

Zygmunt Mandecki
Jacek Filipecki
Oleg I. Szpotiuk

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa

PROBLEM FAZOWY W SZKŁACH METALICZNYCH $Fe_{78-x}Co_xSi_9B_{13}$

Streszczenie: Ustalono ilość faz krystalicznych powstałych w wyniku obróbki termicznej szkieł metalicznych o składzie $Fe_{78-x}Co_xSi_9B_{13}$ w temperaturze 823K. Przyjęto $x=0; 12; 20; 30; 40; 50; 60; 78$. Fazy krystaliczne określono metodą rentgenowską, natomiast ich ilość ustalono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W wyniku analizy udowodniono, że powstają tylko dwie fazy krystaliczne, a mianowicie najpierw α -Fe(Si,Co) o strukturze bcc, a potem $(Fe,Co)_2B$ o strukturze tetragonalnej. *

Wstęp

Szklą metaliczne w stanie amorficznym otrzymywane są metodą melt-spinning i posiadają formę taśm o szerokości 10-15 mm i grubości 20-30 μm . W stanie as-quenched wykazują dużą niestabilność czasową i temperaturową własności fizycznych [1]. Stan równowagi termodynamicznej osiągają w temperaturach do 600 K poprzez relaksacje strukturalne, a powyżej tej temperatury poprzez krystalizację. W wyniku krystalizacji zaczynają pojawiać się fazy krystaliczne. W pierwszej kolejności w temperaturze około 700 K pojawia się faza o strukturze α -Fe i co do tego autorzy wszystkich prac są zgodni. W zależności od składu (Fe-Si-B, Fe-Co-Si-B) jest to roztwór stały żelaza i krzemu α -Fe(Si) lub żelaza, krzemu i kobaltu α -Fe(Si,Co) [2,3]. Odstępstwo jest jedynie w przypadku $x=78$ ($Co_{78}Si_9B_{13}$), gdzie pierwszą pojawiającą się fazą jest α -Co o strukturze heksagonalnej. Skład ten odrzucamy, ponieważ badany problem dotyczy składów Fe-Co-Si-B i tylko ta kombinacja będzie przedmiotem dalszych rozważań.

W temperaturze wyższej (powyżej 750 K) pojawiają się inne fazy krystaliczne i tutaj co do ich ilości i jakości nie ma zgodności [4,5]. Niewątpliwie może pojawiać się faza o strukturze tetragonalnej Fe_2B lub Co_2B albo obie razem. Problem wynika stąd, że obie fazy mają ten sam typ struktury i nieznacznie różniące się parametry sieci. Obrazy dyfrakcyjne są tak podobne, a położenia refleksów tak nieznacznie różniące się, że – uwzględniając błędy aparaturowe i pomiarowe – można mieć wątpliwości, która to jest faza albo czy obie się nie nakładają. Wykonane badania i analiza wyników zmierzają do rozwiązania tego problemu ustalenia ilości oraz jakości faz krystalicznych w roztworach stałych o składzie Fe-Co-Si-B.

Eksperyment

Badania przeprowadzono dla serii próbek o składzie $Fe_{78-x}Co_xSi_9B_{13}$ otrzymanych metodą melt-spinning z $x=0; 12; 20; 30; 40; 50; 60; 78$. Próbkki miały postać taśm o szerokości 15 mm i grubości 20-30 μm . Amorficzność wszystkich próbek została potwierdzona metodą rentgenowską. Próbkki wygrzewano w ciągu dwóch godzin w atmosferze argonu w temperaturach 673, 723, 773 i 823 K.

Badania rentgenowskie tych próbek przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2.0 stosując lampę rentgenowską z anodą molibdenową ($I_{K\alpha}=0,071069$ nm) i filtrem cyrkonowym oraz lampę kobaltową ($I_{K\alpha}=0,179021$ nm) z filtrem żelazowym.

Krzywe analizy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) otrzymano za pomocą aparatury Perkin-Elmer DSC-7 w atmosferze argonu w zakresie temperatur do 1000 K. Wzorcowanie temperatury i entalpii prowadzono przy użyciu związku K_2CrO_4 jako standardu. We wszystkich pomiarach próbki były wygrzewane na początku z maksymalną szybkością ogrzewania (200 K/min) od temperatury pokojowej do temperatury 150 K poniżej temperatury krystalizacji. Następne wygrzewania wykonywano w wybranym obszarze temperatur (700-1000 K) z szybkością 10 K/min.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań DSC przy szybkości wygrzewania $10 K \cdot min^{-1}$ przedstawiono na rys.1. Odrzucono próbki dla $x=0$ i $x=78$ ($Fe_{78}Si_9B_{13}$, $Co_{78}Si_9B_{13}$), ponieważ brak czwartego składnika (Co lub Fe) pozwala z badań rentgenowskich i DSC jednoznacznie określić kierunek krystalizacji, liczbę i rodzaj faz krystalicznych.

dla $x=0$; $AM \rightarrow \alpha-Fe + AM \rightarrow \alpha-Fe + Fe_2B$

dla $x=78$; $AM \rightarrow \alpha-Co + AM \rightarrow \alpha-Co + Co_2B$

Komplikacja zaczyna się w przypadku jednoczesnego istnienia żelaza i kobaltu w próbkach. Z wyników badań DSC wyraźnie widać istnienie tylko dwóch faz.

Wątpliwość może budzić krzywa dla próbki z $x=20$, gdzie widoczne jest trzecie przegięcie. Można to wytłumaczyć pojawieniem się w pewnych warunkach metastabilnej fazy Fe_3B , która w wyższych temperaturach przechodzi w fazę Fe_2B . A zatem problem ostatecznej ilości faz istnieje nadal, ponieważ nie ma żadnych podstaw sądzić, że jedna z dwóch faz Fe_2B i Co_2B jest uprzywilejowana. Badania rentgenowskie (rys.2) również nie rozsądzą sprawy, ponieważ pojawiające się dodatkowe refleksy oprócz fazy o strukturze α -Fe można przypisać, (uwzględniając błędy), zarówno jednej jak i drugiej kontrowersyjnej fazie lub obu razem (nakładanie się). Zwiększenie długości fali promieniowania rentgenowskiego poprzez zastosowanie anody kobaltowej, które powoduje rozsuwanie się refleksów, nie potwierdziło istnienia trzech faz krystalicznych. Wszystko wskazuje na istnienie tylko dwóch faz, ale w dalszym ciągu nie wiemy, która z oznaczonych faz (Fe_2B czy Co_2B) jest uprzywilejowana i dlaczego.

Ażeby zrozumieć ten problem, należy uwzględnić budowę komórki elementarnej tych faz. Otóż obie fazy krystalizują w układzie tetragonalnym z przestrzenną grupą punktową $I4/mcm$ [6]. Układ ten przedstawiono na rys.3 z widokiem wzdłuż osi c .

Parametry sieci wynoszą [6]:

	$a=0,5099 \text{ nm}$		$a=0,5006 \text{ nm}$
Fe_2B		Co_2B	
	$c=0,4240 \text{ nm}$		$c=0,4212 \text{ nm}$

Komórka elementarna składa się z 12 atomów, z których 8 stanowią atomy X , gdzie $X=Fe, Co$, a cztery atomy są atomami boru. Tak więc w skład komórki wchodzi cztery cząstki X_2B . Na rys.3 większe kule przedstawiają atomy X , a mniejsze atomy boru. Atomy żelaza i kobaltu mają całkowicie zapełnioną podpowłokę s czwartej orbity, a różnią się tylko jednym elektronem w podpowłoczce d trzeciej orbity, zatem możliwe jest istnienie w komórce elementarnej mieszanych cząstek Fe_2B i Co_2B , których wzajemny stosunek zależy od stosunku zawartości żelaza i kobaltu w próbce. Powinno to pociągnąć za sobą zmianę parametrów sieci a i c komórki elementarnej w granicach:

$$a=0,5006 - 0,5099 \text{ nm}$$

$$c=0,4212 - 0,4240 \text{ nm},$$

w zależności od stosunku cząstek do siebie w komórce elementarnej, a więc od stosunku zawartości żelaza do kobaltu w próbce. W celu potwierdzenia obliczono parametry sieci [7] dla wszystkich składów wykorzystując wyniki badań rentgenowskich. Obliczone parametry sieci zestawiono w tabeli 1. W miarę wzrostu zawartości kobaltu w próbce parametry sieci zmniejszają się i jest to zgodne z naszym rozumowaniem, ponieważ ilość cząstek Co_2B

w komórce rośnie, a w przypadku komórki składającej się z samych cząstek Co_2B parametry sieci są najmniejsze. A więc kierunek krystalizacji jest następujący:

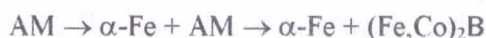


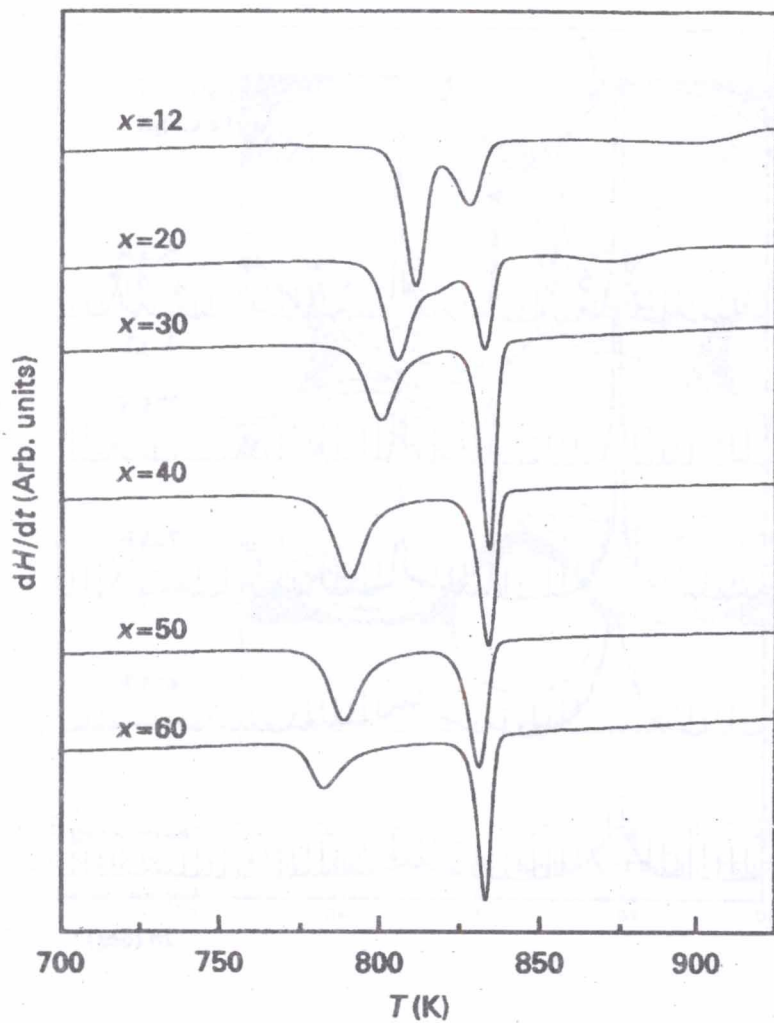
Tabela 1

Wyniki pomiarów parametrów sieci związku $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ powstałego w wyniku krystalizacji szkła metalicznego $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ w temperaturze 823 K

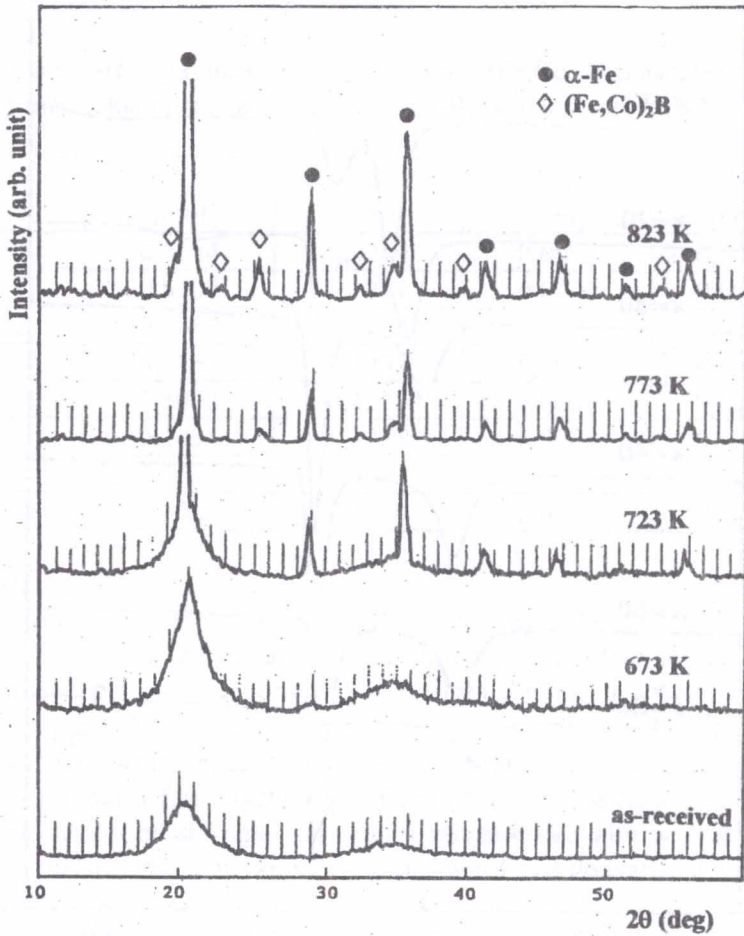
x	a [nm]	c [nm]	Δa [nm]	Δc [nm]
0	0,5114	0,4249	0,0003	0,0002
12	0,5107	0,4241	0,0003	0,0002
20	0,5089	0,4234	0,0003	0,0002
30	0,5065	0,4232	0,0003	0,0002
40	0,5042	0,4228	0,0003	0,0002
50	0,5038	0,4225	0,0003	0,0002
60	0,5014	0,4213	0,0003	0,0002
78	0,5000	0,4210	0,0003	0,0002

Wnioski

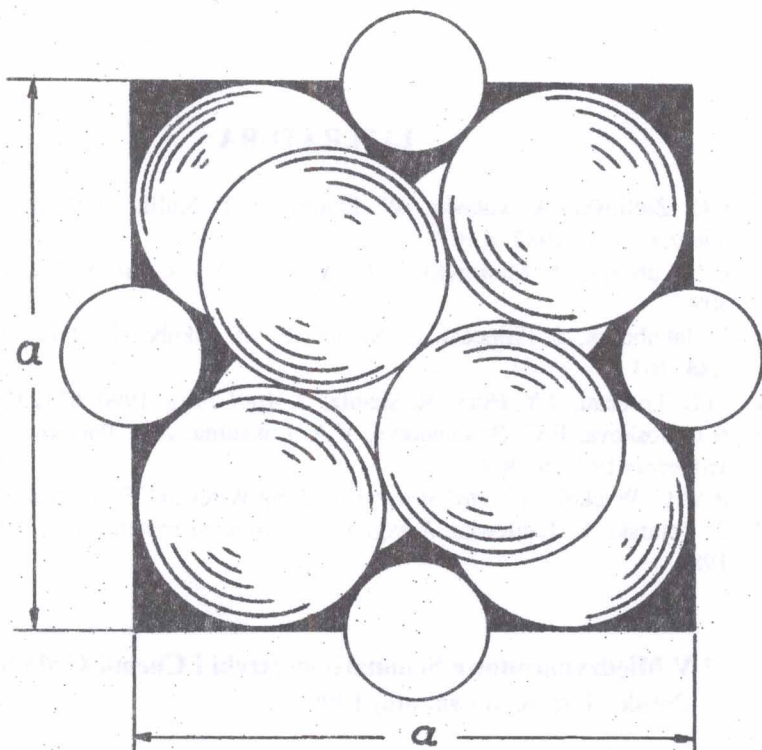
W wyniku wygrzewania szkieł metalicznych $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ w temperaturze 823 K w ciągu dwóch godzin ostatecznie tworzą się dwie fazy krystaliczne: pierwsza to roztwór stały żelaza, krzemu i kobaltu o strukturze $\alpha\text{-Fe}$ (bcc), druga to związek o strukturze tetragonalnej $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$, posiadający w komórce elementarnej zarówno cząstki Fe_2B jak i Co_2B , ale stanowiące jedną całość, czyli jedną fazę krystaliczną. Parametry sieciowe tego układu zmieniają się w zależności od stosunku zawartości żelaza do kobaltu w próbce, czyli od wartości podanej dla komórki tylko z cząstkami Co_2B do wartości komórki tylko z cząstkami Fe_2B .



Rys.1 Krzywe DSC szkła metalicznego $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ wygrzewanego z szybkością 10 K/min



Rys.2 Dyfraktogram rentgenowski szkła metalicznego $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{50}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ wygrze-
wanego w ciągu dwóch godzin w różnych temperaturach



Rys.3 Rozkład atomów w tetragonalnej komórce związku X_2B widziany wzdłuż osi c . Większe kule stanowią atomy $X=Fe,Co$; mniejsze kule - atomy boru.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Prof. C.F.Conde i Prof. A.Conde za umożliwienie wykonania badań kalorymetrycznych (DSC) w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w Sewilli.

LITERATURA

1. P.G. Zieliński, A. Zaluska, W. Dmowski, T. Kulik, H. Matyja, *Arch. nauki o materiałach*, 1987, **8**,107
2. E. Jakubczyk, Z. Mandecki, J. Filipecki, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **192-193**, 509
3. E. Jakubczyk, J. Filipecki, Z. Mandecki, M. Jakubczyk, *Acta Phys. Pol.* 1995 **A88**, 163
4. M.L. Trudeau, J.Y. Huot, R. Schulz, *J. Appl. Phys.* 1990 **67**, 2333
5. N.I. Noskova, E.G. Ponomareva, V.A. Lukshina, A.P. Potapov, *Nanostructured Materials* 1995, **6**, 969
6. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley and Sons, New York 1963
7. Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, Warszawa 1988

* V Międzynarodowe Seminarium Fizyki i Chemii Ciała Stałego, Złoty Potok - Częstochowa, maj 1999

Zygmunt Mandecki

Jacek Filipecki

Oleg I. Szpotiuk

The phase problem in metallic glasses $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$

Abstract: Crystalline phases formed by annealing of metallic glasses $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0,12,20,30,40,50,60,78$) at 823K for 2h have been determined. The crystalline phases have been investigated using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The analysis shows that only two crystalline phases are formed, at first $\alpha\text{-Fe}(\text{Si},\text{Co})$ of the bcc structure and next $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$ of the tetragonal structure.