

# Untersuchung von $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ - und $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -Schmelzen mittels Röntgen-Beugung

Ernst Nold, Georg Rainer-Harbach, Peter Lamparter und Siegfried Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Z. Naturforsch. **38 a**, 325–328 (1983); eingegangen am 27. November 1982

*X-Ray investigation with  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ - and  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -melts*

By means of X-ray diffraction the two molten alloys  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$  and  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  were investigated. The second maximum of the intensity curve shows in both cases a small shoulder which up to now never was observed with binary melts. The interatomic distances and the coordination numbers were evaluated. The normalized atomic distances taken from the pair correlation function of amorphous  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  agree well with those reported in literature for a tetrahedral model, whereas the normalized distances obtained with the two melts show rather large deviations from this model.

## Einleitung

Metallische Gläser gewinnen wegen ihrer speziellen mechanischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften immer mehr an Bedeutung und damit auch die Kenntnis über ihren atomaren Aufbau. So wurden unlängst die partiellen Strukturfaktoren vom amorphem  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (vgl. Ref. [1]) und von  $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$  (vgl. Ref. [2, 3]) ermittelt. In vorliegender Arbeit sollen durch die Untersuchung geschmolzener Fe-B-Legierungen Hinweise auf den Grad der Ähnlichkeit zwischen dem geschmolzenen und dem amorphen Zustand gewonnen werden.

## Theoretische Grundlagen

Nach dem früher [4, 5] beschriebenen Formalismus wird aus der experimentell bestimmten Streuintensität nach Anbringung verschiedener Korrekturen und nach entsprechender Normierung die kohärent gestreute Intensität  $I_{\text{coh}}$  in Abhängigkeit von  $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  erhalten. Dabei bedeutet  $2\theta$  den Winkel zwischen Primär- und abgebeugtem Strahl sowie  $\lambda$  die Wellenlänge der benutzten monochromatischen Strahlung. Aus  $I_{\text{coh}}$  folgt der Ashcroft-Langreth-Strukturfaktor  $S(Q)$  entsprechend Gl. (1):

$$S^{\text{AL}}(Q) = \frac{I_{\text{coh}}}{\langle f^2 \rangle} \quad (1)$$

mit

$$\begin{aligned} f_i &= \text{Atomformfaktor der Atomsorte } i \text{ und} \\ \langle f^2 \rangle &= c_1 f_1^2 + c_2 f_2^2 \text{ sowie} \\ c_i &= \text{Atombruchteil der Komponente } i (\sum c_i = 1). \end{aligned}$$

Aus dem Strukturfaktor ergibt sich durch Fourier-Transformation die Paarkorrelationsfunktion  $G(R)$ , welche folgende Bedeutung hat:

$$G^{\text{AL}}(R) = 4\pi R \left[ \varrho^{\text{AL}}(R) - \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} \varrho_0 \right] \quad (2)$$

mit

$$\begin{aligned} \varrho^{\text{AL}}(R) &= \text{lokale atomare Anzahldichte,} \\ \varrho_0 &= \text{mittlere atomare Anzahldichte.} \end{aligned}$$

Der Paarkorrelationsfunktion können die Abstände  $R^i$  der Nachbarn in der  $i$ -ten Koordinationsschale um ein Bezugsatom entnommen werden. Die Anzahl  $N^i$  der Nachbarn in der  $i$ -ten Koordinationschale folgt durch Integration über das erste Maximum der Atomverteilungskurve  $A^{\text{AL}}(R)$ :

$$\begin{aligned} A^{\text{AL}}(R) &= 4\pi R^2 \varrho^{\text{AL}}(R) \\ &= 4\pi R^2 \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} \varrho_0 + RG^{\text{AL}}(R). \end{aligned} \quad (3)$$

## Experimentelle Durchführung

Als Ausgangsmaterial wurde gepulvertes Fe [6] (durch Reduktion hergestellt zur Analyse, Fe-Gehalt > 99,5%) und B [6] (Reinheit LAB) verwendet.

Die im Hochvakuum-Induktionsofen erschmolzenen Proben mußten mindestens einmal in der Hoch-

---

Reprint requests to Prof. Dr. S. Steeb, MPI für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Seestraße 92, 7000 Stuttgart 1.

0340-4811 / 83 / 0300-0325 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

temperaturkammer aufgeschmolzen werden, wobei in der Probe enthaltene Verunreinigungen (z. B. Eisenoxid) an die Oberfläche gelangten. Diese verunreinigte Oberfläche wurde nach der Abkühlung der Probe abgeschliffen. Die flachen zylinderförmigen Proben mit den Abmessungen 50 mm Durchmesser und 5 mm Höhe wurden mit nach oben offener Oberfläche in Tiegeln aus Bornitrid im  $\theta - \theta$  Goniometer [4] aufgeschmolzen und nach Erreichen der Versuchstemperatur, die jeweils etwa 50 °C über der Liquidustemperatur lag, mit Hilfe von Mo-K $\alpha$ -Strahlung nach der Methode der Impulsvorwahl untersucht. Bei den Messungen wurde zur weitgehenden Unterdrückung einer durch das kontinuierliche Bedampfen der Kammerfenster bedingten Absorption der Streustrahlung relativ rasch der Winkelbereich durchfahren, und zwar einmal von kleinen zu großen Winkeln hin und das nächste Mal in umgekehrter Richtung. Bei der Auswertung wurden etwa sechs bis acht der so erhaltenen Intensitätskurven überlagert.

## Ergebnisse und Diskussion

In Fig. 1 werden die für die  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ - und die eutektische  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -Schmelze nach (1) berechneten totalen Strukturfaktoren verglichen mit dem an amorphem  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  erhaltenen. Der Strukturfaktor des amorphen  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (vgl. Ref. [1]) zeigt ausgeprätere Maxima und Minima als diejenigen der

flüssigen Fe-B-Legierungen. Sein Hauptmaximum liegt bei einem  $Q$ -Wert von  $3,17 \text{ \AA}^{-1}$ , welcher damit größer ist als im Falle der beiden flüssigen Proben. Am interessantesten ist der Unterschied zwischen der amorphen Legierung und den flüssigen Legierungen im Bereich des II. Maximums. Dieses ist bei der amorphen Probe deutlich in ein starkes erstes und ein schwächeres zweites Teilmaximum aufgespalten. Im geschmolzenen Zustand verschwindet diese Doppelpeak-Struktur offenbar nicht völlig, sondern bleibt zum Teil erhalten, wie in Fig. 1 an der Schulter auf der rechten Seite des II. Maximums erkennbar ist.

Die Lage dieser Schulter erscheint bei einem kleineren  $Q$ -Wert verglichen mit der Lage der entsprechenden Schulter bei der amorphen Probe, während die Lage des höheren ersten Teilmaximums bei den Schmelzen und der amorphen Probe gleich ist. Eine derartige Schulter wurde an den meisten amorphen Materialien beobachtet, jedoch noch niemals an binären Schmelzen.

In den Arbeiten [7] und [8] wird anhand von DRPHS-Modellen für einkomponentige Systeme aufgezeigt, daß sich die mehr oder weniger starke Aufspaltung des II. Maximums verknüpfen läßt mit einem Parameter, der die mittlere Abweichung der unregelmäßigen Tetraeder, welche die Struktur aufbauen, von der idealen Tetraederform quantitativ beschreibt. Die Verzerrung der Tetraeder führt zur Verschmierung der Doppelstruktur des II. Maximums. Somit kann aus Fig. 1 abgelesen werden, daß die topologische Nahordnung in flüssigen Fe-B-Legierungen stärker von einer Packung regulärer Tetraeder abweicht als diejenige in amorphem  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ . Andererseits muß das für binäre metallische Schmelzen außergewöhnliche Verhalten, daß nämlich die Doppelstruktur des II. Maximums zum Teil erhalten bleibt, so gedeutet werden, daß die starke, sicher gerichtete, chemische Bindung zwischen den Metallatomen und den Metalloidatomen einen gewissen Grad der Symmetrie der topologischen Nahordnung erzwingt.

In Fig. 2 werden die aus den totalen Strukturfaktoren der Fig. 1 berechneten Paarkorrelationsfunktionen  $G^{\text{AL}}(R)$  gezeigt. Dabei betragen die  $\varrho_0$ -Werte für  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$  bzw.  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  0,0805 bzw. 0,0840 Atome/ $\text{\AA}^3$  (siehe [9]). Auch hier zeigt die  $G(R)$ -Kurve der amorphen Probe ausgeprägte Oszillationen bis hinauf zu einem Abstandswert von etwa 15 Å. Die aus den  $G(R)$ -Kurven entnommenen Ko-

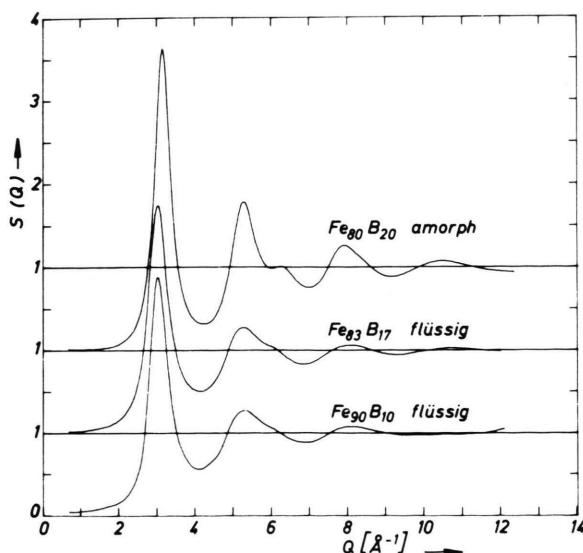


Fig. 1. System Fe-B: Totale Strukturfaktoren  $S(Q)$ .

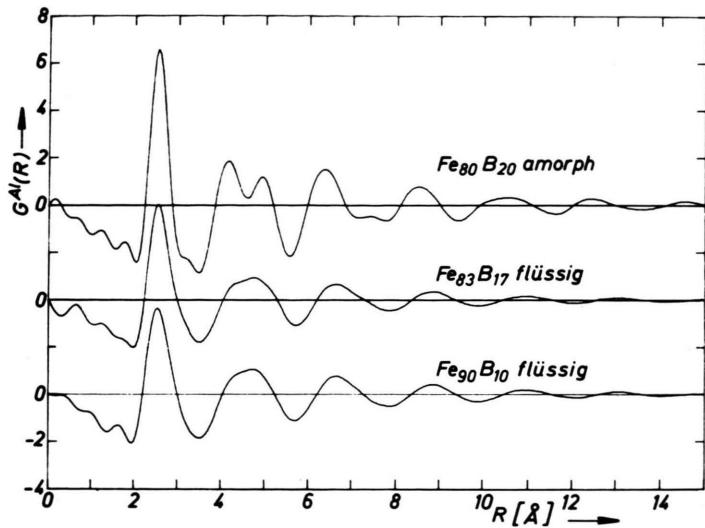


Fig. 2. System Fe-B:  
Totale Paarkorrelationsfunktionen  $G(R)$ .

ordinationszahlen und atomaren Abstände werden nunmehr diskutiert:

#### Koordinationszahlen

Zur Bestimmung der Koordinationszahl in der ersten Koordinationssphäre wurde über das erste Maximum der  $A^{\text{AL}}(R)$ -Kurve hinweg vom unteren bis zum oberen Minimum integriert, und es ergab sich dabei für die  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ - bzw. die  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -Schmelze ein Wert  $N^{\text{I}}$  von 12,4 bzw. 12,6 Atomen. Für amorphes  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  folgt aus der  $G^{\text{AL}}(R)$ -Kurve in Fig. 2, für  $N^{\text{I}}$  der Wert 12,8. Dieser Wert wurde aus den in Ref. [1] gemessenen Streukurven so erhalten, daß daraus  $A^{\text{AL}}(R)$  berechnet und über das erste Maximum dieser Funktion integriert wurde. Diese Anmerkung ist notwendig, weil in Ref. [1] durchweg der Faber-Ziman-Formalismus benutzt wurde.

#### Atomabstände

In Tab. 1 sind die der Fig. 2 für amorphes  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  und die Fe-B-Schmelzen mit 10 und 17 At.-Proz.

Bor entnommenen Abstände eingetragen, und zwar im linken Teil die gemessenen Werte und im rechten Teil die auf  $R^{\text{I}}$  normierten relativen Werte. Außerdem sind in der letzten Zeile die in Ref. [10] für das dort entwickelte Tetraedermodell amorpher Metalle mitgeteilten normierten Abstände angegeben. Diese stimmen mit den in [7] für ein DRPHS-Modell angegebenen Werten recht gut überein.

Bei der Diskussion der Abstände ist zu beachten, daß die totalen Paarkorrelationen in Fig. 2 zwar gewichtete Summen aus drei partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $G_{\text{FeFe}}(R)$ ,  $G_{\text{BB}}(R)$  und  $G_{\text{FeB}}(R)$  darstellen, daß aber der Beitrag der Fe-B-Paare im Fall von  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  nur 8% beträgt und derjenige der B-B-Paare nahezu Null ist [1]. Für die flüssigen Legierungen sind diese Beiträge aufgrund der geringeren Borkonzentrationen kleiner. Das heißt, daß die Atomabstände in Tab. 1 Fe-Fe-Abstände darstellen.

Der Abstand nächster Nachbarn  $R^{\text{I}}$  und auch die Koordinationszahl  $N^{\text{I}}$  ist für alle drei Legierungen gleich. Der große Temperaturunterschied zwischen den flüssigen und den amorphen Phasen führt zu

Tab. 1. Amorphes  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , geschmolzenes  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  bzw.  $\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ : Absolute und normierte Atomabstände.

	Atomabstände [Å]				Normierte Abstände		
	$R^{\text{I}}$	$R_1^{\text{II}}$	$R_2^{\text{II}}$	$R^{\text{III}}$	$R_1^{\text{II}}/R^{\text{I}}$	$R_2^{\text{II}}/R^{\text{I}}$	$R^{\text{III}}/R^{\text{I}}$
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ amorph	2,53	4,15	4,93	6,38	1,64	1,95	2,52
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -Schmelze	2,55	4,37	4,79	6,65	1,71	1,88	2,61
$\text{Fe}_{90}\text{B}_{10}$ -Schmelze	2,55	4,35	4,76	6,67	1,71	1,87	2,62
Modell nach [10]	—	—	—	—	1,65	1,93	2,52

einer Verbreiterung des ersten Maximums von  $G(R)$  und zu einer Verschiebung der Abstände oberhalb von 6 Å zu größeren Werten hin. Ein Vergleich der Abstände in Tab. 1 zeigt, daß einerseits diejenigen der amorphen Phase sehr gut mit den nach dem Modell zu erwartenden übereinstimmen. Andererseits ist offenbar das Tetraedermodell mit der Struktur der Fe-B-Schmelzen nicht verträglich. Besonders deutlich wird dies im Bereich des II. Maximums, das im amorphen Fall eine deutlich aufgelöste und im flüssigen Fall eine nicht aufgelöste Doppelstruktur aufweist. In den flüssigen Phasen sind beide Teilmaxima verbreitert und bezüglich denjenigen in der amorphen Phase verschoben, und zwar  $R_1^H$  zu einem größeren und  $R_2^H$  zu einem kleineren Wert.

In [7] wird mitgeteilt, daß mit wachsender Verzerrung der Tetraederbausteine einer DRPHS-Struktur die Verschiebung von  $R_1^H$  und  $R_2^H$  in der hier beobachteten Richtung zunimmt.

Wie schon anhand der Strukturfaktoren aufgezeigt wurde, kann somit festgestellt werden, daß der charakteristische Unterschied zwischen der topologischen Nahordnung in amorphen Phasen und den zugehörigen Schmelzen darin besteht, daß in letzteren eine weniger regulär ausgebildete Tetraederstruktur vorliegt. Eine ideale Tetraederstruktur ist aufgrund der Tatsache, daß mit einer solchen im allgemeinen der dreidimensionale Raum nicht lückenlos gefüllt werden kann, selbstverständlich auch im amorphen Fall nicht möglich.

In [11] werden verglichen die Strukturfaktoren und die Paarkorrelationsfunktionen von amorphem und geschmolzenem Eisen ohne Borzusatz. Dabei zeigt sich, daß die Maxima und Minima des amorphen Eisens deutlich ausgeprägter sind als diejenigen von amorphem  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  in Fig. 1, obere Kurve. Außerdem können die Oszillationen sehr gut im  $Q$ -Bereich bis zu 20 Å<sup>-1</sup> beobachtet werden. Dagegen ist bei der reinen Eisenschmelze die Aufspaltung des zweiten Maximums nicht einmal in der wenig ausgeprägten Form angedeutet wie in den  $S(Q)$ -Kurven der Fe-B-Schmelzen in Abbildung 1. Daraus folgt, daß der Zusatz von Bor zu Eisen sich in der  $S(Q)$ -Kurve so auswirkt, daß die von den amorphen Proben erhaltenen Kurven verwaschener sind, während die von den Schmelzen erhaltenen Kurven ausgeprägtere Züge zeigen. Ebenfalls aus [11] folgt, daß das für  $S(Q)$  Gesagte auch für  $G(R)$  gilt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [12] über Röntgenbeugungsuntersuchungen an amorphem  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ ,  $\text{Fe}_{67}\text{B}_{17}\text{C}_{16}$  und flüssigem  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ ,  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  sowie  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$  werden die Strukturfaktoren lediglich im Bereich zwischen 4,6 und 6,6 Å<sup>-1</sup> mitgeteilt, wodurch eine objektive Beurteilung dieser Kurven nicht möglich ist.

#### Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, finanziell unterstützt.

- [1] E. Nold, P. Lamparter, H. Olbrich, G. Rainer-Harbach u. S. Steeb, *Z. Naturforsch.* **36 a**, 1032 (1981).
- [2] P. Lamparter, W. Sperl, E. Nold, G. Rainer-Harbach u. S. Steeb, *Proceedings of the Fourth Int. Conf. on rapidly quenched metals*, Sendai, 1981, S. 343.
- [3] P. Lamparter, W. Sperl, S. Steeb u. J. Blétry, *Z. Naturforsch.* (1982).
- [4] H. F. Bühner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1970.
- [5] J. P. Gabathuler, S. Steeb u. P. Lamparter, *Z. Naturforsch.* **34 a**, 1305 (1979).
- [6] Fa. Merck, Darmstadt.
- [7] T. Ichikawa, *phys. stat. sol.* **29 a**, 293 (1975).
- [8] J. Blétry, *Thèse d'Etat*, Grenoble 1979.
- [9] F. N. Tavadze, I. A. Baivamashvili u. P. V. Khantadze, *Sov. Phys. Doklady* **10**, no. 5 (1965).
- [10] S. Takeuchi u. S. Kobayashi, *phys. stat. sol. (a)* **65**, 315 (1981).
- [11] K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa u. T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU A* **26**, 1 (1976).
- [12] I. S. Mirochnitschenko, E. S. Spektor u. B. F. Baschev, *Metallofizika* **3**, no. 4, 111 (1981).