1958).
6. D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko, Acta Mater. **46**, 431 (1998).
7. M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradel, Prog. Mater. Sci. **47**, 559 (2002).
8. H.W. Bergmann, H.U. Fritsch, Met. Sci. **16**, 197 (1982).
9. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Ч. 1, Мир, Москва (1978).
10. В.И. Ткач, Т.Н. Моисеева, В.В. Попов, В.Ю. Каменева, ФММ **91**, № 1, 56 (2001).
11. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, J. Non-Cryst. Solids **351**, 1658 (2005).
12. Г.М. Воробьев, В.Ф. Башев, В.И. Большаков, ФММ **85**, 183 (1998).
13. J.S. Blázquez, V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, JMMM **254–255**, 460 (2003).
14. Y. Zhang, U. Czubayko, N. Wanderka, V. Naundorf, F. Zhu, H. Wollenberger, Scripta Mater. **44**, 263 (2001).
15. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
16. H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler, J. Appl. Phys. **41**, 4404 (1970).
17. U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis, J. Mater. Sci. **15**, 2125 (1980).
18. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta metall. **27**, 1855 (1979).
19. D.G. Morris, Acta metall. **29**, 1213 (1981).
20. О. Кубашевски, Диаграммы состояния двойных систем на основе железа, Металлургия, Москва (1985).
21. R. Hasegawa, R. Ray, C.-P. Chou, L.A. Davis, Scripta Met. **11**, 973 (1977).
22. В.Т. Борисов, В.М. Голиков, Г.В. Щербединский, ФММ **17**, 881 (1964).

23. *K.E. Kelton*, Solid State Phys. – Advances in Research and Application, Academic Press, New York, **45**, 75 (1991).
24. *J.L. Walter, S.F. Bartram, I. Mella*, Mater. Sci. Eng. **36**, 193 (1978).
25. *P.E. Bushby, C. Wells*, J. Metals **6**, 972 (1954).
26. *U. Köster, U. Herold*, in: Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Jap. Inst. of Metals, Sendai (1982), v. 1, p. 717.

*V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov, B.I. Selyakov*

## EXPERIMENTAL STUDY AND ANALYTICAL DESCRIPTION OF CRYSTALLIZATION KINETICS IN AMORPHOUS Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> ALLOY

Kinetics of two-stage crystallization (formation of  $\alpha$ -Fe and Fe<sub>3</sub>B crystals, respectively) of amorphous Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> alloy at a temperature of 720 K has been studied by resistivity measurements and the structural parameters of the nanocomposite structure which forms at first crystallization stage have been determined by the X-ray diffraction method. Analysis of crystallization kinetics has been performed by using two analytical equations: the former is based on summing of the real transformed volumes and the latter proposed in the present study – on summing of the extended volumes. It has been established that the both equations correctly describe the shape of the experimental kinetic curve, however, the second approach which accounts impingement of the diffusion fields of the growing primary  $\alpha$ -Fe crystals more precisely predicts the size of forming crystallites. The obtained values of the kinetics and thermodynamic parameters which determine the rates of crystal nucleation and growth have been compared with the literature data and it has been shown that growth of the  $\alpha$ -Fe crystals in amorphous Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> alloy is governed by diffusion of iron atoms.

**Fig. 1.** Change of the relative resistance of amorphous Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> alloy during annealing at  $T = 720$  K. Inserts: the X-ray diffraction patterns of the specimens annealed for 600 (a) and 3000 (b) seconds

**Fig. 2.** Dependence of the crystallized volume of amorphous Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> alloy on annealing time at  $T = 720$  K. The dots designate the experimental kinetic curve, the solid and dashed lines – the curves calculated according to equations (1) and (13), respectively

**Fig. 3.** Comparison of the values of the apparent diffusion coefficient  $D_a$  estimated from the transformation kinetics in the present study (●) and in Ref. [11] (○) with the temperature dependences of  $D$ : 1 – diffusion of boron in  $\alpha$ -Fe [25], 2 – calculated from  $\alpha$ -Fe crystal growth in amorphous Fe–B alloys [17], 3 – grain boundary diffusion of iron in crystalline Fe–B alloys [22]. The solid line is linear approximation of the analysis of primary crystallization kinetics data