

ZYGMUNT MANDECKI
JACEK FILIPECKI

RENTGENOWSKIE BADANIA STOPÓW METALICZNYCH NA BAZIE ŻELAZA O STRUKTURZE AMORFICZNEJ I POLIKRYSTALICZNEJ

1. Szkła metaliczne, otrzymywanie, struktura i własności

W ostatnim dwudziestolecu dzięki opracowaniu metod szybkiego chłodzenia [1, 2] zdołano uzyskać stopy metaliczne będące w fazie amorficznej zwane szklami metalicznymi. W ujęciu tradycyjnym szkło określa się jako produkt przechłodzenia cieczy do temperatury, w której czas relaksacji płynięcia lepkiego jest bardzo duży [3]. W ten sposób proces chłodzenia cieczy prowadzi do powstania materiału o nieuporządkowanej strukturze atomowej, podobnej do struktury cieczy posiadającej własności mechaniczne typowe dla ciał stałych.

Aby uzyskać szkło metaliczne, ciekły stop powinien być chłodzony z szybkością $10^3 \div 10^5$ K/s. W tym celu cienką warstwę cieczy osadza się na podłożu szybko odprowadzającym ciepło. Najczęściej jako podłoża stosuje się Cu lub stop Cu-Be [1]. Dotychczasowe badania wykazują, że najłatwiej uzyskać stop metaliczny o strukturze amorficznej o składzie $T_{80}N_{20}$, gdzie T — metal, N — niemetal [1, 2].

Szkła metaliczne nie mają dotychczas pełnego opisu struktury. Do określenia struktury ciał stałych służą badania rozproszenia promieniowania rentgenowskiego lub neutronów. W wyniku tych badań można wyznaczyć funkcję radialnego rozkładu RDF atomów, która zdefiniowana jest następująco [1, 4]

$$\text{RDF} = rg(r) + 4\pi r^2 \rho_0 \quad (1)$$

gdzie:

$g(r)$ — funkcja rozkładu par atomów

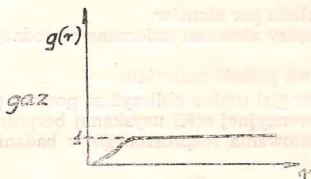
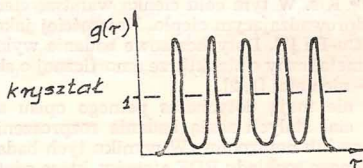
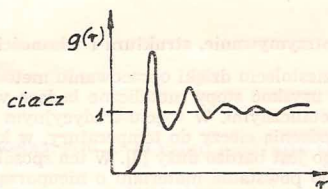
r — odległość między atomami (mierzona od jednego z wybranych atomów)

ρ_0 — makroskopowa gęstość materiału.

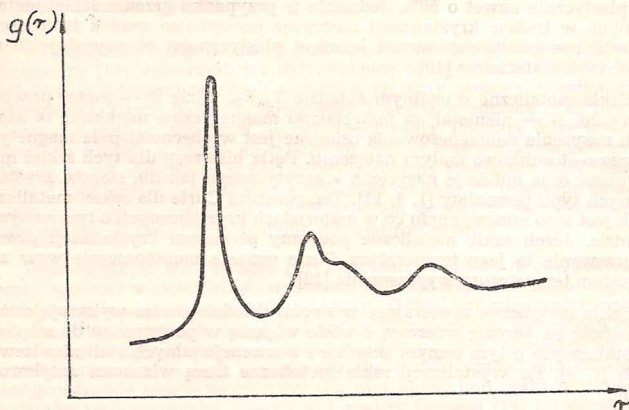
Funkcję rozkładu par $g(r)$ można obliczyć za pomocą przekształcenia Fouriera funkcji interferencyjnej $\alpha(K)$ uzyskanej bezpośrednio z pomiaru intensywności promieniowania rozproszonego w badaniach rentgenowskich lub neutronowych.

$$g(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K[\alpha(K) - 1] \sin K(r) dK \quad (2)$$

Na rys. 1 przedstawiono dyfraktogramy neutronowe funkcji rozkładu par $g(r)$ dla substancji krystalicznej, cieczy i gazu, natomiast rys. 2 przedstawia wykres $g(r)$ typowy dla szkieł metalicznych [4]. Porównując oba rysunki widać duże podobieństwo kształtu wykresów funkcji rozkładu par dla cieczy i szkieł metalicznych. Jednak cechą charakterystyczną dla szkieł metalicznych jest wyraźne rozszczepienie drugiego pików. Badania rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronowych sugerują niejednorodność struktury szkieł metalicznych oraz wykazują obecność bliskiego uporządkowania. Należy przez to rozumieć porządek pojawiający się w obszarach nie przekraczających kilku odległości międzyatomowych [1, 2].



Rys. 1. Funkcje rozkładu par $g(r)$ dla ciał krystalicznych, cieczy i gazu
 Fig. 1. The radial distribution function of $g(r)$ of a solid, liquid and gas



Rys. 2. Funkcja rozkładu par typowa dla szkła metalicznego

Fig. 2. The radial distribution function typical for the metallic glass

Do opisu struktury atomowej stosowane są dotychczas dwa modele [1, 2, 4]

- a) Mikrokryształiczny, który zakłada, że atomy tworzą bardzo małe kryształy (o wymiarach jednej lub kilku komórek elementarnych) o przypadkowej wzajemnej orientacji,
- b) DRPHS — gęsto upakowania sztywnych kul [5, 6, 7]. W modelu tym struktura opisywana jest jako nieuporządkowany układ sztywnych kul nie oddziałujących na siebie. W takim układzie struktura gęsto wypełniona odpowiada układowi kul o maksymalnej możliwej do uzyskania liczbie kontaktów między nimi.

Dotychczasowe badania nad strukturą szkieł metalicznych nie rozstrzygnęły o słuszności stosowania któregośkolwiek z tych modeli. W związku z tym opracowanie pełnego modelu strukturalnego szkieł metalicznych dalej jest sprawą otwartą.

Ostatnie lata badań nad szklami metalicznymi wykazały szereg ciekawych własności mechanicznych, magnetycznych, transportu elektronowego oraz odporności na korozję.

Szklá metaliczne charakteryzują się dużą twardością, sztywnością i plastycznością. Dla metali krystalicznych stosunek twardości H do granicy plastyczności R_u wynosi $H/R_u=3,0$, natomiast dla szkieł metalicznych stosunek ten jest większy i wynosi $H/R_u=3,2$ [1, 4]. Podobną korelację obserwuje się dla twardości H i modułu Younga E [8, 9]. Szklá standardowe mają możliwość odkształceń plastycznych nieznacznie powyżej 1%, natomiast próbkę szkła metalicznego o takim samym kształcie można odkształ-

cić plastycznie nawet o 50%. Jednakże w przypadku grzania szkieł metalicznych w trakcie krystalizacji następuje początkowo spadek twardości, a następnie gwałtowny wzrost kosztem plastyczności co powoduje kruchość tych materiałów [10].

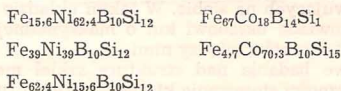
Szklą metaliczne o ogólnym składzie $T_{80}N_{20}$, gdzie T — metal przejściowy 3d, N — niemetal; są materiałami magnetycznie miękkimi, w których nasycenie namagnesowania osiągnąć jest w obecności pola magnetycznego o stosunkowo małym natężeniu. Pętla histerezy dla tych szkieł ma szerokość oraz indukcję nasycenia magnetycznego jak dla stopów krystalicznych typu permalloy [1, 4, 11]. Temperatura Curie dla szkieł metalicznych jest tego samego rzędu co w materiałach krystalicznych o tym samym składzie. Jeżeli szkło metaliczne poddamy procesowi krystalizacji przez wygrzewanie to jego temperatura Curie wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania [12].

Szklą metaliczne zawierające w swoim składzie chrom wykazują dużą odporność na korozję wierzową o wiele większą w porównaniu do stopów krystalicznych o tym samym składzie i konwencjonalnych stali nierdzewnych [1, 4]. Po krystalizacji szkła metaliczne tracą własności antykorozyjne.

Z przedstawionych powyżej własności szkieł metalicznych oraz porównanie pewnych ich własności z własnościami stopów metalicznych o strukturze krystalicznej wynika, że jak najbardziej celowe jest prowadzenie badań strukturalnych oraz procesów związanych z krystalizacją tych materiałów.

2. Przygotowanie próbek

Jako materiału badawczego użyto szkieł metalicznych na bazie żelaza o następującym składzie:



Próbki te zostały wykonane w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Były to taśmy o szerokości 8 mm, grubości 35 μm i długości 30 mm.

W celu skryształizowania badanych szkieł metalicznych grzano je do temperatury 823 K z szybkością grzania około 10 K/min i przetrzymywano je w tej temperaturze 1,5 h. Cały proces prowadzono w próżni $133 \cdot 10^{-5}$ Pa. Czas i temperatura procesu krystalizacji (1,5 h, 823 K) wybrano w ten sposób dlatego, że żadna z badanych próbek w tych warunkach nie rozsypywała się i wszystkie próbki dawały refleksy typowe dla faz polikrystalicznych. W przypadku dłuższego wygrzewania do 2,0 h próbki rozsypywały się.

3. Metoda badań i wyniki

W badaniach rentgenowskich zastosowano metodę proszkową Debye'a -Scherrera [13] wykorzystując dyfraktometr rentgenowski DRON — 2,0. Rejestracja promieni odbitych odbywała się przy pomocy licznika scyntylacyjnego. Użyto lampę rentgenowską z anodą miedzianą oraz filtr niklowy eliminujący składową K_{β} promieniowania. Pomiarzy były wykonywane dla próbek w stanie amorficznym oraz w stanie skryształizowanym. Wyniki te przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 3÷7 jako zależność natężenia promieniowania wtórnego od kąta 2θ położenia licznika. Linia przerywana przedstawia dyfraktogram próbki w stanie amorficznym, natomiast linia ciągła w stanie skryształizowanym.

Wykorzystując wzór Bragga [14] obliczono odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} oraz w stosunku do wysokości refleksu najsilniejszego względne natężenia I/I_{\max} poszczególnych refleksów. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} charakteryzują sieć przestrzenną kryształu i w przypadku pojawienia się linii dyfrakcyjnych można wnioskować o wytworzeniu się fazy kryształicznej. Każda faza posiada określoną sieć kryształiczną dającą na rentgenogramie charakterystyczny dla niej układ linii. Fakt ten stanowi podstawę rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej [14, 15] pozwalającej na identyfikację danej fazy przez porównanie zmierzonych wartości d_{hkl} z danymi teoretycznymi. W przypadku badanych próbek poddanych wygrzewaniu powstawały układy jedno i wielofazowe; stosując metody rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej udało się zidentyfikować niektóre fazy. Wyniki zebrano w tablicy 1 i 2.

Wnioski

Z obserwacji dyfraktogramów wynika, że w przypadku szkieł metalicznych z wyraźną przewagą jakiegoś pierwiastka istnieje tendencja do wykrywania się tego pierwiastka w postaci czystej. Oprócz linii pochodzących od formy kryształicznej tego pierwiastka obserwuje się dodatkowe linie, sugerujące tworzenie się dodatkowo stopu lub stopów z pierwiastków składowych. W przypadku szkieł metalicznych składających się z pierwiastków bez wyraźnej przewagi jednego z metali ($Fe_{39}Ni_{39}B_{10}Si_{12}$) nie obserwuje się wykrywania któregoś pierwiastka w postaci czystej, natomiast obserwowane linie sugerują tworzenie się stopów.

Analiza fazowa powstałych stopów oraz określenie ich struktury przy tej ilości uzyskanych refleksów jest sprawą niemożliwą. Aby uzyskać większą ilość refleksów należałoby prowadzić proces krytaliszacji badanych szkieł metalicznych w wyższych temperaturach i dłuższym czasie. Wtedy jednak doprowadziłoby to do wzrostu kruchości próbek i ich rozsypania się. Jest to najbardziej charakterystyczne dla próbek szkieł metalicznych z przewagą żelaza w swoim składzie.

Lp	Fe ₁₅ Ni ₄₂ B ₁₀ Si ₁₂			Fe ₃₉ Ni ₃₉ B ₁₀ Si ₁₂			Fe ₄₂ Ni ₁₅ B ₁₀ Si ₁₂		
	T=823°K; t=1,5 godz.			T=823°K; t=1,5 godz.			T=823°K; t=1,5 godz.		
	d _{hkl} nm	I/I _{max} %	Faza	d _{hkl} nm	I/I _{max} %	Faza	d _{hkl} nm	I/I _{max} %	Faza
1	0,2344	20		0,2113	18		0,2049	100	
2	0,2146	34		0,2062	100		0,2010	87	Fe
3	0,2053	40		0,2001	41		0,1945	67	
4	0,2026	100	Ni	0,1981	43		0,1852	41	
5	0,1977	42		0,1926	38		0,1204	23	
6	0,1926	47		0,1786	44				
7	0,1859	21		0,1263	26				
8	0,1778	44		0,1202	11				
9	0,1755	19	Ni	0,1078	28				
10	0,1241	24	Ni						
11	0,1216	15							
12	0,1073	16	Ni						

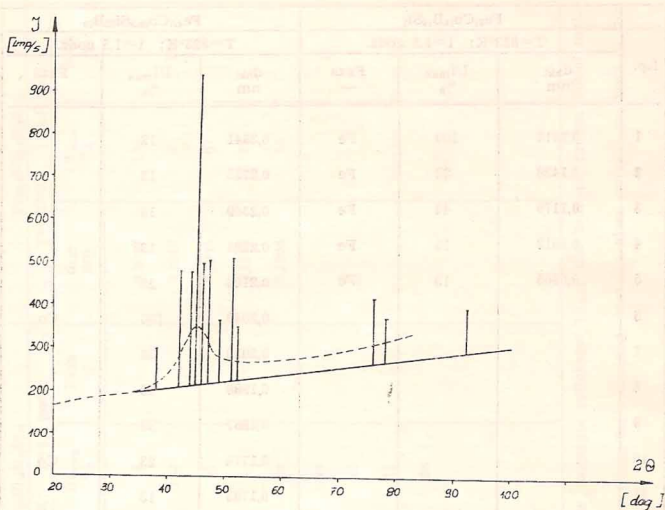
Tablica 1. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} oraz względne natężenia refleksów I/I_{max} dla branych próbek szkieł metalicznych na bazie żelaza i niklu po krystalizacji

Table. 1. Interplanar spacing d_{hkl} and relative reflex intensities I/I_{max} for examined metallic glass samples on bases of iron and nickel after crystallization

Lp.	Fe ₈₇ Co ₁₈ B ₁₄ Si ₁			Fe _{4,7} Co _{70,3} Si ₁₅ B ₁₀		
	T=823°K; t=1,5 godz.			T=823°K; t=1,5 godz.		
	d _{hkl} nm	I/I _{max} 0/0	Faza —	d _{hkl} nm	I/I _{max} 0/0	Faza —
1	0,2012	100	Fe	0,3541	12	
2	0,1438	22	Fe	0,2735	13	
3	0,1170	44	Fe	0,2509	16	
4	0,1012	15	Fe	0,2281	13	
5	0,0905	13	Fe	0,2106	23	
6				0,2049	100	Co
7				0,2020	52	
8				0,1988	93	
9				0,1867	39	
10				0,1774	23	Co
11				0,1703	13	
12				0,1613	6	
13				0,1588	7	
14				0,1372	9	
15				0,1255	17	Co
16				0,1069	20	Co

Tablica 2. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} oraz względne natężenia refleksów I/I_{max} dla badanych próbek szkieł metalicznych na bazie żelaza i kobaltu po krystalizacji

Table. 2. Interplanar spacing d_{hkl} and relative reflex intensities I/I_{max} for examined metallic glass samples on bases of iron and cobalt after crystallization



Rys. 3. Rentgenogramy metalicznego stopu $\text{Fe}_{15.6}\text{Ni}_{02.4}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

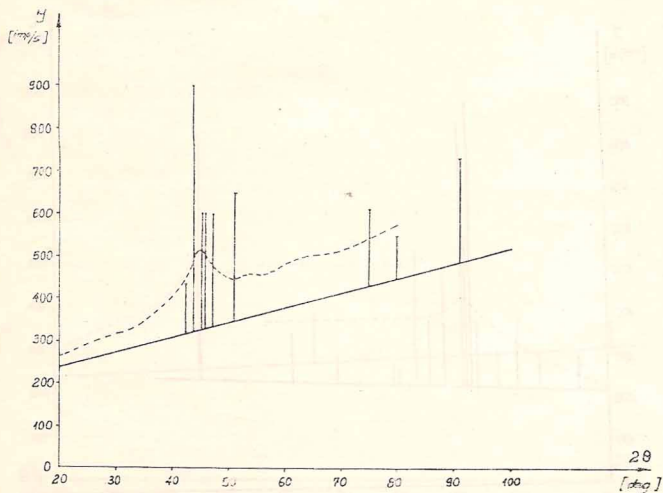
----- próbka w stanie amorficznym

———— próbka w stanie skrytalizowanym

Fig. 3. X-ray transmission patterns of the metallic glass $\text{Fe}_{15.6}\text{Ni}_{02.4}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

----- the sample in the amorphous state

———— the sample in the crystalline state



Rys. 4. Rentgenogramy metalicznego stopu $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

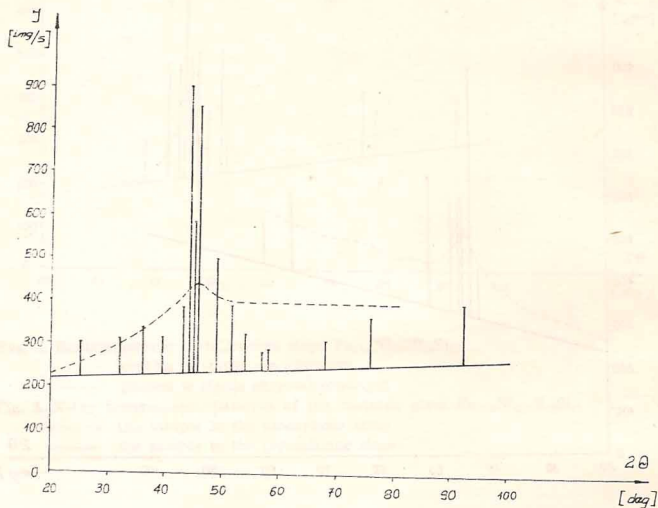
----- próbka w stanie amorficznym

———— próbka w stanie skrytalizowanym

Fig. 4. X-ray transmission patterns of the metallic glass $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

----- the sample in the amorphous state

———— the sample in the crystalline state



Rys. 5. Rentgenogramy metalicznego stopu $\text{Fe}_{62.4}\text{Ni}_{15.6}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

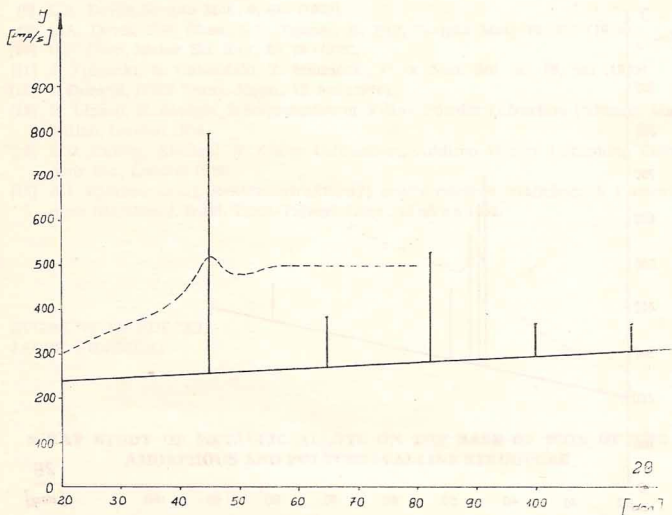
—— próbka w stanie skryształizowanym

----- próbka w stanie amorficznym

Fig. 5. X-ray transmission patterns of the metallic glass $\text{Fe}_{62.4}\text{Ni}_{15.6}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$

----- the sample in the amorphous state

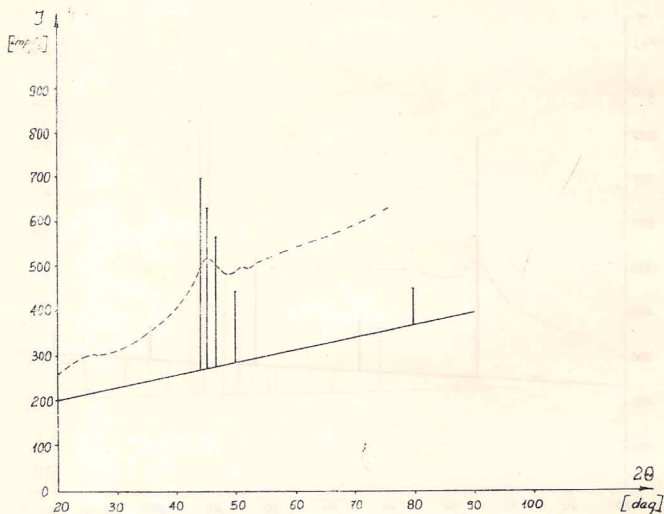
—— the sample in the crystalline state

Rys. 6. Rentgenogramy metalicznego stopu $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$

- próbka w stanie amorficznym
- próbka w stanie skrytalizowanym

Fig. 6. X-ray transmission patterns of the metallic glass $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$

- the sample in the amorphous state
- the sample in the crystalline state



Rys. 7. Rentgenogramy metalicznego stopu $\text{Fe}_{4.7}\text{Co}_{70.3}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$

----- próbka w stanie amorficznym

———— próbka w stanie skryształizowanym

Fig. 7. X-ray transmission patterns of the metallic glass $\text{Fe}_{4.7}\text{Co}_{70.3}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$

----- the sample in the amorphous state

———— the sample in the crystalline state

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.G. Zieliński, H. Matyja, *Hutnik*, **1**, 22 (1978).
- [2] H.J. Guntherodt, *Adv. Solid State Phys.*, **17**, 25 (1975).
- [3] G.L. Clark, *The Encyclopedia of Chemistry*, Reinhold (1963).
- [4] J. Filipecki, Zjawiska elektronowe w żelazo-niklowych stopach o strukturze amorficznej i polikrystalicznej, Wyd. Naukowe, WSP, Częstochowa 1983.
- [5] J.D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280**, 380, (1964).
- [6] D.E. Polk, *Scripta Met.*, **4**, 117 (1970).
- [7] D.E. Polk, *Acta Met.*, **20**, 485 (1972).
- [8] L.A. Devis, *Scripta Met.*, **9**, 431 (1975).
- [9] L.A. Devis, C.P. Chon, L.E. Tanner, R. Pay, *Scripta Met.*, **10**, 937 (1976).
- [10] H.S. Chen, *Mater. Sci. Eng.*, **26**, 79 (1976).
- [11] J. Filipecki, B. Całusiński, Z. Mandecki, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **79**, 585 (1983).
- [12] J. Durand, *IEEE Trans. Magn.*, **12**, 945 (1976).
- [13] H. Lipson, H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, Mac Millan, London 1970.
- [14] B.D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., London 1959.
- [15] A.I. Kitajgorodskij, *Rentgenostruktornyj analiz miękokrystalicznych i amorfnych tiel*, Gosud. Izdat. Tiejch-Tieoret. Liter., Moskwa 1952.

ZYGMUNT MANDECKI,
JACEK FILIPECKI

**X-RAY STUDY OF METALLIC ALLOYS ON THE BASE OF IRON OF THE
AMORPHOUS AND POLYCRYSTALLINE STRUCTURE**

SUMMARY

X-ray study of metallic alloys Fe-Ni-B-Si and Fe-Co-B-Si of the amorphous and polycrystalline structure was studied. X-ray qualitative phase analysis was made for the polycrystalline phase of the investigated alloys on the ground of calculated interplanar spaces and relative intensity reflexes.