Metallophysics and Advanced Technologies Memaлoфiз. новітні технол. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2019, vol. 41, No. 2, pp. 139–155 https://doi.org/10.15407/mfint.41.02.0139 Reprints available directly from the publisher

AMORPHOUS AND LIQUID STATES

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 61.46.Hk, 64.70.pe, 81.07.Bc, 81.40.Ef

Дослідження структури аморфних стопів Fe–Si–B в області низьких температур методами рентґеноструктурної аналізи

О. І. Слуховський, Г. М. Зелінська, Ю. В. Лєпєєва

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

Методами рентґенівської дифракції досліджено структуру аморфних стрічок із складами $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{82}Si_4B_{14}$ і $Fe_{77}Si_8B_{15}$ за різних температурних умов. Так, стоп $Fe_{80}Si_6B_{14}$ досліджено *in situ* в інтервалі температур від –193 до 598°С; стоп $Fe_{82}Si_4B_{14}$ досліджено за температури –170°С, а також після відпалу при температурах від 23 до 500°С (час відпалу при кожній температурі — 1 год); стоп $Fe_{77}Si_8B_{15}$ досліджено у вихідному стані та після витримки у рідкому азоті впродовж 3,5 годин. Встановлено, що характерною властивістю досліджуваних стопів є наявність інтервалів термічної стабільности, в яких структура та, як наслідок, фізико-механічні властивості не змінюються. В області кріогенних температур спостерігаються деякі структурні зміни аморфного стану, яких можна пов'язати зі структурною релаксацією; термічна стабільність не зберігається.

Ключові слова: аморфні металічні стопи, атомарна структура, дифракційні дослідження, кріогенні температури, структурна релаксація.

The structure of the amorphous ribbons at different temperatures is studied by means of the x-ray diffraction. The amorphous $Fe_{80}Si_6B_{14}$ ribbons are studied *in situ* in temperature range from -193 to 598°C; the amorphous $Fe_{82}Si_4B_{14}$ ribbons are studied at temperature of -170°C and after annealing at temperatures from 23 to 500°C. The amorphous $Fe_{77}Si_8B_{15}$ ribbons are in-

Corresponding author: Halyna Mykhaylivna Zelinska E-mail: zel@imp.kiev.ua

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: O. I. Slukhovskyy, H. M. Zelinska, and Yu. V. Lepeeva, Study of Structure of Amorphous Fe–Si–B Alloys in the Region of Low Temperatures by Means of Methods of X-Ray Diffraction Analysis, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 2: 139–155 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.02.0139.

139

vestigated before and after soaking in liquid nitrogen for 3.5 hours. As determined, the presence of thermal-stability intervals, in which the structure and, consequently, the physical and mechanical properties are invariable, is the characteristic feature of these alloys. In the region of cryogenic temperatures, some structural changes in the amorphous state are observed. These changes can be related with structural relaxation, and thermal stability is not saved.

Key words: amorphous metallic alloys (AMAs), atomic structure, x-ray diffraction, cryogenic temperatures, structural relaxation.

Методами рентгеновской дифракции исследована структура аморфных лент с составами $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{82}Si_4B_{14}$ и $Fe_{77}Si_8B_{15}$ в разных температурных условиях. Так, сплав $Fe_{80}Si_6B_{14}$ исследован *in situ* в интервале температур от –193 до 598°C; сплав $Fe_{82}Si_4B_{14}$ исследован при температуре –170°C, а также после отжига при температурах от 23 до 500°C (время отжига для каждой температуры — 1 час); сплав $Fe_{77}Si_8B_{15}$ исследован в исходном состоянии и после выдержки в жидком азоте в течение 3,5 часов. Установлено, что характерной особенностью исследованных сплавов является существование интервалов термической стабильности, в которых структура и, как следствие, физико-механические свойства не изменяются. В области криогенных температур наблюдаются некоторые структурные изменения аморфного состояния, которые можно связать со структурной релаксацией; термическая стабильность не сохраняется.

Ключевые слова: аморфные сплавы, атомная структура, дифракционные исследования, криогенные температуры, структурная релаксация.

(Отримано 3 грудня 2018 р.)

1. ВСТУП

Дослідженням стопів, близьких за складом до вибраних нами, присвячено велику кількість робіт [1–4]. Підвищений інтерес зумовлений тим, що ці матеріяли в аморфному та нанокристалічному станах виявляються магнетом'якими феромагнетиками [5– 8]. Незважаючи на те, що дифракційним дослідженням структури аморфних металічних стопів (АМС) присвячено достатньо велику кількість робіт, досліджень, проведених у широкому температурному інтервалі, а особливо, в області кріогенних температур, надто мало. Як правило, найчастіше вивчається поведінка фізико-хемічних властивостей АМС в залежності від температури [9], що пов'язано з практичним застосуванням їх, і за цими залежностями робляться припущення про структуру, її термічну стабільність, структурну релаксацію та ін. Отже, як бачимо, прямі дослідження температурної залежности структури АМС є дуже актуальними та необхідними.

Хоча питанню термічної стабільности АМС надається велике

140

значення, однак, до цього часу немає єдиного тлумачення та критеріїв визначення области термічної стабільности. Ми вважаємо, що для практичного застосування більш важливими є знання не стільки протяжности цієї области, скільки границь температурних інтервалів, в яких структура та властивості залишаються стабільними. Зазначимо, що для визначення границь цих інтервалів, зйомку дифрактограм необхідно проводити in situ у широкому температурному інтервалі, включаючи і від'ємні температури за Цельсійовою шкалою. Характеризувати термічну стабільність такими параметрами, як температура кристалізації АМС (T_{r}) або відношення $T_{\kappa}/T_{\tau o \pi}$ (що досить часто зустрічається в літературі), на нашу думку, не дуже коректно, оскільки аморфний стан металічних стопів є метастабільним (особливо для стопів, одержаних надшвидким охолодженням) з підвищеною енергією невпорядкованого стану порівняно з кристалічним. І тому за будь-якої температури в АМС ідуть самочинні атомові перебудови, результатом та рушійною силою яких є зменшення вільної енергії структури. Перехід атомів у більш рівноважний стан і називають структурною релаксацією (СР) [10]. Швидкість СР істотно залежить від температури. Структурна релаксація не є початковою стадією кристалізації — вона приводить лише до більш стабільного аморфного стану (метастабільної рівноваги). Внаслідок чого, збільшується густина та мікротвердість, зменшується електроопір і внутрішнє тертя [11], відбувається зміна магнетних властивостей [12] та сповільнення дифузійних процесів [13] та ін. У свою чергу, температура кристалізації (Т_к) також залежить від швидкости нагрівання та тривалости ізотермічної витримки зразка [29]. Отже, параметрами відпалу (температурою та часом витримки) можна у широких межах реґулювати як швидкість процесу релаксації, так і швидкість кристалізації, а варіяцією цих параметрів одержувати потрібні структуру та властивості зразків [14]. Апріорних критеріїв визначення параметрів відпалу немає.

Термічна стабільність АМС настає після завершення СР. Вважається, що стоп термічно стабільний при всіх температурах $T \leq T_{\rm B}$ ($T_{\rm B}$ — температура відпалу), тобто його властивості й атомарна будова не змінюються в межах цього інтервалу тривалий час. При цьому не очевидно, що інтервал термічної стабільности повинен розповсюджуватися на область кріогенних температур. Останнім часом зацікавленість дослідників до цієї области температур зростає. Так, в [15, 16] в аморфних стопах Fe–Co(Ni)–B–Si виявлено зміну магнетних властивостей та температури Кюрі при їх витримці при температурі рідкого азоту. А в роботах [17–20] показано незворотні зміни магнетних властивостей в аморфних стопах на основі Fe після тривалої (декілька годин) витримки при температурах рідкого азоту та гелію.

Зважаючи на вищезазначені факти, нами досліджено методами рентґенівської дифракції аморфні стопи системи Fe–Si–B у широкому температурному інтервалі, включаючи область кріогенних температур.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дифрактограми аморфного стопу Fe₈₀Si₆B₁₄ одержано в режимі *in* situ на дифрактометрі XRD (швидкість нагріву — 20° C/хв., синхротронне випромінювання ($\lambda = 0,123$ Å)) у температурному інтервалі від -193 до 600°С. Більш детально методику та результати досліджень описано в роботі [30]. Дифрактограми аморфного стопу Fe₈₂Si₄B₁₄ у вихідному стані та при температурі –170°С одержано в режимі *in situ* (монохроматичне CoK_a -випромінювання, θ -2 θ -геометрія, монохроматор — монокристал графіту на дифраґованому пучку). Температура зразка вимірювалася термопарою, точність підтримки температури була не гірше за ±5°С. Діяпазон кутів сканування по 2θ — від 10° до 120° , крок сканування — 0,4°. Для підвищення інтенсивности та зменшення кута розбіжности первинного пучка використовувалася гострофокусна рентґенівська трубка Siemens FF Со4КЕ з фокальною плямою у 0,04 мм на 8 мм. На первинному пучку та перед детектором встановлено щілинні коліматори з відстанню між щілинами у 75 мм і мікрометричними реґуляторами ширини (точність реґулювання ширини — до 0,01 мм). Точність роботи гоніометра та його вихід на реперну точку складали 0,001°. Охолодження зразка відбувалося на повітрі потоком парів азоту, який подавався з кріокулера LN-3 (Cryo Industries of America Inc.). Тривалість зйомки однієї дифрактограми — біля трьох годин.

Дифрактограми аморфного стопу Fe₇₇Si₈B₁₅ (у вихідному стані та після 3,5 год. витримки в рідкому азоті), а також аморфного стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$ (при температурах від 23 до 500°С і часі відпалу при кожній температурі в 1 год.) одержано на рентґенівському дифрактометрі ДРОН-3 $(\theta - 2\theta$ -reometris, монохроматичне MoK_{α} випромінювання, монохроматор — монокристал графіту на первинному пучку, діяпазон кутів сканування по 2 θ від 5° до 90°, крок сканування — $0,1^{\circ}$ в області головного максимуму і $0,5^{\circ}$ на інших кутах розсіювання). Час зйомки підбирався таким, щоб статистична похибка на «хвостах» рентгенограм не перевищувала 1%. В експериментальні функції інтенсивности вводилися поправки на поляризацію, поглинання, некогерентне розсіювання, а в атомові фактори — на аномальне розсіювання. Виправлені функції приводилися до електронних одиниць і по них розраховувалися всі кореляційні функції: структурні фактори i(s), повні функції радіяльного розподілу атомів (ФРРА) та ін. [8], з яких одержано структурні параметри. Детальну методику зйомки дифрактограм і підготовки зразків викладено в роботі [8].

Відпал аморфних стрічок $Fe_{82}Si_4B_{14}$ проводився в установці, розробленій нами на базі муфельної печі, в захисній атмосфері гелію. Сумарний час нагрівання зразка до заданої температури та його охолодження займав біля 30 хвилин.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 представлено температурну залежність висоти 1-го дифракційного максимуму експериментальної функції інтенсивности $I(s_1)$ аморфного стопу Fe₈₀Si₆B₁₄, Детально це дослідження опубліковано в роботі [30]. Нагадаємо, що в указаній роботі було одержано температурну залежність, на якій можна було виділити чотири температурних інтервали: у першому інтервалі (від –193 до 500°С) експериментальна інтенсивність $I(s_1)$ зменшується зі зменшенням температури, і це зменшення складає $\cong 17\%$. У другому температурному інтервалі (50–300°С) усі дифрактограми практично повністю співпадають, висота першого дифракційного максимуму залишається незмінною. При цьому положення першого максимуму (s_1) для всіх дифрактограм також залишається незмінним і дорівнює 3,077 Å⁻¹. Це дає підстави вважати другий температурний інтервал (50–300°С) інтервалом термічної стабільности. На дифрактограмах третього температурного інтервалу



Рис. 1. Залежність висоти першого максимуму функції інтенсивности від температури [30].

Fig. 1. Dependence of the height of first maximum of the intensity function on the temperature [30].

зменшення $I(s_1)$ відбувається не так швидко, як у першому. У четвертому інтервалі спостерігається різке збільшення висоти $I(s_1)$ це область інтенсивної кристалізації. На всю високотемпературну область (3-й і 4-й інтервали) було витрачено всього 15 хв. експериментального часу.

Одержана температурна залежність висоти першого максимуму функції інтенсивности $I(s_1)$ в області кріогенних температур виявилася несподіваною. Оскільки повторити аналогічний експеримент у нас не було можливости, ми провели схожий, але при інших експериментальних умовах: було знято дифрактограми від аморфної стрічки Fe₈₂Si₄B₁₄ у вихідному стані (при кімнатній температурі) та *in situ* при температурі -170° C (рис. 2).



Рис. 2. Дифрактограми аморфного стопу $Fe_{s_2}Si_4B_{14}$ при -170 °С (*a*). Вершина першого максимуму у збільшеному масштабі (б). Випромінення Со K_{α} .

Fig. 2. Diffractograms of the amorphous $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy at -170°C (a). Increased image of first maximum (6). The $\text{Co}K_a$ radiation.

Оскільки охолодження зразка відбувалося на повітрі потоком парів азоту, а час зйомки дифрактограми складав біля 3 годин, то з часом зразок покривався шаром льоду. Дифракція від кристалічного льоду проявлялася на кривих інтенсивности у вигляді піків, в основному, в області малих кутів. Основний вклад в дифракційну картину вносило розсіювання від досліджуваного зразка. Крім рефлексів від кристалічного льоду, інших піків на дифрактограмі виявлено не було.

Ріжниця між інтеґральною інтенсивністю кривої при температурі –170°С (І_{охол.}) та при температурі 23°С (І_{вих.}) в діяпазоні кутів $32^{\circ}-46^{\circ}$ склала 0,8%, а в інтервалі кутів від 60° до 80° — 0,9% (при похибці експерименту не більше 0,5%). Це свідчить про те, що льодяна плівка несуттєво поглинала рентґенівське випромінювання. Водночас, ріжниця між інтеґральною інтенсивністю кривої I_{охол.} та I_{вих.} на вершині головного максимуму (кут 52,4°) виявилася значно більшою не тільки за експериментальну похибку, але й за ріжницю між І_{охол.} та І_{вих.} поза головним максимумом. Так, на куті 52,4° ріжниця склала 4,8%, а при розрахунку по трьох точках — 3,8%, по п'ятьох точках — 3,3%, а по 31 точці (від 48° до 60°) — 2,67% (рис. 2). Таким чином, зменшення висоти 1-го максимуму у 3-5 разів перевищує загальне зменшення інтенсивности, яке спричинене додатковим поглинанням плівкою льоду на поверхні зразка. Отже, можна вважати, що для стопу Fe₈₂Si₄B₁₄ також спостерігається зменшення висоти 1-го максимуму інтенсивности, хоч і не таке значне, як для стопу Fe₈₀Si₆B₁₄. Пов'язано це, скоріш за все, не стільки з відмінністю хемічного складу зразків, скільки з їх термочасовою передісторією, що, в свою чергу, може зумовлювати в них різну ступінь структурних змін, що відбулися. Таким чином, можна стверджувати, що при охолоджені аморфних металічних стопів Fe₈₀Si₆B₁₄ та Fe₈₂Si₄B₁₄ до температур рідкого азоту спостерігається зменшення висоти першого дифракційного максимуму, що свідчить про деякі структурні зміни, які викликані зниженням температури.

Таким чином, для зразка $Fe_{80}Si_6B_{14}$ характерною ознакою є наявність двох температурних інтервалів, в яких спостерігаються зміни параметра $I(s_1)$, що можна зв'язати зі структурними змінами, які відбуваються у стопі. Скоріше за все, ці зміни не пов'язані з процесами кристалізації, оскільки на рентґенограмах не тільки відсутні дифракційні рефлекси від кристалічної фази, але й спостерігається зменшення висоти першого дифракційного максимуму $I(s_1)$. Аналогічна ситуація спостерігається і для стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$: $I(s_1)$ зменшується при охолодженні до $-170^{\circ}C$ і кристалічні рефлекси на дифрактограмі відсутні.

Щоб визначити інтервал термічної стабільности аморфних стрічок Fe₈₂Si₄B₁₄, зразки досліджувалися при температурах від

Т	Час відпалу	$i(s_1)$	$A_{ ext{cum}}$	$A_{\scriptscriptstyle{ ext{Mih}}}$	$A_{\scriptscriptstyle{ extsf{Mih}}^*}$	r_1	r _{макс}	s_1	$\Delta s_{1/2}$	Δs_1	$\Delta s_{\rm iht}$
°C	год.	од.			Å		Å ⁻¹				
Вихідний	2008 2009 2013	3,66 3,41 4.14	10,0 10,0 10,0	11,0 10,9 12,4	12,4 11,9 12,4	2,59 2,59 2.57	$3,05 \\ 3,10, \\ 3.33$	3,08 3,09 3,09	$0,43 \\ 0,43 \\ 0.42$	$0,69 \\ 0,64 \\ 0.75$	$0,57 \\ 0,57 \\ 0.58$
50	1	3,96	10,6	11,4	12,5	2,59	3,07	3,09	0,41	0,72	0,59
$\begin{array}{c} 100 \\ 150 \end{array}$	1 1	4,08 4.09	10,5 10.4	$12,3 \\ 11.5$	$12,5 \\ 12.7$	2,59 2.58	$3,27 \\ 3.06$	3,08 3.08	0,44 0.44	$0,73 \\ 0.75$	$0,59 \\ 0.58$
200	1	4,10	11,0	11,6	12,7	2,60	3,07	3,09	0,41	0,73	0,57
$\frac{250}{300}$	1 1	4,09 4,01	10,9 10,4	11,5 12,4	12,6 12,4	$2,60 \\ 2,58$	3,07 3,07	3,08 3,09	$0,42 \\ 0,42$	0,75 0,72	$\begin{array}{c} 0,58\\ 0,58\end{array}$
330 340	1	4,11	10,6	12,4	12,4	2,58	3,38 2.45	3,09	0,43	0,74	0,57
$\frac{340}{350}$	1	4,08	10,0	12,3 12,3	12,4 12,3	2,58 2,58	3,40 3,40	3,08 3,09	$0,40 \\ 0,39$	$0,73 \\ 0,71$	$0,51 \\ 0,55$
$\frac{360}{370}$	1 1	$4,25 \\ 4,37$	10,5 11.0	12,5 12.5	12,5 12.5	2,58 2.59	3,38 3.42	3,09 3.09	$0,40 \\ 0.38$	0,73 0.74	$0,55 \\ 0.54$
380	1	4,56	10,9	12,7	12,6	2,58	3,42	3,08	0,36	0,72	0,51
$\frac{390}{400}$	1 1	5,86 9,33	9,7 10,2	12,4 12,7	12,5 12,7	2,57 2,57	$3,33 \\ 3,34$	3,08 3,08	0,20 0,09	0,65 0,64	$0,38 \\ 0,26$
$\begin{array}{c} 410 \\ 460 \end{array}$	1 1	$11,69 \\ 14.79$	9,8 9.8	12,7 12.8	12,7 12.9	2,57 2.57	$3,34 \\ 3.30$	$3,09 \\ 3,10$	$0,07 \\ 0.07$	$0,59 \\ 0.47$	$0,20 \\ 0.15$

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні параметри аморфної стрічки $Fe_{82}Si_4B_{14}$. TABLE 1. Structural parameters of amorphous ribbon $Fe_{82}Si_4B_{14}$.

A_{мін*} — А_{мін} при r = 3,38 Å.

50 до 460°С (час відпалу для кожної температури — 1 год). По одержаних дифрактограмах розраховано структурні фактори i(s) і функції радіяльного розподілу атомів (ФРРА), а по них розраховано структурні параметри (табл. 1).

Залежності цих параметрів від температури відпалу наведено на рис. 3–5.

З рисунків 3–5 видно, що найбільш чутливою до зміни структури АМС є висота першого максимуму структурного фактора $i(s_1)$. У порівнянні зі стопом $Fe_{80}Si_6B_{14}$, для стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$ характерним є те, що структурні параметри залишаються незмінними до початку кристалізації, а перші ознаки кристалізації з'являються при 360°С. Таким чином, область термічної стабільности стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$ дещо більша, ніж стопу $Fe_{80}Si_6B_{14}$, чому посприяв, на нашу думку, попередній відпал стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$. Слід відзначити, що визначені такою методою інтервали термічної стабільности є дещо умовними, оскільки не визначено стабільність атомарної структури у часі.



Рис. 3. Висота першого максимуму структурного фактору $i(s_1)$ (абсолютна похибка — 2%), тривалість відпалу — 1 год. для кожної температури: 1 — зйомка вихідного зразка, 2 — його повторна зйомка через рік, 3 — через 4 роки.

Fig. 3. The height of first maximum of structural factor $i(s_1)$ (absolute error—2%), the duration of annealing is 1 hour for each temperature: 1—shooting of the original sample, 2—re-shooting after one year, 3—after 4 years.

Відсутність структурних змін при температурах до початку кристалізації у зразка $Fe_{82}Si_4B_{14}$, на відміну від зразка $Fe_{80}Si_6B_{14}$, може бути пов'язана з різною термочасовою передісторією та умовами проведення експериментів. Так, стоп $Fe_{80}Si_6B_{14}$ досліджувався *in situ* при неперервному нагріванні (20°С/хв.), а зразки стопу $Fe_{82}Si_4B_{14}$ досліджувалися після одногодинного відпалу за різних температур. Це означає, що у стопі $Fe_{82}Si_4B_{14}$ в тій або іншій мірі (залежно від температури) відбулися процеси структурної релаксації, в той час як у стопі $Fe_{80}Si_6B_{14}$ ще спостерігаються зміни в процесі релаксації (оскільки час нагрівання від 50 до 598°С складав біля 28 хв., з яких на інтервал від 300 до 500°С затрачено всього 10 хв. експериментального часу).

Цікавим є той факт, що для стопу $Fe_{80}Si_6B_{14}$ можна знайти дифрактограми, які повністю співпадають, але відповідають різним температурним інтервалам (рис. 6).

Повний збіг дифрактограм може свідчити про ідентичність структурних станів. Таким чином, один і той же структурний стан можна одержати шляхом або нагрівання аморфного стопу, або охолодженням його до від'ємних температур. Така ситуація, скоріше за все, може бути реалізованою, якщо і при нагріванні, і при охолодженні вільна (внутрішня) енергія системи понижується, тобто система переходить у більш стабільний аморфний стан.



Рис. 4. Залежність структурних параметрів АМС $\operatorname{Fe}_{82}\operatorname{Si}_{4}\operatorname{B}_{14}$ від температури одногодинного відпалу (1 — зйомка вихідного зразка, 2 — його повторна зйомка через рік, 3 — через 4 роки): а — висота першого максимуму структурного фактору $i(s_1)$ (абсолютна похибка — 2%), б — положення першого максимуму s_1 структурного фактору i(s) (абсолютна похибка — 1%), в — ширина першого максимуму структурного фактору i(s) на половині висоти ($\Delta s_{1/2}$) (абсолютна похибка — 3%), ε — ширина першого максимуму структурного фактору i(s) на висоті, що дорівнює одиниці (Δs_1) (абсолютна похибка — 3%).

Fig. 4. Dependence of AMA $\operatorname{Fe}_{82}\operatorname{Si}_4 \operatorname{B}_{14}$ structural parameters on temperature of one-hour annealing (1—shooting of the original sample, 2—reshooting after one year, 3—after 4 years): *a*—the height of first maximum of structural factor $i(s_1)$ (absolute error—2%), δ —the position of first maximum s_1 of structural factor i(s) (absolute error—1%), *s*—the width of first maximum of structural factor i(s) at half-height (($\Delta s_{1/2}$) (absolute error—3%), *z*—the width of first maximum of structural factor i(s) at a height equal to one (Δs_1) (absolute error—3%).

Саме це відбувається при структурній релаксації в метастабільних аморфних системах.

У роботах [21, 22] нейтронографічно досліджено структуру аморфних стопів $Fe_{60,8}Co_{20,2}B_{14}Si_5$ та $Fe_{76,8}Ni_{1,2}B_{13,2}$ $Si_{8,8}$ після їх витримки при температурі рідкого азоту впродовж декількох годин. Автори зазначають, що розрахований структурний фактор після кріогенної обробки не мав ніяких піків, які б вказували на наявність кристалічної фази. Аналіза повних парних кореляційних функцій показала, що кріогенне оброблення впливає на близький порядок у структурі. Зміну близького порядку авторами пояснено у рамках структурної релаксації. Показано, що структурні зміни в АМС при низькотемпературній витримці є необоротніми.



Рис. 5. Залежність структурних параметрів АМС $Fe_{82}Si_4B_{14}$ від температури одногодинного відпалу (1 — зйомка вихідного зразка, 2 — його повторна зйомка через рік, 3 — через 4 роки): а — положення першого максимуму r_1 ФРРА в залежності від температури (абсолютна похибка — 2%), 6 — площа під першим максимумом ФРРА, відділена по мінімуму при r = 3,38 Å (абсолютна похибка — 4%).

Fig. 5. The dependence of AMA $Fe_{82}Si_4B_{14}$ structural parameters on temperature of one-hour annealing (1—shooting of the original sample, 2—reshooting after one year, 3—after 4 years): *a*—the position of first FRDA maximum r_1 depending on temperature (absolute error—2%), δ —the area under the first FRDA maximum cutting off by minimum at r = 3.38 Å (absolute error—4%).



Рис. 6. Дифрактограми, зняті за температур -70 і 479°С. Fig. 6. Diffractograms taken at temperatures of -70 and 479°С.



Рис. 7. Структурні фактори i(s) вихідного зразка та зразка, витриманого у рідкому азоті (*a*). Вершини перших максимумів структурного фактору $i(s_1)$ тих самих зразків (δ).

Fig. 7. Structural factors i(s) of the sample in the initial state and sample aged in liquid nitrogen (a). The top of first maxima of the structural factor $i(s_1)$ of these samples (δ).

Для перевірки такого твердження, нами методою рентґенівської дифракції проведено аналогічний експеримент для аморфного стопу $Fe_{77}Si_8B_{15}$. Структурні фактори i(s) стопу $Fe_{77}Si_8B_{15}$ у вихідному стані та після витримки впродовж 3,5 годин у рідкому азоті показано на рис. 7, функції радіяльного розподілу атомів (ФРРА) — на рис. 8.

Розраховані по *i*(*s*) та по ФРРА структурні параметри аморфної стрічки Fe₇₇Si₈B₁₅ до (вихідний стан) та після низькотемператур-



Рис. 8. Функції радіяльного розподілу атомів для вихідного зразка та зразка, витриманого у рідкому азоті.

Fig. 8. Functions of the radial distribution of atoms (FRDA) for the initial sample and sample aged in liquid nitrogen.

ТАБЛИЦЯ 2. Структурні параметри аморфної стрічки Fe₇₇Si₈B₁₅.

TABLE 2. Structural parameters of amorphous Fe77Si8B15

Dranari	ρ	$i(s_1)$	$A_{ ext{сим}}$	$A_{\scriptscriptstyle{ extsf{mih}}*}$	r_1	s_1	$\Delta \pmb{s}_{1/2}$	Δs_1	$\Delta \pmb{s}_{\rm iht}$
бразок	атом/Å 3		од.		Å		Å	-1	
Вихідний НТО	0,0879 0,0856	$3,93 \\ 3,73$	$\begin{array}{c} 10,16\\ 10,10 \end{array}$	$12,16 \\ 12,01$	$2,58 \\ 2,58$	$3,10 \\ 3,10$	0,43 0,44	0,74 0,71	0,58 0,59

A_{мін*} — А_{мін} при r = 3,38 Å.

ТАБЛИЦЯ З. Розміри кластерів (D), розраховані різними методами.

TABLE 3. Dimensions of clusters (D) calculated by different methods.

Зразок	D, Å	D, Å			
	за формулою Селякова-Шеррера [23, 24]	за формулою Вайнштейна [25, 26]			
Вихідний НТО	19,4 19,0	22,9 22,4			

ної обробки (НТО) наведено в табл. 2. Розміри кластерів (*D*), розраховані різними методами, наведено в табл. 3.

З таблиць видно, що відмінність в параметрах для обох станів

151

неістотна, за винятком висоти першого дифракційного максимуму структурного фактору $i(s_1)$ (де зменшення складає близько 5%), тобто результат майже такий, як і для стопів $Fe_{82}Si_4B_{14}$ та $Fe_{80}Si_6B_{14}$ при дослідженні *in situ* (рис. 1 та 2). Спостережувані зміни структурного стану можна пояснити за допомогою наступних припущень.

Відомо, що структуру розтопу топологічно можна представити у вигляді двох складових: кластерів з упаковкою певного типу та неупорядкованої зони з газоподібним розподілом атомів [26]. Атомова густина в газоподібній зоні істотно нижча за густину в кластерах.

Розсіювання Рентґенових променів на «газоподібних» атомах не дає внеску в структурний фактор, а лише трохи збільшує фон на кривій експериментальної інтенсивности.

У нашому випадку, для стопів системи Fe-Si-В в неупорядкованій зоні, в основному, зосереджені атоми металоїду. При одержанні АМС методою спінінґування з рідкого стану проходить часткове «заморожування» також і неупорядкованої зони. Можна вважати, що на початкових етапах структурної релаксації основні зміни структури АМС пов'язані з цією структурною складовою. На нашу думку, перерозподіл атомів відбувається таким чином, що збільшується доля кластерів типу бориду за рахунок атомів з неупорядкованої зони і частково атомів «металевих» кластерів, і після закінчення структурної релаксації така «газоподібна» складова в АМС уже відсутня. Це спричиняє зниження висоти першого дифракційного максимуму, оскільки у вихідному стані дифракційну картину формують, в основному, кластери, що складаються з атомів металу, а в результаті релаксації максимум кривої когерентного розсіяння формують як «металеві», так і «боридні» кластери, перший максимум кривої розсіювання від яких помітно нижчий.

Непрямим свідоцтвом можливости такого механізму може служити підвищення інтенсивности на малих кутах як при відпалі [27], так і при кріогенному обробленні (рис. 2). Пов'язано це з тим, що малокутове розсіювання спостерігається тільки у випадку істотної відмінности електронної густини, тобто за наявности «меж» кластерів. Наявність неупорядкованої зони «розмиває» ці межі; тому інтенсивність на малих кутах стає невеликою та слабко залежною від кута.

Таким чином, на початкових етапах структурної релаксації відбувається перерозподіл атомів Бору і, частково, Феруму та Силіцію таким чином, що здійснюється формування кластерів боридоподібного типу і збільшення їх відносної частки.

Структурні параметри аморфного стопу при цьому змінюються неістотно.

4. ВИСНОВКИ

1. Для аморфних металічних стопів $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{82}Si_4B_{14}$ та $Fe_{77}Si_8B_{15}$ при кріогенних температурах спостерігаються структурні зміни, які ідентичні змінам при низькотемпературному відпалі, і їх можна трактувати як структурну релаксацію. При цьому відбувається перерозподіл атомів (переважно Бору) і збільшення частки боридоподібних кластерів. Середні нанорозміри кластерів і основні структурні параметри змінюються неістотно.

2. Кріогенне оброблення при азотній або гелійовій температурах, очевидно, можна використовувати як аналог низькотемпературного відпалу.

3. Для досліджених стопів при нагріванні від кімнатної температури існують інтервали термічної стабільности, які не поширюються на область низьких температур. Протяжність цих інтервалів залежить від умов термочасового відпалу.

Автори вдячні к.ф.-м.н. Г. С. Могильному за співпрацю при проведенні рентґенодифракційних досліджень на рентґенівському дифрактометрі Huber і надані експериментальні результати.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. E. Illeková, F. Malizia, and F. Ronconi, *Thermochim. Acta*, 282–283: 91 (1996).
- 2. E. Illeková, Thermochim. Acta, 280–281: 289 (1996).
- K. Nakagawa, T. Kanadani, Ya. Mori, and Yu. Ishii, *Mater. Trans.*, 52, Iss. 2: 196 (2011).
- 4. Yo. Takahara and N. Narita, Mater. Trans., 41, Iss. 8: 1077 (2000).
- 5. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. Ф. Е. Люборский) (Москва: Металлургия: 1987).
- К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, Аморфные металлы (Ред. Ц. Масумото) (Москва: Металлургия: 1987) (пер. с япон.).
- В. В. Маслов, В. В. Немошкаленко и др., Металлофиз. новейшие технол., 16, № 1: 5 (1994).
- Аморфные металлические сплавы (Ред. В. В. Немошкаленко) (Киев: Наукова думка: 1987).
- 9. B. A. Kornienkov, M. A. Libman, B. V. Molotilov, and M. Yu. Yazvitskii, *Steel*, 42, Iss. 4: 372 (2012).
- 10. H. S. Chen and E. Coleman, Appl. Phys. Lett., 28, Iss. 5: 245 (1976).
- 11. T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue, and Y. Waseda, *Mater. Sci. Eng.*, 23, Iss. 2–3: 141 (1976).
- 12. F. E. Luborsky, J. Magn. Magn. Mater., 7, Iss. 1-4: 143 (1978).
- 13. H. S. Chen, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 28, No. 2: 97 (1980).
- 14. Г. М. Зелинская, Т. М. Христенко, А. В. Романова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 7: 961 (2001).
- O. P. Brud'ko, S. G. Zaichenko, and V. I. Zakharenko, J. Functional Mater., 10, No. 3: 493 (2003).

154 О. І. СЛУХОВСЬКИЙ, Г. М. ЗЕЛІНСЬКА, Ю. В ЛЕПЕЕВА

- 16. M. E. Dokukin, N. S. Perov, E. B. Dokukin, A. I. Beskrovnyi, and S. G. Zaichenko, *Phys. B*, **368**, Iss. 1–4: 267 (2005).
- 17. S. G. Zaichenko and A. M. Glezer, Doklady Physics, 47, Iss. 12: 846 (2002).
- 18. S. G. Zaichenko, N. S. Perov, and A. M. Glezer, ASTM Int., 7, Iss. 2: 1 (2010).
- S. G. Zaichenko, N. S. Perov, A. M. Glezer, E. A. Gan'shina, V. M. Kachalov, M. Calvo-Dalborg, and U. Dalborg, J. Magn. Magn. Mater., 215-216: 297 (2000).
- 20. A. M. Glezer and S. G. Zaichenko, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **67**, No. 7: 908 (2003).
- M. E. Dokukin, N. S. Perov, A. I. Beskrovnyi, and E. B. Dokukin, J. Magn. Magn. Mater., 272–276; E1151 (2004).
- 22. S. G. Zaichenko, A. M. Glezer, E. A. Gan'shina, N. S. Perov, and V. M. Kachalov, *Doklady Physics*, 44, No. 4: 545 (1999).
- 23. J. I. Langford and A. J. C. Wilson, J. Appl. Crystallogr., 11: 102 (1978).
- 24. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристалло*графия, рентгенография и электронная микроскопия (Москва: Металлургия: 1982).
- 25. Б.К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах (Москва: АН СССР: 1963).
- 26. Дж. Займан, Принципы теории твёрдого тела (Москва: Мир: 1966).
- 27. В. И. Архаров, И. А. Новохатский, Доклады АН СССР, **185**, № 5: 1069 (1969).
- В. В. Маслов, А. Г. Ильинский, В. К. Носенко, А. П. Бровко, И. К. Евлаш, Металлофиз. новейшие технол., 22, № 3: 43 (2000).
- А. П. Шпак, А. Г. Ильинский, О. И. Слуховский, Г. М. Зелинская, Ю. В. Лепеева, И. Г. Кабан, *Металлофиз. новейшие технол.*, 34, № 6: 751 (2012).
- А. Г. Ильинский, Ю. В. Лепеева, В. Л. Карбовский, Г. М. Зелинская, Т. М. Христенко, С. С. Луговский, А. Н. Бабенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 35, № 2: 145 (2013).

REFERENCES

- 1. E. Illeková, F. Malizia, and F. Ronconi, *Thermochim. Acta*, 282–283: 91 (1996).
- 2. E. Illeková, Thermochim. Acta, 280–281: 289 (1996).
- 3. K. Nakagawa, T. Kanadani, Ya. Mori, and Yu. Ishii, *Mater. Trans.*, **52**, Iss. 2: 196 (2011).
- 4. Yo. Takahara and N. Narita, *Mater. Trans.*, 41, Iss. 8: 1077 (2000).
- 5. *Amorfnyye Metallicheskie Splavy* (Ed. F. E. Luborsky) (Moscow: Metallurgiya: 1987) (Russian translation).
- 6. K. Suzuki, H. Fujimori, and K. Hashimoto, *Amorfnyye Metally* (Ed. T. Masumoto) (Moscow: Metallurgiya: 1987) (Russian translation).
- V. V. Maslov, V. V. Nemoshkalenko et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 16, No. 1: 5 (1994) (in Russian).
- 8. Amorfnyye Metallicheskie Splavy (Ed. V. V. Nemoshkalenko) (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
- 9. B. A. Kornienkov, M. A. Libman, B. V. Molotilov, and M. Yu. Yazvitskii, *Steel*, 42, Iss. 4: 372 (2012).
- 10. H. S. Chen and E. Coleman, Appl. Phys. Lett., 28, Iss. 5: 245 (1976).

- 11. T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue, and Y. Waseda, *Mater. Sci. Eng.*, 23, Iss. 2–3: 141 (1976).
- 12. F. E. Luborsky, J. Magn. Magn. Mater., 7, Iss. 1-4: 143 (1978).
- 13. H. S. Chen, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 28, No. 2: 97 (1980).
- 14. G. M. Zelins'ka, T. M. Khrystenko, and O. V. Romanova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 23, No. 7: 961 (2001) (in Russian).
- O. P. Brud'ko, S. G. Zaichenko, and V. I. Zakharenko, *J. Functional Mater.*, 10, No. 3: 493 (2003).
- M. E. Dokukin, N. S. Perov, E. B. Dokukin, A. I. Beskrovnyi, and S. G. Zaichenko, *Phys. B*, 368, Iss. 1–4: 267 (2005).
- 17. S. G. Zaichenko and A. M. Glezer, *Doklady Physics*, 47, Iss. 12: 846 (2002).
- 18. S. G. Zaichenko, N. S. Perov, and A. M. Glezer, *J.ASTM Int.*, 7, Iss. 2:1 (2010).
- S. G. Zaichenko, N. S. Perov, A. M. Glezer, E. A. Gan'shina, V. M. Kachalov, M. Calvo-Dalborg, and U. Dalborg, J. Magn. Magn. Mater., 215–216: 297 (2000).
- 20. A. M. Glezer and S. G. Zaichenko, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **67**, No. 7: 908 (2003).
- 21. M. E. Dokukin, N. S. Perov, A. I. Beskrovnyi, and E. B. Dokukin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**: E1151 (2004).
- 22. S. G. Zaichenko, A. M. Glezer, E. A. Gan'shina, N. S. Perov, and V. M. Kachalov, *Doklady Physics*, 44, No. 4: 545 (1999).
- 23. J. I. Langford and A. J. C. Wilson, J. Appl. Crystallogr., 11: 102 (1978).
- Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev. Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
- 25. B. K. Vaynshteyn, Difraktsiya Rentgenovskikh Luchey na Tsepnykh Molekulakh (Moscow: AN SSSR: 1963) (in Russian).
- 26. J. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* (Moscow: Mir: 1966) (Russian translation).
- 27. V. I. Arkharov and I. A. Novokhatskiy, *Doklady AN SSSR*, 185, No. 5: 1069 (1969) (in Russian).
- V. V. Maslov, A. G. Il'insky, V. K. Nosenko, A. P. Brovko, and I. K. Evlash, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 22, No. 3: 43 (2000) (in Russian).
- 29. A. P. Shpak, O. G. Il'inskyi, O. I. Slukhovskyi, Yu. V. Lepeeva, G. M. Zelinska, and I. G. Kaban, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 751 (2012) (in Russian).
- O. G. Il'inskii, Yu. V. Lepeeva, V. L. Karbivs'kyy, G. M. Zelinska, T. M. Khrystenko, S. S. Lugovskii, and A. M. Babenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 35, No. 2: 145 (2013) (in Russian).