

De nanokristallisatie van amorf

$\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$

Frank van Bouwelen
augustus 1992

afstudeerdocent: prof. dr. ir. A. v. d. Beukel

afstudeerbegeleider: dr. ir. J. Sietsma

sectie: Metaalfysica (FCM-1)

vakgroep: Fysische en Chemische Materiaalkunde

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde

Voorwoord

In een studie van de literatuur over "nanokristallen" werd duidelijk dat het onderzoek naar de kristallisatie van amorf $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$, resulterend in een structuur met nanokristallen, nog verre van afgerond was. Het verzoek om mijn afstudeerwerk een bijdrage te laten vormen aan dit onderzoeksgebied werd door prof. v. d. Beukel beloond. Het materiaal werd beschikbaar gesteld door Dr. G. Herzer van Vacuumschmelze GmbH te Hanau. Gerald Koebrugge heeft mij ingewerkt op de elasticiteitsmodulusopstelling en de weerstandsoepstelling. Tijdens het onderzoek zijn de diffractie-experimenten uitgevoerd door Ing. N. v. d. Pers. De TEM- en HREM-beelden zijn verkregen door inspanningen van C. D. de Haan en Dr. H. Zandbergen. De foto's zijn ontwikkeld en afgedrukt door A. W. J. W. Bakker. De EDX-metingen zijn uitgevoerd in prettige samenwerking met C. D. de Haan. Jilt Sietsma was een zeer inspirerende begeleider tijdens het gehele onderzoek en een aangename criticus bij de verslaglegging. FCM-1 was een plezierige omgeving om in te werken.

De hierboven vermelde medewerkers en alle onvermelde medewerkers die een bijdrage hebben geleverd aan de totstandkoming van dit verslag wil ik bij deze bedanken.

Inhoudsopgave

pagina

Hoofdstuk 1 Inleiding	5
Hoofdstuk 2 Literatuur	6
§ 2.1 Nanokristallijn $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$	6
§ 2.2 Fasediagrammen	6
§ 2.3 De kristallisatie van FeSiB	7
§ 2.4 De kristallisatie van FeSiB met de toevoegingen Cu en Nb	8
§ 2.5 Substituties voor Nb	10
§ 2.6 Substituties voor Cu	11
§ 2.7 Isotherme metingen	12
§ 2.8 Roosterconstantemetingen	13
§ 2.9 Aanleiding voor verder onderzoek	14
Hoofdstuk 3 Experimentele aspecten van het onderzoek	15
§ 3.1 Het onbehandelde preparaat	15
§ 3.2 De warmtebehandeling	15
§ 3.3 Elektrische weerstand	15
§ 3.4 Röntgendiffractie	16
§ 3.5 Elasticiteitsmodulus	20
§ 3.6 Transmissie Electronen Microscopie (TEM)	21
§ 3.7 Kwantitatieve elementanalyse in de HREM met behulp van Energie Dispersieve Röntgenanalyse (EDX)	24
Hoofdstuk 4 Studie van de kinetiek	27
§ 4.1 Weerstandsmetingen	27
§ 4.2 Röntgendiffractiemetingen	29
§ 4.2.1 Diffractiepatronen	29
§ 4.2.2 Volumefractie kristallijn materiaal	29
§ 4.2.3 Deeltjesgrootte en rek	30
§ 4.2.4 De roosterconstante	31
§ 4.3 Electronenmicroscopie	31
§ 4.3.1 Kwantitatieve analyse van de TEM-foto's	31
§ 4.3.2 Rek in de nanokristallen?	32
§ 4.3.3 Hoge resolutie electronen microscopie	33
§ 4.5 Fractie kristallijn materiaal als functie van de tijd en de Johnson-Mehl-Avrami-theorie	34

§ 4.5.1	Fractie als functie van de tijd	34
§ 4.5.2	Kinetische beschrijving van de fasetransformaties met behulp van de Johnson-Mehl-Avrami-theorie	35
§ 4.6	Geluidsnelheidsmetingen	37
Hoofdstuk 5	Elementanalyse in de amorfe en de kristallijne fase van gedeeltelijk gekristalliseerd $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$	39
§ 5.1	Warmtebehandeling van het te analyseren preparaat	39
§ 5.2	Resultaten van de elementanalyse	39
Hoofdstuk 6	Conclusies en Discussies	44
§ 6.1	Conclusies volgend uit dit onderzoek	44
§ 6.2	Discussie en aanbeveling voor verder onderzoek	45
Samenvatting		47
Summary		48
Literatuur		49
Appendix A		
Appendix B		
Appendix C		

Handwritten text at the top left corner, possibly a date or page number.

Handwritten text at the bottom right corner, possibly a signature or page number.

Hoofdstuk 1 Inleiding

Wanneer de amorfe legering $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ gegloeid wordt op temperaturen rond de 775 K kristalliseert het in een structuur waarin bcc Fe kristalletjes met afmetingen van 1.5-20 nm (nanokristallen) ingebed zijn in de amorfe matrix [1]. Het materiaal vertoont in deze morfologische toestand zeer gunstige zacht-magnetische eigenschappen [2]. Hoewel de magnetische aspecten in verband met een mogelijke toepassing veel belangstelling genieten in de research is ook het ontstaan van de nanokristallijne structuur een onderwerp van studie voor vele onderzoekers.

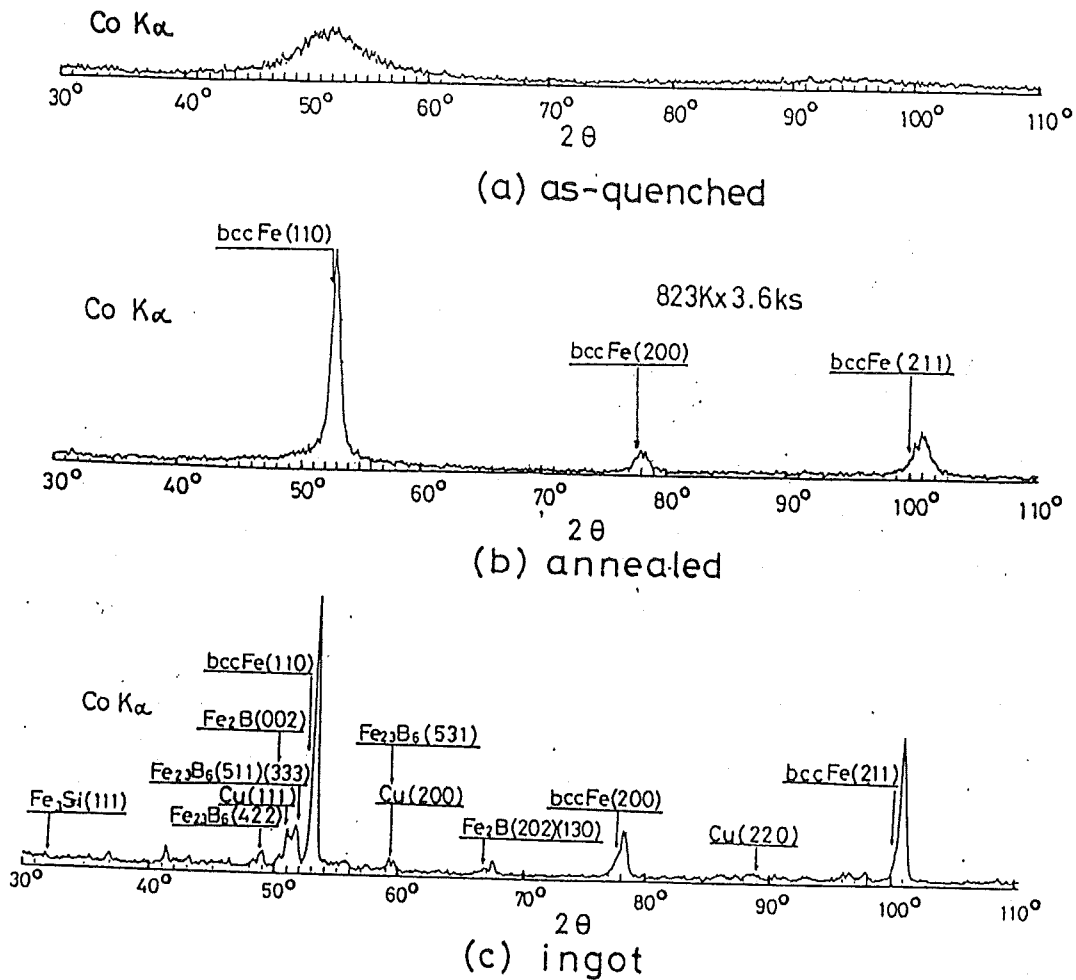
Uit een literatuurstudie (hoofdstuk 2) blijkt dat er nog niet voldoende gegevens zijn verzameld om het ontstaan van de nanokristallen in de amorfe matrix te kunnen begrijpen en te kunnen beschrijven.

Het (afstudeer)onderzoek weergegeven in dit verslag was erop gericht meer gegevens te verkrijgen over de kristallisatie van amorf $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ opdat meer inzicht zou ontstaan in de totstandkoming van de structuur. De experimentele technieken die daartoe gebruikt zijn staan beschreven in hoofdstuk 3.

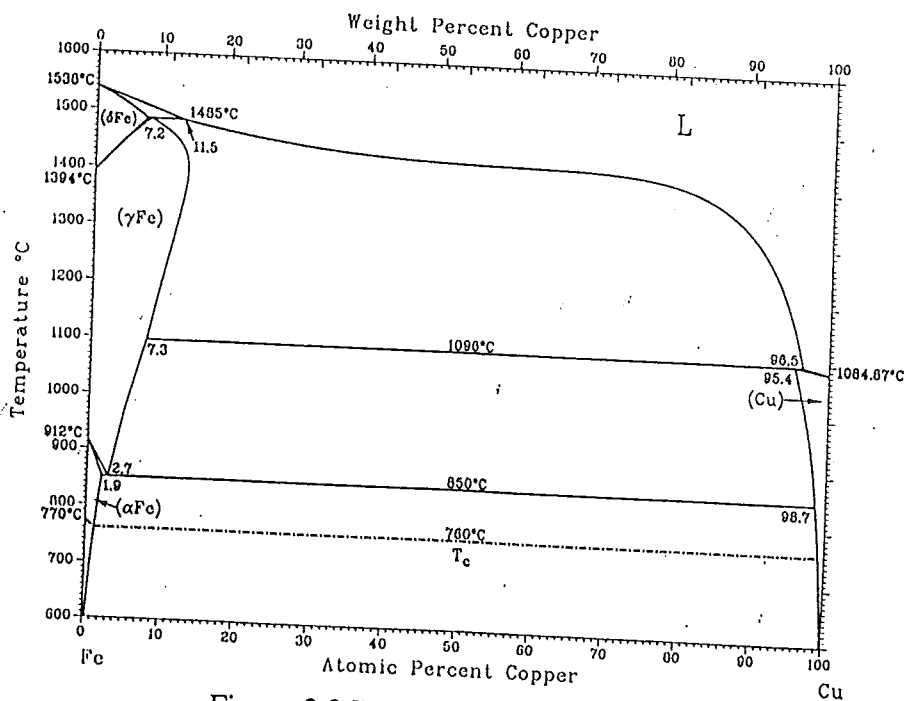
Aanvankelijk betrof het onderzoek een studie van de kinetiek waarbij experimenten zijn uitgevoerd aan preparaten welke diverse tijden isotherm gegloeid zijn (hoofdstuk 4). Hierbij is gebruik gemaakt van *in situ* weerstandsmetingen, geluidsnelheidsmetingen, röntgendiffractie en transmissie electronen microscopie.

Vervolgens kon op basis van de kinetiekstudie een behandeling "voorgeschreven" worden die leidde tot een structuur waarin een samenstellingsanalyse uitgevoerd kon worden in zowel de kristallijne als de amorfe fase (hoofdstuk 5). Vanwege de afmetingen van de afzonderlijke fasen is hiervoor gebruik gemaakt van energie dispersieve X-ray apparatuur in combinatie met de hoge resolutie electronen microscoop. Het doel van dit experiment was het vaststellen van samenstellingsverschillen, die diffusie in het kristallisatieproces noodzakelijk maken. De nadruk lag hierbij op de rol van Nb.

In hoofdstuk 6 worden conclusies getrokken en vindt een discussie plaats waaruit aanbevelingen voor verder onderzoek volgen.



Figuur 2.1 Röntgendiffractiepatronen van (a) as-quenched -; (b) één uur op 823 K gegloeid en (c) na gieten langzaam afgekoeld Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ [3].



Figuur 2.2 Fe-Cu fasediagram [4].

Hoofdstuk 2 Literatuur

Dit hoofdstuk zou ook wel "Aanleiding" genoemd kunnen worden. De lezer zal de in de literatuur aangetroffen curiositeit rond de kristallisatie van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ ingeleid worden waarbij de aanleiding tot verder onderzoek aan het einde naar voren zal komen. Overigens beperkt dit hoofdstuk zich tot de metingen die in de literatuur zijn aangetroffen. Er wordt afgezien van het weergeven van de gevormde hypothesen omdat die een te speculatief karakter dragen.

§ 2.1 Nanokristallijn $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$.

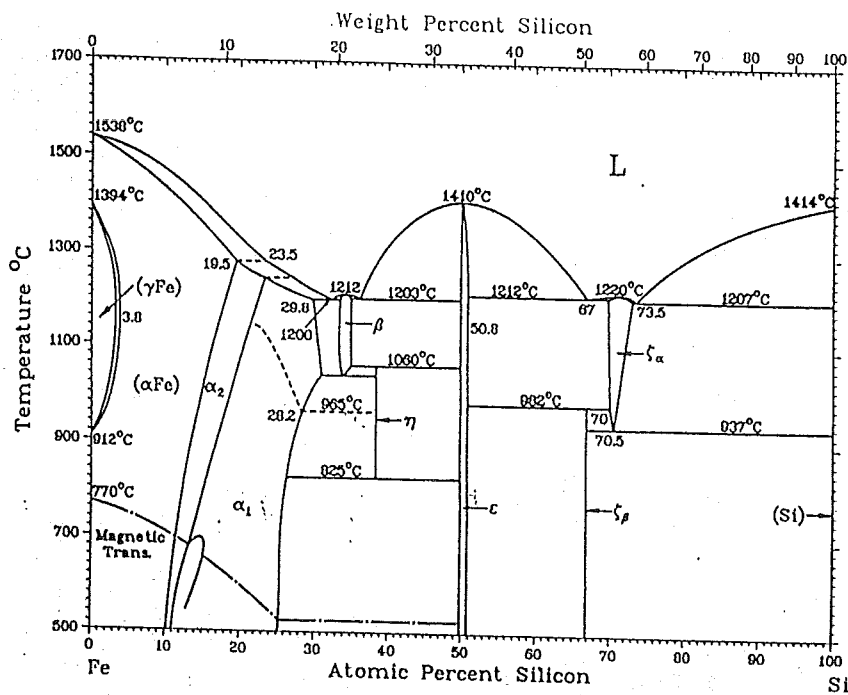
De zacht-magnetische eigenschappen van kristallijne Fe-Si-B-M (M: toegevoegde metalen) legeringen die bereid zijn door het gloeien van amorfe legeringen zijn zeer goed te noemen. Er is veel onderzoek gedaan, met name in Japan, naar de ontwikkeling van nieuwe op Fe gebaseerde zacht magnetische legeringen. Uitmuntende zacht-magnetische eigenschappen werden verkregen door de amorfe legering $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ te gloeien op ± 770 K. Yoshizawa [1] maakte hier als eerste melding van: "De structuur van de gegloeide legering bleek te bestaan uit ultrafijne bcc Fe kristallen met een diameter van 10-20 nm ingebed in de amorfe matrix". Vanwege de afmetingen worden deze kristallen nanokristallen genoemd.

Een aantal auteurs verrichtte onderzoek naar het ontstaan van deze nanokristallijne structuur tijdens gloeien. De hiervoor gebruikte legeringen verschilden vaak enigszins in Fe-, Si-, en B-gehalte met de bovengenoemde legering. Behalve in onderzoek dat gericht was op samenstellingsafhankelijkheid werd steeds aan 1% Cu en 3% Nb vastgehouden. Ons onderzoek is gedaan aan materiaal met de samenstelling $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$, waarop ook in deze literatuurbeschrijving de nadruk zal liggen.

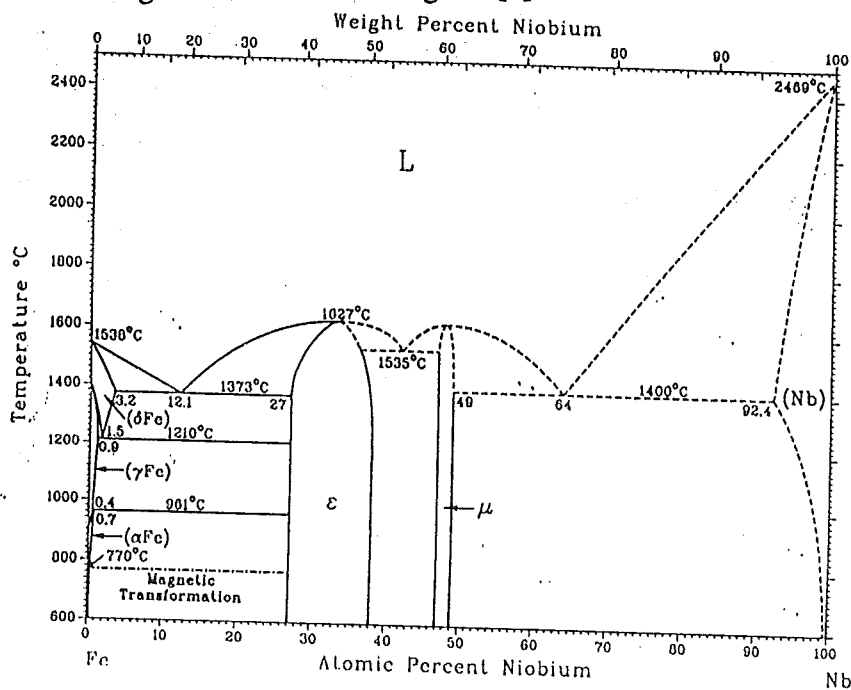
§ 2.2 Fasediagrammen.

Fasediagrammen geven aan in welke toestand het materiaal in evenwicht is bij een bepaalde temperatuur. Helaas bestaat er geen vijfvoudig fasediagram van FeCuNbSiB. Wel zijn er binaire fasediagrammen van Fe met de andere elementen die de in evenwicht voorkomende structuren laten zien. Om te weten of de fasediagrammen van toepassing zijn dient bekend te zijn of het materiaal in de evenwichtstructuur is. Een aanwijzing voor de evenwichtstructuur van $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ is te vinden in figuur 2.1 waar drie röntgendiffractiepatronen gegeven zijn van de legering $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$:

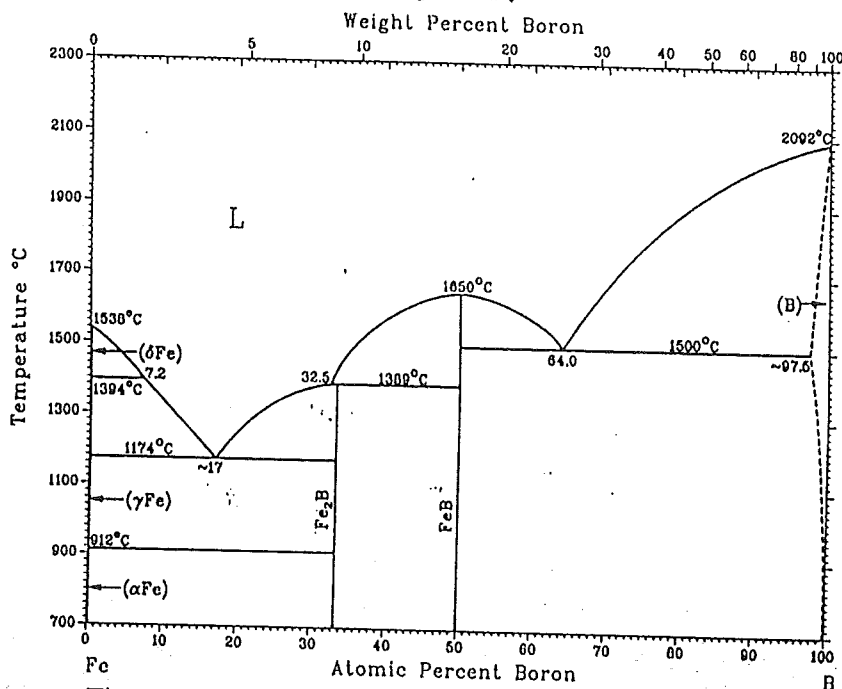
Het eerste patroon is van het as-quenched preparaat en vertoont een amorfe structuur. Het tweede patroon is van het rapidly-quenched preparaat dat een warmtebehandeling heeft ondergaan van één uur op 823 K. Hierin zijn alleen kristallijne pieken van bcc Fe zichtbaar.



Figuur 2.3 Fe-Si fase diagram [4].



Figuur 2.4 Fe-Nb fase diagram [4].



Figuur 2.5 Fe-B fase diagram [4].

Het derde diffractiepatroon is gemaakt van de legering na gieten en langzaam afkoelen. Dit diffractiepatroon zal vanwege de langzame afkoeling het meest overeen komen met het diffractiepatroon van de evenwichtstructuur. In dit diffractiepatroon zijn de kristallijne pieken van Fe-boriden en Fe-siliciden zichtbaar evenals Cu en bcc Fe. Niobium is niet zichtbaar.

Het preparaat van het tweede patroon (rapidly-quenched plus 1 uur gloeien op 823 K) is blijkbaar nog niet in de evenwichtstructuur gekomen. Er is sprake van een overgangsfase waarbij het materiaal getransformeerd is van de metastabiele volledig amorfe fase in de metastabiele gedeeltelijk amorfe, gedeeltelijk kristallijne, fase. Er is geen evenwicht dus fasediagrammen zijn niet van toepassing.

Zoals beschreven is wordt er bcc Fe in een amorfe fase aangetroffen. De binaire fasediagrammen (figuur 2.2 t/m 2.5) van Fe-Cu, Fe-Si, Fe-Nb en Fe-B geven de oplosbaarheid van de elementen in bcc Fe in evenwicht weer. Cu, Nb en B zijn beneden $T=850$ K niet oplosbaar in bcc Fe terwijl Si wel oplost in bcc Fe. Of hieruit geconcludeerd mag worden dat in de gevormde bcc Fe kristallen in de amorfe matrix geen Cu, Nb en B aanwezig kan zijn is niet met zekerheid te stellen. Deze structuur bevindt zich namelijk, zoals reeds opgemerkt, niet in een evenwichtsfase maar in een metastabiele fase.

§ 2.3 De kristallisatie van FeSiB.

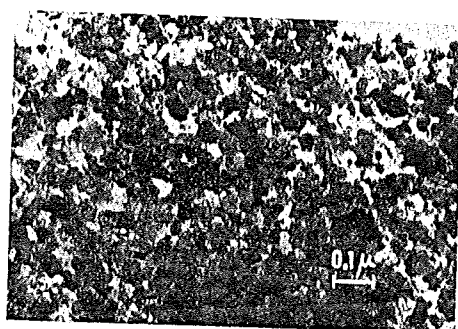
Suriñach et al.[5] hebben om het kristallisatiegedrag van $\text{Fe}_{78}\text{B}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=9,10,13$) te onderzoeken met de DSC zowel isotherme gloeiingen uitgevoerd als opgewormd met een constante snelheid. Bij alle calorimetrische metingen bleken twee kristallisatiepieken voor te komen. Uit röntgendiffractie-experimenten bleek dat de eerste piek de vorming van bcc Fe(Si) betreft. Volgens Mattern [6] is de tweede kristallisatiepiek toe te schrijven aan de fase-overgang waarbij het resterende amorfe materiaal omgezet wordt in voornamelijk Fe_2B . Tijdens het doorlopen van de eerste kristallisatiepiek is er in het diffractiepatroon een piekverschuiving waar te nemen. Deze wordt toegeschreven aan de toenemende verrijking van de bcc Fe oplossing met Si. In de veronderstelling dat er sprake is van een thermisch geactiveerd proces is de activeringsenergie E_a berekend. Onder de aanname dat de Johnson-Mehl-Avrami-theorie* in dit geval toegepast mag worden is de Avramiparameter n berekend. In tabel 2.1 is het resultaat hiervan te zien. De waarden die gevonden worden voor E_a en n hebben een gebruikelijke grootte.

Figuur 2.6 is een met TEM gemaakte foto van de microstructuur van $\text{Fe}_{78}\text{B}_9\text{Si}_{13}$ van een volledig gekristalliseerd preparaat [5]. De gemiddelde korrelgrootte bedraagt ongeveer 40 nm. Dit is al een opvallend kleine waarde. De bevindingen van Suriñach zijn in overeenkomst met de resultaten van Jen[7] en Mattern [6].

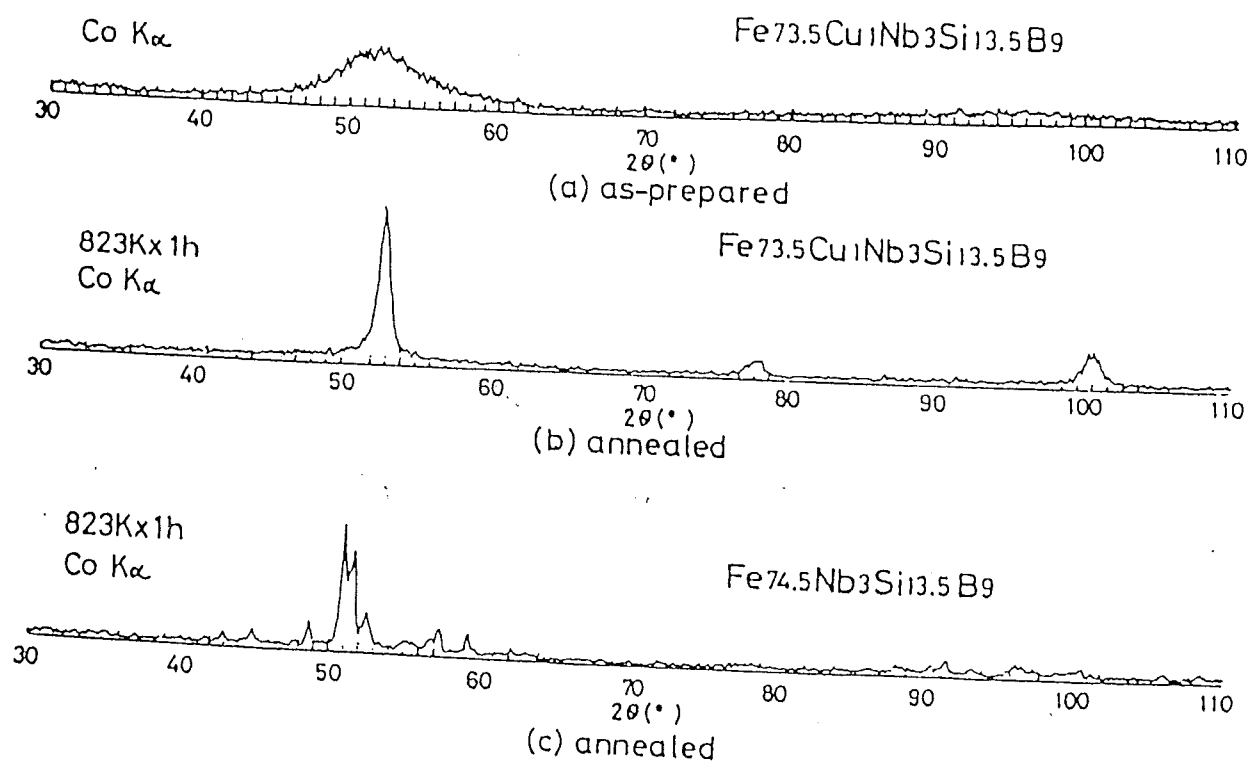
* Zie paragraaf § 4.5.2 voor een beschrijving van de JMA-theorie

Tabel 1.2 Kinetische gegevens van de kristallisatie van $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{22-x}\text{B}_x$ [5]

x (at.%Si)	Peak	E (eV)	n	$\ln k_0$ (k_0 in s^{-1})
9	1	4.6 ± 0.1	2.4 ± 0.2	66.2 ± 1.2
	2	4.4 ± 0.1	4.0 ± 0.2	56.9 ± 1.1
10	1	4.6 ± 0.1	3.0 ± 0.2	65.5 ± 1.2
	2	4.4 ± 0.1	4.0 ± 0.2	58.1 ± 1.1
13	1	4.7 ± 0.1	2.0 ± 0.2	65.9 ± 1.2
	2	4.5 ± 0.1	4.0 ± 0.2	59.5 ± 1.1



Figuur 2.6 TEM-beeld van $\text{Fe}_{78}\text{B}_9\text{Si}_{13}$ opgewarmd tot volledige kristallisatie [5].



Figuur 2.7 Röntgendiffractiepatronen van as-quenched, gegloeid $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ en gegloeid $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [1]

§ 2.4 De kristallisatie van FeSiB met de toevoegingen Cu en Nb.

Yoshizawa [1] gloeide twee amorfe legeringen een uur lang op 823 K. De samenstellingen waren $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ en $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. Röntgendiffractiepatronen brachten het volgende aan het licht (figuur 2.7).

Bij de Cu en Nb-houdende legering is een bcc Fe vaste oplossing ontstaan in de alleen Nb-houdende legering is een Fe-B verbinding en Fe(Si) ontstaan. Met een electronenmicroscop is vastgesteld dat de korrelgrootte van de eerste legering ongeveer 10 nm is. De korrelgrootte van de andere legering wordt niet vermeld.

Yoshizawa varieerde de percentages Cu en Nb en bekeek bij welke temperatuur het materiaal kristalliseerde bij lineair opwarmen met een snelheid van 0.167 K/s. In figuur 2.8 staat de kristallisatietemperatuur T_x van de legering $\text{Fe}_{74.5-p}\text{Cu}_p\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ uitgezet als functie van het percentage Cu. In figuur 2.9 staat de kristallisatietemperatuur T_x van de legering

$\text{Fe}_{76.5-q}\text{Cu}_1\text{Nb}_q\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ uitgezet als functie van het percentage Nb.

Uit deze twee figuren volgt dat Cu de kristallisatie vergemakkelijkt en Nb de kristallisatie bemoeilijkt.

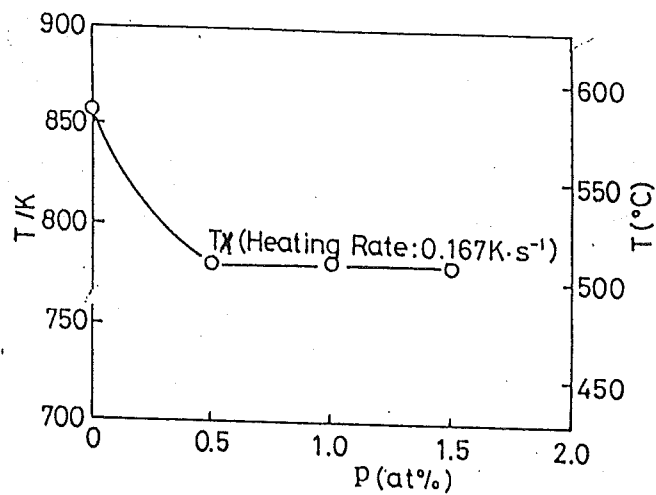
Een ander onderzoek waarbij de invloed van de legeringselementen Cu en Nb onderzocht werd is het DSC onderzoek [8] waarbij de volgende 4 legeringen zijn opgewarmd:

- (a) $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{14}\text{B}_9$;
- (b) $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$;
- (c) $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ en
- (d) $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$.

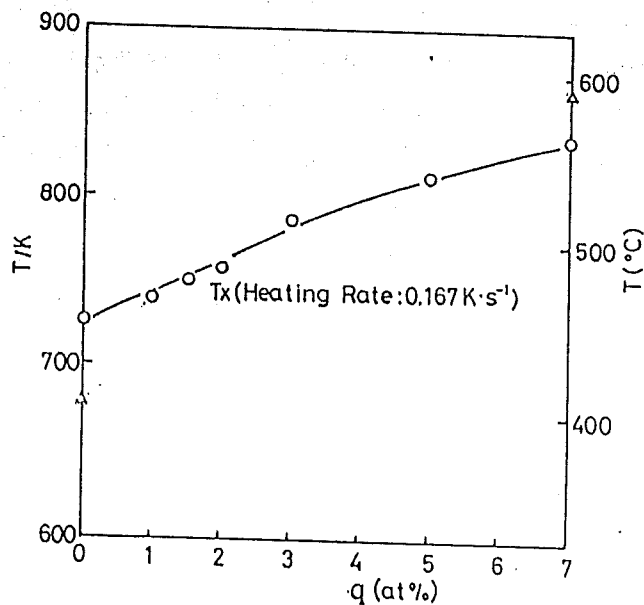
In figuur 2.10 zijn de DSC krommen weergegeven.

De invloed van de toevoegingen van Cu blijkt uit een vergelijking tussen de krommen a en b. Er zijn twee aparte exotherme kristallisatiepieken in de DSC krommen van zowel a als b. Bij kromme a ligt de eerste kristallisatiepiek bij ongeveer 812 K. Bij kromme b ligt de eerste bij ongeveer 718 K. De toevoeging van 1% Cu tot gevolg heeft dat de aanzettemperatuur voor kristallisatie verlaagd wordt. Van de preparaten zijn Mössbauerspectra en röntgendiffractiepatronen gemeten om de structuur van de gevormde kristallen te bepalen. Gebleken is dat de eerste piek in beide DSC-patronen het gevolg is van de vorming van bcc Fe met daarin opgelost Si. Naast deze kristallijne legering bestaat nog steeds een deel van de amorfe fase. De amorfe fase, die voornamelijk bestaat uit Fe en B, wordt in een tweede stap getransformeerd in Fe_2B . Het is niet duidelijk waar Cu en Nb blijven. De conclusie van een vergelijking van deze twee DSC-patronen luidt: Cu bevordert de vorming van de kristallijne Fe-Si legering. Deze constatering sluit in kwalitatief opzicht aan bij figuur 2.8 die laat zien dat de kristallisatietemperatuur zakt met de toevoeging Cu.

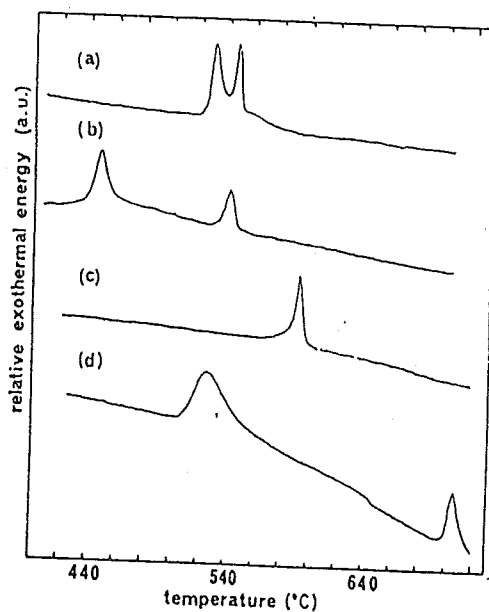
De kristallisatie van (c) amorf $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ is in één stap compleet en de aanzettemperatuur, circa 858 K, is veel hoger dan die van de Nb-vrije amorfe legeringen. Uit Mössbauerspectra en röntgendiffractie is onomstotelijk vast komen te staan dat er in deze ene kristallisatiestap gelijktijdig



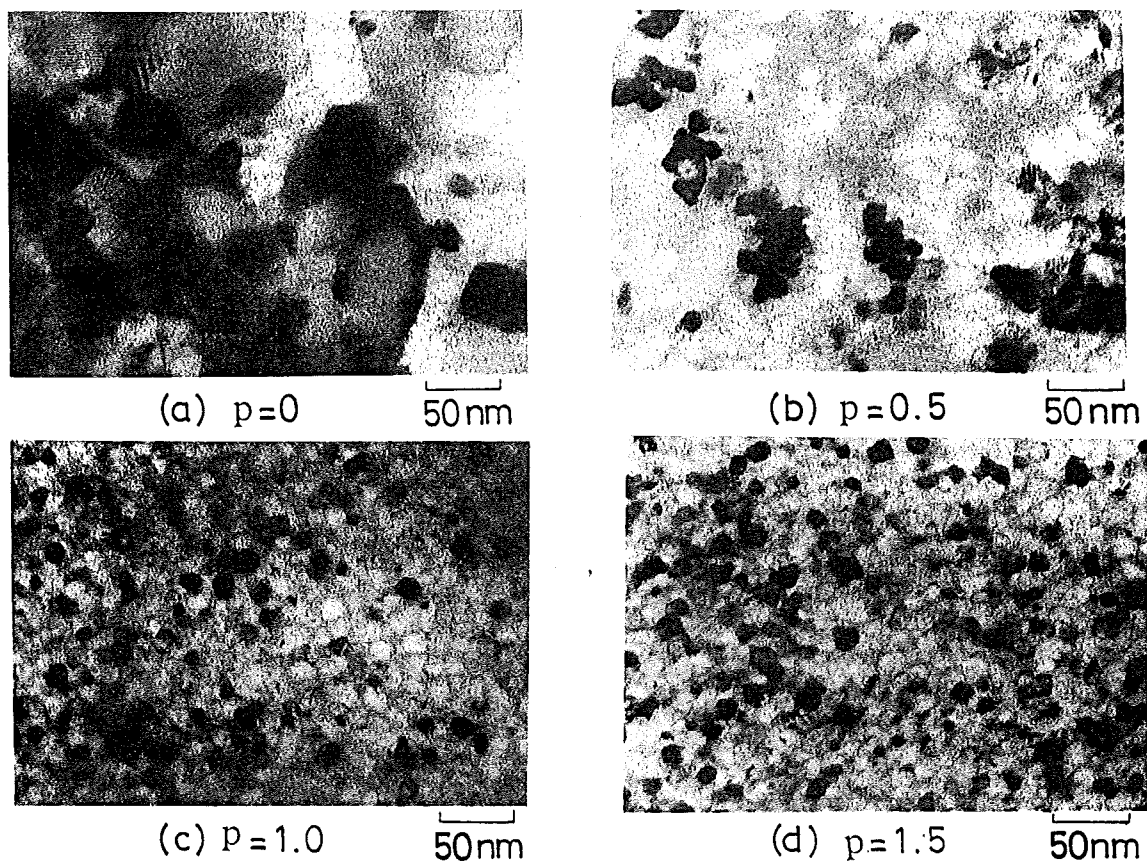
Figuur 2.8 Kristallisatietemperatuur als functie van Cu gehalte in $\text{Fe}_{74.5-p}\text{Cu}_p\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [3].



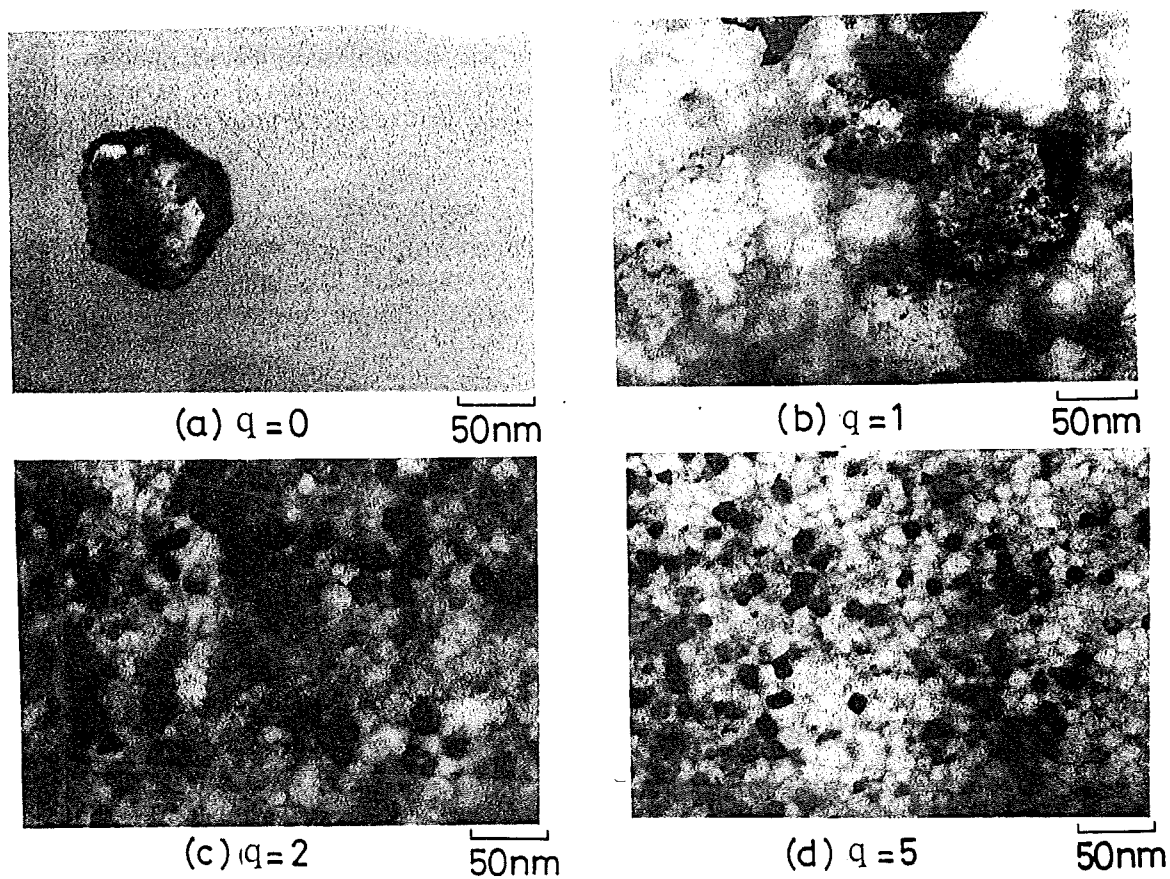
Figuur 2.9 Kristallisatietemperatuur als functie van Nb gehalte in $\text{Fe}_{76.5-q}\text{Cu}_1\text{Nb}_q\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [3].



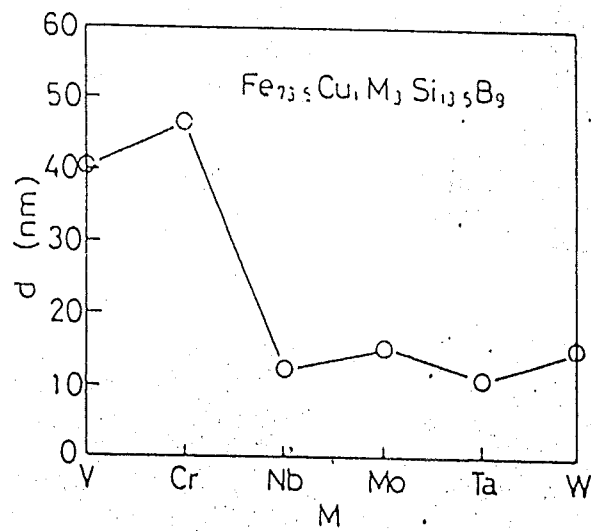
Figuur 2.10 DCS curven van amorf (a) $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{14}\text{B}_9$, (b) $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$, (c) $\text{Fe}_{74.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ en (d) $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$. De opwarm snelheid is 10K/min [8].



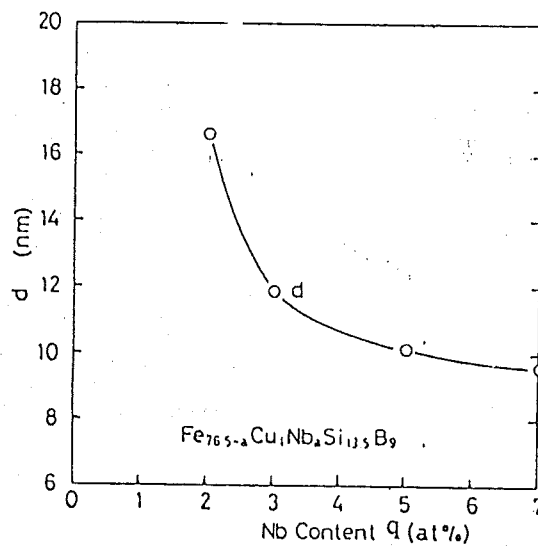
Figuur 2.11 Microstructuur van $\text{Fe}_{74.5-p}\text{Cu}_p\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ legeringen gegloeid één uur op 823 K [3].



Figuur 2.12 Microstructuur van $\text{Fe}_{76.5-q}\text{Cu}_1\text{Nb}_q\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ legeringen gegloeid één uur op: (a) 693 K; (b) 773 K; (c) 823 K en (d) 873 K [3].



Figuur.2.13 Korreldiameter van $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{M}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($M=\text{V, Cr, Nb, Mo, Ta, W}$) [9].



Figuur 2.14 Korreldiameter van $\text{Fe}_{76.5-q}\text{Cu}_1\text{Nb}_q\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ gegloeid onder voor magnetische doeleinden optimale omstandigheden [9].

een bcc Fe-Si legering en $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{B})$ is ontstaan. De conclusie van een vergelijking tussen kromme c en de krommen a en b, waar geen Nb in de legeringen aanwezig is, luidt: De toevoeging van Nb belemmert de vorming van bcc Fe-Si kristallen. Deze constatering komt in kwalitatief opzicht overeen met figuur 2.9 waarin de kristallisatietemperatuur stijgt met de toevoeging Nb.

Kromme (d), de kristallisatie van de amorfe legering $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$, laat de kristallisatiepiek zien van de bcc Fe-Si legering bij 793 K. De kristalgrootte bedraagt circa 10 nm. De tweede exotherme piek wordt bij een veel hogere temperatuur gevonden, namelijk 983 K. Deze piek wordt gezien als een rekristallisatiepiek waarbij een transformatie plaatsvindt in de intermetallische verbinding $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{B})$, waarvan overigens geen experimenteel bewijs wordt vermeld.

De afhankelijkheid van de kristalgrootte van de Cu- en Nb-gehaltenes.

In figuur 2.11 is een aantal met de electronenmicroscopie gemaakte afbeeldingen van microstructuren weergegeven [3]. De vier preparaten met samenstelling $\text{Fe}_{74.5-p}\text{Cu}_p\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($p = 0, 0.5, 1, 1.5$) hebben allen dezelfde behandeling gehad, namelijk één uur gloeien op 823 K. Blijkbaar heeft Cu invloed op de korrelgrootte.

In figuur 2.12 staan de microstructuren van de legering $\text{Fe}_{76.5-q}\text{Cu}_1\text{Nb}_q\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ met $q = 0, 1, 2$ en 5 afgedrukt. Deze legeringen hebben een behandeling gehad die erop gericht was de optimale magnetische eigenschappen te verkrijgen. Dit leidde tot verschillende gloeibehandelingen waardoor het moeilijk is om hier iets uit te halen met betrekking tot de korrelgrootte als functie van het Nb-gehalte. Een toenemend percentage Nb lijkt de korrelgrootte te verkleinen.

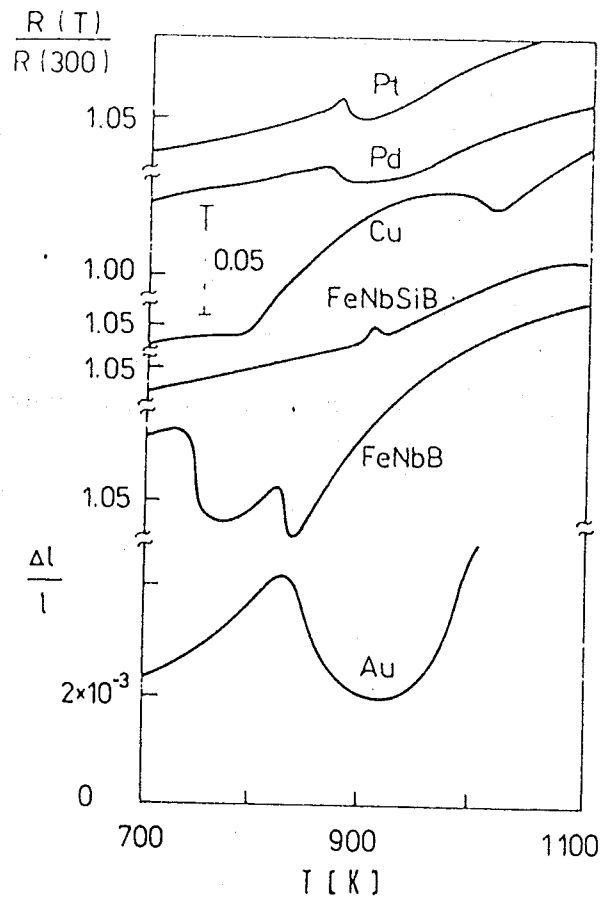
Blijkbaar bevordert een kleine toevoeging van Cu de kristallisatie. Dit kan komen door veelvuldige kiemvorming of gemakkelijke groei of beiden.

Toevoeging van Nb belemmert de kristallisatie. Of er sprake is van moeilijkere kiemvorming of beperkte groei of beiden is op grond van deze experimenten niet vast te stellen.

Kortom: Welke mechanismen er werkzaam zijn en welke elementen daarin een doorslaggevende rol spelen is niet af te leiden uit deze experimenten.

§ 2.5 Substituties voor Nb.

Een poging om de invloed van de toevoeging van Nb te begrijpen heeft geleid tot een experiment waarbij $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{M}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}$ en Nb) onderzocht is [9]. De veronderstelling luidde dat de atoomgrootte van Nb (vooral ten opzichte van de andere elementen in de legering) bepalend is voor de nanokristallisatie. De substituties voor Nb zijn daarom elementen met vergelijkbare afmetingen. Deze legeringen zijn onder, voor magnetische doeleinden, optimale condities gegloeid, hetgeen inhoudt dat de condities onderling verschillen. Met



Figuur 2.15 Relatieve weerstanden en dilatatie van diverse legeringen onder lineaire opwarming (16K/min) [10].

röntgendiffractie werden de gekristalliseerde fasen geïdentificeerd als bcc Fe. De gemiddelde afmetingen van de kristallieten zijn uitgezet in figuur 2.13. Blijkbaar hebben al deze elementen ongeveer dezelfde invloed op de diameter van de gevormde bcc korrels. Toch wordt altijd Nb gebruikt in de "standaard" legering omdat de magnetische eigenschappen hiermee het best gediend worden. Dit betekent overigens dat de gunstige magnetische eigenschappen niet eenvoudigweg toe te schrijven zijn aan de nanokristalliniteit.

De samenstelling speelt zeker een rol van betekenis.

Het percentage Nb is gevarieerd om de invloed op de korrelgrootte vast te kunnen leggen. De preparaten hebben allen dezelfde gloeibehandeling gehad. Figuur 2.14 geeft het resultaat. Een toenemend percentage Nb heeft een kleinere gemiddelde korrelgrootte tot gevolg. Dit geldt voor Nb-percentages tussen de 2 en 7%.

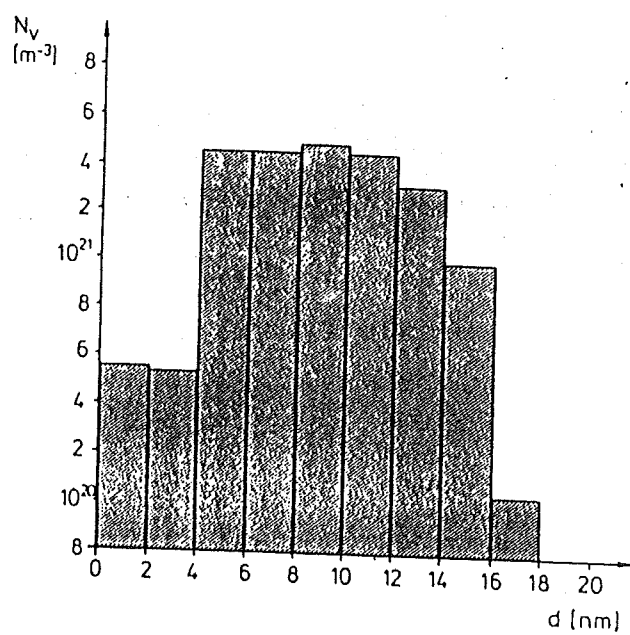
§ 2.6 Substituties voor Cu

Het zoeken naar een antwoord op de vraag: "Waarom speelt Cu zo'n doorslaggevende rol in de nanokristallisatie?" bracht Duhaj [10] tot het volgende experiment. Het uitgangspunt is de slechte oplosbaarheid van Cu in bcc Fe. Om te achterhalen of dit een doorslaggevend gegeven is dat leidt tot de waargenomen nanokristalliniteit wordt Cu vervangen door elementen die wel goed oplosbaar zijn in bcc Fe.

De amorfe legeringen $\text{Fe}_{73.5}\text{X}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ met $\text{X} = \text{Cu}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ zijn onderzocht. De elementen Pt en Pd zijn zeer goed oplosbaar in bcc Fe. De elementen Cu en Au zijn slecht oplosbaar in bcc Fe.

De kristallisatietemperatuur van de legeringen is bepaald door de weerstand te meten tijdens lineair opwarmen. Zowel van de basislegeringen Fe-Nb-B en Fe-Nb-Si-B als van de onderzochte legeringen staan de relatieve weerstanden, uitgezet tegen de temperatuur, afgebeeld in figuur 2.15. Bij het ontstaan van de kristallijne structuur is er een kleine fluctuatie in de weerstand waar te nemen. De kristallisatie van de Cu-bevattende legering begint bij 793 K, terwijl de Pd- en Pt-bevattende legeringen pas bij 854 K kristalliseren. Als gevolg van de extreme brosheid van de Au-bevattende legering zijn hierop dilatatiemetingen uitgevoerd waarbij het begin van kristallisatie werd waargenomen bij 830 K. Een vergelijking van figuur 2.10 met figuur 2.15 laat zien dat de kristallisatietemperaturen voor de legeringen FeSiB waaraan Cu en of Nb zijn toegevoegd, gemeten met de DSC en gemeten met de weerstandsverandering, nagenoeg gelijk zijn.

Een opvallend verschil tussen de legeringen met goed in bcc Fe oplosbare elementen en slecht in bcc Fe oplosbare elementen is de korrelgrootte na langdurig gloeien. De Cu bevattende legering vertoont na 1 uur gloeien op 793 K een korrelgrootte iets kleiner dan de 20 nm en na 5 uur gloeien iets groter dan 20 nm. Ook na langdurig gloeien blijkt er nog steeds een zekere hoeveelheid amorfe fase te bestaan. Uit electronendiffractie volgt dat de roosterconstante van de bcc Fe fase 0.284 nm is. De roosterconstante van zuiver Fe bedraagt 0.28664 nm. De Au bevattende legering vertoont een vergelijkbaar gedrag. De Pd en Pt bevattende legeringen hebben na 2 minuten gloeien op 853



Figuur 2.16 Deeltjesgrootteverdeling van gedeeltelijk gekristalliseerd Fe_{73.4}Cu₁Nb_{3.1}Si_{13.4}B_{9.1} [11].

K kristallen met een grootte van 20-25 nm. Na 5 uur gloeien op dezelfde temperatuur is de kristalgrootte toegenomen tot 50 nm en is ook de kristallisatiegraad toegenomen. De roosterconstante is 0.297 nm. Dit duidt op een oververzadigde vaste oplossing bcc-(Fe,Pd) of bcc-(Fe,Pt).

De afmetingen van de gevormde kristallen in de Pd en Pt bevattende legeringen komt bijna overeen met die van de kristallen gevormd in het volledig gekristalliseerde Fe₇₈Si₁₃B₉ [5].

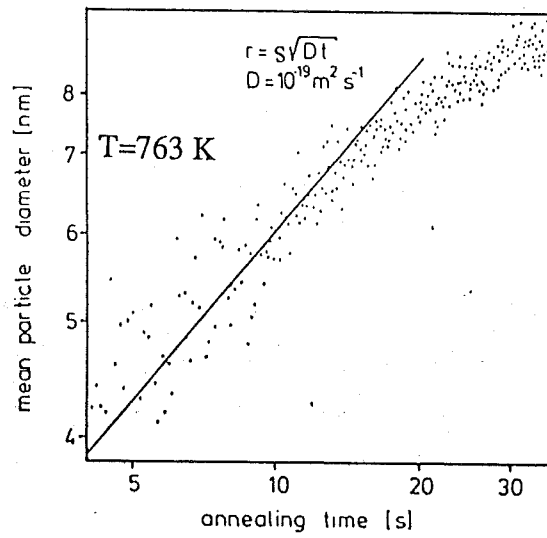
Vastgesteld kan worden dat de legeringen waaraan elementen zijn toegevoegd die slecht oplosbaar zijn in bcc Fe eerder kristalliseren dan legeringen waaraan goed in bcc Fe oplosbare elementen zijn toegevoegd. De kristallen van de legeringen met slecht in bcc Fe oplosbare elementen groeien echter wel langzamer dan de legeringen met goed in bcc Fe oplosbare elementen.

§ 2.7 Isotherme metingen.

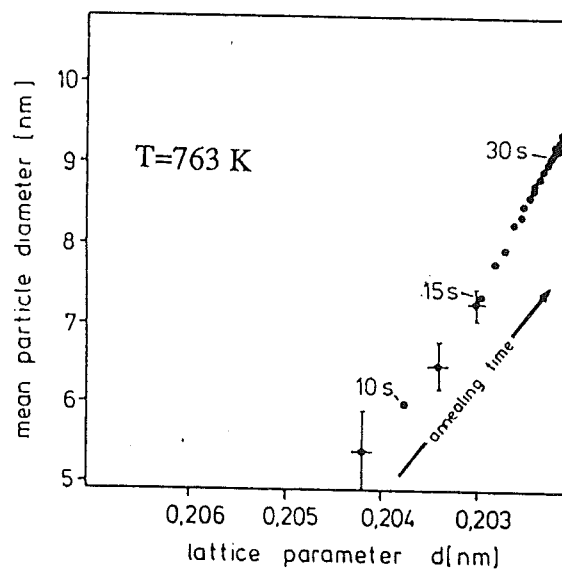
Om het groeiproces te bestuderen is de amorfe legering Fe_{73,4}Cu₁Nb_{3,1}Si_{13,4}B_{9,1} stapsgewijs korte tijd gegloeid op 743 K [11] zodat slechts gedeeltelijke kristallisatie optrad. De kristallisatiekinetiek is op twee manieren gevolgd; namelijk met TEM en XRD. Achtereenvolgens zullen de resultaten van deze twee technieken besproken worden.

TEM: Na diverse tijden gloeien zijn foto's gemaakt waaruit de deeltjesgrootteverdeling is bepaald (figuur 2.16). De auteur suggereert op grond van het resultaat een toename van de kristaldiameter evenredig met de wortel van de tijd hetgeen typisch is voor een diffusie gecontroleerde kristallisatie. Uit de gemeten grootste kristaldiameter in de slechts ten dele gekristalliseerde matrix wordt de diffusiecoëfficiënt bepaald met de formule $r = s\sqrt{Dt}$ [12]. De kristaldiameter wordt hierin voorgesteld door r , de diffusiecoëfficiënt in de amorfe matrix door D en de gloeitijd door t . De dimensieloze parameter s ($0.01 < s < 1$) is afhankelijk van de samenstelling van het grensvlak van de korrel en de samenstelling van de legering [13]. De op deze wijze bepaalde diffusiecoëfficiënt, is een benadering van de diffusiecoëfficiënt in de *amorfe* matrix van het element dat de kristalgroei bepaalt. Welke waarde voor s is genomen is niet vermeld.

Deze analyse geeft diffusiecoëfficiënten van $3 \cdot 10^{-20}$ m²/s bij 743 K en ongeveer $2 \cdot 10^{-18}$ m²/s bij 753 K. De literatuurwaarden van de diffusiecoëfficiënten van de aanwezige elementen in ongeveer dezelfde legeringen bij dezelfde temperaturen zijn met deze waarden vergeleken [11]. Alleen de diffusiecoëfficiënt van Nb heeft een ordegrrootte die overeenkomt met de berekende diffusiecoëfficiënt. De diffusiecoëfficiënten van de andere elementen is ordegrrooten groter. Dit heeft geleid tot de voorzichtige veronderstelling dat de kristalgroei bepaald wordt door de diffusie van Nb in de glasmatrix.



Figuur 2.17 Kristalgroote bepaald uit XRD als functie van gloeitijd van $\text{Fe}_{73.4}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{Si}_{13.4}\text{B}_{9.1}$ [11].



Figuur 2.18 Verschuiving van roosterconstante en kristalgroote tijdens het gloeien van $\text{Fe}_{73.4}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{Si}_{13.4}\text{B}_{9.1}$ [11].

XRD: Met nauwkeurige röntgendiffractiemetingen zijn de diffractiepatronen van de gegloeide preparaten opgemeten en uit de piekverbreding is de gemiddelde deeltjesgrootte bepaald. Wanneer de kristalgrootte uitgezet wordt tegen de gloeitijd (figuur 2.17) wordt er wederom, volgens de auteur, groei evenredig met de wortel van de tijd waargenomen met diffusiecoëfficiënt $D=9,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bij 763 K. Deze waarde is redelijk in overeenstemming met de geschatte waarde uit de TEM foto's. (De waarde van s is wederom niet vermeld).

De diffusiecoëfficiënt van Nb in een bcc Fe-matrix is: $D=5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bij 773 K [14]. De orde-grootte van de geschatte diffusiecoëfficiënt van Nb in de glasmatrix ($D=9,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bij 763 K) komt redelijk overeen met de diffusiecoëfficiënt in de bcc Fe matrix. Deze overeenkomst werd niet echt verwacht vanwege de verschillende structuren waarin de diffusie plaatsvindt.

Uit deze resultaten volgt dat:

- 1) diffusie van Nb waarschijnlijk bepalend is voor de kristalgroeisnelheid;
- 2) niet zeker is of het gaat om de diffusiesnelheid in de kristallen of de diffusiesnelheid in de amorfe matrix.

§ 2.8 Roosterconstantemetingen

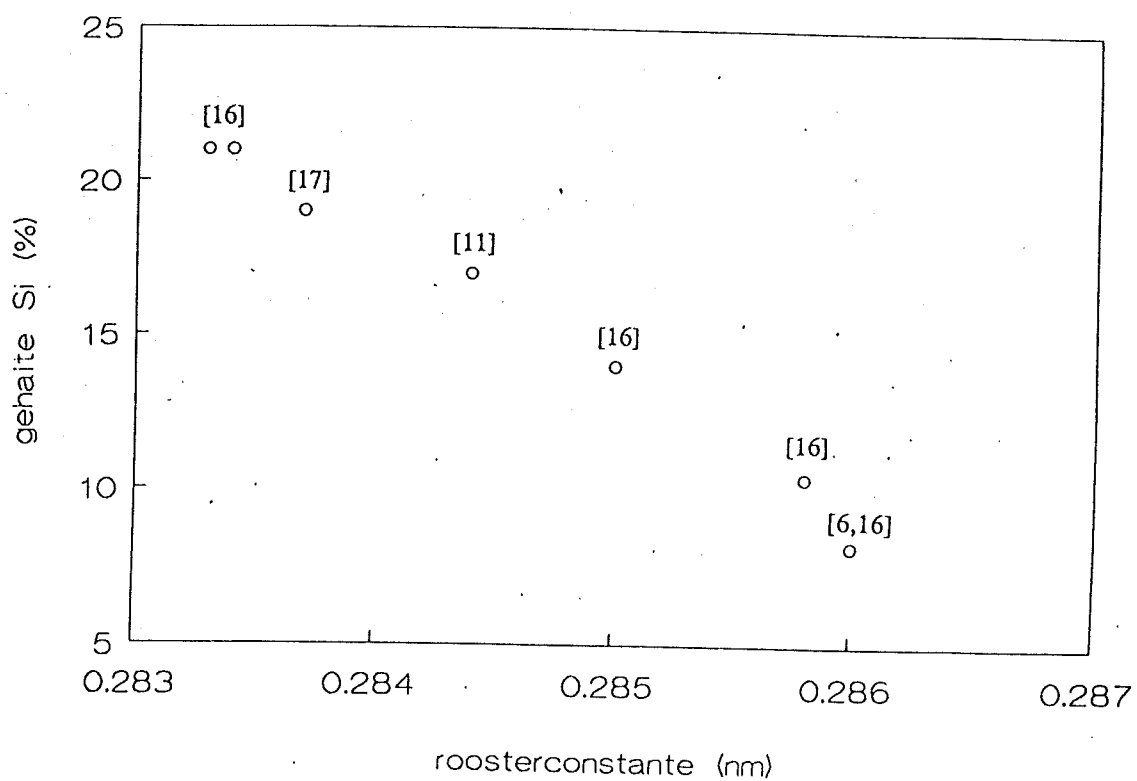
Voor een nauwkeurigere bestudering van de groei van nanokristallen is door diverse auteurs na een bepaalde tijd gloeien steeds opnieuw met röntgendiffractie de roosterconstante bepaald [11]. De roosterconstante neemt af met toenemende gloeitijd. Hieruit (figuur 18) valt op te maken dat de roosterconstante van het gevormde kristal significant verandert met de grootte van de kristaldiameter hetgeen zou kunnen betekenen dat de samenstelling verandert met toenemende korrelgrootte.

(In figuur 2.18 is de netvlakafstand tussen de 110-vlakken uitgezet op de x-as welke vermenigvuldigd met $\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ de roosterconstante oplevert).

Samenstelling van zowel de amorfe als de kristallijne fase op grond van roosterconstantemetingen

Köster [11] hanteert de volgende verbanden: De afname van de roosterconstante van circa 0.8% ten opzichte van zuiver Fe wordt voornamelijk toegescheven aan een hoog percentage Si. Ook B doet de roosterconstante afnemen. Cu zou tot een toename van de roosterconstante leiden van 0.1% per toegevoegd atoomprocent Cu. Per toegevoegd at% Nb neemt de roosterconstante met 0.075% toe [15].

Een aantal factoren maakt het moeilijk op grond van deze getallen iets te zeggen over de samenstelling van de kristallijne fase. Op de eerste plaats zijn de getallen die hierboven zijn gegeven niet nauwkeurig. De effectieve atoomdiameter van de elementen als deze zijn opgelost in de bcc Fe fase is niet goed bekend. Op de tweede plaats hebben de elementen tegengestelde effecten op de roosterconstante en kan er dus uit de meting van één grootheid geen uitspraak



Figuur 2.19 Gehalte Si als functie van de roosterconstante zoals in de literatuur aangetroffen.

gedaan worden over de samenstelling. Overigens worden er in de literatuur wel degelijk getallen genoemd met betrekking tot de opgeloste percentages Si in de kristallijne fase (Appendix A geeft hier een overzicht van). De samenstelling van de legeringen, de preparaatbehandelingen en de methode waarmee de samenstelling werd bepaald verschilden nogal sterk waardoor ook de spreiding in de resultaten enorm is.

Interessant is het gehalte Si als functie van de roosterconstante zoals deze in de literatuur aangetroffen wordt; zoals figuur 2.19 laat zien is dit verband bij benadering lineair hetgeen betekent dat de gevolgde bepalingen van het gehalte Si uit een roosterconstante eenduidig zijn. Hoewel nergens expliciet vermeld, wordt aangenomen dat bij al deze bepalingen verondersteld is dat er geen Nb, Cu en B aanwezig is in het bcc-Fe.

§ 2.9 Aanleiding voor verder onderzoek.

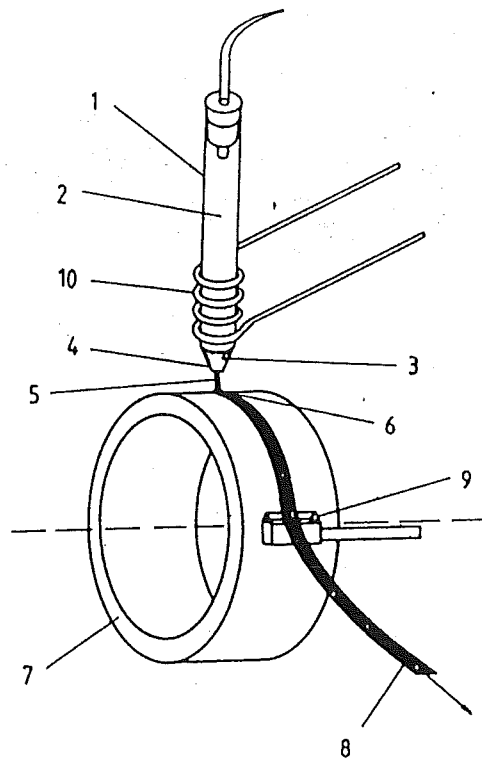
Zoals uit het voorafgaande blijkt is er nog niet veel bekend over de kristallisatie van $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ die leidt tot de bcc Fe kristalletjes in de amorfe matrix. Welk mechanisme hiervoor verantwoordelijk is kan tot nu toe niet vastgesteld worden. Dit afstudeeronderzoek is erop gericht te achterhalen waarom er nanokristallen worden gevormd. Blijkbaar is het de kinetiek die deze structuur bepaalt want er is geen sprake van een thermodynamische evenwichtsfase. Om het kristallisatiemechanisme te begrijpen is het zinvol om te weten hoe de legeringselementen zich als functie van de tijd en temperatuur gaan verdelen over de twee fasen: de nanokristallen en de resterende amorfe fase. Dit geeft een indruk van de voor kristallisatie noodzakelijke diffusieprocessen.

In dit hoofdstuk zijn redenen gegeven om vooral koper en niobium nader te beschouwen. Hoe koper en niobium zich verdelen over de twee fasen is tot op heden geen onderwerp van studie geweest.

Uit de experimenten in het voorafgaande weergegeven is niet op een directe wijze de samenstelling van de twee fasen te bepalen.

De Hoge Resolutie Electronen Microscoop biedt in principe de mogelijkheid een samenstellingsanalyse uit te voeren binnen enkele kubieke nanometers met behulp van Energie Dispersieve X-ray analyse. Het materiaal dient daartoe een warmtebehandeling te krijgen die een structuur oplevert waarin beide fasen geanalyseerd kunnen worden.

Om deze geschikte gloeibehandeling te vinden zijn eerst kinetische experimenten uitgevoerd met behulp van XRD, weerstandmetingen, geluidsnelheidmetingen en TEM waarbij tijdens isotherme gloeiingen het materiaal als functie van de tijd bestudeerd is. Vervolgens is de samenstelling van de twee fasen met de EDX-apparatuur in de HREM bepaald.



Figuur 3.1 Schematische weergave van de melt-spinning techniek.
 1- kwarts buis, 2- gas onder druk (Ar), 3- smelt, 4- spuitopening, 5- vloeibaar materiaal, 6- puddle of stolfront, 7- koperen wiel, 8- lint, 9- schraper, 10- hoog frekvent spoel. [20]

Hoofdstuk 3 Experimentele aspecten van het onderzoek

In dit hoofdstuk worden alle gebruikte opstellingen en instrumenten op summiere wijze besproken. Veelal zal verwezen worden naar andere rapporten waar experimentele details van sommige opstellingen uitvoerig aan de orde zijn gekomen. De verwerking van de kale meetresultaten tot bruikbare grootheden wordt in dit hoofdstuk behandeld wanneer er sprake is van een standaardmethode. Mocht er op grond van de resultaten van de experimenten een ongebruikelijke verwerking nodig zijn dan komt deze aan bod in het hoofdstuk waar de resultaten besproken worden.

§ 3.1 Het onbehandelde preparaat.

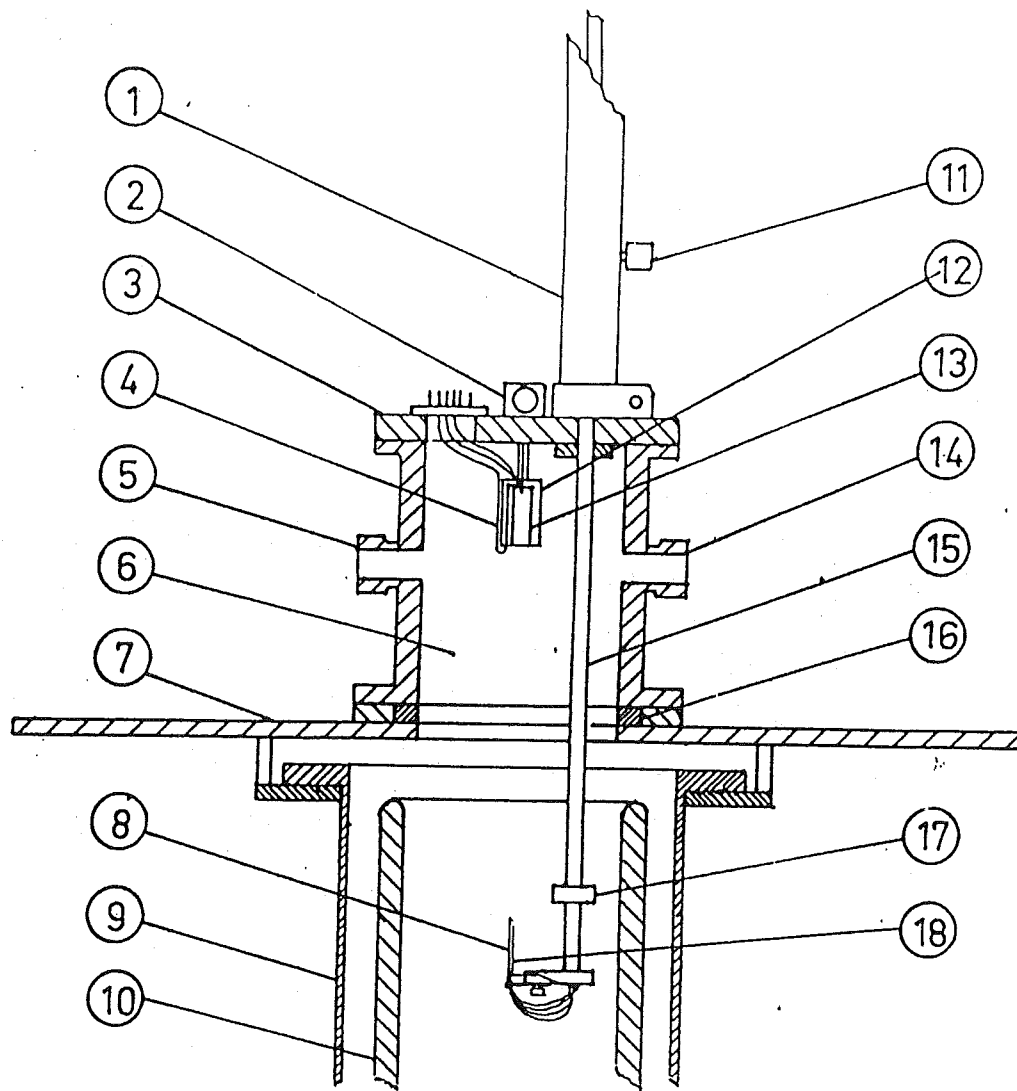
Het amorfe materiaal is beschikbaar gesteld door Dr. G. Herzer en afkomstig van de firma Vacuumschmelze GmbH, te Hanau. Het is daar geproduceerd met behulp van de melt-spinning (flitsgiet) techniek. Figuur 3.1 geeft een schematische weergave van de produktiemethode. Het vloeibare metaal wordt op een snel ronddraaiend (vaak koperen) wiel gespoten waarbij de afkoelsnelheid zo groot is dat er geen kiemvorming en groei van kristallen optreedt. De samenstelling van het materiaal is door Vacuumschmelze opgegeven als $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$. Het materiaal is (20.0 ± 0.5) mm breed en (0.024 ± 0.002) mm dik.

§ 3.2 De warmtebehandeling

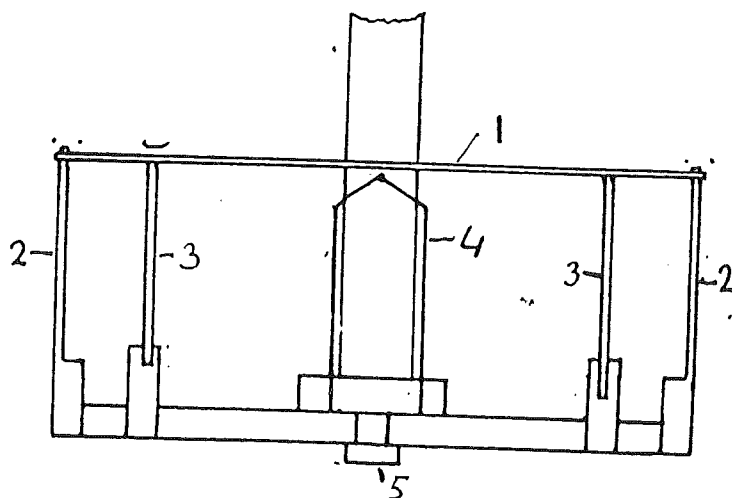
De warmtebehandelingen zijn voor alle experimenten (m.u.v. de *in situ* weerstandsmeting) uitgevoerd in een oven waar het lintmateriaal in een open kwartsbuis geschoven werd. Aangezien de kwartsbuis een binnendiameter van ongeveer 6 mm had is het materiaal smaller gemaakt door het te knippen. In het materiaal zijn aan de geknipte rand spanningen ontstaan ten gevolge van plastische deformatie. Dit gedeformeerde materiaal is eraf geschuurd. Door de oven is een He stroom geleid. De temperatuur in de oven is binnen 1 K nauwkeurig constant in de ruimte en de tijd.

§ 3.3 Elektrische weerstand

In situ weerstandsmetingen zijn uitgevoerd met een computer gestuurde wisselspanning Thomson (Kelvin) brug waarvan de details elders [20, 21] zijn vermeld. In figuur 3.2 is de meetopstelling schematisch weergegeven. Het preparaat, een stukje lint ter lengte van de preparaathouder (± 8 cm) en een breedte van ± 3 mm, wordt bevestigd op een



Figuur 3.2 Schematische weergave van de weerstandsofstelling
 1- geleidebuis, 2- waterkoeling, 3- deksel van de ovenkamer, 4- regelthermokoppel, 5- gasinlaat (Ar), 6- ovenkamer, 7- tafel, 8- preparaathouder (zie fig. 4.6), 9- houten kist, 10- aansluitdraden, 11- bediening meetstok, 12- ovenmantel, 13- oven, 14- gasuitlaat, 15- meetstok, 16- schuif, 17- stootblok, 18- meetthermokoppel [20]



Figuur 3.3 Schematische weergave van de preparaathouder van de weerstandsofstelling
 1- preparaat, 2- aansluitdraden wisselspanning, 3- Pt-meetdraden 4- meetthermokoppel, 5- bevestigingsschroef. [20]

manier zoals weergegeven in figuur 3.3. De temperatuur van de oven is tot op 0.5 K nauwkeurig in te stellen. Voordat er gemeten kan worden wordt de brug in balans gebracht hetgeen volledig computergestuurd gebeurt. In de oven wordt argon onder 1 atmosfeer ingebracht om oxidatie van het preparaat te voorkomen. De onnauwkeurigheid in de weerstandsverandering wordt veroorzaakt door temperatuurschommelingen en een instrumentele fout. Na het bepalen van de temperatuurscoëfficiënt is het mogelijk de fout in de weerstandsverandering te schatten. Grofweg kan gesteld worden dat de onnauwkeurigheid 100 ppm bedraagt. De onnauwkeurigheid in de bepaling van de *absolute waarde* van de weerstand bedraagt circa 10 %.

§ 3.4 Röntgendiffractie

Van de gegloeide preparaten zijn na verschillende tijden met een diffractometer (figuur 3.4) de röntgendiffractiepatronen opgemeten. De röntgenbuis T zendt een bundel monochromatische röntgenstraling uit welke onder een hoek θ invalt op het preparaat C. De reflecties worden door een detector D geteld. Volgens de wet van Bragg treedt diffractie alleen op onder een hoek θ als geldt:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

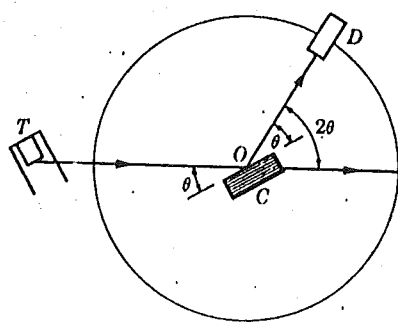
waarin λ de golflengte van de gebruikte straling is, d de netvlaksafstand en n de orde van de reflectie ($n=1,2,3,\dots$). Hierin zijn h,k en l de millerindices van de betreffende vlakkenschaar. Tussen d_{hkl} en hkl bestaat voor ieder tralie een verband. Voor een kubisch tralie geldt voor eerste orde reflectie:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}} \quad (2)$$

waarin a de roosterconstante voorstelt en H,K en L de Laue indices zijn ($nh = H$, $nk = K$ en $nl = L$). Door de intensiteit van de gediffracteerde bundel als functie van de hoek θ uit te zetten ontstaat het diffractiepatroon.

Piekverbreding

De reflectiepieken, ook wel lijnprofielen genoemd, blijken niet altijd even scherp te zijn. Ook dicht in de buurt van $\sin\theta$ waarvoor reflectie optreedt wordt een aanzienlijke



T = röntgenbuis
 C = preparaat
 O = middelpunt diffraktometer-
 cirkel
 D = detektor

Figuur 3.4 De diffraktometer [22]

intensiteit gemeten. De verbreding van de lijnprofielen heeft twee oorzaken: Instrumentele verbreding en structurele verbreding. Instrumentele verbreding is verbreding waarvan de oorzaak niet schuilt in atomaire opbouw van het preparaat. De belangrijkste bijdrage hierin vormt het niet monochromatisch zijn van de gebruikte röntgenstraling. De structurele verbreding vindt zijn oorzaak wel in de atomaire structuur van het preparaat. Aan de ene kant is het de deeltjeskleinheid die het lijnprofiel doet verbreden en aan de andere kant zijn het verstoringen in de atomaire rangschikkingen waardoor het lijnprofiel verbreedt.

Het gemeten profiel, het (h)-profiel, is dus een convolutie van het structureel verbrede (f-)profiel en het instrumenteel verbrede (g-)profiel. Wanneer het (f)-profiel en het (g)-profiel bekend zouden zijn is het zeer eenvoudig om het (h)-profiel te berekenen. In tegenstelling tot convolutie is deconvolutie niet analytisch uit te voeren voor een willekeurig (h)-profiel zodat benaderingen nodig zijn. Allereerst zal een deconvolutie plaats moeten vinden om de instrumentele verbreding te elimineren.

In dit onderzoek is gebruik gemaakt van een methode waarbij analytische functies aangenomen worden voor f, g en h. Na de eliminatie van de instrumentele invloed zal het overgebleven profiel ontrafeld moeten worden in een bijdrage van de verbreding ten gevolge van de deeltjesgrootte en een bijdrage voortvloeiend uit rek in het kristal. Ook hierbij wordt gebruik gemaakt van een deconvolutie techniek waarbij analytische functies aangenomen worden. Hieronder zal concreter ingegaan worden op de gebruikte methoden. De beschrijving is bijna in zijn geheel overgenomen uit een intern rapport [23].

Scheiding van de invloeden

Een oplossing voor het deconvolutieprobleem is voorgesteld door Langford[24]. Hierin wordt gesteld dat de verbreding door de instrumentele invloeden een Cauchy-functie benadert terwijl het profiel ten gevolge van roosterdeformaties bijna beschreven kan worden met een Gauss-functie. Deze twee functies zien er als volgt uit:

$$\text{Cauchy: } I_c(x) = I_c(0) \frac{w_c^2}{w_c^2 + x^2} \quad (4)$$

$$\text{Gauss: } I_g(x) = I_g(0) \exp\left(\frac{-\pi x^2}{\beta g^2}\right) \quad (5)$$

Afhankelijk van de verbredende factoren in preparaat en instrument zal het uiteindelijk gemeten profiel een vorm hebben die noch helemaal Cauchy noch helemaal Gauss is. Langford stelt daarom als benadering voor het gemeten profiel een Voigt-functie voor die een convolutie is van een Gauss-functie en een Cauchy-functie. De vorm van de Voigt-functie

wordt bepaald door de breedten van de samenstellende Cauchy- en Gauss-functie. De vorm wordt gedefiniëerd door de vormfactor $\left(\frac{2w}{\beta}\right)$.

De halfwaardebreedte $2w$ is de breedte van de functie op halve hoogte van het maximum, dus op $\frac{1}{2} I(0)$. De integrale breedte β is het oppervlak onder de kromme gedeeld door de maximale hoogte $I(0)$. Voor een Cauchy- en een Gauss-kromme is de vormfactor eenvoudig te berekenen:

$$\text{Cauchy: } \frac{2w_c}{\beta_c} = \frac{2}{\pi} \approx 0.6366 \quad (6)$$

$$\text{Gauss: } \frac{2w_g}{\beta_g} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0.9395 \quad (7)$$

Voor een Voigt-functie geldt dus:

$$0.6366 \leq \frac{2w_v}{\beta_v} \leq 0.9395$$

Uit $\mathbb{F}(2w_v, \beta_v)$ kunnen de relatieve breedten van de Cauchy- en Gauss-functie bepaald worden, uit $\frac{2w_v}{\beta_v}$ en β_v de absolute breedten. De aanpassing van het profiel aan een Voigt-functie gebeurt dus op grond van de meting van $2w$ en β van het profiel. Het h- en g- profiel zijn dus met deze aannamen, een convolutie van een Cauchy-profiel (g_c resp. h_c) en een Gauss-profiel (g_g resp. h_g):

$$g = g_c * g_g \quad (8)$$

$$h = h_c * h_g \quad (9)$$

Uit bovenstaande tekst volgt dat uiteindelijk geldt:

$$h_c * h_g = g_c * g_g * f \quad (10)$$

De convolutie van een Cauchy-functie met een andere functie levert alleen weer een Cauchy-functie, als die andere functie een Cauchy-functie is. Omdat voor een Gauss-functie hetzelfde geldt, moet volgens (10) ook het f-profiel uit een Cauchy- en een Gauss-functie bestaan:

$$f = f_c * f_g \quad (11)$$

Het f-profiel is ook een Voigt-functie.

Deconvolutie van twee Cauchy-functies gaat gepaard met het aftrekken van de breedten van de functies. Bij deconvolutie van twee Gauss-functies worden de kwadraten van de breedten afgetrokken. Deconvolutie van het gemeten h-profiel met het instrumentele g-profiel vindt dus eenvoudig plaats door:

$$\beta_c^f = \beta_c^h - \beta_c^g \quad (12)$$

$$(\beta_g^f)^2 = (\beta_g^h)^2 - (\beta_g^g)^2 \quad (13)$$

waarin β_c^f staat voor de integrale breedte van de Cauchy-component van het f-profiel en de rest analoog. De zo gevonden β_c^f en β_g^f kunnen gebruikt worden om het f-profiel te beschrijven.

In het artikel van Langford [24] wordt duidelijk dat benaderende relaties nodig zijn om Voigt-functie en Cauchy- en Gauss-componenten in elkaar om te rekenen. Bovendien geeft Langford geen mogelijkheid om, na meting van één orde van een reflectie, de invloeden van deeltjesgrootte en roosterdeformaties te scheiden. Mittemeijer en de Keijser [25] voorzien in beide moeilijkheden. In [24] wordt het recept gegeven om de Langford-Voigt-methode toe te passen. Door de aanwezigheid van zowel de $K\alpha_1$ - als de $K\alpha_2$ -component in het röntgenspectrum is het hele profiel nooit als (per definitie symmetrische) Voigt-functie te beschrijven. Daarom wordt allereerst α_2 -eliminatie volgens Rachinger [25,26] gedaan. Vervolgens worden β_c^f en β_g^f verkregen via benaderende analytische relaties, die een fout van 1% of minder veroorzaken.

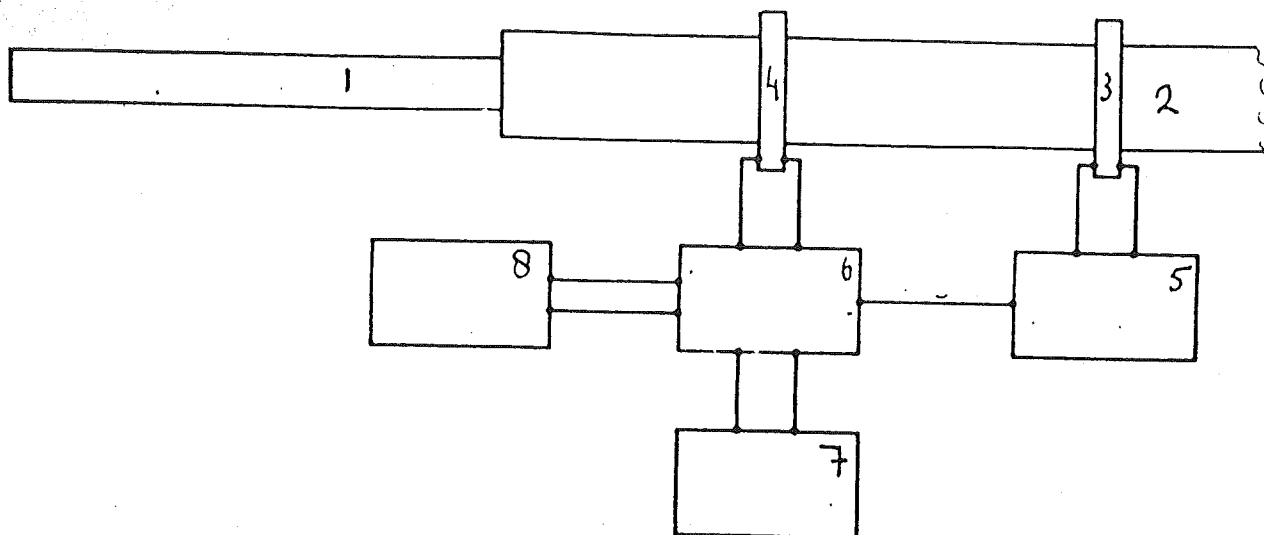
De Cauchy-component wordt nu toegeschreven aan deeltjesgrootte:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_c^f \cos \theta} \quad (14)$$

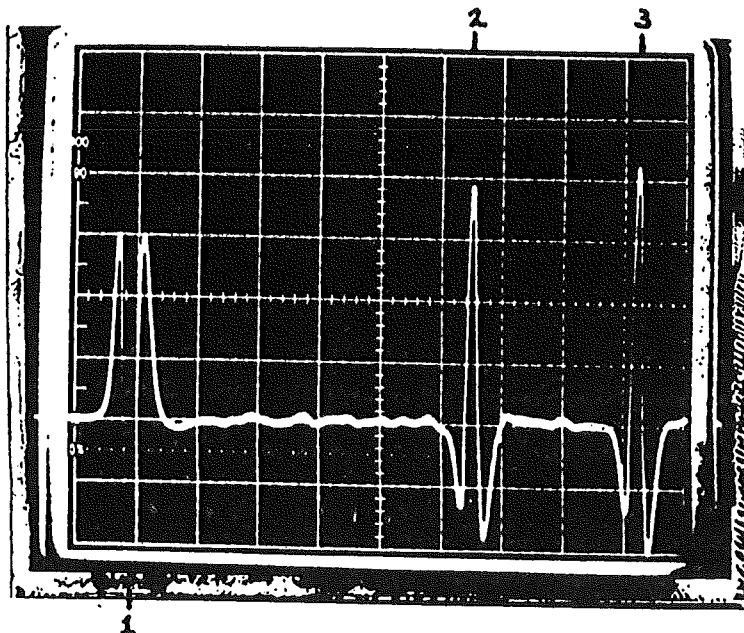
In deze formule van Scherrer, die het verband tussen deeltjesgrootte en integrale breedte geeft, is D de deeltjesgrootte, λ de golflengte en θ de verstrooiingshoek. "Deeltjesgrootte" betekent in dit verband: de gemiddelde grootte van de coherent verstrooiende gebieden in de richting loodrecht op de diffrakterende vlakkenschaar.

De Gauss-component wordt toegeschreven aan de roosterdeformaties:

$$e = \frac{\beta_g^f}{4 \tan \theta} \quad (15)$$



Figuur 3.5 Schematische weergave van de opstelling om de geluidssnelheid te meten 1- preparaat, 2- aandrijfslint, 3- aandrijfspoel, 4- meetspoel, 5- pulse generator, 6- versterker, 7- oscilloscoop, 8- teller. [20]



Figuur 3.6 Voorbeeld van een oscilloscoop signaal bij de pulse echo techniek [20]

De roosterdeformaties worden hierin voorgesteld door de grootte e . Deze stelt een gemiddelde relatieve afwijking van de netvlakafstand d voor:

$$e = \frac{\Delta d}{d} \quad (16)$$

Zowel D als e zijn niet meer dan een bepaald gemiddelde van de verdelingen van deeltjesgrootten en de roosterdeformaties. Hoewel exacte fysieke interpretatie van beiden onduidelijk is, zijn beiden goed genoeg om de toestand op atomaire schaal in een getal weer te geven. Daarom zijn ze vooral geschikt bij het bestuderen van veranderingen, zoals in dit onderzoek is gebeurd. Overigens is het begrijpelijk dat de met deze methode verkregen grootheden slechts beperkte informatie leveren. Van het gemeten profiel wordt namelijk niet meer gebruikt dan de halfwaarde-breedte en de integrale breedte. De "rest" van het profiel kan dan nog talloze vormen aannemen, waarover slechts aannemen gedaan worden en waar niet nader naar gekeken wordt. Uit het voorafgaande volgt dat het moeilijk is om iets over de nauwkeurigheid van de methode te zeggen. Dit kan slechts na vergelijkende analyses met andere methoden, hetgeen binnen dit afstudeeronderzoek niet gedaan is.

§ 3.5 Elasticiteitsmodulus

De elasticiteitsmodulus is bepaald met behulp van de puls-echo methode[27]. Deze methode maakt gebruik van het feit dat de elasticiteitsmodulus E recht evenredig is met het kwadraat van de geluidssnelheid v . Voor een isotrope stof geldt [28]:

$$E = \rho v^2 \quad (17)$$

waarin ρ de dichtheid is. De geluidssnelheid is gemeten met een opstelling die schematisch weergegeven is in figuur 3.5. Een geluidsgolf, die in ferromagnetisch lint wordt uitgezonden bij de aandrijfspoel (driver coil), zal een piek geven bij het meetspoeltje (pick up coil). Bij de verbinding tussen het aandrijfslint en het preparaat zal de geluidsgolf voor een deel reflecteren hetgeen resulteert in een tweede piek die in tegenfase is met de eerste piek. Aan het eind van het preparaat zal het resterende deel van de geluidsgolf worden gereflecteerd zodat een derde piek het meetspoeltje bereikt. In figuur 3.6 staan de besproken pieken afgebeeld. Met behulp van het tijdsverschil Δt tussen de pieken 2 en 3 en de opgemeten lengte van het preparaat L kan de geluidssnelheid berekend worden volgens:

$$v = \frac{2L}{\Delta t} \quad (18)$$

Voor een specifiekere beschrijving van de meetmethode en meetopstelling wordt verwezen naar Koebrugge[21].

Het preparaat, een stukje lint van ± 100 mm bij ± 3 mm, is met behulp van vonkassen aan het aandrijf lint bevestigd. Door het preparaat diverse tijden isotherm te gloeien in een oven wordt de structuur veranderd. Na een bepaalde tijd gloeien wordt het preparaat snel uit de oven gehaald en wordt de geluidssnelheid op kamertemperatuur gemeten.

De nauwkeurigheid van deze techniek, toegepast bij het meten van structuurrelaxatie van amorfe stoffen blijkt $0.01 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ in het kwadraat van de geluidssnelheid te zijn [20].

3.6 Transmissie Electronen Microscopie (TEM)

De electronenmicroscopie stelt ons in principe in staat om details van (bijna) atomaire afmetingen in de structuur van de vaste stof op te sporen. Voor een beschrijving van de electronenmicroscopie wordt verwezen naar [30].

Aangezien het doordringingsvermogen van electronen in de vaste stof zeer gering is en de techniek transmissie is moet het preparaat daar waar de structuur bekeken zal worden zeer dun zijn (± 100 nm voor Fe-legeringen). In nanokristallijn materiaal moet het preparaat nog dunner zijn dan de maximale dikte die gegeven wordt door de indringdiepte van de electronen. Het is van groot belang dat de dikte van het preparaat kleiner is dan de diameter van de kristallen omdat er anders veelvuldig een overlapping van kristallen zal optreden en afzonderlijke kristallen niet waargenomen kunnen worden. Wanneer de afstand tussen de kristalletjes relatief groot is kan deze eis versoepeld worden tot een dikte van enkele malen de diameter van de kristalletjes.

Deze eis heeft nogal wat consequenties voor de preparaatbereiding. Het "dunnen" van het preparaat is gedaan met ionenetsen. Hierbij wordt het preparaat in de Gatan ionmiller onder een lage hoek beschoten met Ar ionen met een energie van 5keV totdat perforatie optreedt. Uit ervaring blijkt dat net naast het ontstane gat het materiaal voldoende dun is om te voldoen aan bovenvermelde 'eisen'.

De ionenbeschieting vindt plaats onder koeling met vloeibaar stikstof om te voorkomen dat de structuur of de samenstelling van verschillende fasen in het preparaat tijdens deze behandeling zou veranderen door temperatuursverhoging. Het is niet uit te sluiten dat er een zeer dunne amorfe laag gevormd wordt op het preparaatoppervlak.

Een ander nadelig aspect van het dunnen betreft de breekbaarheid van het gevormde preparaat. Wanneer het preparaat slechts door de koperen *ringetjes* in de preparaa houder vastgehouden

wordt en met Ar ionen beschoten wordt totdat perforatie optreedt is het preparaat zo dun geworden dat het veel sterkte en stijfheid verloren heeft.

Bij het inbrengen van het preparaat in de preparathouder is een kans op breken zeer groot.

Bij magnetische preparaten bestaat ook de kans dat er deeltjes van het preparaat in de electronenmicroscop afbreken hetgeen zou resulteren in negatieve gevolgen voor het gebruik van de microscop.

Om toch voldoende dunne plekken in het preparaat te hebben maar ook een voldoende grote stijfheid en sterkte is tijdens het 'ionmillen' een koperen *roostertje* op het preparaat gelegd.

Het materiaal wordt alleen weggesputterd in de mazen van het koperen netwerkje en het preparaat behoudt onder de verbindingen die het rooster vormen de oorspronkelijke dikte.

De preparaten werden verkregen door in de beschreven constructie het materiaal onder een hoek van 20° met het oppervlak te beschieten met 5 keV Ar-ionen totdat perforatie optreedt.

Het vaststellen van de aanwezigheid van een perforatie vindt plaats met behulp van een lasertje dat het preparaat "bekijkt" tijdens het ionmillen. Indien een perforatie geconstateerd wordt

krijgt de terminator een signaal en de ionenbeschieting stopt. Vanaf dat moment kan het 'nadunnen' beginnen waarbij het preparaat met 4.5 keV Ar-ionen onder een hoek van $13^\circ \pm 30$ minuten lang beschoten wordt. Een nog lagere hoek heeft geen zin omdat het reeds gedunde materiaal dan door de omringing van de 'hoge' muren van het koperen roostertje niet meer aangestraald kan worden.

De preparaten zijn met twee electronenmicroscopen bestudeerd: De Philips EM 400, een "gewone" electronenmicroscop en de Philips CM30T, een Hoge Resolutie Electronen Microscop (HREM) waarvan de specificaties elders gegeven zijn [31].

Op de EM 400 zijn foto's gemaakt van de nanokristallen in de amorfe matrix. De deeltjesgrootteverdeling (en daarmee ook de gemiddelde deeltjesgrootte) is met behulp van kwantitatieve analyse uit gemaakte foto's bepaald.

De bepaling van de deeltjesgrootteverdeling.

Om ervoor te zorgen dat er een correcte deeltjesgrootteverdeling gevonden wordt moet het zeker zijn dat de geanalyseerde foto's representatief zijn voor de situatie in het materiaal. Net naast de perforatie is het materiaal zeer dun en misschien wel dunner dan de grootste diameter van de kristallen. Bij een dikke laag is het moeilijk vaststellen wat de diameter van een kristal is omdat hier veelvuldig overlapping van kristallen optreedt. De zone die én representatief is én goed te analyseren is bevindt zich daar waar overlappende kristallen aanwezig zijn die nog wel te scheiden zijn. Uit het feit dat er overlap is wordt geconcludeerd dat de laag voldoende dik is om het een representatieve laag te mogen noemen.

Om een goede deeltjesgrootteverdeling te krijgen zou de diameter van alle kristalletjes bepaald moeten worden. Dit levert echter wel problemen op omdat sommige deeltjes een zeer vaag contrast hebben met de amorfe matrix waardoor niet bepaald kan worden wat de diameter is. Alleen de deeltjes met een voldoende scherp contrast met de amorfe matrix konden gemeten worden om de deeltjesgrootteverdeling vast te stellen. Aangenomen is dat alle deeltjes een even grote kans hadden om in de foto's een scherp contrast met de omgeving te vertonen. Enige subjectiviteit bij de beoordeling van het wel of niet voldoende contrast hebben van een deeltje met de omgeving is niet uit te sluiten.

De vergroting van de foto's was 580 000 X; de kleinst waarneembare kristallen waren op de foto's 1 mm groot, bij het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling werd een bin-grootte van 1.7 nm gehanteerd.

In de deeltjesgrootteverdeling staat de frequentie f_i uit tegen diameterinterval d_i . De frequentie f_i is het aantal deeltjes n_i (welke een diameter hebben binnen diameterinterval d_i) gedeeld door het totaal aantal opgemeten deeltjes n_t .

De volume gewogen gemiddelde diameters zijn bepaald met de volgende formule:

$$d_g = \sum_{i=1}^k f_i \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_i}{2}\right)^3 d_i / \sum_{i=1}^k f_i \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_i}{2}\right)^3 = \sum_{i=1}^k f_i d_i^4 / \sum_{i=1}^k f_i d_i^3 \quad (19)$$

waarin k het aantal diameterintervallen is.

De statistische fout in de berekening van de gemiddelde diameter d_g is als volgt bepaald:

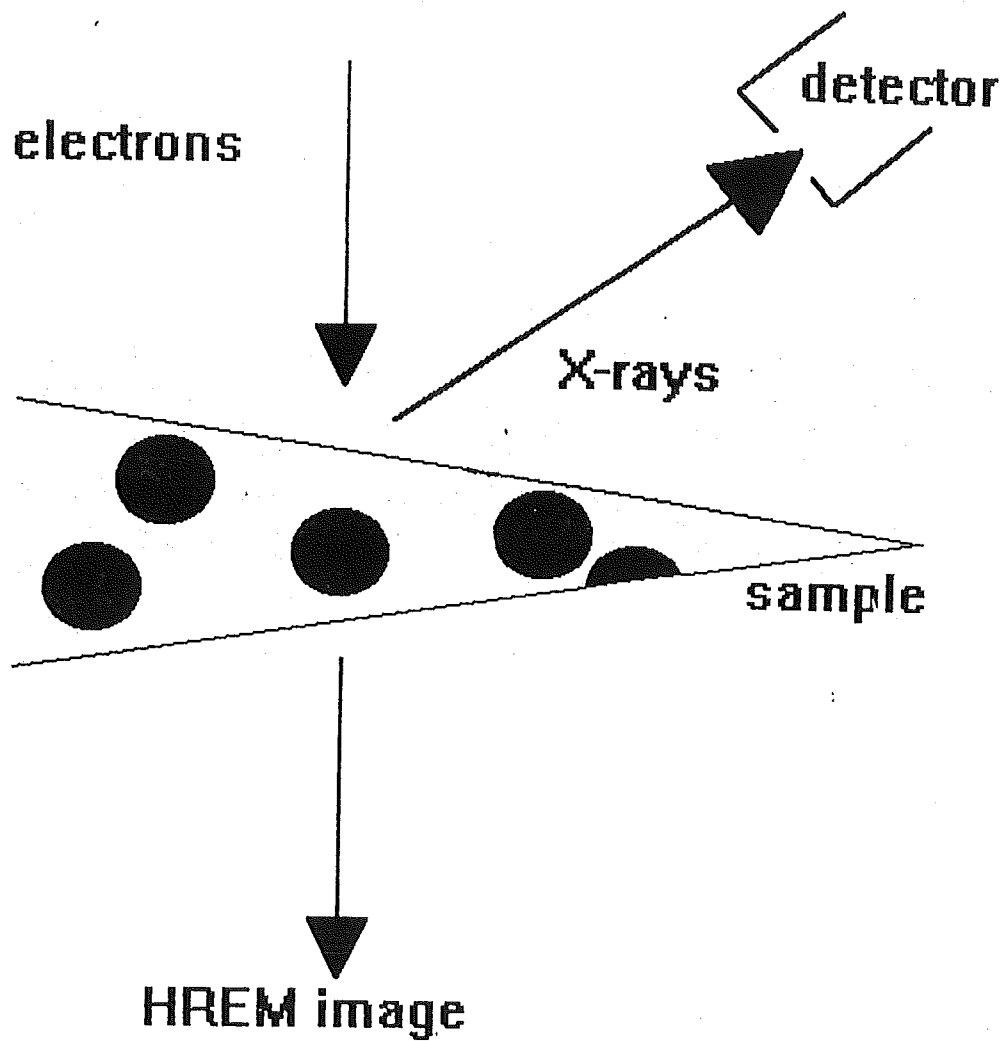
De individuele gemeten waarden d_i in een analyse van een foto liggen verdeeld rond een gemiddelde waarvan de standaardafwijking σ_x als volgt bepaald wordt:

$$\sigma_d^2 = \left(\frac{1}{n-1}\right) \sum_{i=1}^n (d_i - d_g)^2 \quad (20)$$

waarin n het aantal gemeten deeltjes is.

Wanneer een tweede steekproef ter grootte n uitgevoerd wordt, wordt over het algemeen een iets andere waarde voor d_g gevonden. Dus ook de gemiddelde waarde uit een serie steekproeven zal verdeeld liggen rond een gemiddelde. In het laatste geval is er sprake van een normaalverdeling waarvan de standaardafwijking σ_{d_g} gegeven wordt door:

$$\sigma_{d_g} = \frac{\sigma_d}{\sqrt{n}} \quad (21)$$



Figuur 3.7 Schematische weergave van de EDX-meting in de HREM.

Met behulp van formule (19) tot en met (21) is dus de gemiddelde diameter met de statistische fout berekend.

Op de CM30T is met een groter scheidend vermogen gekeken naar de kristallijne structuur in de amorfe matrix.

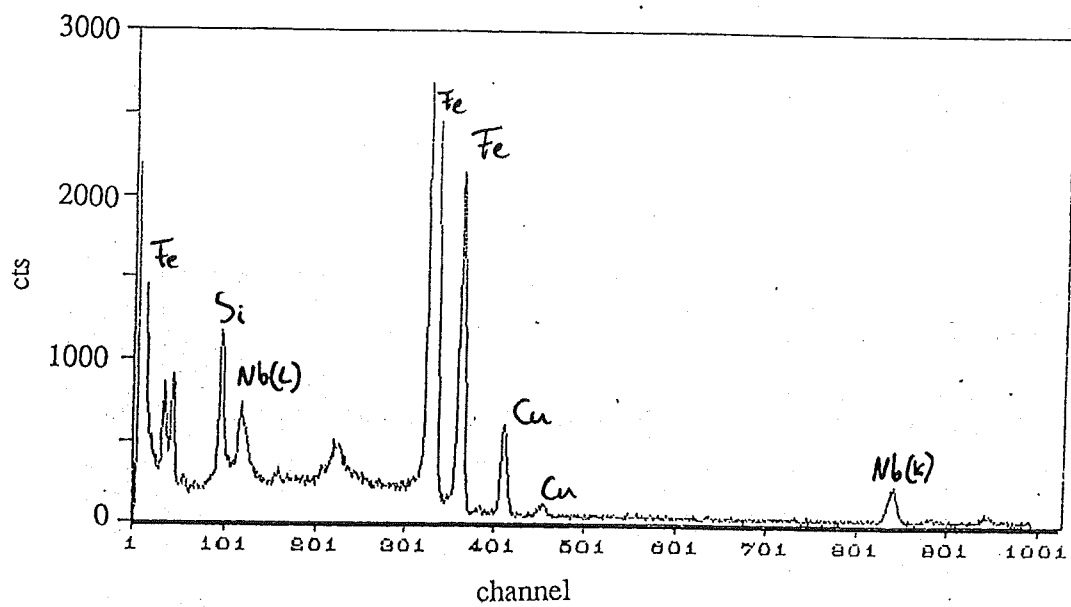
§ 3.7 Kwantitatieve elementanalyse in de HREM met behulp van Energie Dispersieve Röntgenanalyse (EDX).

Op de HREM (CM30T) is de mogelijkheid om met apparatuur van Link een kwantitatieve elementanalyse op zeer kleine schaal uit te voeren. Het principe is als volgt: Het met electronen "beschoten" materiaal zendt röntgenquanten uit. De röntgenquanten hebben een bepaalde hoeveelheid energie die karakteristiek is voor het element waardoor het is uitgezonden. De röntgenquanten kunnen energiedispersief gedetecteerd worden. Het aantal röntgenquanten van een bepaalde energie is een maat voor de hoeveelheid aanwezige atomen waarvoor de energie karakteristiek is. Figuur 3.7 laat schematisch het principe van de meting zien. Figuur 3.8 laat een gemeten spectrum zien waarin de intensiteit uit staat tegen het kanaal nummer. Ieder kanaal staat voor een bepaald energie-interval.

Een aantal bijzonderheden.

Het preparaat wordt gekoeld met vloeibaar stikstof tijdens het analyseren van de samenstelling. Zelfs bij een meettemperatuur van 165 K is er nog een enige drift van het preparaat waardoor het niet eenvoudig is de bundel op de te analyseren plaats te houden. Met de SEM-techniek [31] wordt het beeld overgebracht op de computer van Link waarmee alle mogelijkheden die de apparatuur biedt bestuurd kunnen worden. Een bij dit onderzoek gebruikt instrument is de "tracking analyser". Door voordat de meting start aan te geven welke locatie geanalyseerd moet worden kan de computer tijdens de meting door continue plaatsbepaling de bundel mee laten lopen met de drift waardoor de meting zuiverder is en langer kan duren.

De röntgenquanten werden energiedispersief gedetecteerd door een Ge halfgeleider kristal. Hiermee is het mogelijk elementen zwaarder dan B te detecteren. Electronische "drift" in het detectiesysteem zorgt ervoor dat de detectie niet constant in de tijd is. Om te weten welke gedetecteerde energie toegeschreven moet worden aan welk element dient regelmatig geijkt te worden. In dit onderzoek is altijd geijkt met Cu en de spectra gemeten binnen 3 uur voor of na deze ijking zijn altijd berekend met gebruikmaking van de ijking.



Figuur 3.8 EDX-spectrum van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$

Het gemeten spectrum wordt door de software gecorrigeerd voor instrumentele fouten. Vervolgens wordt een mathematische bewerking, digitaal filteren genoemd, toegepast op het spectrum waardoor de achtergrond van het spectrum onderdrukt wordt [32]. De in de Link-software aanwezige bekende standaard pieken, die op eenzelfde manier gefilterd zijn als het spectrum, worden aan het spectrum gefit. Op deze manier wordt het piekoppervlak met de statistische fouten bepaald. Wanneer de intensiteit (piekoppervlak) met een bepaalde energie gedeeld wordt door de totale intensiteit (totale oppervlak) wordt de relatieve intensiteit I_r verkregen waaruit het gehalte van een bepaald element in het preparaat is te bepalen.

In theorie zouden de piekoppervlakken ook nog gecorrigeerd moeten worden voor systematische fouten. De diverse absorptiefactoren dienen in rekening gebracht te worden evenals de atoomnummers en de fluorescentiefactoren [33]. Het gehalte van element i , c_i , laat zich dan als volgt berekenen:

$$c_i = I_{ri} * Z * A * F \quad (22)$$

waarin Z het atoomnummer is, A de absorptiefactor en F de fluorescentiefactor. A en F zijn afhankelijk van de samenstelling van het materiaal (die echter nog bepaald moet worden). A en F zijn ook afhankelijk van de dikte en de dichtheid van het materiaal. Voor de afhankelijkheid van de samenstelling zijn benaderingen te vinden. De dikte en de dichtheid zijn echter zeker ter plaatse van de analyse zeer moeilijk te bepalen. In dit onderzoek wordt verondersteld dat ter plaatse van de analyse het preparaat zo dun is dat absorptie en fluorescentie verwaarloosbaar zijn ($A=1, F=1$).

Helaas is het niet mogelijk, zoals reeds gesteld, het gehalte van het element B te bepalen. Dit betekent dat het niet mogelijk is binnen één fase op absolute schaal de legeringspercentages van alle vijf de elementen, Fe, Cu, Nb, Si en B, te bepalen. Het is wel mogelijk het gehalte van een element in een fase te bepalen ten opzichte van het gehalte in een andere fase door bepaalde piekoppervlakken met elkaar te vergelijken. Voorwaarde is dan dat de dikte en de dichtheid van de geanalyseerde gebieden gelijk zijn. (Indien de samenstelling niet al te veel verschilt zijn de toch al te verwaarlozen absorptie- en fluorescentiefactor ook nog eens aan elkaar gelijk hetgeen het buiten beschouwing laten van deze factoren in deze relatieve bepaling nogmaals rechtvaardigt.)

Een meting bestaat dus uit het bepalen van het energiespectrum in twee direct aangrenzende fasen waarbij met de volgende formules het gehalte van element i in de beide fasen te berekenen is:

$$\frac{c_i^a a + c_i^k (1-a)}{c_i^a} = \frac{O_i^k}{O_i^a} \quad (23)$$

$$c_i^a (1-f) + c_i^k f = c_i \quad (24)$$

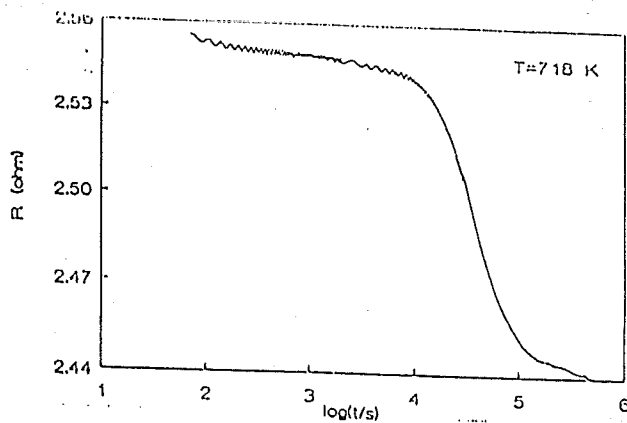
In deze formules stelt c_i het gemiddelde gehalte van element i voor, c_i^a en c_i^k zijn respectievelijk het berekende gehalte van element i in de amorfe en de kristallijne fase. O_i^a en O_i^k zijn achtereenvolgens de amorfe en de kristallijne piekoppervlakken van element i en f is de fractie kristallijn materiaal. De grootte a is de fractie amorf materiaal die mogelijkterwijs meegemeten is bij het bepalen van het energiespectrum in het kristallijne gebied. Formule (24) is de altijd geldende massabalans voor element i . De onnauwkeurigheid in de resultaten ten gevolge van de telstatistiek onder de veronderstelling dat $a=0$ zijn als volgt berekend:

$$dc_k = \frac{(1-f) c_i}{\left[(1-f) \frac{O_a}{O_k} + f \right]^2 O_k} \left((dO_a)^2 + \frac{O_a^2}{O_k^2} (dO_k)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

en

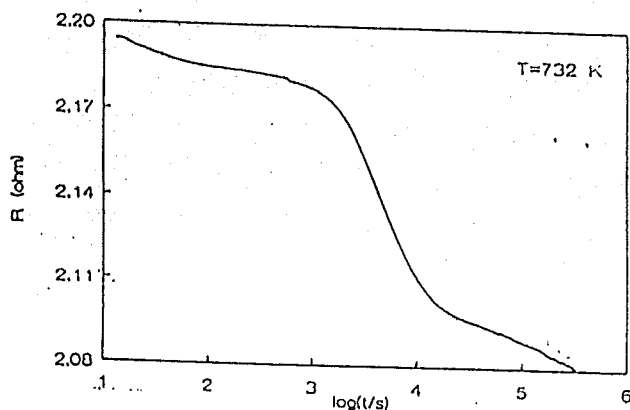
$$dc_a = \frac{f}{1-f} dc_k \quad (26)$$

De overige fouten, de onzekerheid in f , de fout in c_i en de met de "kristallijne meting" meegemeten fractie amorf materiaal a , zijn van een systematische aard. De invloeden van deze fouten zullen bij de bespreking van de resultaten toegelicht worden.



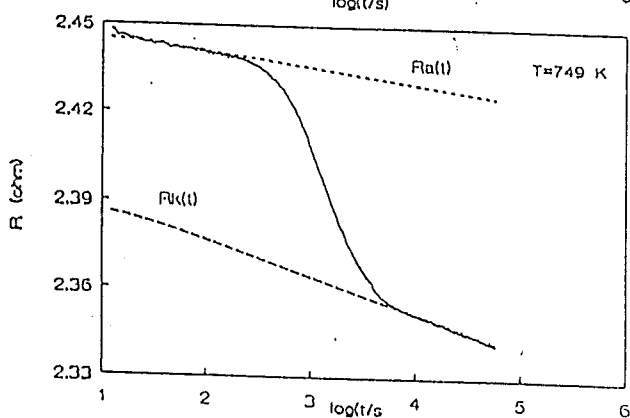
Figuur 4.1

De op $T=718$ K isotherm gemeten weerstand als functie van de logaritme van de tijd.



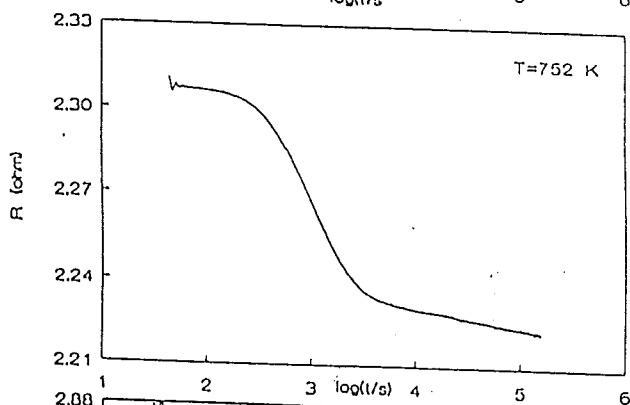
Figuur 4.2

De op $T=732$ K isotherm gemeten weerstand als functie van de logaritme van de tijd



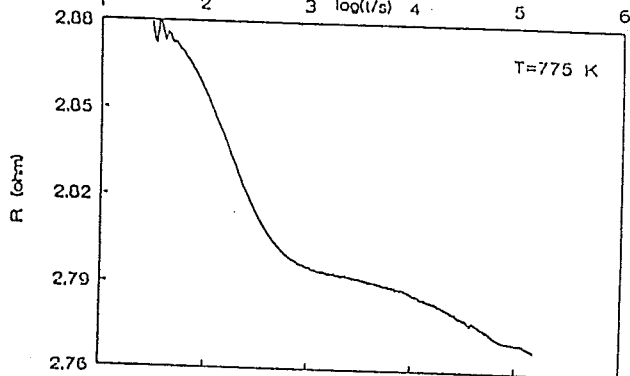
Figuur 4.3

De op $T=749$ K isotherm gemeten weerstand als functie van de logaritme van de tijd. De met de tijd lineair veranderende weerstanden van het amorphe materiaal $R_a(t)$ en het kristallijne materiaal $R_k(t)$ zijn ook weergegeven.



Figuur 4.4

De op $T=752$ K isotherm gemeten weerstand als functie van de logaritme van de tijd



Figuur 4.5

De op $T=775$ K isotherm gemeten weerstand als functie van de logaritme van de tijd

Hoofdstuk 4 Studie van de kinetiek

Er is getracht aan de hand van experimenten zoveel mogelijk informatie over de kinetiek van het kristallisatieproces te verkrijgen. In dit hoofdstuk worden eerst de resultaten van de weerstandsmetingen op diverse temperaturen weergegeven. Vervolgens wordt aan de hand van deze resultaten de gloeibehandeling op één bepaalde temperatuur onderworpen aan verdere kinetiekstudie met behulp van röntgendiffractie en Electronen Microscopie. Tenslotte worden de geluidsnelheids- metingen beknopt besproken.

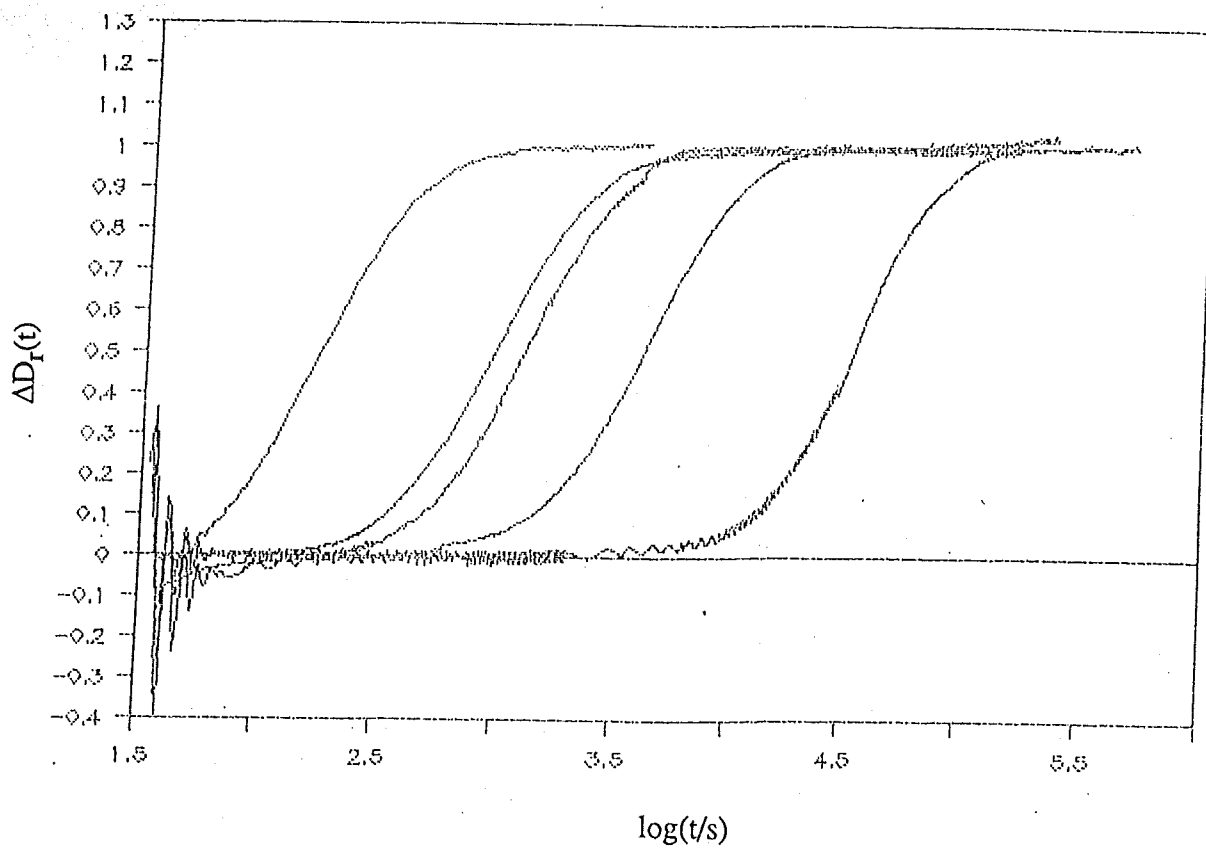
§ 4.1 Weerstandsmetingen.

Er zijn isotherme weerstandsmetingen gedaan op $T = 718, 732, 749, 752, 775$ K op de opstelling die besproken is in § 3.3. De resultaten staan afgebeeld in de figuren 4.1 t/m 4.5. De weerstandscurve op $T = 718$ K vertoont in het begin een kleine golfbeweging ten gevolge van temperatuurschommelingen. De sprongetjes aan het begin van de curve genomen op $T = 752$ K zijn een gevolg van het balanceren van de kelvinbrug waarbij naar de beste instelling om te meten wordt geconvergeerd.

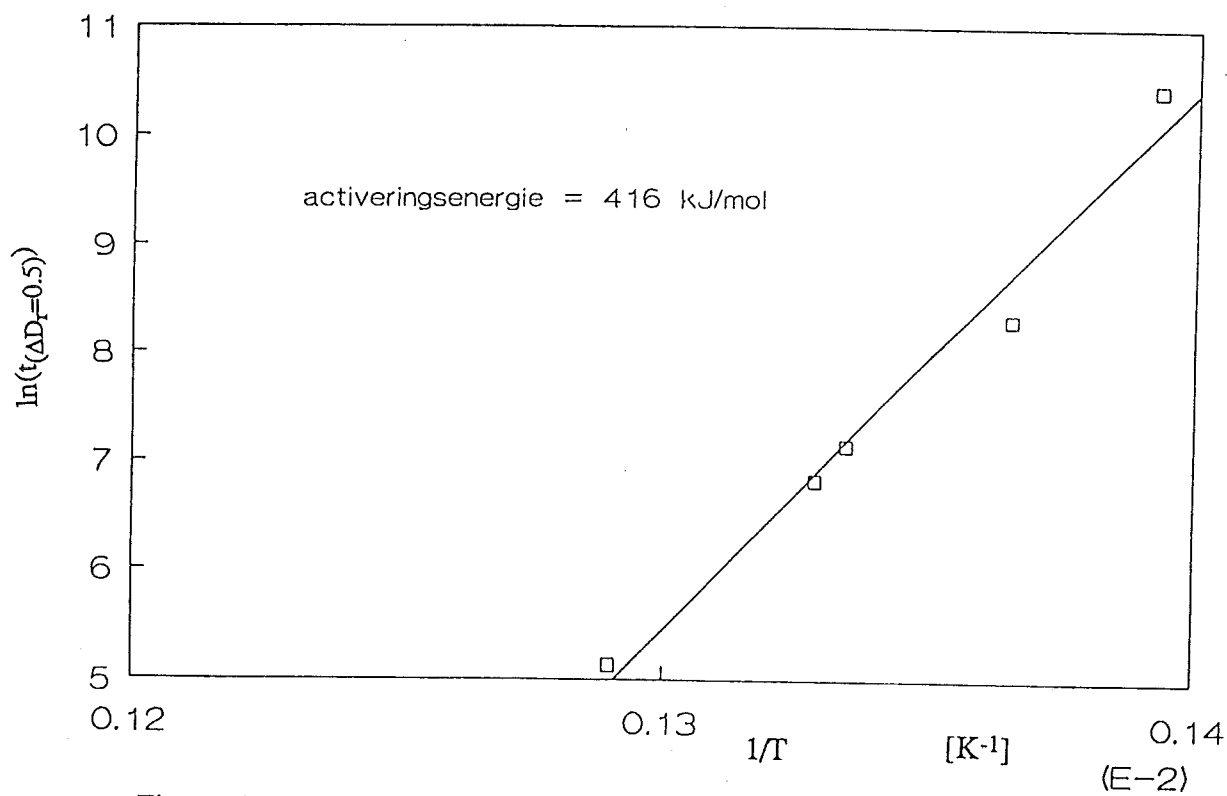
De weerstandskrommen verlopen allen op een zelfde wijze als functie van de logaritme van de tijd. Eerst een licht dalende min of meer rechte lijn, vervolgens een scherpe daling en dan weer een licht dalende min of meer rechte lijn. Verondersteld wordt dat de scherpe daling van de weerstand toegeschreven mag worden aan de omzetting van amorf in kristallijn materiaal (Dit is gecontroleerd met de nog te bespreken XRD metingen). De aanvankelijke lichte afname van de weerstand voor de scherpe daling en de lichte afname van de weerstand na de scherpe daling worden in eerste instantie niet toegeschreven aan het kristalliseren, maar aan andere processen die een minder grote invloed op de weerstand hebben. De relatieve verandering van de weerstand tijdens de scherpe daling is als volgt gedefinieerd:

$$\Delta D_r(t) = \frac{R_a(t) - R(t)}{R_a(t) - R_k(t)} \quad (27)$$

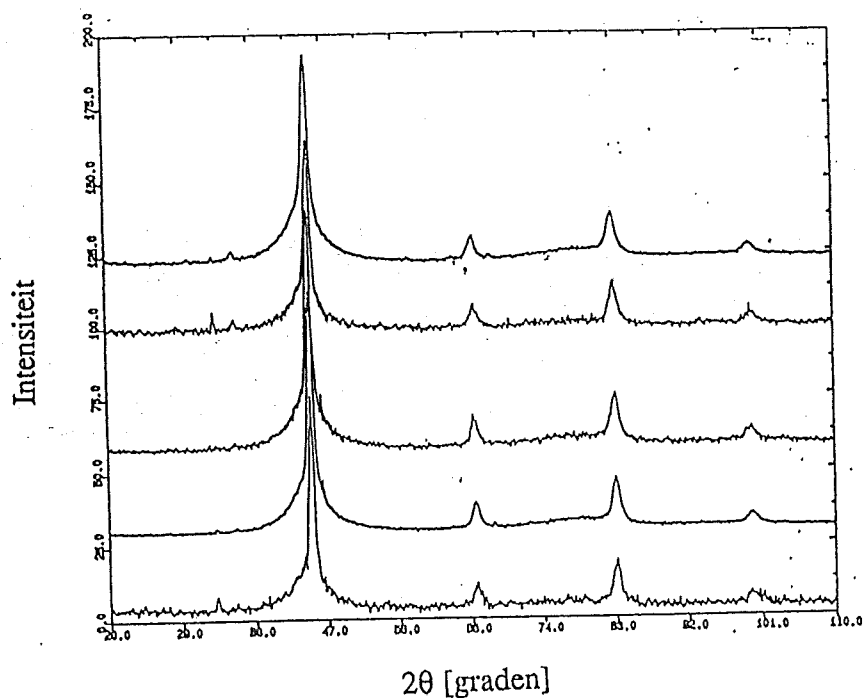
waarin $R_a(t)$ de extrapolatie van het verloop van de weerstand vóór de sterke daling, geïnterpreteerd als de weerstand van het amorfe materiaal op tijdstip t , $R_k(t)$ is de extrapolatie van het verloop van de weerstand na de sterke daling geïnterpreteerd als de weerstand van het gekristalliseerde materiaal op tijdstip t en $R(t)$ is de weerstand op tijdstip t . In figuur 4.3 zijn de lijnen $R_a(t)$ en $R_k(t)$ aangegeven. In figuur 4.6 is voor verschillende temperaturen $\Delta D_r(t)$ uitgezet tegen de logaritme van de tijd. Het proces is een thermisch geactiveerd proces, dat wil zeggen, bij hogere temperatuur verloopt het proces sneller. Uit deze krommen is de activeringsenergie te berekenen door aan te nemen dat de Arrhenius relatie geldt



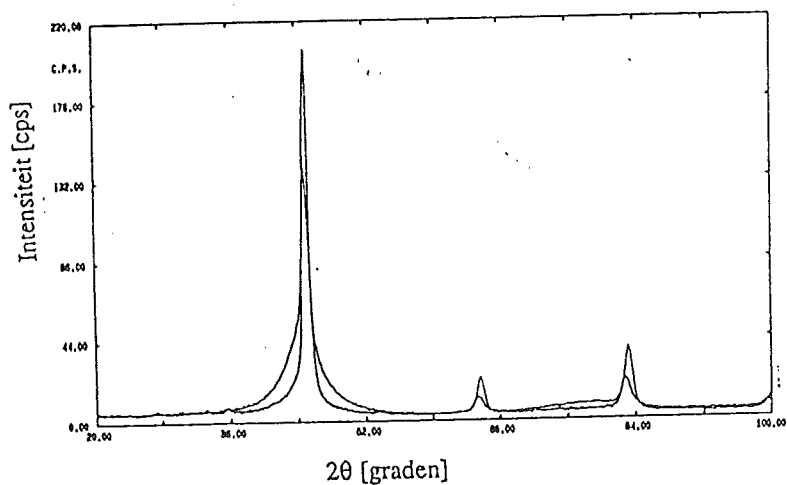
Figuur 4.6 $\Delta D_r(t)$ uitgezet als functie van de logaritme van de tijd voor $T = 718, 732, 749, 752$ en 775 K



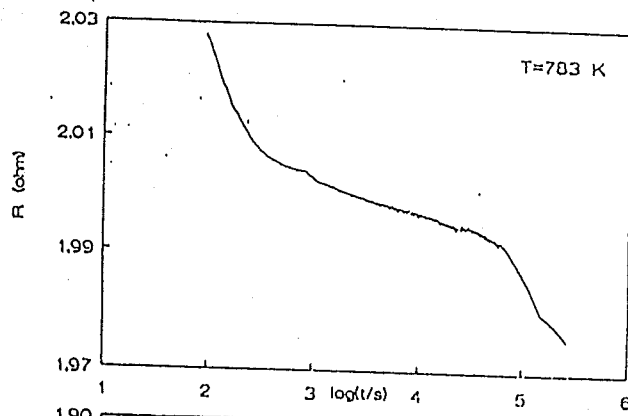
Figuur 4.7 Arrhenius-plot.



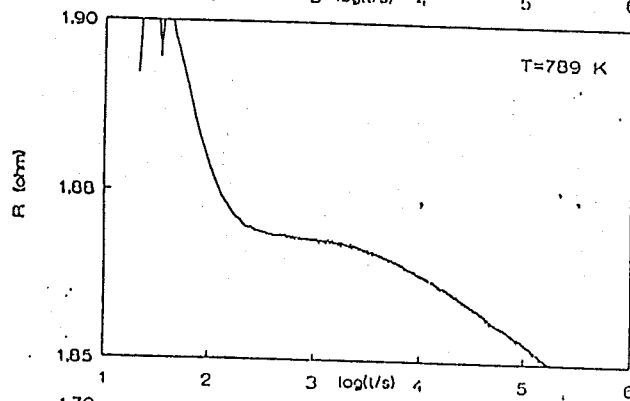
Figuur 4.8 Diffractogrammen van vijf preparaten die op verschillende temperaturen gegloeid zijn totdat in de weerstandsverandering het einde van de scherpe daling was bereikt.



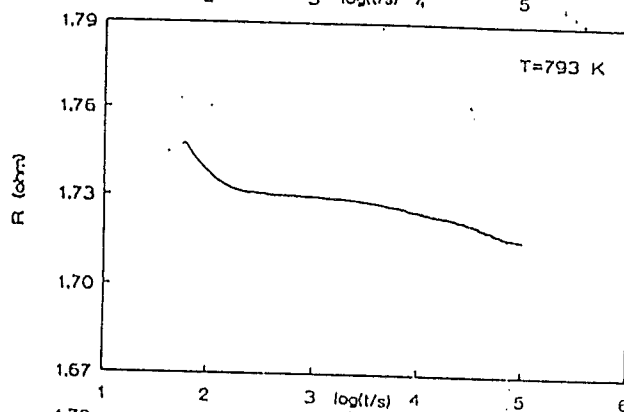
Figuur 4.9 Diffractogrammen van twee preparaten gegloeid op 775 K. Het diffractogram met de korte brede pieken en de amorfe bult rond $2\theta = 70^\circ$ is van een 1000 s lang gegloeid preparaat; het diffractogram met de scherpere pieken is gemeten aan een 100000 s gegloeid preparaat.



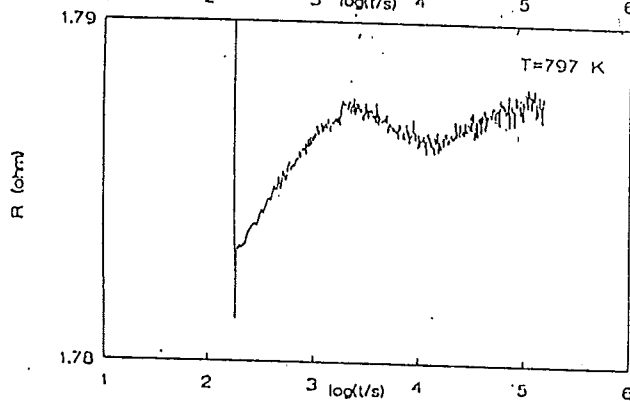
Figuur 4.10
De op $T=783$ K gemeten weerstand
als functie van de logaritme van de tijd.



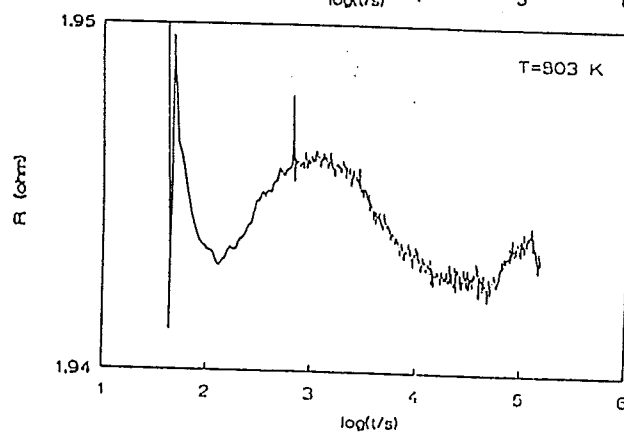
Figuur 4.11
De op $T=789$ K gemeten weerstand
als functie van de logaritme van de tijd.



Figuur 4.12
De op $T=793$ K gemeten weerstand
als functie van de logaritme van de tijd.



Figuur 4.13
De op $T=797$ K gemeten weerstand
als functie van de logaritme van de tijd.



Figuur 4.14
De op $T=803$ K gemeten weerstand
als functie van de logaritme van de tijd.

$$t_{(0.5)} = t_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (28)$$

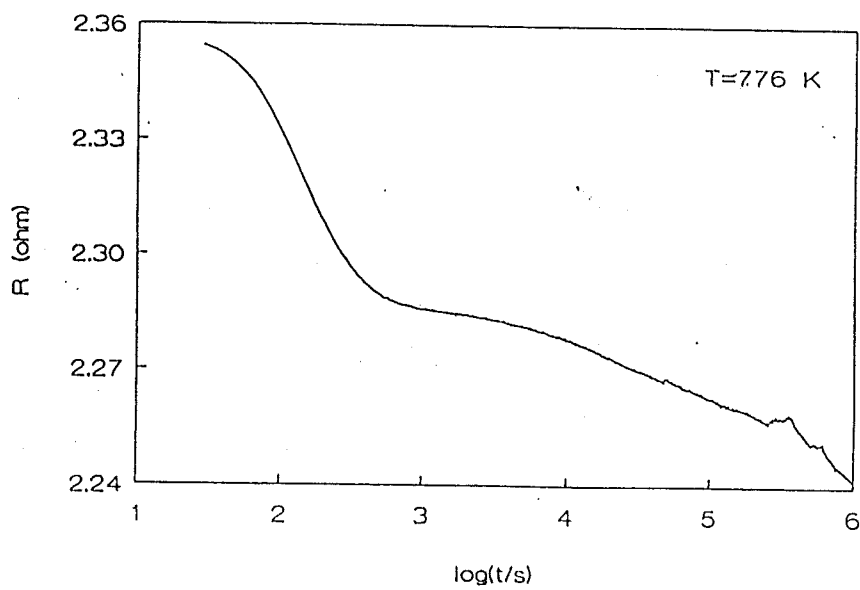
waarin het linkerlid het tijdstip is waarop $\Delta D_r(t)=0.5$. t_0 is de pre-exponentiële factor, R is de gasconstante en E_a is de activeringsenergie. Wanneer $\ln(t_{(\Delta D_r=0.5)})$ uitgezet wordt tegen $1/T$ wordt een rechte lijn verkregen met een helling waaruit de activeringsenergie E_a te bepalen is. In figuur 4.7 is het resultaat weergegeven en de activeringsenergie blijkt 416 kJ/mol te zijn. Deze waarde is aan de hoge kant maar niet onmogelijk in vergelijking met elders gevonden activeringsenergieën voor kristallisatie.

Om te kijken of de scherpe daling van de weerstand voor de verschillende temperaturen een gevolg is van dezelfde veranderingen in de structuur, is met röntgendiffractie gekeken naar de structuur van de preparaten die gegloeid zijn tot onderaan de daling (aangegeven in figuur 4.1 met een kruisje). De diffractiepatronen (figuur 4.8) ondersteunen de bovenstaande interpretatie in termen van $\Delta D_r(t)$, omdat de structuur bij $\Delta D_r(t)=1$ dezelfde lijkt te zijn voor elke gloeitemperatuur. Duidelijk is te zien dat het materiaal nog niet voor 100% gekristalliseerd is.

Hiermee is vastgesteld dat de activeringsenergie voor het proces dat zich in de weerstandskromme uit in de beschreven sterke daling gelijk is aan 416 kJ/mol.

De isotherm gemeten op de hoogste temperatuur (775 K) toont dat bij langere tijden de weerstand opnieuw sterker gaat dalen. Röntgenmetingen (figuur 4.9) aan preparaten die 1000 en 100000 s gegloeid zijn op 775 K tonen dat er ook in deze tijdspanne amorf materiaal transformeert in de bcc Fe fase. Tevens treedt er verscherping van de pieken op. Alhoewel het verloop van $R(t)$ sterk verandert vindt er geen andere transformatie plaats. Om de weerstand verder, dus na de scherpe daling, te kunnen volgen is er gegloeid bij hogere temperaturen. De resultaten staan afgebeeld in de figuren 4.10 tot en met 4.14. Er is geen duidelijk verband te zien tussen de gemeten curven onderling, mogelijk als gevolg van het optreden van meerdere processen.

Omdat de weerstandskromme op $T=776$ K (figuur 4.15) een kromme is die zowel het eerste deel van de kromme, de scherpe daling, als het tweede deel, de verdere afname van de weerstand, goed laat zien en omdat deze meting reproduceerbaar is, is besloten de overige experimenten uit te voeren aan preparaten die op deze temperatuur gegloeid zijn.



Figuur 4.15 Weerstand als functie van de logaritme van de tijd van een preparaat gegloeid op 776 K.

§ 4.2 Röntgendiffractiemetingen.

§ 4.2.1 Diffractiepatronen.

De diffractiepatronen, gemeten zoals beschreven in § 3.4, van de preparaten die allen een bepaalde tijd op 776 K gegloeid zijn staan afgebeeld in figuur 4.16. De gloeitijd neemt van onder naar boven toe. Het onderste diagram geeft het diffractiepatroon van het onbehandelde dus nog volledig amorse preparaat. Bij diffractiepatronen afkomstig van langer gegloeide preparaten neemt de intensiteit van dit patroon af en komen de reflektiepieken van bcc Fe op. Met toenemende tijd is duidelijk de opkomst van de kristallijne fase te zien ten koste van de amorse fase.

Vervolgens is een preparaat ongeveer 22 uur op 883 K gegloeid waarna volgens Wang [34] 100% kristallisatie is bereikt. Van dit preparaat is een diffractiepatroon gemeten zoals te zien in figuur 4.17. In dit patroon is naast een aantal oxidepiekjes nog steeds alleen bcc Fe te zien.

§ 4.2.2 Volumefractie kristallijn materiaal

Het is duidelijk dat er amorf materiaal verdwijnt tijdens het gloeien en kristallijn materiaal ontstaat. De totale intensiteit van het diffractiepatroon bevat intensiteit afkomstig van amorse gebieden, intensiteit afkomstig van kristallijne gebieden en achtergrondintensiteit. De achtergrond is bepaald in een diffractogram gemeten van $2\theta = 20^\circ$ tot $2\theta = 110^\circ$ van een lang gegloeid preparaat. Een lineaire licht dalende lijn is gekozen als achtergrond. Van alle diffractogrammen is deze achtergrond afgetrokken. Nu geldt voor de totale intensiteit $I(t)$:

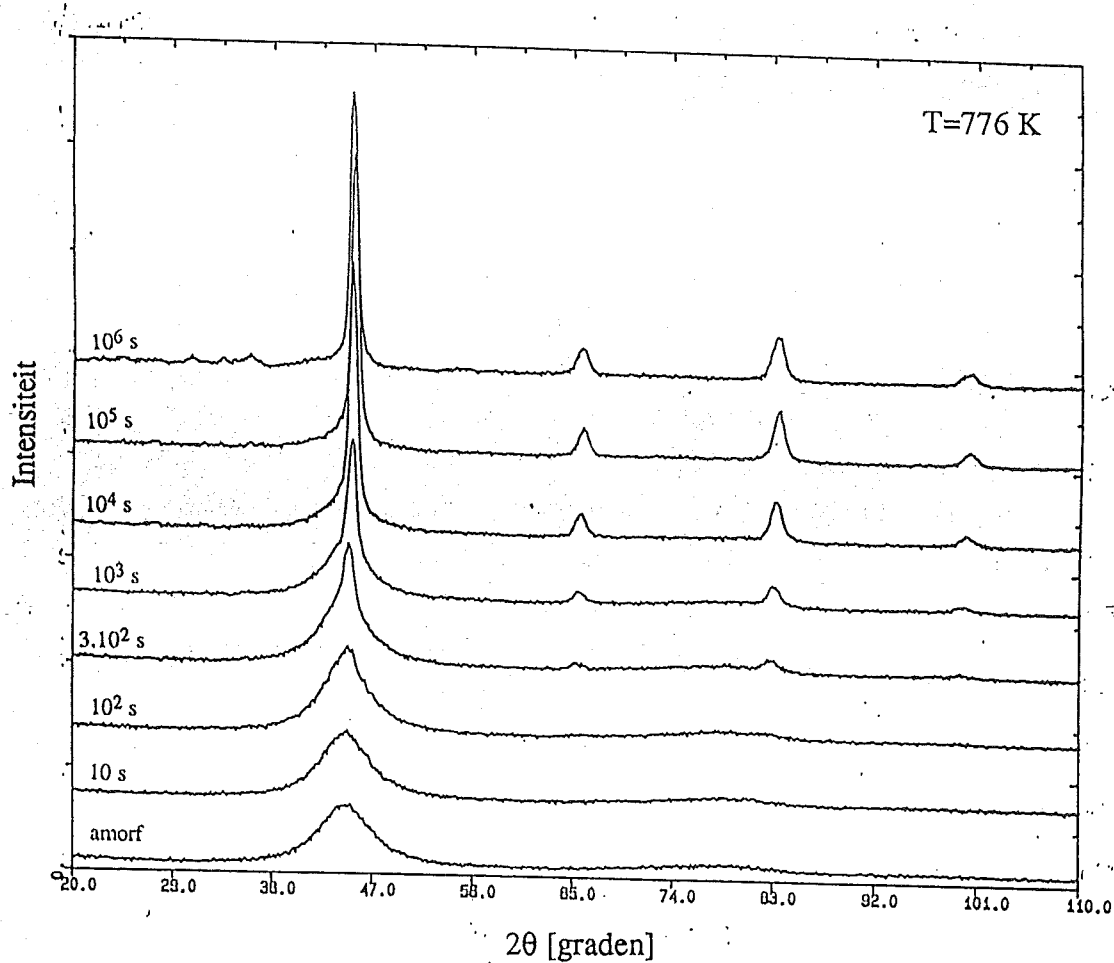
$$I_a(t) + I_k(t) = I(t) \quad (29)$$

waarin $I_a(t)$ de intensiteit is van het amorse patroon en $I_k(t)$ de intensiteit van het kristallijne patroon na gloeitijd t . Graag zouden we deze intensiteiten scheiden om de volumefractie kristallijn materiaal f_k vast te stellen. Immers:

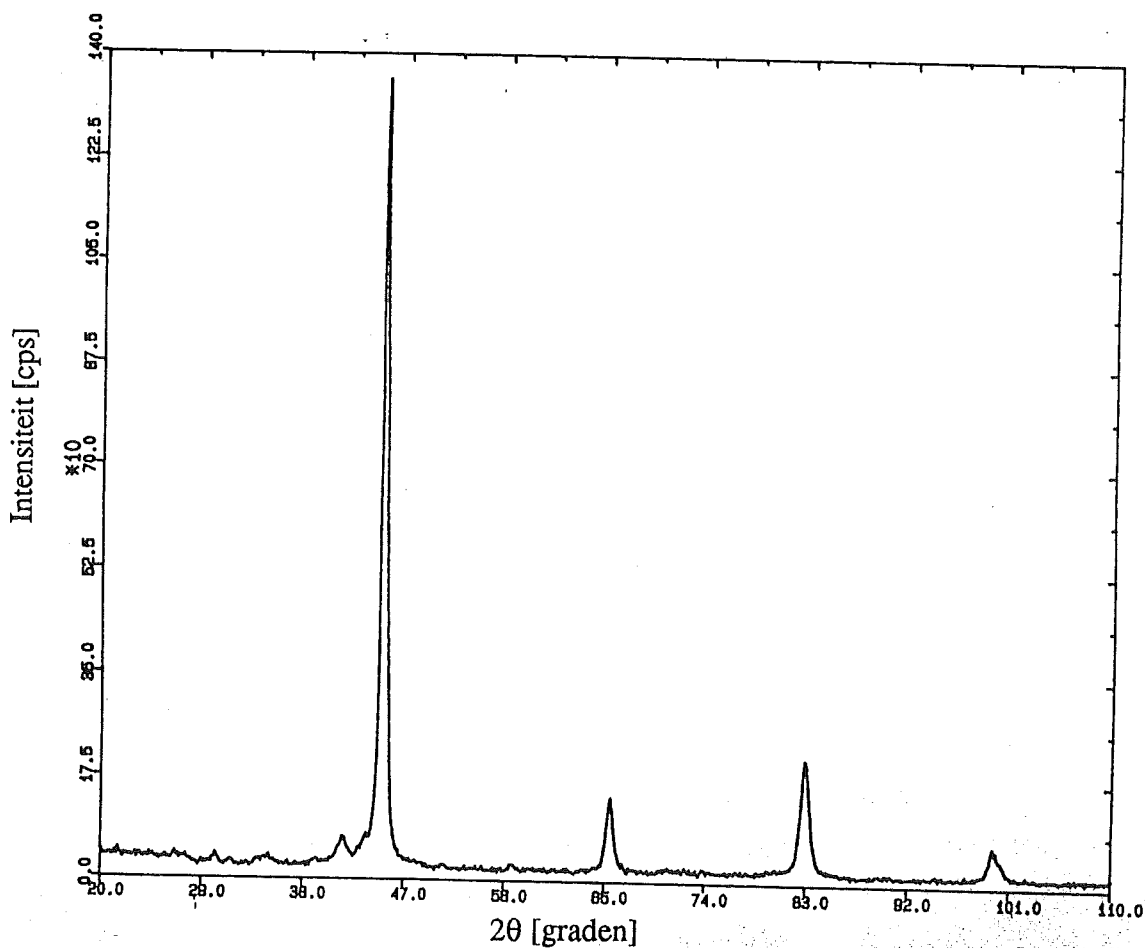
$$f_a(t) = \frac{I_a(t)}{I(t)} \quad \text{en} \quad f_k(t) = \frac{I_k(t)}{I(t)} \quad (30)$$

met $f_a(t)$ is de volumefractie amorf materiaal. Het is mogelijk deze scheiding te maken als we aannemen dat het diffractiepatroon van de amorse fase niet van t afhangt. In dat geval geldt:

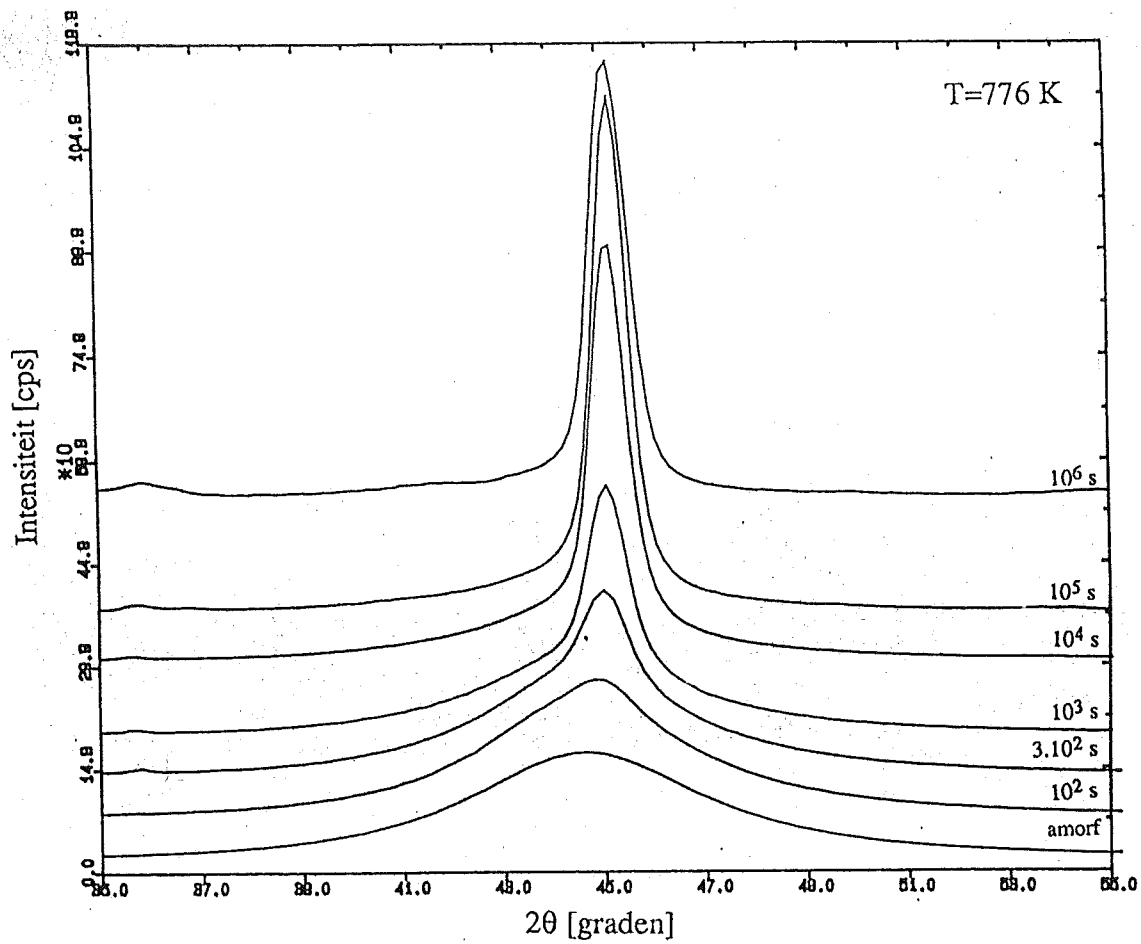
$$I_a(t) = f_a(t) * I_a(0) \quad (31)$$



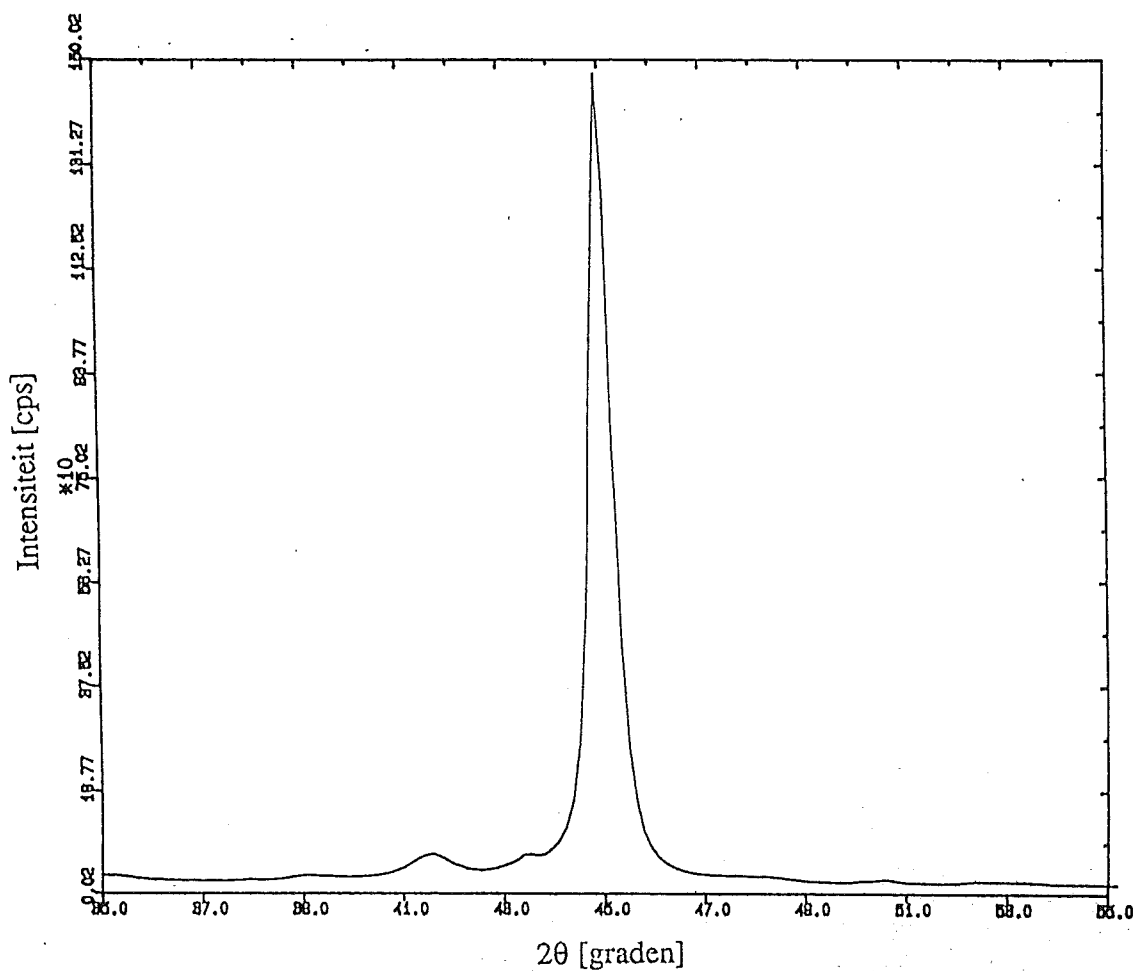
Figuur 4.16 Diffractiepatronen van preparaten gegloeid op 776K



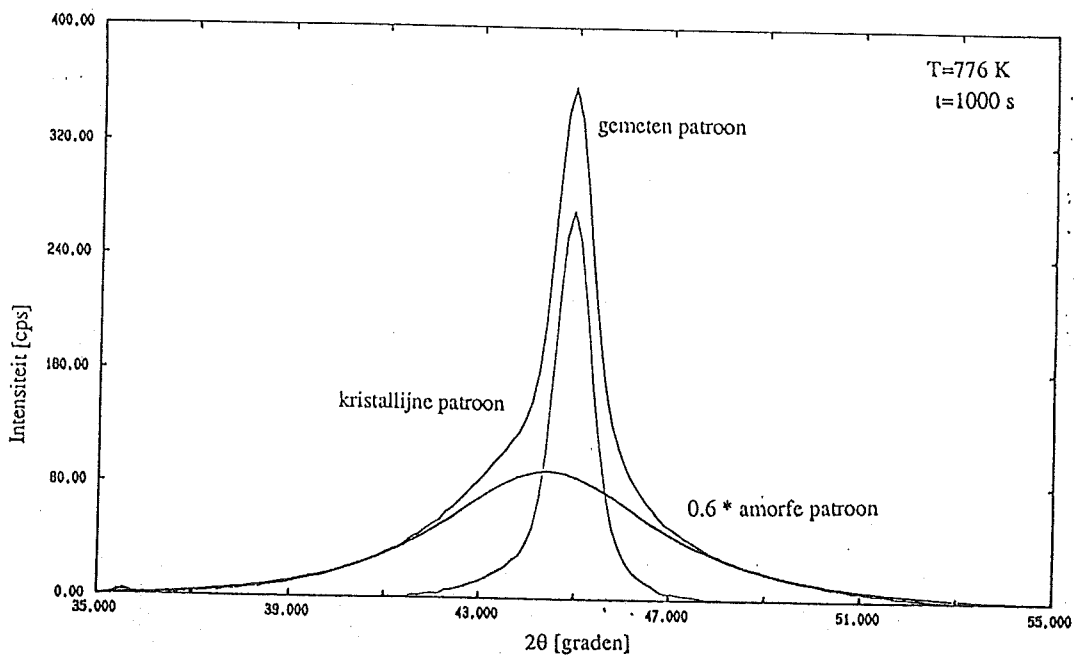
Figuur 4.17 Diffractiepatroon van een preparaat dat ongeveer 22 uur op 883 K gegloeid is



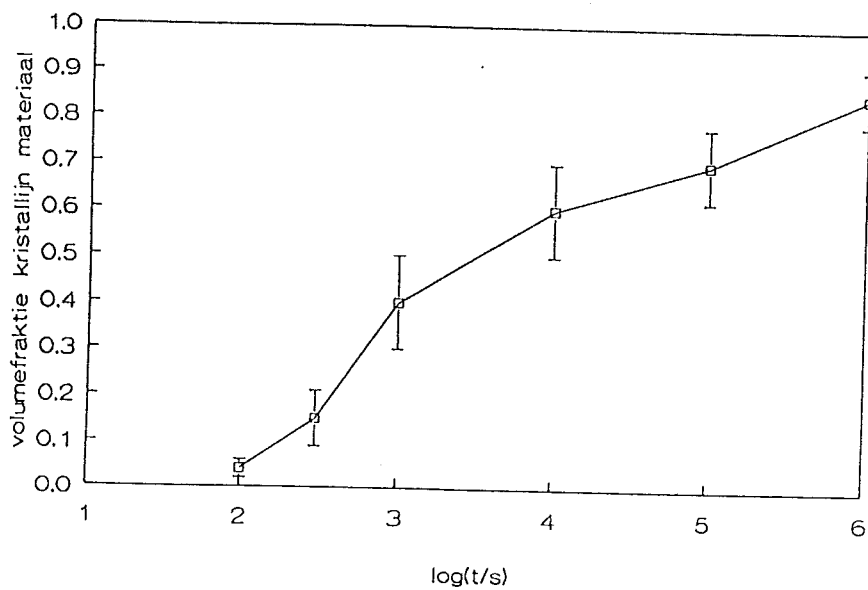
Figuur 4.18 De gemeten (110)-pieken na diverse tijden gloeien op 776K.



Figuur 4.19 De gemeten (110)-piek van een ongeveer 22 uur op 883 K gegloeid preparaat.



Figuur 4.20 Voorbeeld van de schatting van de volumefractie kristallijn materiaal uit de (110)-piek van een 1000 s op 776 K gegloeid preparaat en het as-quenched diffractiepatroon.



Figuur 4.21 Fractie kristallijn materiaal bepaald uit de XRD-krommen als functie van de logaritme van de gloeitijd.

Tabel 4.1 Geschatte volumefracties kristallijn materiaal en de geschatte onnauwkeurigheden.

gloeitijd [s]	f_k	δf_k
10^2	0.04	0.02
$3 \cdot 10^2$	0.15	0.06
10^3	0.4	0.1
10^4	0.6	0.1
10^5	0.7	0.08
10^6	0.85	0.06

waarbij $f_a(t)$ als fitparameter wordt gebruikt. De bepaling van $f_a(t)$ is uitgevoerd aan de hand van nauwkeurig gemeten (110)-pieken (figuur 4.18). Een voorbeeld van de procedure is gegeven in figuur 4.20. Voor $t = 1000$ s is $f_a(t) = 0.6$ de optimale waarde in deze fit. Wellicht doen bijvoorbeeld struktuurrelaxatie en samenstellingverandering de vorm van het diffractiepatroon van het resterende amorfe materiaal veranderen. Het niet in rekening brengen van de vormverandering heeft ertoe bijgedragen dat een goede fit niet altijd mogelijk was, waardoor $f_a(t)$ niet nauwkeurig bepaald kon worden. In tabel 4.1 staan de resultaten met geschatte nauwkeurigheid weergegeven en in figuur 4.21 is de geschatte volumefractie kristallijn materiaal f_k met foutenbalken uitgezet als functie van de logaritme van de tijd. Vergelijking met figuur 4.6 laat zien dat bij $\Delta D_r(t)=1$ voor de fractie kristallijn materiaal geldt $f < 1$.

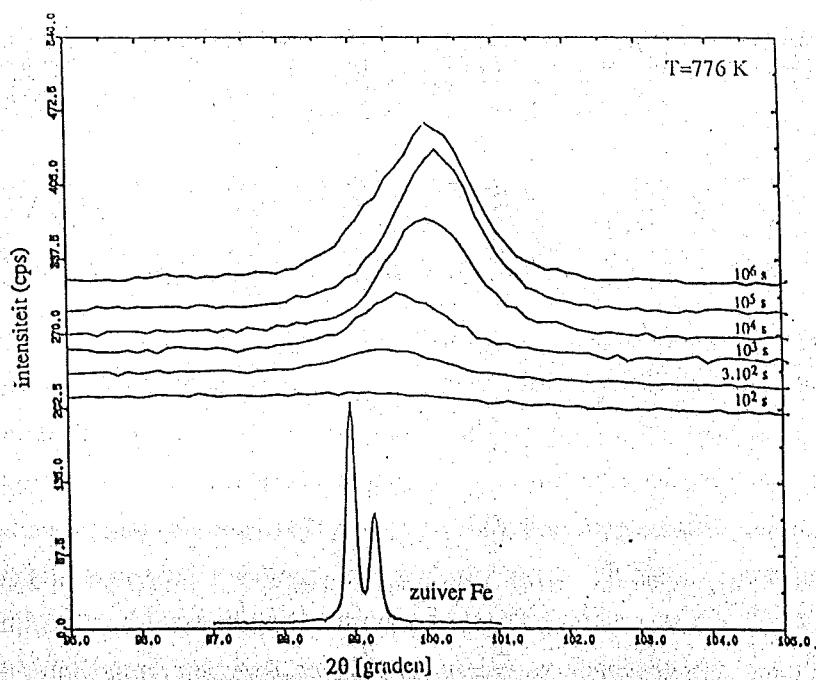
Figuur 4.19 toont de (110)-piek van het ± 22 uur lang op 883 K gegloeide preparaat. Een fraktiebepaling was hieruit niet mogelijk.

§ 4.2.3 Deeltjesgrootte en rek

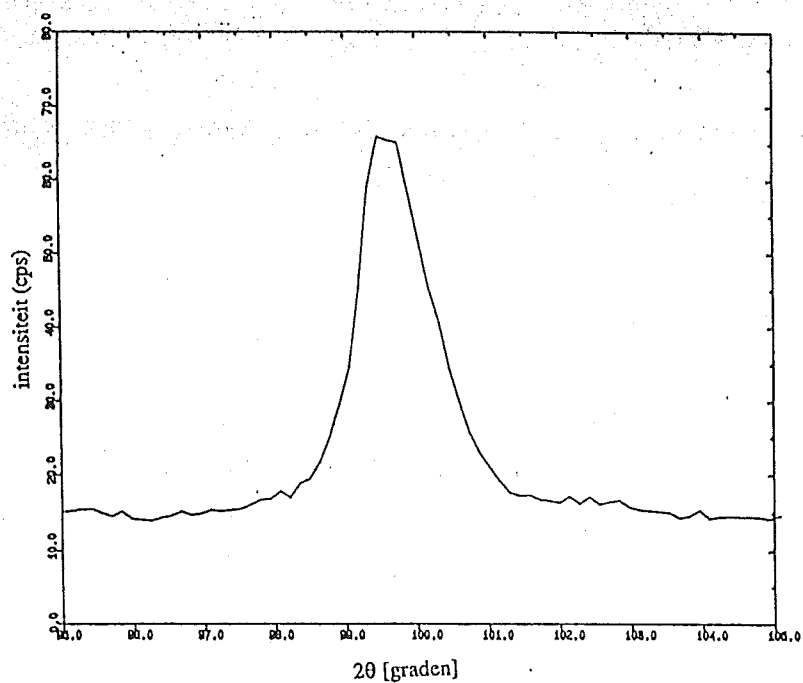
Omdat de (220)-piek het meest vrij ligt, er is in dit hoekgebied een zeer geringe bijdrage van de amorfe fase, en omdat bij grote hoeken de verbreding ten gevolge van rek en deeltjesgrootte zich volgens formule 14 en 15 het best laat bepalen, zijn de (220)-pieken zeer nauwkeurig gemeten (figuur 4.22) om een lijnprofiel-analyse uit te kunnen voeren. Ook de (220)-reflectiepiek van zuiver Fe is gemeten om te kunnen corrigeren voor de instrumentele verbreding. Alleen de diffractiepatronen afkomstig van preparaten die 100 seconden of langer gegloeid zijn vertonen een voldoende grote (220)-piek om de analyse uit te kunnen voeren. Voor een goede scheiding van de verbreding van de pieken ten gevolge van rek en verbreding ten gevolge van deeltjesgrootte zijn verschillende orden van dezelfde reflectie nodig. De (110)-piek heeft teveel amorfe achtergrond waardoor deze niet gebruikt kan worden voor de goede analyse. De lijnprofielanalyse is dus alleen aan de (220)-piek uitgevoerd en wel op twee manieren:

1. Met de Langford-Voigt analyse (§ 3.4) is de gemiddelde deeltjesgrootte en de gemiddelde relatieve rek berekend. In tabel 4.2 staan de resultaten weergegeven ("met rek"). Opvallend is de grote rek.
2. Het is ook mogelijk om de lijnverbreding geheel toe te schrijven aan de deeltjesgrootte. De resultaten van de deeltjesgroottebepaling onder deze aanname staan ook in tabel 4.2 weergegeven ("zonder rek").

In de figuren 4.24 en 4.25 staan de resultaten van deze bepalingen grafisch weergegeven.



Figuur 4.22 De (220)-pieken van preparaten die diverse tijden op $T=776\text{ K}$ gegloeid zijn en de (220)-piek van zuiver Fe



Figuur 4.23 De (220)-piek van een preparaat dat ongeveer 22 uur op 883 K gegloeid is.

Tabel 4.2 Op diverse wijzen bepaalde deeltjesgrootte en rek.

gloeitijd (s)	deeltjesgrootte (nm) 'met rek'	rek (%)	deeltjesgrootte (nm) 'zonder rek'	deeltjesgrootte (nm) uit quantitatieve beeldanalyse
10^2	14.6	1.05	4.0	8.3
$3 \cdot 10^2$	10.0	0.46	6.1	10.1
10^3	12.7	0.41	7.3	11.5
10^4	17.0	0.39	8.4	12.5
10^5	17.7	0.36	8.9	13.4
10^6	24.9	0.47	8.3	14.8

Figuur 4.23 laat de (220)-piek zien van het preparaat dat ongeveer 22 uur op ca 883 K gegloeid is. Piekverbreding is in dit geval een gevolg van een gemiddelde deeltjesgrootte gelijk aan 23.7 nm en 0.325 % rek of alleen een gevolg van de deeltjesgrootte die in dat geval 10.9 nm bedraagt.

§ 4.2.4 De roosterconstante

Met behulp van formule 1 is de netvlakafstand d berekend voor de (220)-pieken waarbij de hoek 2θ bepaald is door een functie te fitten door de gemeten datapunten van de top vast te stellen. De top van de piek is op drie manieren gefit: met een parabool, een Gauss- en een Cauchy-functie. Met de formules (1) en (2) volgt uit 2θ voor de piek de roosterconstante a . De resultaten zijn opgegeven in tabel 4.3 en uitgezet in figuur 4.26. We zien dat de drie methoden, met uitzondering van de bepaling aan het preparaat afkomstig van 100 seconden gloeien, nagenoeg dezelfde resultaten opleveren. De spreiding voor $t = 100$ s geeft de slechte nauwkeurigheid voor deze waarde van a aan. Vanaf $t = 300$ s wordt een significante daling van a gevonden. Köster ([11], figuur 2.18) vindt dezelfde tendens, zij het voor kleinere diameters. De reden voor dit verschil is mogelijk het verwaarlozen van de rek in Köster's lijnprofielanalyse. Hierop wordt teruggekomen in § 4.3.2.

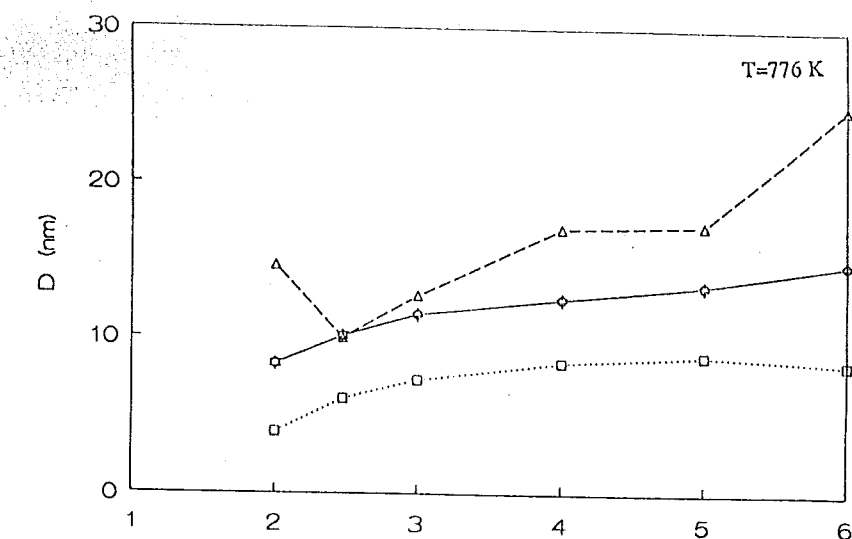
Ook van het ± 22 uur lang op 883 K gegloeide preparaat is de roosterconstante bepaald. Het gemiddelde van de drie methoden geeft voor de roosterconstante $a = 0.2864$ nm. Dit duidt erop dat de roosterconstante weer toeneemt bij langer gloeien en dat de waargenomen toename van de roosterconstante na 10^5 s significant kan zijn.

§ 4.3 Electronenmicroscopie

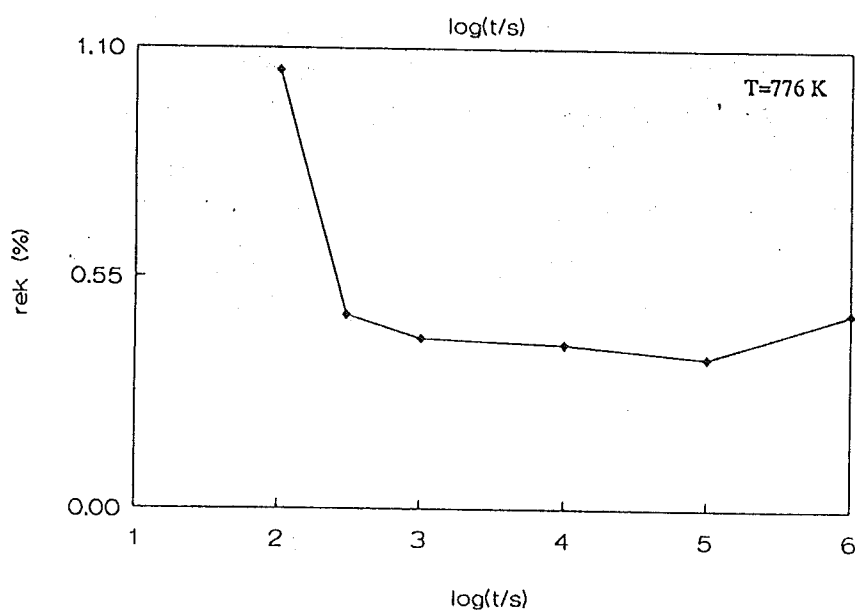
§ 4.3.1 Kwantitatieve analyse van de EM-foto's

Preparaten die allen een bepaalde tijd zijn gegloeid op 776 K zijn met ionenetsen geprepareerd voor electronenmicroscopie met de EM 400. Van ieder preparaat zijn twee foto's gemaakt waarvan een deel staat afgebeeld in de figuren 4.27 tot en met 4.34. Het is belangrijk om zich te realiseren dat de foto's een projectie zijn van de driedimensionale structuur. De vorm van de kristallen is bij benadering een bolvorm. Afwijkingen van de bolvorm hebben geen voorkeursrichting.

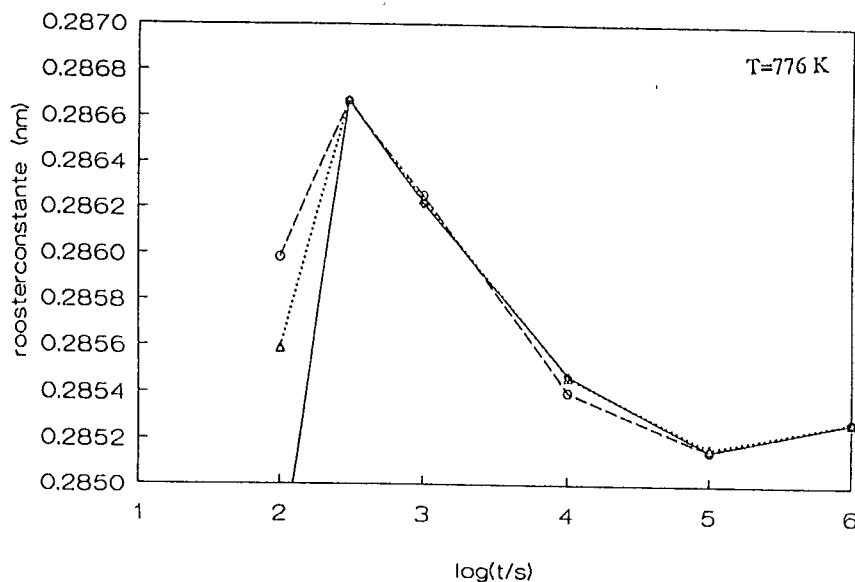
Uit deze foto's is de deeltjesgrootteverdeling voor een aantal gloeitijden op 776 K bepaald volgens de methode beschreven in § 3.6.



Figuur 4.24 Diameter van de kristallen als functie van de logaritme van de tijd bepaald uit de verbreding van de (220)-piek onder de aanname dat er geen rek in de kristallijne delen bestaat (.....) en onder de aanname dat de verbreding door zowel rek als deeltjeskleinheid optreedt (-----). De doorgetrokken lijn is de volume gemiddelde diameter bepaald uit de TEM-beeld analyse.



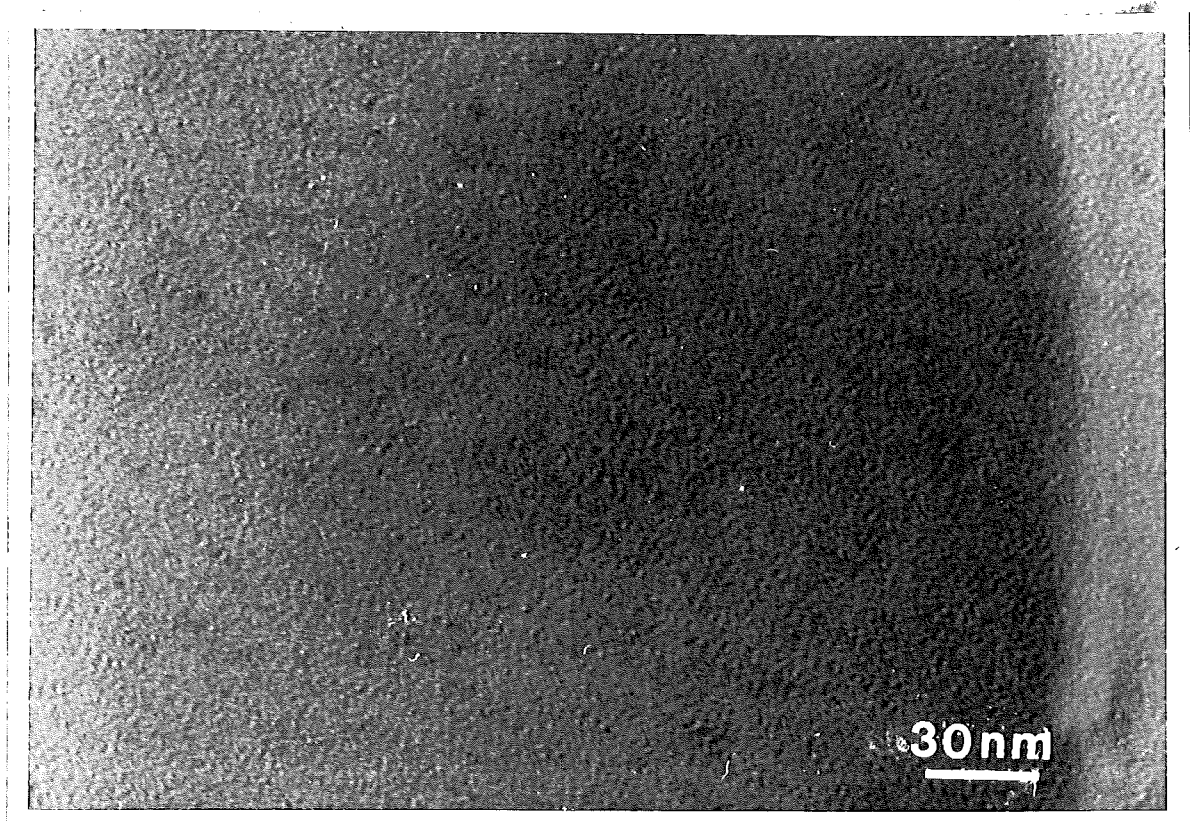
Figuur 4.25 Rek in de kristallijne delen bepaald uit de verbrede (220)-pieken, onder de aanname dat de verbreding een gevolg is van de rek en de deeltjeskleinheid.



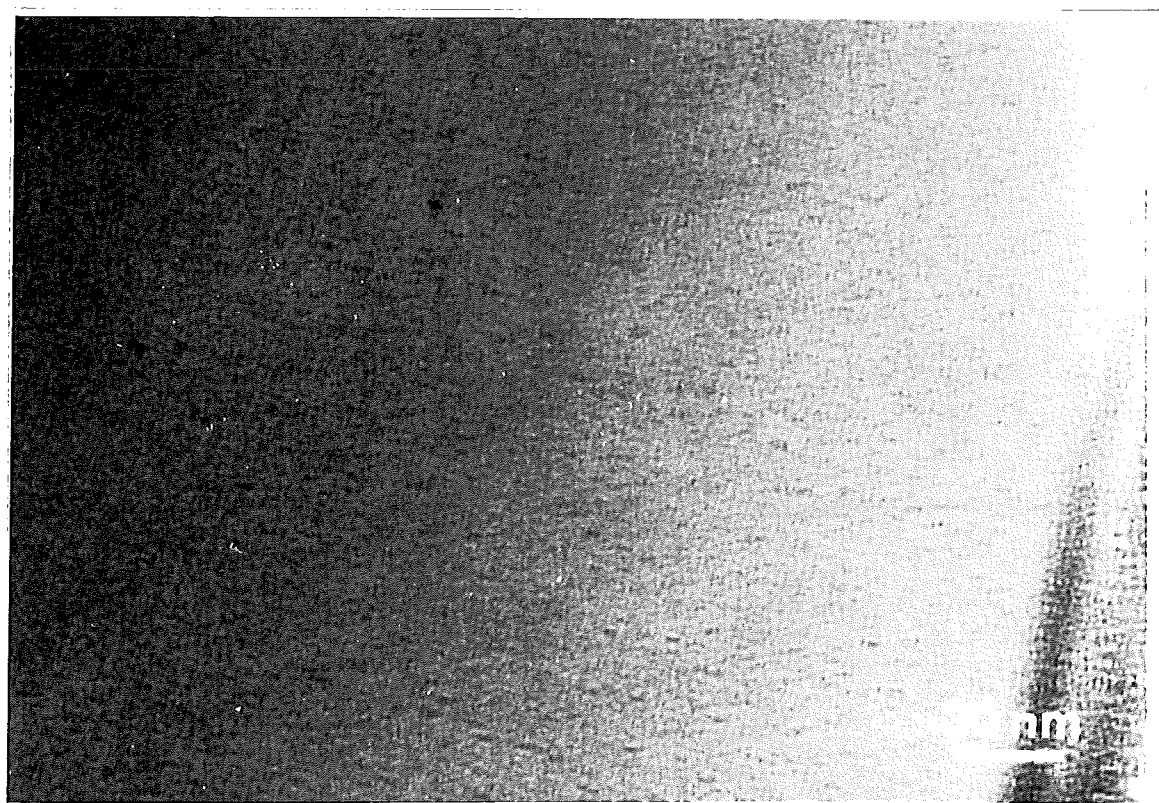
figuur 4.26 Roosterconstante bepaald uit de piekpositie van de (220)-pieken door aan de datapunten een parabool (—) een Gauss- (.....) en een Cauchy (-----) te fitten.

Tabel 4.3 Roosterconstanten bepaald uit (220)-piekpositie van diverse op T=776 K gegloeide preparaten.

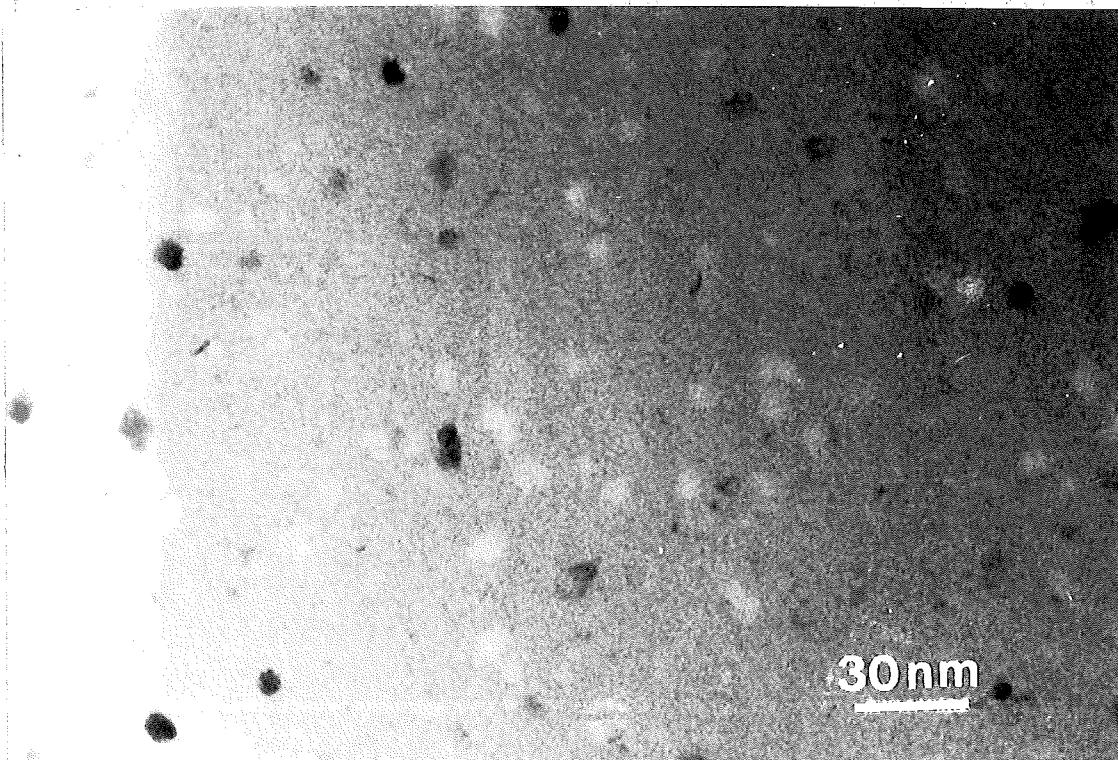
gloeitijd (s)	roosterconstante (nm) met door de top van de piek gefit een:		
	parabool	Gauss	Cauchy/Lorentz
10 ²	2.8459	2.8559	2.8599
3.10 ²	2.8667	2.8667	2.8667
10 ³	2.8624	2.8624	2.8625
10 ⁴	2.8547	2.8547	2.8540
10 ⁵	2.8515	2.8516	2.8515
10 ⁶	2.8528	2.8528	2.8528



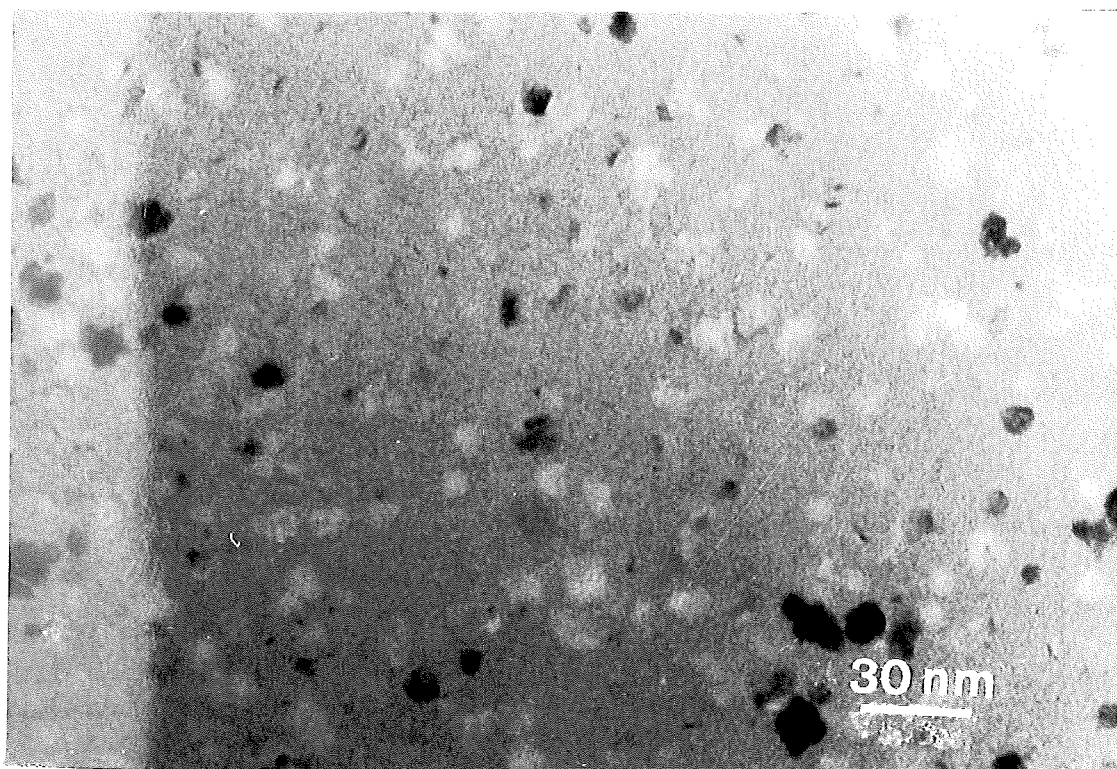
Figuur 4.27 TEM-beeld een amorf preparaat.



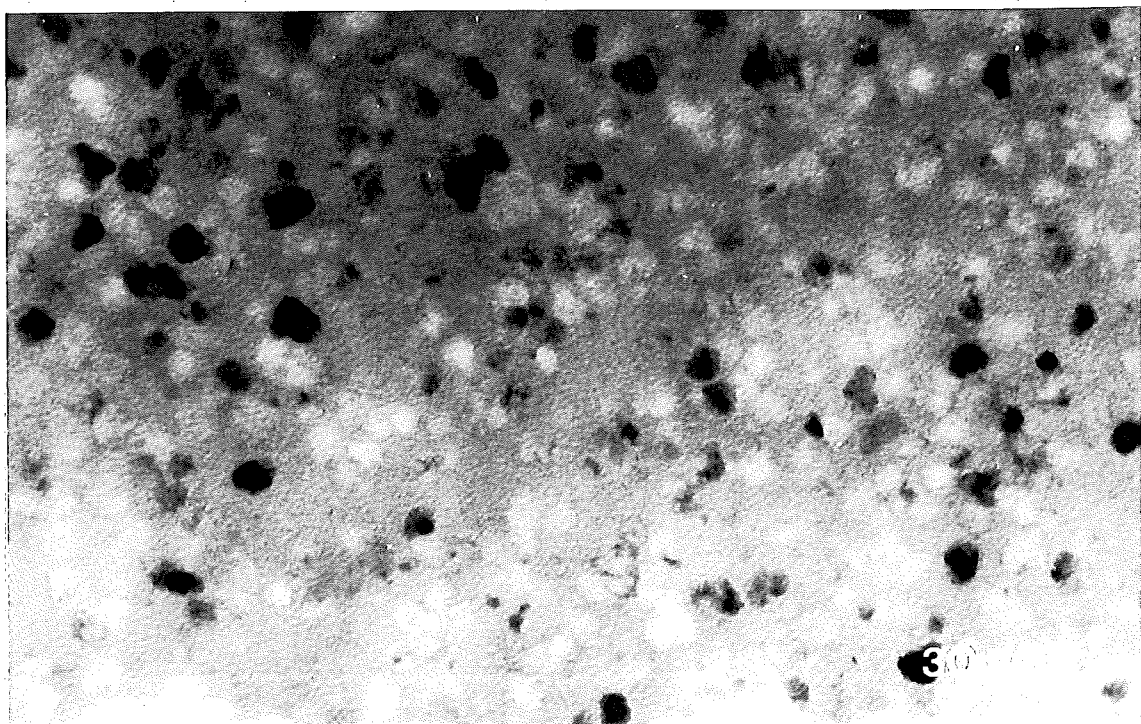
Figuur 4.28 TEM-beeld van een preparaat dat 10 s op $T=776$ K gegloeid is.



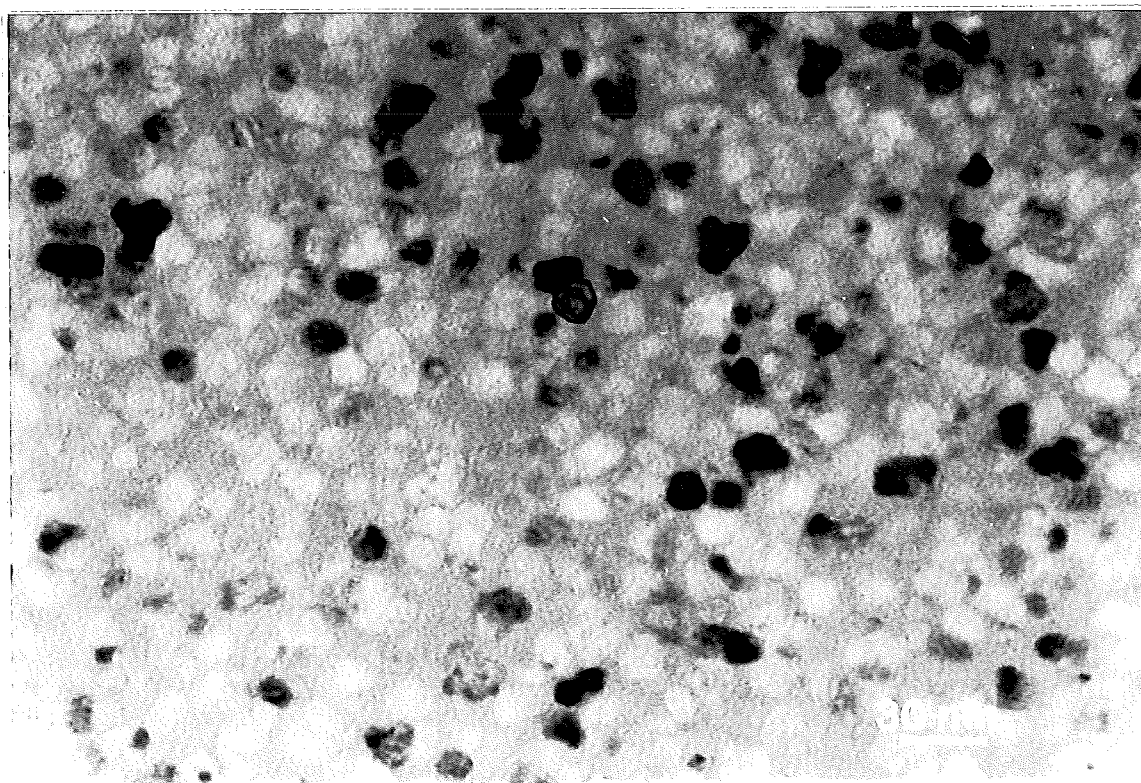
Figuur 4.29 TEM-beeld van een preparaat dat 10^2 s op $T=776$ K gegloeid is.



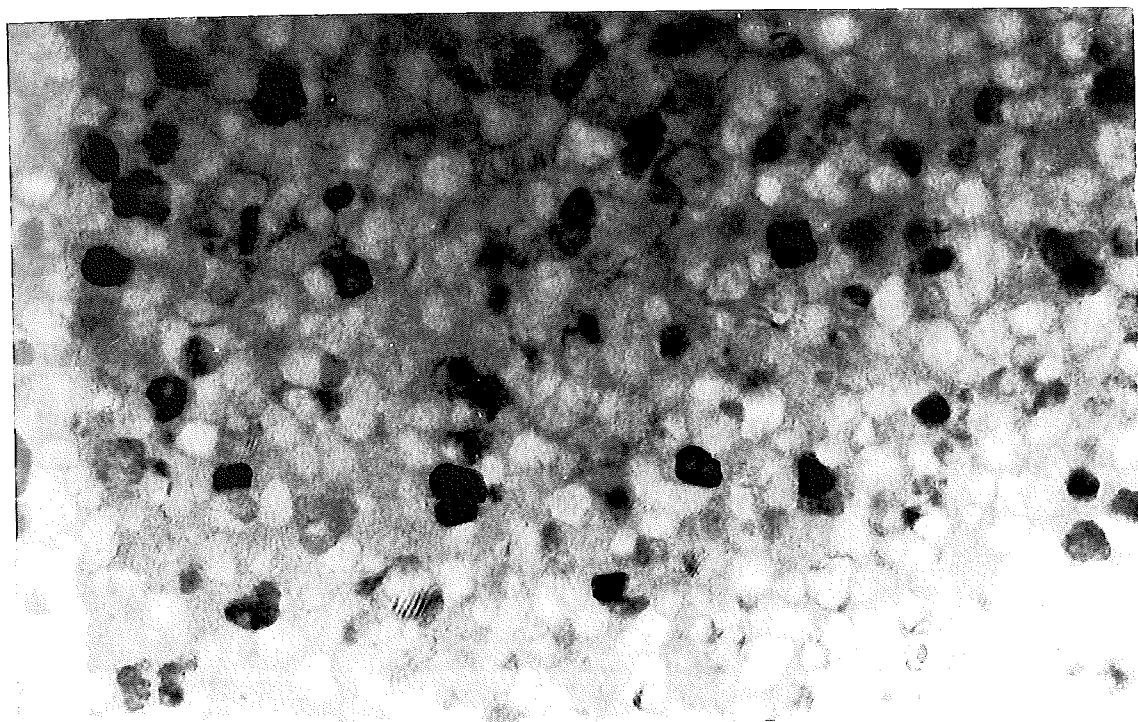
Figuur 4.30 TEM-beeld van een preparaat dat 3.10^2 s op $T=776$ K gegloeid is.



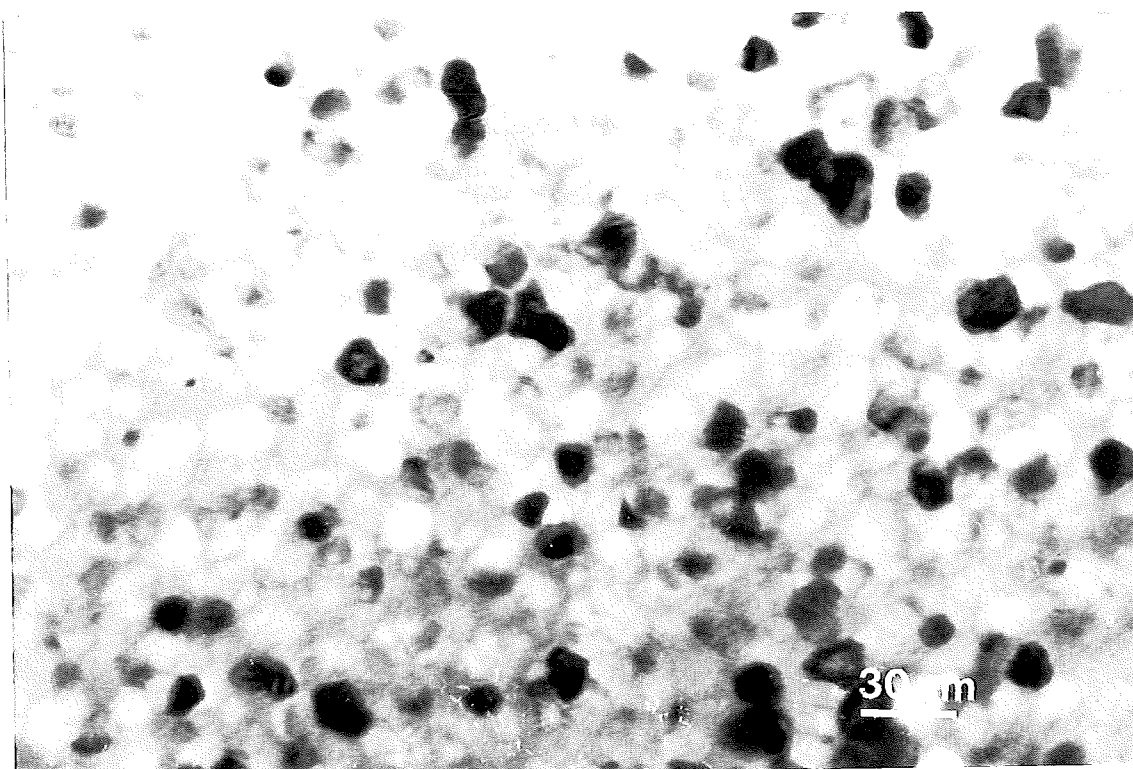
Figuur 4.31 TEM-beeld van een preparaat dat 10^3 s op $T=776$ K gegloeid is.



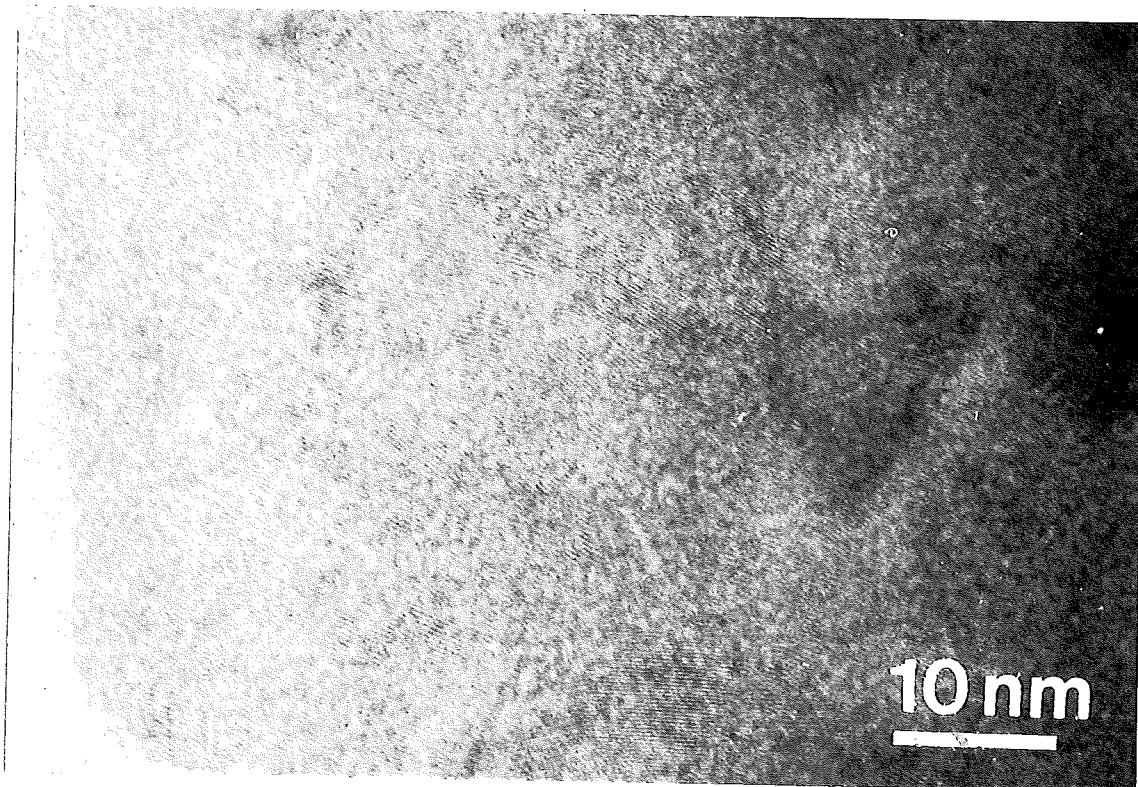
Figuur 4.32 TEM-beeld van een preparaat dat 10^4 s op $T=776$ K gegloeid is.



Figuur 4.33 TEM-beeld van een preparaat dat 10^5 s op $T=776$ K gegloeid is.



Figuur 4.34 TEM-beeld van een preparaat dat 10^6 s op $T=776$ K gegloeid is.



Figuur 4.38 HREM-beeld van een preparaat dat 10^5 s op $T=776$ K gegloeid is. De kleinste kristallijne gebiedjes en de coherente gebiedjes zijn beide zichtbaar op deze foto.



Figuur 4.37 HREM-beeld van een preparaat dat 10^5 s op $T=776$ K gegloeid is. Duidelijk zijn de amorfe en de kristallijne gebieden te onderscheiden.

Resultaten.

De resultaten staan afgebeeld in figuur 4.36. Zoals uit de foto's al op te maken valt is er na 0 en 10 seconden gloeien nog niets waar te nemen op de projecties. Mogelijkerwijs zijn er in alle foto's te weinig kristalletjes met een diameter rond 1.7 nm geteld. Deze kristalletjes zijn moeilijker te onderscheiden naarmate er meer kristalletjes op de foto te zien zijn. Ondanks deze onzekerheid kan uit de deeltjesgrootteverdelingen geconcludeerd worden dat er op alle tijden een zeker percentage relatief kleine kristalletjes aanwezig is hetgeen duidt op een continuerende kiemvorming. Met de HREM is de structuur nauwkeuriger bestudeerd om de kleinste kristalletjes ook waar te kunnen nemen (zie § 4.3.3).

De volume gewogen gemiddelde diameters met de statistische fouten zijn bepaald uit de overige foto's met formules (19) en (21). In figuur 4.24 en tabel 4.2 staan de resultaten. Het gemiddelde aantal getelde deeltjes bedroeg 300 hetgeen een kleine statistische fout in de gemiddelde diameter opleverde. Deze onafhankelijke methode levert blijkbaar waarden op die tussen de twee interpretaties van de diffraktiepieken in liggen.

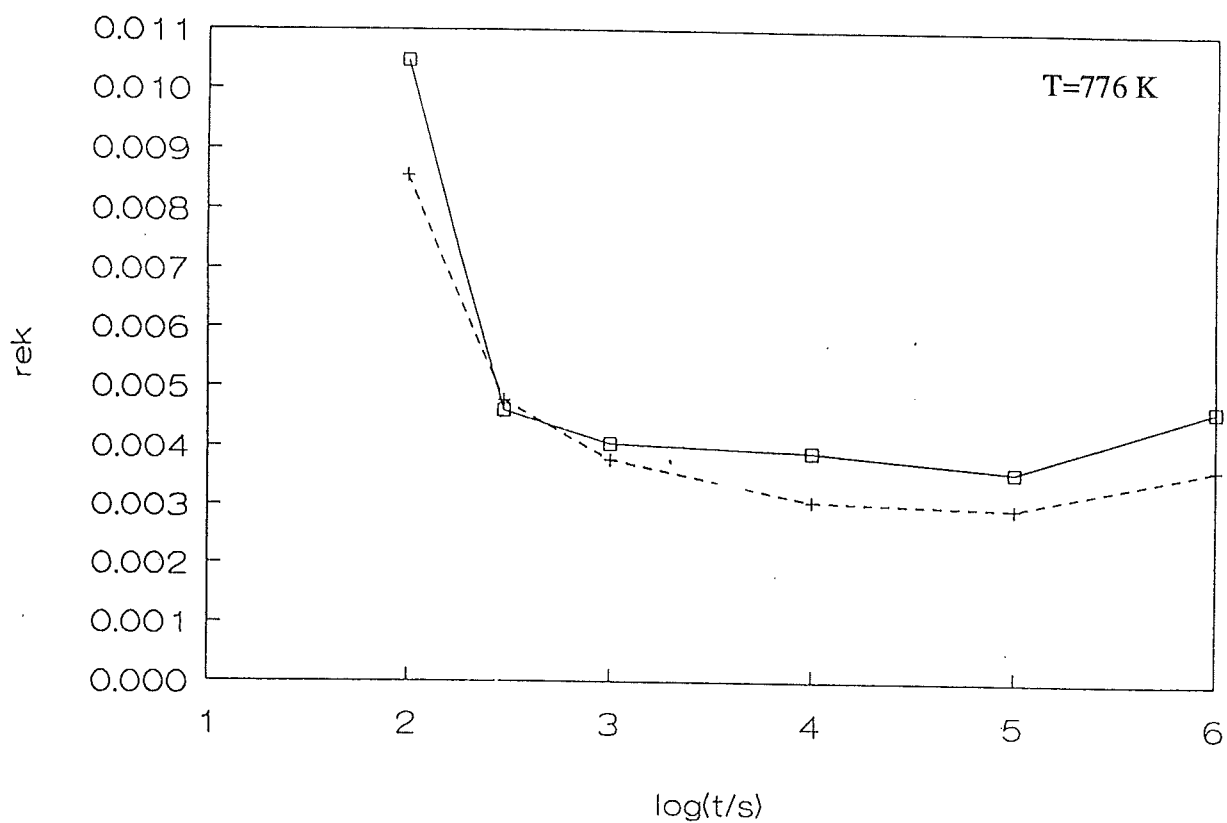
§ 4.3.2 Rek in de nanokristallen ?

In figuur 4.24 is eveneens de gemiddelde diameter geplot die uit de verbrede (220)-piek bepaald is onder de aanname dat er geen piekverbreding was ten gevolge van rek. Kwalitatief komen de plots met elkaar overeen; kwantitatief niet. Het verschil tussen de twee krommen kan geïnterpreteerd worden als een gevolg van de aanwezigheid van rek in de kristallen welke als volgt berekend kan worden.

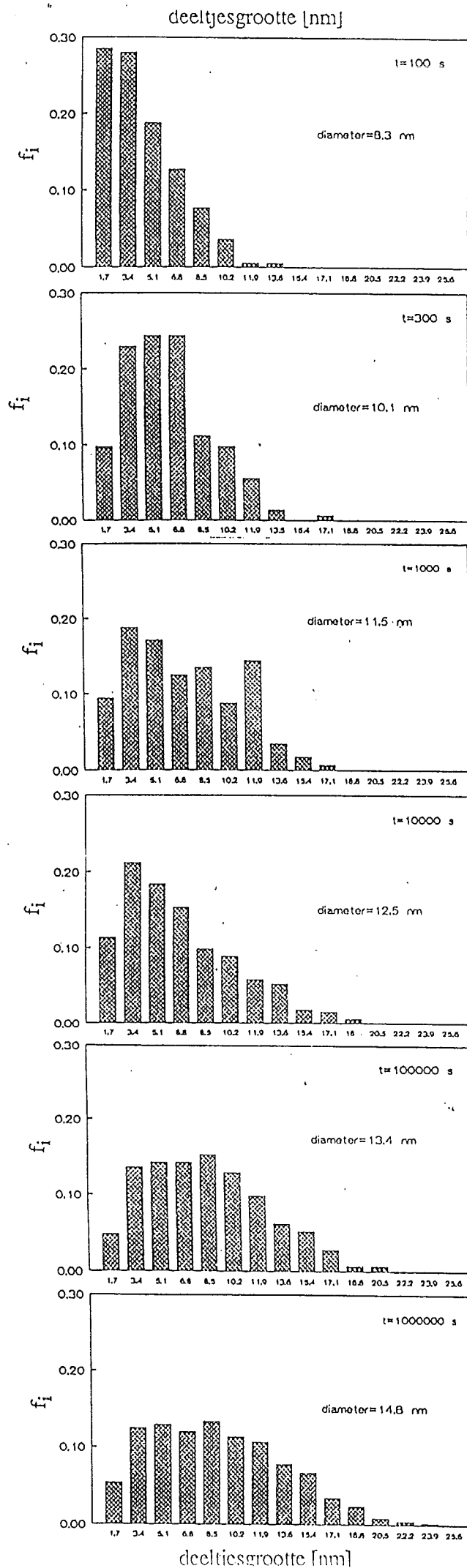
De integrale breedte β van de XRD (220)-pieken levert de verbreding door rek en de deeltjeskleinheid. Uit de deeltjesgrootte bepaald via TEM-metingen kan de deeltjesgrootte-bijdrage in de verbreding berekend worden. Onder aanname van de Langford-Voigt methode kan nu de rek berekend worden. Figuur 4.36 laat het resultaat zien. Deze curve komt bij benadering overeen met de curve rechtstreeks berekend uit de verbreding van de XRD-patronen. In overeenstemming met figuur 4.24 liggen de nu berekende waarden iets lager. De gevonden rek is gemiddeld ongeveer $4 \cdot 10^{-3}$ hetgeen zeer hoog is.

Een mogelijke verklaring voor de gevonden hoge rek is de volgende.

Verbreding van de piek ten gevolge van rek betekent dat er een variatie in de roosterconstante in het kristallijne materiaal aanwezig is. Binnen ieder kristal is een variatie in de roosterconstante mogelijk die bijdraagt aan de verbreding (rek van de 3^e soort [35,23]). Daarnaast is het mogelijk dat de kristallen onderling in gemiddelde roosterconstante verschillen waardoor een spectrum aan roosterconstanten ontstaat (rek van de 2^e soort). Het woord rek dient in dit geval dus slechts



Figuur 4.36 Rek berekend met de Langford-Voigt methode alleen (—) uit de piekverbreding en door gebruik te maken van de reeds bekende verbreding ten gevolge van de deeltjeskleinheid bepaald met behulp van de TEM-foto's (-----).



Figuur 4.35 Deeltjesgrootteverdelingen bepaald uit TEM-foto's van preparaten die op $T=776$ K gegloeid zijn.

gekoppeld te worden een variatie in de roosterconstante; een mechanische spanning hoeft niet aanwezig te zijn.

De hoge rek, die in dit onderzoek gevonden is, is waarschijnlijk hoofdzakelijk rek van de 2^e soort.

Een ondersteuning voor deze verklaring volgt uit een combinatie van een aantal resultaten. De deeltjesgrootteverdelingen (figuur 4.35) laten zien dat er op de onderzochte tijden deeltjes aanwezig zijn waarvan de diameters onderling sterk verschillen. Uit deze deeltjesgrootteverdelingen is de volume gewogen gemiddelde diameter als functie van de tijd bepaald (figuur 4.24). De volume gewogen gemiddelde roosterconstante als functie van de tijd is bekend uit § 4.2.4 (figuur 4.26). Als verondersteld wordt dat de roosterconstante als functie van de kristaldiameter hiermee bekend is, is het mogelijk een roosterconstanteverdeling te bepalen en daaruit de rek te berekenen. De roosterconstanteverdeling gecombineerd met de deeltjesgrootteverdeling maakt het mogelijk om de te meten piekverbreding te berekenen.

Hier wordt volstaan met een eenvoudige benadering. Het maximale gevonden relatieve verschil in roosterconstante (formule (16)) geeft een indicatie voor de waar te nemen rek. Uit tabel 4.3 volgt hiermee voor de rek $5 \cdot 10^{-3}$ hetgeen voor deze ruwe benadering een goede overeenstemming met de gevonden gemiddelde rek in het kristallijne materiaal is.

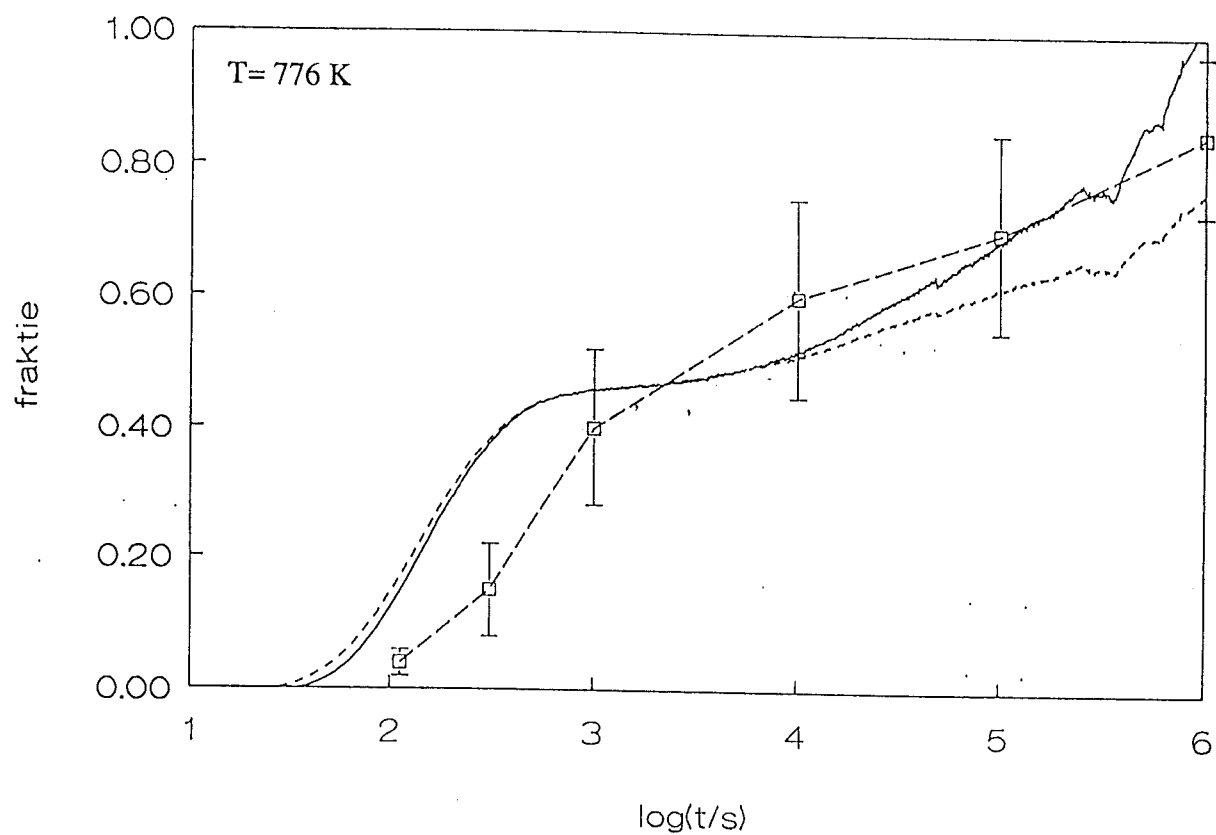
§ 4.3.3 Hoge Resolutie Electronen Microscopie

Op de HREM CM30T is de structuur van 10^5 seconden op 776 K gegloeid $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ bekeken. De foto's die gemaakt zijn staan afgebeeld in de figuren 4.37 en 4.38. Met deze zeer hoge resolutie (op het niveau van interatomaire afstanden) zijn de kleinste aanwezige kristalletjes waar te nemen. De kleinste diameter die gevonden werd is 1.5 nm. Deze diameter is ook nog waar te nemen met de EM 400 en komt bij de deeltjesgrootteverdeling in de eerste bin.

Overigens levert deze constatering, géén kristallijne gebiedjes kleiner dan 1.5 nm, informatie over de kritische kiemgrootte op. Blijkbaar zijn kiemen kleiner dan 1.5 nm niet stabiel. Deze diameter komt ongeveer overeen met 6 atomen in diameter en ongeveer 200 atomen in een bolvorm.

Op zich zouden deze foto's zich ook goed lenen voor een bepaling van deeltjesgrootteverdeling. De verdeling zou dan vergeleken kunnen worden met die gemaakt van de foto's gemaakt met de EM400.

Een poging hiertoe is ondernomen maar al zeer snel bleek dat er te weinig deeltjes te zien zijn voor een statistisch verantwoorde bepaling van de deeltjesgrootteverdeling.



Figuur 4.39 Volume fractie kristallijn materiaal op drie manieren bepaald; (---) uit de XRD-krommes; (—) $\Delta D_r(t)$ lineair geschaald zodanig dat een zo goed mogelijke overeenkomst met de fractie uit de XRD-krommes wordt verkregen en (.....) de Landauer benadering.

Een gedetailleerde bestudering van de vorm van de kristallijne gebiedjes brengt twee belangrijke aspecten aan het licht. Op de eerste plaats zien we dat er geen sprake is van een bolvorm.

Afwijkingen van de bolvorm worden uitgemiddeld in de tellingen.

Op de tweede plaats is de overgang van niet-kristallijn naar kristallijn niet in alle gevallen scherp te bepalen. Het lijkt er zelfs op alsof er "coherente gebiedjes" te zien zijn. Hiermee worden in deze context gebieden bedoeld waar geen strakke rechte parallele lijnen te zien zijn maar gekromde parallele lijnen. Deze komen overigens wel in kleinere afmetingen dan 1.5 nm voor. Deze "coherente gebieden" zijn niet opgevat als kristallijne gebieden. Een echt goede interpretatie van deze gebieden is niet voorhanden.

§ 4.5 Fractie kristallijn materiaal als functie van de tijd en de JMA-theorie

§ 4.5.1 Fractie als functie van de tijd.

Met de resultaten van de fractiebepalingen uit de röntgenmetingen kan volgens twee methoden de fractie kristallijn materiaal als functie van de tijd uit de weerstandsmetingen berekend worden.

Methode 1: Lineaire schaling van ΔD_r , zodanig dat de overeenkomst met de fractie f bepaald uit de diffractiekrommen zo goed mogelijk is. Bij een vermenigvuldiging van ΔD_r met 0.46 blijkt (kort gestreepte lijn in figuur 4.39) voor het eerste gedeelte tot $t=1000$ s geen overeenstemming met de f uit XRD te bestaan terwijl voor het tweede gedeelte $0.46 \cdot \Delta D_r$ wel binnen de foutenbalken past van de f uit XRD. De verandering van de weerstand is dus niet evenredig met de verandering van f zoals bepaald uit de XRD.

Methode 2: Toepassing van de fenomenologische uitdrukking van Landauer [36] voor de beschrijving van de weerstand R in een materiaal waarvan de structuur bestaat uit bolvormige deeltjes met volumefractie f_k ingebed in een andere fase. Toegespitst op dit onderzoek ziet de Landauer benadering er als volgt uit:

$$R = \frac{1}{2} \{ (1 - 3f_k)R_a - (2-3f_k)R_k + \sqrt{((1-3f_k)R_a - (2-3f_k)R_k)^2 + 8R_aR_k} \} \quad (32)$$

waarin R_k de weerstand van de kristallijne deeltjes is en R_a de weerstand van de amorfe fase voorstelt. R is de gemeten weerstand en dus een functie van de tijd. R_k en R_a worden constant in de tijd verondersteld. (Deze aanname is niet correct: uit hoofdstuk 5 blijkt dat de samenstelling van de beide fasen verandert waarmee ook de weerstand zal veranderen en verandering van R_a vóór de scherpe daling is te zien in figuur 4.15.) Voor R_a wordt de

weerstand R_0 aangehouden waarbij R_0 de weerstand is net voor de scherpe daling inzet, terwijl R_k berekend wordt door (32) om te schrijven tot:

$$R_k = \frac{f_k R_0 + \frac{1}{3}(R - R_0)}{f_k R - \frac{2}{3}(R - R_0)} R \quad (33)$$

en $R(1000 \text{ s})$ en $f(1000 \text{ s}) = 0.46$ (zoals bij methode 1) in te vullen. Na nogmaals omschrijven van (32) is de fraktie f_k als functie van de tijd uit de gemeten weerstandskromme te berekenen volgens:

$$f_k = \frac{\frac{1}{3}R(R - R_0) + \frac{2}{3}R_k(R - R_0)}{(R_k R - R_0 R)} \quad (34)$$

Het resultaat van deze berekeningen is de doorgetrokken lijn in figuur 4.39 waarin de fraktie f_k berekend volgens de Landauer uitdrukking uitstaat als functie van de logaritme van de tijd.

Methode 1 en methode 2 leveren resultaten op die tot $t=10^4 \text{ s}$ niet veel van elkaar verschillen. De gevoeligheid van de Landaueruitdrukking voor variaties in R_0 en R_k is onderzocht en blijkt zeer laag te zijn. De overeenkomst van de beide curves met de uit XRD-metingen bepaalde fraktie is matig, vooral in het gebied van de sterke verandering van f . Een verklaring ligt mogelijk in de deeltjesgrootteverdeling waardoor het effect van het kristallijne materiaal op de weerstand niet weergegeven kan worden door slechts f in beschouwing te nemen.

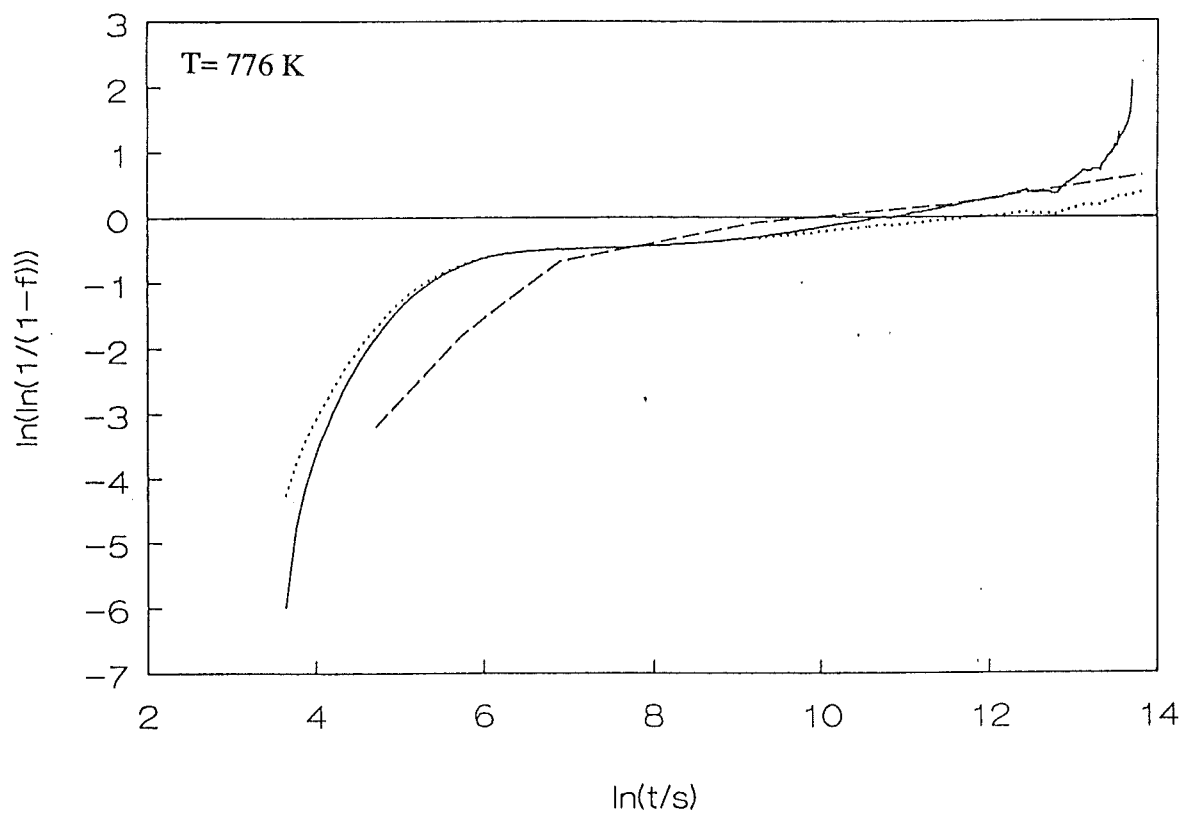
§ 4.5.2 Kinetische beschrijving van de fasetransformatie met behulp van de Johnson-Mehl-Avrami-theorie.

Kristallisatieprocessen worden dikwijls beschreven in termen van de Johnson-Mehl-Avrami-theorie. Een korte afleiding van deze theorie is als volgt:

JMA-theorie

Bij de beschrijving van isotherme transformaties volgens de JMA-theorie wordt gebruik gemaakt van de volgende aannamen:

1. De transformatie vindt plaats volgens het principe van nucleatie en groei.
2. De nucleatiesnelheid I is constant in de tijd.
3. De groeisnelheid G is constant in de tijd.



Figuur 4.40 Avrami-plot: met gebruikmaking van de fraktie bepaald uit XRD (---) ; de lineair geschaalde $\Delta D_r(t)$ (—) en (.....) de Landauer-benadering.

Omdat al het materiaal op een gegeven moment getransformeerd is zal het proces ondanks de constante nucleatiesnelheid en constante groeisnelheid moeten stoppen. Hierin wordt voorzien door gebruik te maken van het "extended-volume concept."

Het extended volume $V_{ex}(t)$ wordt gedefinieerd als het totale getransformeerde volume dat zou ontstaan wanneer kiemvorming ook mag optreden in reeds getransformeerde delen en groei door kan gaan in reeds getransformeerde delen.

Omdat echter geen kiemvorming optreedt in getransformeerde delen en de groeiende getransformeerde delen elkaars groei belemmeren wordt de toename van het extended volume $dV_{ex}(t)$ vermenigvuldigd met de nog niet getransformeerde fractie $(V_t - V(t))/V_t$ om de werkelijke volume toename getransformeerd materiaal $dV(t)$ te krijgen, dus:

$$dV(t) = \frac{V_t - V(t)}{V_t} dV_{ex}(t) \quad (35)$$

waarin V_t het totale volume voorstelt. Integratie geeft de relatie tussen de werkelijke volumefractie getransformeerd materiaal f en de extended volumefractie f_{ex} :

$$f_{ex} = \ln[1/(1-f)] \quad (36)$$

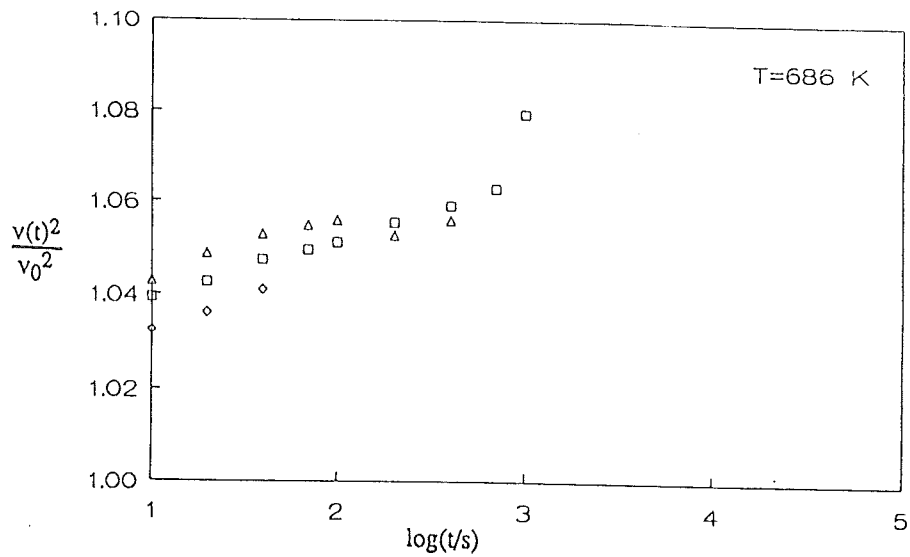
Wanneer aangenomen wordt dat de getransformeerde delen bolvormig zijn en dat de bovengenoemde drie veronderstellingen van toepassing zijn geldt voor het extended volume:

$$V_{ex}(t) = \frac{4\pi}{3} I t G^3 t^3 \quad (37)$$

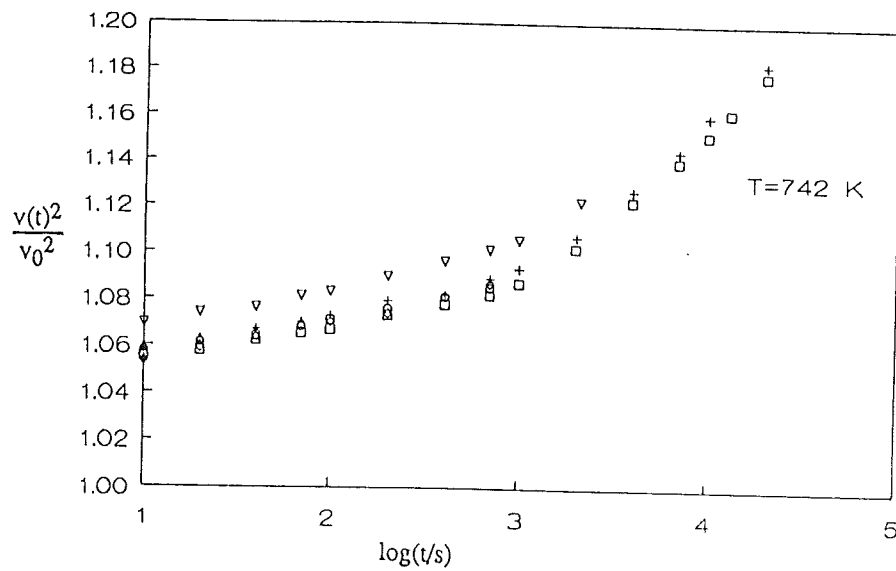
Na deling door V_t en substitutie in vergelijking (36) ontstaat de algemene JMA vergelijking:

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (38)$$

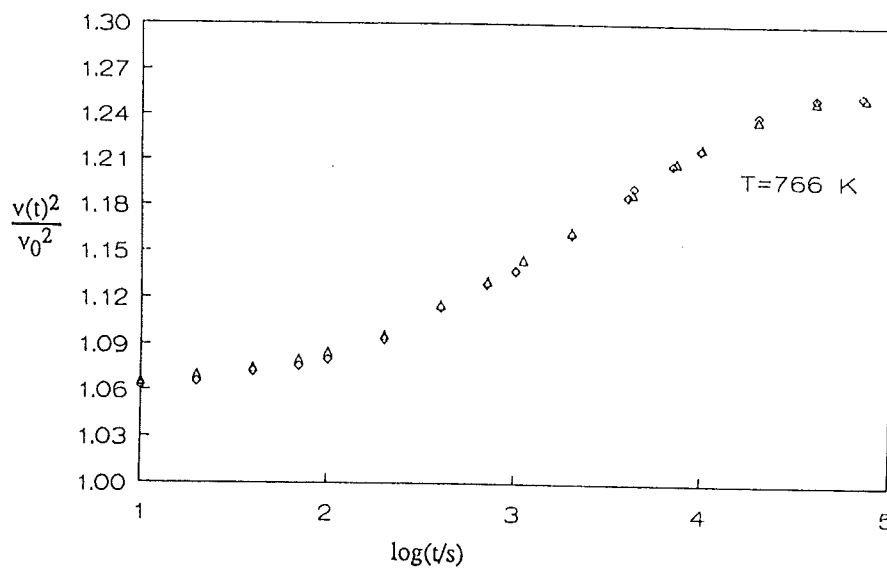
waarin K een geometrische factor (bijv $\frac{4\pi}{3}$ voor bollen), G^3 en I bevat. De exponent n is een constante die iets zegt over het nucleatie- en groeimechanisme [37]. Voor het hier geschetste standaardgeval is n gelijk aan 4. Andere waarden kunnen optreden als bijvoorbeeld nucleatie niet constant in de tijd optreedt of als de groei niet bolvormig maar bijvoorbeeld naaldevormig is. Wanneer $\ln(\ln(1/(1-f)))$ wordt uitgezet tegen $\ln(t)$, een zogenaamde Avrami-plot, is de helling van de rechte lijn gelijk aan n . Als de Avrami-plot geen rechte lijn oplevert is het groei- en nucleatie- mechanisme afhankelijk van de tijd.



Figuur 4.41 Relatieve verandering van de geluidssnelheid in het kwadraat bij gloeien op $T = 686 \text{ K}$.



Figuur 4.42 Relatieve verandering van de geluidssnelheid in het kwadraat bij gloeien op $T = 742 \text{ K}$.



Figuur 4.43 Relatieve verandering van de geluidssnelheid in het kwadraat bij gloeien op $T = 766 \text{ K}$.

Beschrijving van de resultaten van de weerstands metingen en XRD met de JMA-theorie

Reeds op voorhand kan vastgesteld worden dat de JMA-theorie het kristallisatiegedrag van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ niet goed zal kunnen beschrijven. In de JMA-theorie is het einde van het transformatieproces bereikt wanneer al het materiaal getransformeerd is ($V_t - V(t) = 0$). In de uitgevoerde experimenten is volledige kristallisatie van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ nooit bereikt.

Een Avrami-plot van de drie frakties die weergegeven zijn in figuur 4.39 levert figuur 4.40. Duidelijk is dat de helling n de drie curves niet constant is in de tijd.

Dit betekent dat het transformatiemechanisme niet constant is in de tijd.

Grofweg kunnen de Avrami-plots in twee delen met verschillende hellingen opgesplitst worden; een deel met een steile helling tot ongeveer $t = 1000$ s en een veel vlakker deel na $t = 1000$ s.

Voor het eerste, steilere, deel kan opgemerkt worden dat de helling van de Avrami-plots, afkomstig van de weerstandsmetingen, sterk tijdsafhankelijk is en de waarde van n afneemt van tientallen tot ongeveer 0.1. Het eerste, steilere, deel van de Avramiplot gebaseerd op de XRD metingen levert $n=1.25$. Christian [37] laat zien dat deze waarde van n voorkomt wanneer er sprake is van korrelgrensnucleatie.

Een interpretatie van dit mechanisme zou kunnen zijn dat de amorfe structuur overeenkomt met de structuur aan een korrelgrens en dat dus overal in het amorfe materiaal nucleatie kan optreden.

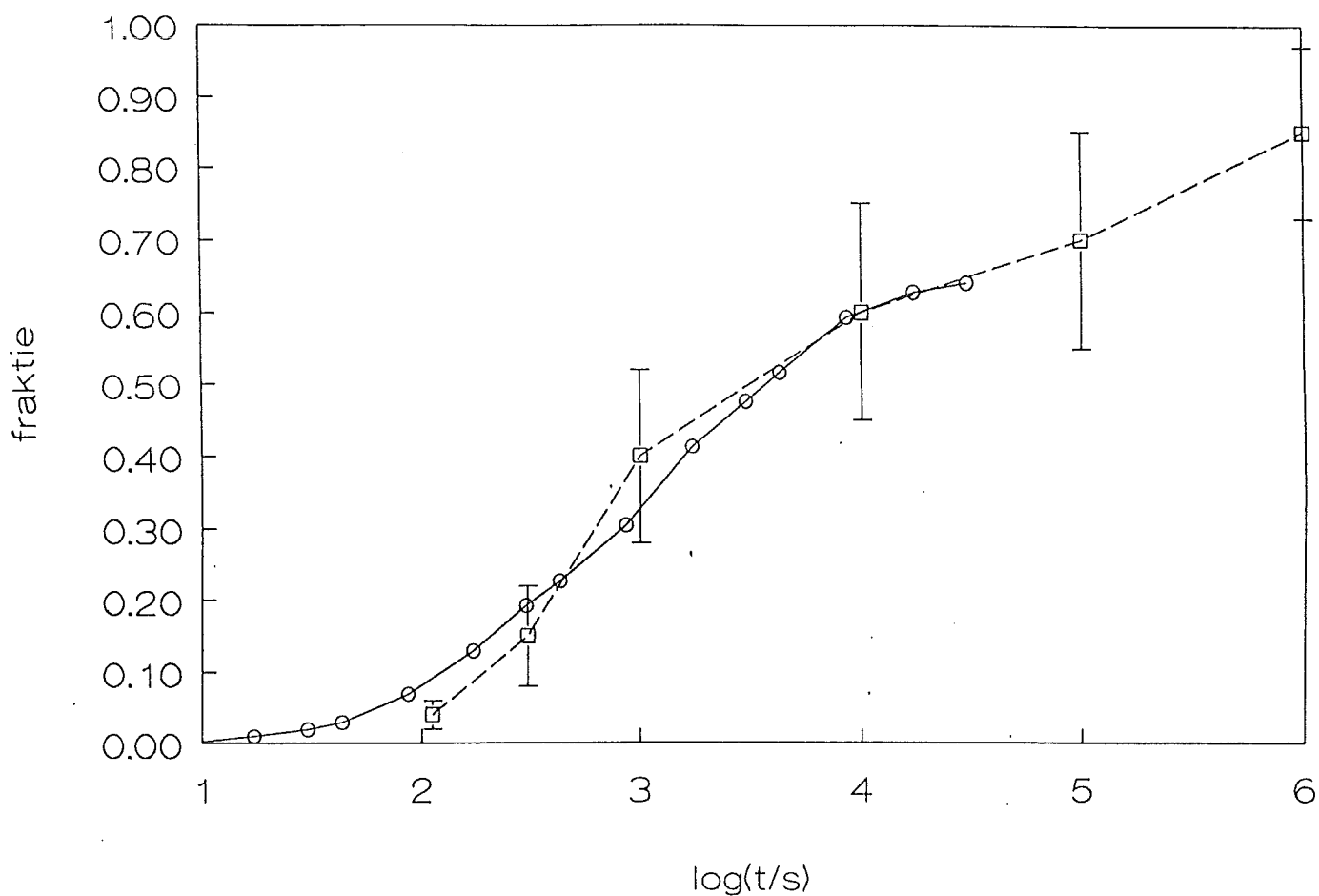
De hellingen van het tweede deel van de drie Avrami-plots zijn nagenoeg gelijk; $n=0.1-0.25$.

De JMA-theorie voorziet niet in een interpretatie van deze waarde voor n .

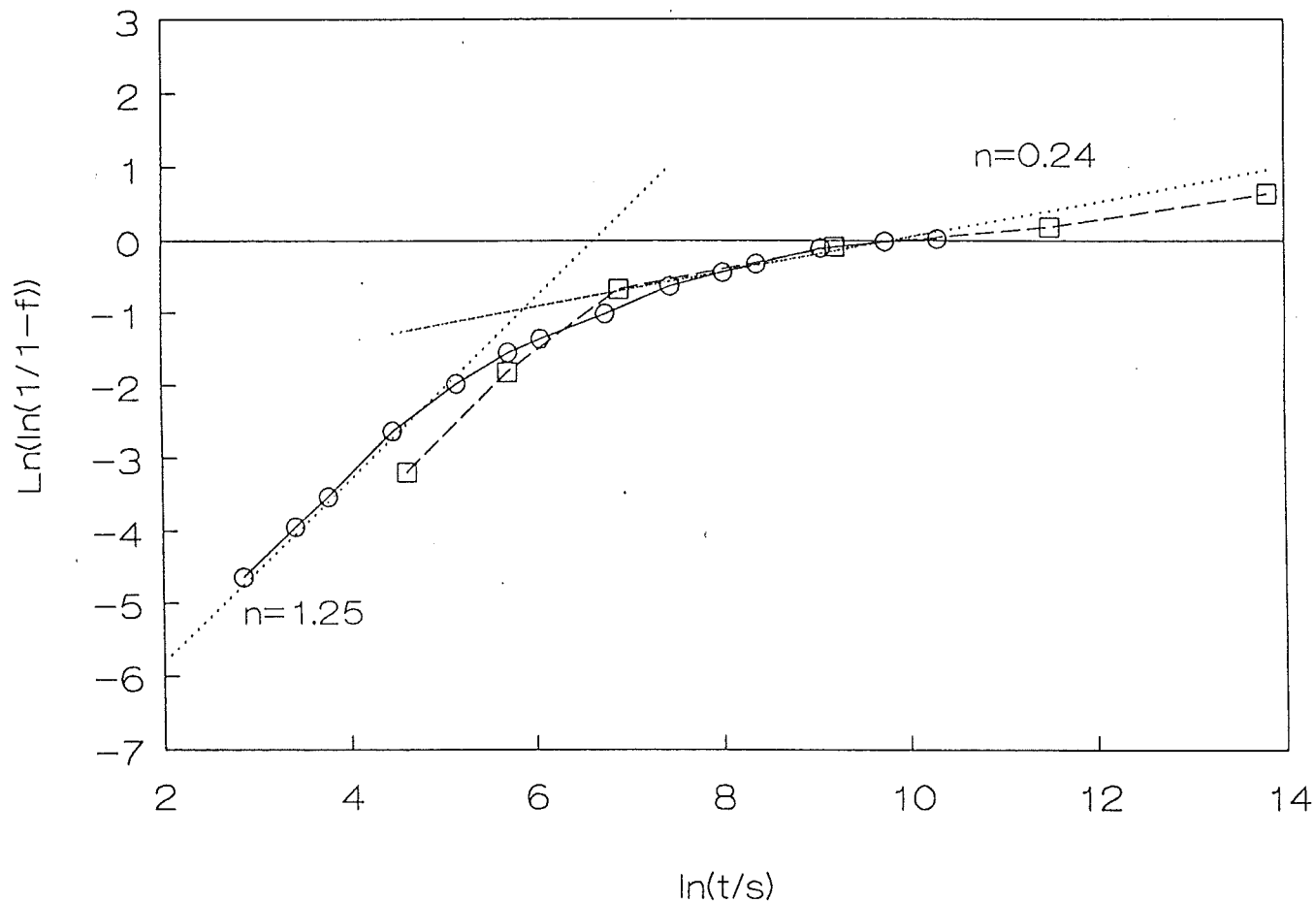
Conclusie: Waar mogelijk (tegen beter weten in) het begin van de kristallisatie-curve nog met JMA beschreven zou kunnen worden, is de hele curve zelfs niet te beschrijven met een variërende waarde voor n , omdat n irreëel klein wordt (zie ook volgende paragraaf).

§ 4.6 Geluidsnelheidsmetingen

De geluidsnelheidsmetingen bleken geen succesvolle methode te zijn om de kinetiek in enkele parameters te vangen. Een aantal factoren heeft bijgedragen aan de magere opbrengst van deze zeer tijdrovende metingen. Op de eerste plaats is het zeer moeilijk om een goede bevestiging van het preparaat aan het aandrijfslint voor elkaar te krijgen. Ongeveer 80% van de vonkgelaste verbindingen bezweek tijdens de metingen waardoor weer opnieuw begonnen moest worden. Zelfs bij uiterste voorzichtigheid wilde de door de warmtebehandeling zeer bros geworden verbinding regelmatig loslaten. Met inzet van extra preparaten vanwege het hoge uitvalpercentage



Figuur 4.44 Fraktie kristallijn materiaal op basis van de XRD-metingen (----) en



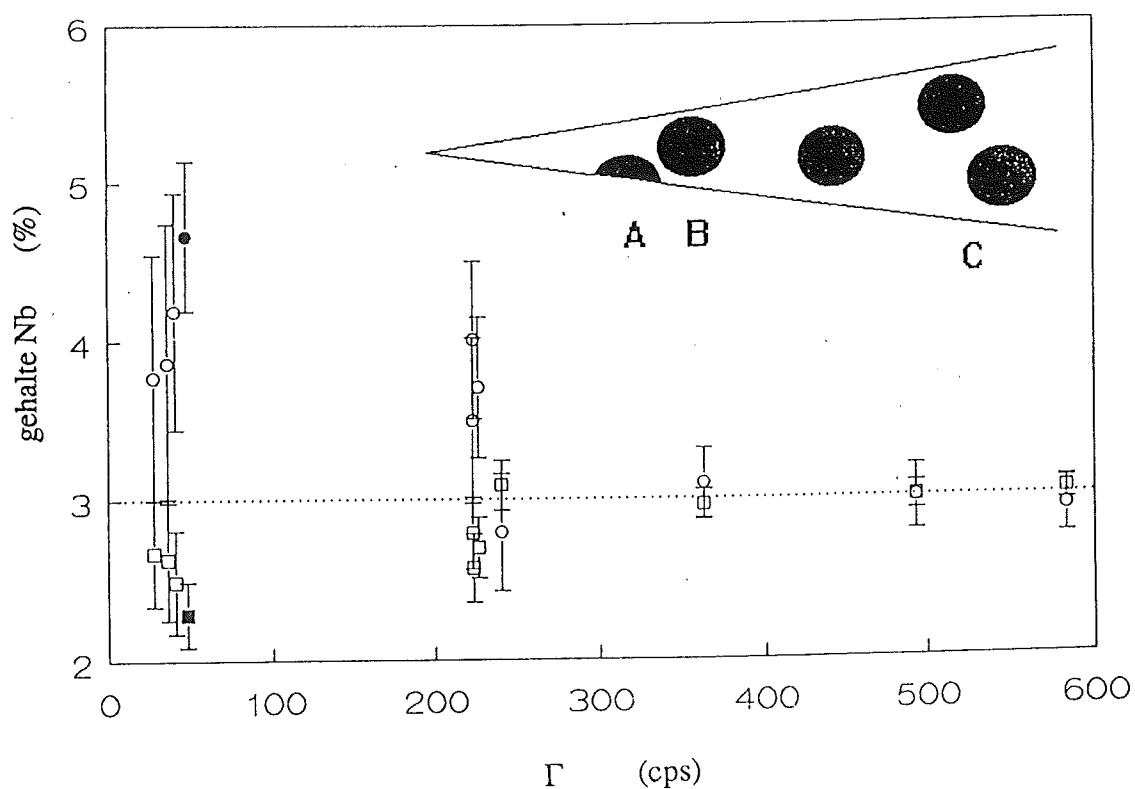
Figuur 4.45 Avramiplots op basis van de XRD-metingen (----) en op basis van de geluidsnelheidsmetingen (—).

en opperste concentratie tijdens het overbrengen van het preparaat van oven naar meetspoel bleek het toch nog wel mogelijk te meten tot 10^4 - 10^5 seconden. Daar echter deed zich een nieuw probleem voor dat inherent aan de meetmethode leek te zijn en daarmee onafhankelijk van de enorme inzet van de experimentator. De derde piek zoals die in figuur 3.6 getoond is bleek af te nemen en uiteindelijk geheel weg te vallen. Blijkbaar was de aan het einde van het preparaat gereflecteerde golf bij terugkomst zodanig verzwakt dat het signaal verdween in de ruis en niet meer netjes gedetecteerd kon worden. Na het meermalen beleven van deze teleurstelling is afscheid genomen van de geluidsnelheidsmetingen. Als verklaring voor het wegvallen van de reflecterende piek na enige tijd gloeien is gesuggereerd dat de longitudinale geluidsnelheidgolven zouden verstrooien aan de grote hoeveelheid korrelgrenzen die verwacht mogen worden in nanokristallijn materiaal.

De toch nog enigszins gelukte metingen zijn afgebeeld in de figuren 4.41 t/m 4.43. Figuur 4.41 laat van diverse metingen de relatieve verandering van de geluidsnelheid in het kwadraat uitgezet tegen de logaritme van de tijd zien van preparaten die gegloeid zijn op 686 K. Deze metingen geven aan, gezien de grootte van $v(t)^2/v_0^2$, dat er op deze temperatuur hooguit wat structuurrelaxatie plaatsvindt binnen het gemeten tijdsbereik. Voor het volgen van de kristallisatie kan beter een hogere gloeitemperatuur gekozen worden.

Figuur 4.42 geeft een viertal pogingen weer om de geluidsnelheid te volgen bij $T = 742$ K. In deze gevallen is duidelijk meer toename van de geluidsnelheid te bespeuren dan bij $T = 686$ K. Stabilisatie is echter nog niet in zicht. Na deze metingen was de reflecterende piek volledig ingezakt en moest de meting gestaakt worden. Het resultaat geeft een indruk van de reproduceerbaarheid. Figuur 4.43 geeft een nette meting weer bij $T = 766$ K waarbij het erop lijkt dat er stabilisatie optreedt. Dit is niet met zekerheid te zeggen omdat er niet op langere tijden gemeten kon worden vanwege het wegvallen van de reflecterende piek.

Het is mogelijk om deze meting om te zetten in een fraktie kristallijn materiaal als functie van de logaritme van de tijd die redelijk in overeenstemming is met de fraktie bepaald uit de XRD-patronen (figuur 4.44). Hiertoe is uit de v^2 -kromme volgens het principe van de bepaling van $\Delta D_T(t)$ (§4.1) de verandering van v^2 berekend. De toename van v^2 is evenredig verondersteld met de fraktie kristallijn materiaal. Vervolgens is een lineaire schaling uitgevoerd analoog aan methode 1 in § 4.5.1. Voor het temperatuurverschil is gecorrigeerd met een activeringsenergie van 416 kJ/mol. In figuur 4.45 kunnen de resultaten van de JMA-analyse voor de "geluidsnelheid-curve" en de "XRD-curve" met elkaar vergeleken worden. Zowel bij het eerste deel als bij het tweede deel blijken de hellingen van de twee Avrami-plots nagenoeg met elkaar overeen te komen. De conclusie vermeld aan het einde van de vorige paragraaf blijft gehandhaafd.



Figuur 5.1 Gehaltes Nb in de amorfte fase (o) en in de kristallijne fase (□) van 11 metingen als functie van de intensiteit Γ . De inset geeft schematisch weer hoe het materiaal daar waar de analyse plaatsvindt eruit kan zien.

Hoofdstuk 5 Elementanalyse in de amorfe en de kristallijne fase van gedeeltelijk gekristalliseerd $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$.

§ 5.1 Warmtebehandeling van het te analyseren preparaat.

Direkte meting van de samenstellingen van de amorfe en de kristallijne fase kan informatie opleveren over het kristallisatieproces omdat eventuele verschillen in samenstelling aangeven dat er diffusie van de betreffende elementen plaats gevonden moet hebben. Om zo goed mogelijk te kunnen bepalen hoe de samenstelling van de beide fasen is na het kristalliseren dient een zorgvuldig uitgekozen structuur aangebracht te worden in het preparaat. Het preparaat waarin de elementanalyse uitgevoerd wordt dient daarom te voldoen aan de volgende 'eisen':

- beide fasen dienen in voldoende mate aanwezig te zijn;
- in de structuur dienen zo groot mogelijke kristallen aanwezig te zijn met een diameter van een aantal malen de spot size van de electronenbundel om zo min mogelijk amorfe fase te meten tijdens de meting in kristallijn gebied. Bovendien zal rond grote kristallen een eventueel samenstellingsverschil zo groot mogelijk zijn.

Uit hoofdstuk 4 "Kinetiek studies" volgt dat een geschikte warmtebehandeling om een structuur te verkrijgen die voldoet aan de bovenstaande eisen 10^5 s isotherm gloeien op 776 K is. De volumefractie kristallijn materiaal bedraagt dan 0.7 ± 0.1 (figuur 4.21)

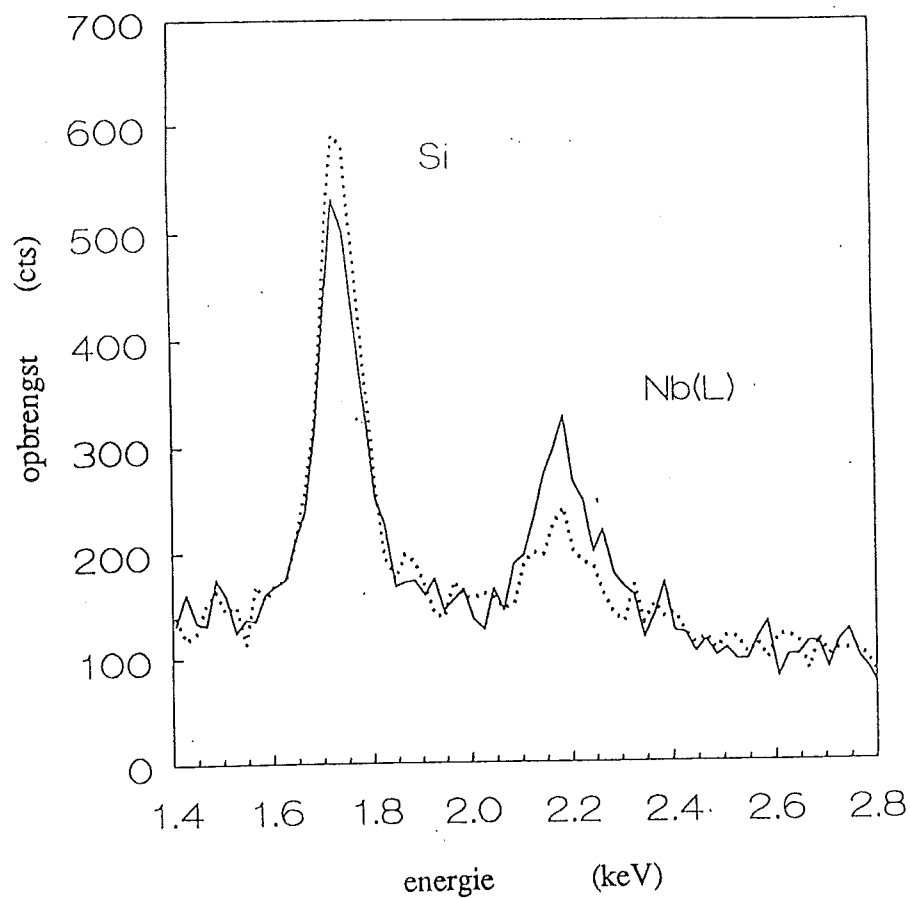
Bij het bekijken van de structuur met de HREM bleken er, naast relatief grote kristallen, voldoende grote gebieden materiaal in de structuur te bestaan waar de samenstelling van de amorfe fase gemeten kan worden.

§ 5.2 Resultaten van de elementanalyse

In totaal zijn er 11 metingen uitgevoerd waarbij, zoals in § 3.7 uiteengezet, iedere meting bestaat uit het energiedispersief meten van röntgenquanten vanuit een amorf en een kristallijn gebied. Tijdens de "kristallijne meting" is de electronenbundel geplaatst op de grotere kristallen (10-15 nm). De gebruikte spot had een diameter van 2.4 nm. Bij een geschatte dikte van het preparaat van ± 20 nm verbreedt de bundel in het materiaal naar schatting tot een diameter van 3.1 nm. De dikte van het geanalyseerde gebied kan echter niet bepaald worden. Uit het beeld kunnen ook geen indicaties omtrent diktevariaties verkregen worden. De instelling van de apparatuur was bij iedere meting gelijk.

Wanneer voor alle 11 metingen de gehalten Nb in de beide fasen, berekend met de formules (23) en (24) onder de aanname dat $a=0$, uitgezet worden tegen de totale intensiteit Γ ontstaat figuur 5.1.

De relatie tussen het gehalte niobium en de opbrengst Γ is als volgt te begrijpen.



Figuur 5.2 Een gedeelte van het EDX-spectrum met de Si- en de Nb(L)-piek.

Tabel 5.1 De gehalten van de verschillende elementen in een kristallijn en een amorf gebied waarbij verondersteld is $a=0$.

Element	c_i^a [%]	c_i^k [%]
Si	11.2 ± 0.6	13.1 ± 0.2
Fe	71.4 ± 0.7	77.3 ± 0.3
Nb-K	4.7 ± 1.0	2.3 ± 0.4
Nb-L	4.7 ± 0.5	2.3 ± 0.2

Wanneer het geanalyseerde gebied relatief dik is zal een grote hoeveelheid materiaal aangestraald worden door de elektronenbundel hetgeen resulteert in uitzending van een grote hoeveelheid röntgenquanten en dus een hoge opbrengst Γ . Het omgekeerde geldt voor een relatief dun gebied.

Zoals de inset van figuur 5.1 schematisch laat zien is de kans op het meten in één fase in een dun gebied groter dan in een dik gebied. In een dun gebied is het mogelijk in meer (B) of mindere (A) mate puur in de kristallijne fase te meten. Tijdens het meten is het niet mogelijk deze situaties te onderscheiden. In een dik gebied (C) zal men altijd het gemiddelde van de twee fasen meten. Omdat alleen in een dun gebied samenstellingsverschillen tussen twee fasen te bepalen zijn dienen alleen de resultaten van de groep metingen met een opbrengst van ongeveer 40 cps verder in beschouwing genomen te worden. Uit deze metingen volgt duidelijk dat er meer Nb in de amorfe fase aanwezig is dan in de kristallijne fase.

Voorlopig zal de bespreking van de resultaten zich beperken tot *één meting* aangegeven door de volle symbolen in figuur 5.1 en geselecteerd om twee redenen:

1. Het grote verschil tussen het gehalte Nb in een kristallijn gebied en een amorf gebied geeft aan dat in dit geval de optimale situatie, waarbij tijdens de meting in het kristallijne gebied zo min mogelijk amorf materiaal is meegemeten, het best benaderd is.
2. In dit geval is de beste telstatistiek verkregen.

Het gedeelte van het EDX-spectrum dat de Si- en de Nb-L-piek laat zien voor deze meting is afgebeeld in figuur 5.2. De "amorfe piek" van Nb is groter dan de "kristallijne piek". het verschil tussen de beide Si-pieken is vrij klein. De gehalten Fe, Si en Nb die volgen uit deze meting zijn berekend met de formules (23) en (24). De resultaten staan weergegeven in tabel 5.1. De uitkomsten van de Nb-K en Nb-L pieken komen met elkaar overeen, waarbij de L-piek nauwkeurig bepaald is.

Het Cu-gehalte is niet berekend omdat de Cu-piek beïnvloed kan zijn door de van Cu gemaakte "slot grids" waartussen het preparaat ingeklemd zit in de HREM.

Wanneer verondersteld wordt dat de concentratie van Cu in beide fase gelijk is aan de overall-concentratie ($c_{Cu}^a = c_{Cu}^k = c_{Cu}$) kunnen uit de waarden in tabel 5.1 de B-gehalten bepaald worden, hetgeen resulteert in: $c_B^k = 6.3\% \pm 0.4\%$ en $c_B^a = 11.7\% \pm 1.0\%$.

systematische fouten

Naast de toevallige fout ten gevolge van de telstatistiek, kunnen systematische fouten optreden als gevolg van de onzekerheden in de overall concentraties c_i , de fraktie kristallijn materiaal f_k en een mogelijke bijdrage van amorf materiaal in de meting in een kristallijn gebied. De laatste onzekerheid komt nog uitgebreid aan de orde. Over de eerste twee genoemde onzekerheden het volgende:

Tabel 5.2 De invloed van f op de Nb-gehaltes berekend van de L-lijn.

f	c_{Nb}^a [%]	c_{Nb}^k [%]
0.6	4.3 ± 0.3	2.1 ± 0.2
0.7	4.7 ± 0.5	2.3 ± 0.2
0.8	5.1 ± 0.6	2.5 ± 0.6

Tabel 5.3 Resultaten van de gehele samenstellingsanalyse (met veronderstelling a=0) van de 4 metingen met een opbrengst rond 40 cps.

Meting	c_{Nb}^a [%]	c_{Nb}^k [%]	c_{Si}^a [%]	c_{Si}^k [%]	c_{Fe}^a [%]	c_{Fe}^k [%]
1	4.7 ± 0.5	2.3 ± 0.2	11.2 ± 0.6	13.1 ± 0.2	71.4 ± 0.7	77.3 ± 0.3
2	4.2 ± 0.7	2.5 ± 0.3	11.3 ± 0.9	13.0 ± 0.4	73.2 ± 1.2	76.5 ± 0.5
3	3.9 ± 0.9	2.6 ± 0.4	13.1 ± 1.4	12.2 ± 0.6	81.3 ± 1.5	73.0 ± 0.7
4	3.8 ± 0.8	2.7 ± 0.3	12.6 ± 0.9	12.4 ± 0.4	71.8 ± 0.6	77.1 ± 0.3
Gemiddeld	4.3 ± 0.7	2.5 ± 0.3	11.7 ± 0.3	12.9 ± 0.4	72.5 ± 1.1	76.8 ± 0.5

Tabel 5.4 Voor meting 1, 2 en 4 de waarden van a volgend uit de veronderstelling $c_{Nb}^k=0$ en de gevolgen voor de gehalten van Si en Fe.

Meting	a	c_{Si}^a [%]	c_{Si}^k [%]	c_{Fe}^a [%]	c_{Fe}^k [%]
1	0.49	10.1	13.5	67.9	78.8
2	0.59	9.8	13.6	70.0	77.9
4	0.71	13.0	12.3	64.1	80.4

- Een fout in c_i met een factor $(1+\epsilon)$ veroorzaakt een fout met dezelfde factor in zowel c_i^a als c_i^k en hun onnauwkeurigheden. Alleen de getallen zullen veranderen maar de waarneming dat er meer Nb aanwezig is in de amorfe fase dan in de kristallijne fase wordt niet beïnvloed.
- De invloed van f wordt weergegeven in tabel 5.2 waar de Nb-gehalten voor $f=0.6$ en $f=0.8$ gepresenteerd staan. De gehalten Nb veranderen met f ; de verhouding van de gehalten Nb in de amorfe fase en de kristallijne fase verandert nauwelijks.

De overige metingen

De resultaten van de gehele samenstellingsanalyse (met veronderstelling $a = 0$) van de vier metingen met een opbrengst rond 40 cps staan vermeld in tabel 5.3. De Nb-gehalten zijn bepaald uit de Nb(L)-pieken die nauwkeuriger te bepalen waren.

Voor Nb blijken de vier metingen met elkaar in overeenstemming te zijn; een hoger gehalte Nb is aanwezig in de amorfe fase dan in de kristallijne fase. Een verschil in gehalte Si tussen de beide fasen blijkt niet significant op te treden. Voor Fe geldt met uitzondering van meting nummer 3 dat er meer Fe aanwezig is in de kristallijne fase dan in de amorfe fase.

Aangenomen is dat $c_{Cu}^a = c_{Cu}^k = c_{Cu}$ waarmee het gehalte van B is berekend.

Vooral door de afwijkende waarden voor Fe in meting 3, levert meting 3 ook uitzonderlijke waarden voor B: $c_B^a = 0.7 \pm 2.2 \%$; $c_B^k = 11.2 \pm 1.0 \%$.

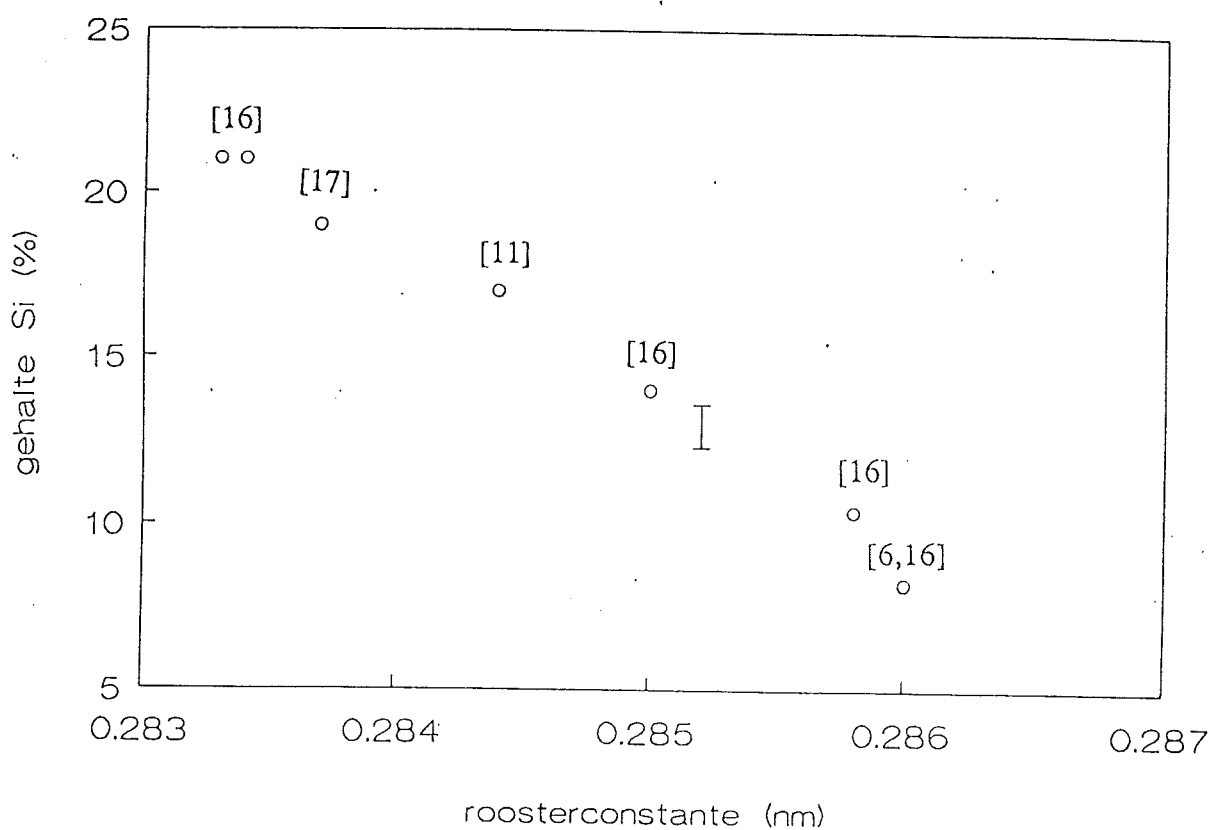
Middeling over de andere drie metingen levert voor B: $c_B^a = 11.2 \pm 1.2 \%$, $c_B^k = 6.5 \pm 0.5 \%$.

De aanname $c_{Cu}^a = c_{Cu}^k = c_{Cu}$ beïnvloedt alleen de uitkomsten voor B, niet die voor de andere elementen. Onder de uiterste aanname $c_{Cu}^a = 0$ blijft de conclusie dat er significant meer B in de amorfe fase zit overeind. Bij het andere uiterste ($c_{Cu}^k = 0$) zijn de concentraties B in de beide fasen niet significant verschillend.

De consequenties van $a \neq 0$ voor de samenstellingen.

De verschillen in de resultaten voor de vier metingen zouden toegeschreven kunnen worden aan een verschillende bijdrage van de amorfe fase bij de meting in kristallijn verondersteld gebied. Wanneer verondersteld wordt dat $c_{Nb}^k = 0 \%$ (waaruit volgt $c_{Nb}^a = 10\%$) kan van de set metingen die een opbrengst hebben van 40 cps de maximale bijdrage a van de amorfe fase aan de "kristallijne" meting met formule (23) berekend worden. Vervolgens kunnen de gehalten Si en Fe in iedere fase (ook volgens formule (23)) berekend worden. In tabel 5.4 staan alleen de resultaten voor de metingen 1, 2 en 4, omdat voor meting 3 deze aanname leidde tot $c_{Si}^a + c_{Fe}^a > 100\%$.

Na een vergelijking van tabel 5.3 met tabel 5.4 kan het volgende geconcludeerd worden:



Figuur 5.3 Het in de literatuur gehanteerde verband tussen de roosterconstante en het gehalte Si en het in dit onderzoek gemeten verband (foutenbalkje).

- Het verschil tussen de gehalten c_{Si}^a en c_{Si}^k is iets groter voor $a \neq 0$ maar blijft vrij klein en doet vermoeden dat geen belangrijke Si-diffusie plaatsvindt.
Het in dit onderzoek gevonden gehalte c_{Si}^k ligt rond de 13.5 % terwijl in de literatuur (appendix A) een veel hogere gehalte vermeld wordt.
- Het verschil tussen c_{Fe}^a en c_{Fe}^k is groter voor $a \neq 0$; Fe diffundeert tijdens de kristallisatie van het amorfe gebied naar het kristallijne materiaal.
- Het verschil tussen c_B^a en c_B^k is ook voor $a \neq 0$ sterk afhankelijk van het gehalte Cu in de beide fasen. Als er weinig Cu in de amorfe fase aanwezig is, is er veel B in de amorfe fase; als er weinig Cu in de kristallijne fase is, is er geen belangrijk verschil tussen c_B^a en c_B^k .

Opmerkingen:

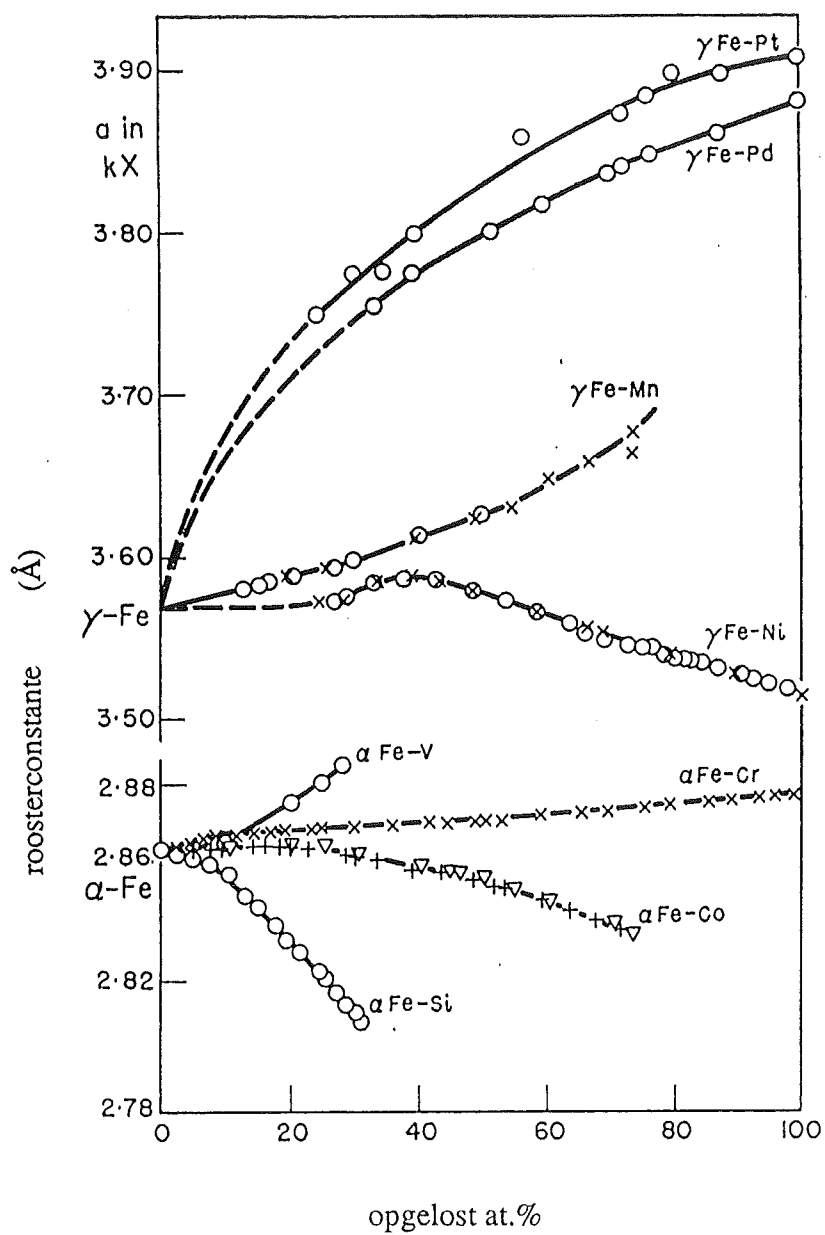
1) Het is niet zeker of een verschil in gehalte van een element tussen de kristallijne fase en de amorfe fase een gevolg is van diffusie tijdens de kristallisatie. Het is ook mogelijk dat bepaalde elementen nog voordat de kristallisatie inzet zijn gaan clusteren in de amorfe fase en dat vervolgens kristallisatie plaatsvindt. De gemeten verandering van de gemiddelde roosterconstante (figuur 4.26) duidt er wel op dat er elementen zijn die diffunderen tijdens de groei van de kristallen; welke elementen dat zijn is niet vast te stellen.

2) De aanname $c_{Cu}^k=0$ lijkt waarschijnlijker dan de aanname $c_{Cu}^a=0$. Nb is minder aanwezig in de kristallijne fase dan in de amorfe fase. Dit is in overeenstemming met het fasediagram (figuur 2.4). Als Cu ook een gedrag vertoont in overeenstemming met het fasediagram (figuur 2.2) zal ook Cu in mindere mate aanwezig zijn in de kristallijne dan in de amorfe fase. Metingen van Duhaj [10], § 2.6, lijken overeen te komen met een verschil in Cu gehalte tussen de twee fasen. Preparaten met Cu, een in bcc Fe slecht oplosbaar element, en Nb vertonen een langzamere groei dan preparaten met bijvoorbeeld Nb en Pd, een goed in bcc Fe oplosbaar element. Een groter gehalte Cu in de amorfe fase heeft tot gevolg een groter gehalte B in de kristallijne fase.

De conclusies voor $a=0$ houden stand onder $a \neq 0$. De aangetroffen verschillen zijn mogelijk een gevolg van systematische instrumentele fouten. Aangezien steeds één kristalletje (van niet nauwkeurig waargenomen grootte) gemeten is, kunnen de gemeten verschillen ook een gevolg zijn van verschillen tussen de kristalletjes.

Samenstelling van de kristallijne fase en de roosterconstante.

De roosterconstante en het percentage Si zijn in dit onderzoek onafhankelijk van elkaar gemeten. Volgens figuur 4.26 en tabel 4.3 is uit de (220)-piekpositie in het diffractiepatroon gevonden voor de roosterconstante $a = 0.28515$ nm. De resultaten van de elementanalyse geven



Figuur 5.4 Gemeten verbanden tussen gehaltes van diverse elementen in Fe en de roosterconstante [15].

Si-gehalten tussen 12.3 en 13.6% (meting 3 uitgezonderd). Wanneer deze range ingebracht wordt in figuur 2.19 blijkt dit in overeenstemming te zijn met de in de literatuur gehanteerde verbanden tussen de roosterconstante en het gehalte Si (zie figuur 5.3). Opmerkelijk is de goede overeenkomst tussen onze resultaten en de resultaten vermeld in de literatuur omdat uit onze samenstellingsanalyse volgt, zij het op indirecte wijze, dat ook B in significante mate aanwezig is in het bcc Fe terwijl in de literatuur slechts sprake is van Fe en Si.

Een gemeten verband voor zuiver Fe-Si (figuur 5.4) geeft voor bcc Fe met 13.5 % Si een roosterconstante van 0.285 nm hetgeen ook overeenkomt met onze resultaten en evenzo opmerkelijk is. Mogelijkerwijs wordt de aanwezigheid van B in de kristallen in ons onderzoek (deels) gecompenseerd door Nb en eventueel Cu.

Overigens is een verband tussen de gemeten samenstelling en de uit XRD bepaalde roosterconstante niet geheel gerechtvaardigd omdat de samenstelling van vooral de grotere, eerder ontstane kristallen bepaald is terwijl de bepaalde roosterconstante het gemiddelde van alle kristallijne betreft.

De gevonden grote rek duidt erop, zoals besproken in § 4.3.2, dat er een enorme spreiding tussen de kristallen onderling in de gemiddelde roosterconstante en dus in de samenstelling is.

EDX-metingen in een kristal gecombineerd met electronendiffractie in hetzelfde kristal zou de directe relatie tussen de samenstelling en de roosterconstante op kunnen leveren.

Hoofdstuk 6 Conclusies en Discussie

§ 6.1 Conclusies volgend uit dit onderzoek

Een scherpe daling in de weerstand als functie van de logaritme van de tijd is waargenomen bij isotherm gloeien tussen 718 K en 776 K. Uit röntgendiffractiemetingen volgde dat deze daling overeenkomt met een gedeeltelijke kristallisatie van het $\text{Fe}_{75,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12,5}\text{B}_8$ tot een volumefractie kristallijn materiaal van ongeveer 0.4. De activeringsenergie bedraagt 416 kJ/mol. De structuur na deze warmtebehandeling bestaat uit nanokristallen met afmetingen van 1.5 - 20 nm ingebed in de amorfe matrix.

Uit röntgendiffractie volgde dat ook na 10^6 s gloeien op 776 K nog geen volledige kristallisatie is bereikt. Een gevolg hiervan is dat de JMA-analyse niet toegepast kan worden. Uit TEM-beeld analyse volgde dat bij gloeien op 776 K nucleatie in de tijd continueert terwijl de gemiddelde diameter van de kristallen stabiliseert. De groei van de kristallen wordt blijkbaar met toenemende tijd in grotere mate belemmerd.

De gemiddelde roosterconstante neemt bij gloeien op 776 K tot 10^5 s sterk af.

Het kristallijne materiaal blijkt een aanzienlijke variatie in de roosterconstante te vertonen welke, na elimineren van de invloed ten gevolge van de uit TEM-analyse bekende deeltjeskleinheid, waargenomen kan worden in de lijnprofielverbreding van een diffraktogram. Wanneer de variatie in de roosterconstante uitgedrukt wordt in rek bedraagt deze 0.004. Aannemelijk gemaakt is dat de waargenomen variatie in roosterconstante in het kristallijne materiaal een gevolg is van de spreiding in gemiddelde roosterconstanten van de kristallen.

Met EDX-metingen in de HREM is de samenstelling van de amorfe fase en van de kristallijne fase bepaald in een preparaat dat 10^5 s op 776 K gegloeid is.

Nb is beduidend meer aanwezig in de amorfe fase dan in de kristallijne fase.

Si is in beide fase in nagenoeg gelijke mate aanwezig.

Fe is meer aanwezig in de kristallijne fase dan in de amorfe fase.

B blijkt zowel aanwezig te zijn in de kristallijne fase als in de amorfe fase. De verdeling van B over de twee fasen is sterk afhankelijk van de aanname omtrent het gehalte Cu in beide fasen. De Cu gehalten zijn in beide fasen niet bepaald.

§ 6.2 Discussie en aanbevelingen voor verder onderzoek.

In deze paragraaf wordt gebruik gemaakt van metingen beschreven in de literatuur en de resultaten van het in dit rapport beschreven onderzoek.

Een vergelijking van de kristallisatie van $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ met de kristallisatie van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ toont de invloeden van de toevoegingen van Cu en Nb: $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ blijkt volledig te kristalliseren terwijl $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ niet volledig lijkt te kristalliseren.

De kristalgrootte bij $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ bedraagt ± 40 nm [5]; bij $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ zijn kristallen met afmetingen van 1.5-20 nm ingebed in de amorfe matrix het resultaat van de kristallisatie. Figuur 2.10 laat zien dat de toevoegingen van Cu en Nb de kristallisatie bemoeilijken. Uit het beschreven onderzoek volgt dat het verschil minstens een gevolg is van de toevoeging van Nb dat niet oplost in het bcc Fe. Nb is een groot atoom en bemoeilijkt de voor kristallisatie benodigde diffusie.

Hoewel er geen evenwichtsstructuur aanwezig is lijken de fasesdiagrammen wel op te gaan voor de gevormde kristallijne delen. Uit figuur 2.13 kan opgemaakt worden dat de onoplosbaarheid van Nb in eerste instantie belangrijk is en vervolgens de atoomgrootte de vertraagde groei bepaalt. De toevoeging van Cr en die van V, beide ook grote atomen, levert namelijk gemiddelde kristaldiameters van 45 respectievelijk 40 nm op, dus even groot als bij $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_8$; de toevoegingen Nb, W, Ta en Mo hebben duidelijk kleinere diameters tot gevolg. Bestudering van de binaire Fe-M fasesdiagrammen [4] laat zien dat Cr en V oplosbaar zijn in bcc Fe en Nb, W, Ta en Mo niet.

Hoewel in dit onderzoek niet aangetoond is dat Cu in de amorfe fase meer voorkomt dan in de kristallijne fase kan uit de literatuur aannemelijk gemaakt worden dat ook Cu van de kristallijne fase weg diffundeert en daarmee de groei vertraagt. Metingen van Duhaj [10] (§ 2.6) wijzen hierop. Met Cu wordt sneller kristallisatie ingezet maar vindt de kristalgroei langzamer plaats. De invloed van Cu op de groei is niet zo sterk als die van Nb omdat (a) er minder Cu is dan Nb en omdat (b) de Cu diameter in vergelijking met de andere elementen niet zo groot is als die van Nb in vergelijking met de overige elementen. Figuur 2.1 laat zien dat Cu uiteindelijk uitscheidt. Volgens het fasesdiagram is Cu niet oplosbaar in bcc Fe. Wanneer EDX-metingen, analoog aan de meting beschreven in hoofdstuk 5, uitgevoerd worden waarbij het preparaat door bijvoorbeeld zilveren in plaats van koperen *slot grids* in de HREM gepositioneerd is kan de verdeling van Cu over de beide fasen bepaald worden.

Zoals in § 4.3.2 uiteengezet zijn de deeltjesgrootteverdelingen op diverse tijden bij gloeien op 776 K bekend en kunnen met het verband tussen de gemiddelde roosterconstante en de gemiddelde korrelgrootte de roosterconstanteverdelingen bepaald worden. De lijnprofielverbredingen van de diffractogrammen kunnen hiermee wellicht berekend worden. Wanneer het resultaat een goede overeenkomst heeft met de experimentele data zou bevestigd worden dat er een enorme spreiding in de roosterconstante van de kristallen met verschillende afmetingen aanwezig is.

De kiemvorming van $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ blijft een onopgeloste zaak. De grote gemiddelde roosterconstante van het bcc Fe bij het begin van de kristallisatie doet vermoeden dat er aanvankelijk bcc Fe (met eventueel daarin opgelost grote elementen) kristalliseert waarin vervolgens steeds meer Si wordt opgenomen en de overige elementen uit diffunderen. De groeisnelheid zal dan afnemen omdat de voor verdere groei benodigde diffusie van Si steeds trager verloopt vanwege afnemende concentratiegradiënten. Dit zou kunnen verklaren waarom de kristallisatie van $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_8$ resulteert in een structuur met kristallen van slechts 40 nm. De rol van Si kan op twee manieren verder onderzocht worden:

- 1) De literatuur biedt verbanden tussen de roosterconstante en het gehalte Si [15]. Met een bekend verband tussen het Si-gehalte in een bcc Fe kristal en de gemiddelde roosterconstante in dat kristal kunnen uit de roosterconstanteverdelingen ook de Si-gehalteverdelingen bepaald worden. Aangezien er ook een verband is tussen de roosterconstanteverdeling en de deeltjesgrootteverdeling is het mogelijk om het gehalte Si als functie van de deeltjesgrootte te bepalen.
- 2) Geheel analoog aan hetgeen beschreven is in hoofdstuk 5: De samenstellingsverschillen tussen de amorfe en de kristallijne fase meten met EDX-analyse in de HREM waarbij het preparaat korter dan 10^5 s gegloeid is. Wellicht kan ook onderscheid gemaakt worden tussen grote en kleine kristallen.

De resultaten van de XRD-metingen aan het preparaat dat ± 22 uur op 883 K gegloeid is laten zien dat er ook dan alleen nog bcc Fe aanwezig is en nauwelijks amorf materiaal; hoeveel is niet te bepalen. Volgens de Langford-Voigt methode is de gemiddelde kristalgrootte 23.7 nm en bedraagt de rek $3.25 \cdot 10^{-3}$. De gemiddelde roosterconstante is 0.2864 nm. Deze gegevens bieden wellicht uitgangspunten voor onderzoek naar het verdere verloop van de kristallisatie.

Samenvatting

Amorf $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ kristalliseert bij gloeien op temperaturen rond de 775 K in een structuur waarin bcc Fe kristalletjes met afmetingen van 1.5-20 nm (nanokristallen) ingebed zijn in de amorfe matrix.

Het kristallisatieproces is gevolgd met behulp van *in situ* weerstandsmetingen, röntgendiffractiemetingen (XRD), Transmissie Electronen Microscopie (TEM) en geluidsnelheidsmetingen.

De weerstandsmetingen vertoonden een scherpe daling als functie van de logaritme van de tijd gevolgd door een veel minder sterke daling. Uit XRD is de volume fractie kristallijn materiaal als functie van de tijd bepaald; aan het eind van de scherpe daling is nog niet alles gekristalliseerd. Met TEM-beeldanalyse zijn deeltjesgrootteverdelingen gemaakt na diverse tijden gloeien en is de volume gewogen gemiddelde diameter bepaald. De deeltjesgrootteverdelingen laten zien dat de kiemvorming continueert en de gemiddelde diameter stabiliseert. Wanneer de volume gewogen gemiddelde diameter omgerekend wordt naar piekverbreding in het XRD-patroon ten gevolge van de deeltjeskleinheid blijkt uit een vergelijking met de gemeten (220)-piekverbreding dat er een grote rek ($4 \cdot 10^{-3}$) in het preparaat aanwezig is. Uit de (220)-piekposities is gebleken dat de gemiddelde roosterconstante afneemt met de tijd. Aannemelijk is gemaakt dat de grote rek in het preparaat een gevolg is van de spreiding in de roosterconstante van kristallen met verschillende afmetingen.

Na 10^5 s gloeien op 776 K is met Energie Dispersieve X-ray analyse in de Hoge Resolutie Electronen Microscoop de samenstelling van zowel de amorfe als de kristallijne fase bepaald. Nb is beduidend meer aanwezig in de amorfe fase dan in de kristallijne fase. Si is in beide fasen in gelijke mate aanwezig. Fe is meer aanwezig in de kristallijne fase dan in de amorfe fase. Cu-gehalten in beide fasen zijn niet bepaald. B komt in beide fasen voor; de hoeveelheden zijn sterk afhankelijk van de aanname omtrent het Cu-gehalte.

Het *beeld* van de kristallisatie verkregen uit dit onderzoek is het volgende: bcc Fe kristalliseert waarbij Nb wegdiffundeert van de kristallijne fase terwijl Si erin diffundeert. De groeisnelheid van de kristallen neemt sterk af omdat de concentratiegradiënten afnemen en omdat Nb, vanwege de grote afmeting, zeer langzaam wegdiffundeert.

Summary

Amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ crystallizes during annealing at temperatures around 775 K resulting in a structure with bcc Fe crystallites with dimensions of 1.5-20 nm (nanocrystals) embedded in the amorphous matrix.

The crystallization process is followed with *in situ* resistance measurements, X-ray diffraction measurements (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and sound velocity measurements.

The resistance shows a sharp decrease as a function of the logarithm of the time followed by a much slower decrease. From the XRD-patterns the volume fraction of crystalline material as a function of the time is determined; at the end of the above-mentioned sharp decrease the crystallization is not fully completed.

From TEM-image analysis crystallite-size distributions are obtained after different annealing times the volume averaged diameter is calculated. The crystallite-size distributions show continuing nucleation and a stabilizing average diameter. If the volume averaged diameter is used to calculate to the size-broadening in the XRD-pattern it follows from a comparison to the measured (220)-peak broadening that a considerable strain ($4 \cdot 10^{-3}$) exists in the annealed samples. The (220)-peak positions show a decrease of the lattice parameter with time. It is proposed that the strain is caused by the variance in the lattice parameters of the crystals with a different diameter.

After annealing 10^5 s at 776 K the composition of the amorphous phase as well as the crystalline phase is determined using the Energy Dispersive X-ray analysis in the High Resolution Electron Microscope. The amorphous phase contains significantly more Nb than the crystalline phase. The content Si is equal in both phases. Fe is more abundant in the crystalline phase than in the amorphous phase. The Cu contents are not determined. B is present in both phases; the amounts of B depend on the assumptions on the Cu content.

The *picture* of the crystallization obtained from these investigations is the following: bcc Fe crystallizes while Nb diffuses away from the crystalline phase and Si diffuses into the crystalline phase. The growth rate decreases strongly due to the reducing concentration gradients and the slow diffusion of the large atom Nb.

Literatuur.

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma en K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64, 6044 (1988)
2. G. Herzer, Mat Sci. Eng. A133 (1991) 1
3. Y. Yoshizawa en K. Yamauchi, Mat. Trans, JIM vol.31, (1990) 307-314
4. B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, sec. ed., USA (1990)
5. S. Suriñach, M.D. Baro en Clavaguera, Proc. of the 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals
6. N. Mattern, Phys. Stat. Sol. (a) 127, (1991)
7. S.U. Jen, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 479-481
8. M. Fujinami, Y. Hashiguchi en T. Yamamoto, Jap.J. Appl. Phys. 29, 477
9. Y. Yoshizawa en K. Yamauchi, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 176-179
10. P. Duhaj, P. Svec, D. Janickovic en I. Matko, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 398-402
11. U. Köster, U. Schünemann, M. Blank Bewersdorff, S. Breuer, M. Sutton en G.B. Stephenson, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 611-615
12. U. Köster en U. Herold, in: *Glassy Metals I*, H.J. Güntherodt, H. Beck eds., Topics in Applied physics vol 46, (1981) 225-259
13. H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler, J. Appl. Phys. 41 (1970) 4404-4410
14. J. Geise en Ch. Herzig, Z. Metallk. 76 (1985) 622-626
15. W.P. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, Oxford 1967
16. M. Müller, N. Mattern en L. Illgen, Z. Metallk. 82 (1991) 895
17. J. Jiang, F. Aubertin, U. Gonser en H.-R. Hilzinger, Z. Metallk. 82 (1991) 698
18. F. Zhu, N. Wang, R. Busch en P. Haasen, Script. Metall. et Mat. vol. 25, (1991) 2011-2016
19. J. Jiang, F. Aubertin, U. Gonser en H.-R. Hilzinger, Z. Metallk. 82 (1991) 698
20. H.B. van Veldhuizen, Intern rapport, sectie FCM 1, TU Delft (1989)
21. G.W. Koebrugge, Thesis, Delft (1991)
22. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publ. Cy., Inc., Reading, Massachusetts; second edition, (1978)
23. J. Sietsma, Intern rapport, sectie FCM2, TU Delft, (1981)
24. J.I. Langford, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 10
25. E.J. Mittemeijer en Th. H. de Keijser, interne publikatie 780925, Laboratorium voor Metaalkunde, TU Delft (1978)
26. W.A. Rachinger, J. Sci. Instrum. 25 (1948) 382
27. G.J. Curtis, Ultrasonic Testing, ed. J. Szilard, Wiley and sons, (1982) 579
28. A. v. d. Beukel, Collegedictaat mk30, TU Delft (1975)
29. E. Huizer, Thesis, Delft (1987)
30. V.E. Cosslett, *Practical Electron Microscopie*, Cambridge (1951)

31. Users' Guide, National Centre for High Resolution Electron Microscopie, TU Delft (1989)
32. P.J. Statham, *Analytical Chemistry* 49 (1977) 2149
33. D. Schalkoord, *collegedictaat mk 45*, TU Delft (1979)
34. N. Wang, F. Zhu en P. Haasen, *Phil. Mag. Lett.* 64 (1991) 157-162
35. E. Macherauch, H. Wohlfahrt en U. Wolfstieg, *Härtereitechn. Mitt.* 28 (1973) 201
36. R. Landauer, *J. Appl. Phys.* 23 (1952) 779
37. J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Oxford (1965)

Appendix A. De gehalten Si in de kristallijne fase zoals in de literatuur aangetroffen.

legering	warmtebehandeling	gehalte Si in kristallijne fase (at%)	techniek	referentie
Fe ₇₉ Si ₇ B ₁₄	1 uur 773 K	8.2	XRD	[6]
Fe ₇₅ Cu ₁ Nb ₃ Si ₇ B ₁₄	1 uur 773 K	8.2	XRD	[16]
Fe _{74.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{9.5} B ₁₂	1 uur 773 K	10.4	XRD	[16]
Fe ₇₄ Cu ₁ Nb ₃ Si _{11.5} B _{10.5}	1 uur 773 K	14.0	XRD	[16]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	1 uur 773 K	21.0	XRD	[16]
Fe _{73.4} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.4} B _{9.1}	1 uur 773 K	17	XRD	[11]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	1 uur 793-823 K	19	Mössbauer+XRD	[17]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	opwarmen tot 873 K	20-23	Magnetische metingen	[2]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	1 uur 813 K	19.7	Magnetische metingen	[18]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	1 uur 853-903 K	19	XRD	[19]
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{16.5} B ₆	1 uur 773 K	21	XRD	[16]

Quantitative element analysis in HREM in both phases of nanocrystalline $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$

Frank van Bouwelen, Jilt Sietsma, C.D. de Haan & A. van den Beukel

Laboratory of Materials Science, Delft University of Technology,

Rotterdamseweg 137, 2628 AL Delft, the Netherlands

May 29, 1992

Abstract

Element analysis is performed in both the crystalline and the amorphous phase of partially crystallized $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$, having a nanocrystalline structure. The crystallites are shown to contain significantly less Nb than the amorphous phase, which is important for understanding the nano-crystallization process. The amount of Si in the crystalline phase is found to be about 13%.

Amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ has been discovered recently to exhibit a particular crystallization behaviour. The result of the crystallization of this material at temperatures around 800 K is a so-called nanocrystalline structure, having excellent soft magnetic properties [1], [2]. In several studies this nanocrystalline material has been shown to consist of small (10–20 nm) b.c.c.-Fe crystallites embedded in an amorphous structure (*e.g.* [3]). It is not possible to reach a complete nano-crystallization: the amorphous phase forms at least about 20% of the volume of the material [2]. The extent to which the other elements are dissolved in the Fe-crystallites is subject of indirect studies like measurements of the lattice parameter of the crystalline phase (*e.g.* [4]) or Mössbauer spectroscopy (*e.g.* [5]). At higher temperatures $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ no longer shows the nano-crystallization behaviour, and forms iron-boride and iron-silicide phases [3].

The metallic glass $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ also crystallizes into a finely dispersed Fe-phase [6], but the addition of Nb and Cu seems to be essential to obtain the typical magnetic properties of nanocrystalline materials [7]. The distribution of Nb and Cu over the crystalline and amorphous phases is therefore an important

feature, and has been a basic assumption in modelling the nano-crystallization process (*e.g.* [8]), in spite of the fact that it has never been experimentally determined.

In this Letter we will present the results of element analysis in both the crystalline and the amorphous phase of nano-crystallized $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$, performed in the High Resolution Electron Microscope. This study is the first to present direct experimental data on the distribution of the elements over the crystalline and the amorphous phase.

Amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ was produced in ribbon form by the melt spinning technique. Crystallization was induced by annealing the sample for 10^5 s at $T = 776$ K in an open-ended tube under flowing-helium atmosphere. The temperature was held constant within 1 K. The fraction crystalline material in the sample was estimated by comparing the carefully measured X-ray diffraction patterns for as-quenched and annealed samples. The intensity ratio of the scattering contributions of the amorphous phase in the two samples was found to be 0.3, leading to a crystalline fraction $f = 0.7 \pm 0.1$. The lattice parameter of the crystalline phase was determined at 0.2851 nm.

High Resolution Electron Microscopy (HREM) imaging was performed on a Philips CM30T electron microscope, equipped with a Link thin-window Energy Dispersive X-ray (EDX) detection system, allowing a quantitative analysis of elements with atomic number $Z \geq 6$. The HREM-samples were prepared by Ar-ion milling at liquid-nitrogen temperature. A disturbing consequence of the ion-milling process is the possible formation of an amorphous layer on the sample.

The structure of the annealed sample is shown in figure 1. For the element analysis EDX-spectra were measured from crystalline and adjacent amorphous regions. The electron beam spot size was 2.4 nm in diameter, broadening in the sample to an estimated 3.1 nm. During the measurement the sample was cooled, and the position of the electron beam on a particular area of the sample was ensured by the tracking procedure of the equipment. Measured EDX-spectra were corrected for instrumental errors and digitally filtered to suppress the background [9]. The sample thickness and the absorption were supposed to be equal for the crystalline and the amorphous region.

A quantitative determination of the contents of the elements in the sample on an absolute scale is possible only if the sample thickness and density are known, and if no elements with $Z < 6$ are present. Since both conditions were not fulfilled in this case, we used the following procedure. From the EDX-peak areas A_i^X for element i in the crystalline phase and A_i^A in the amorphous phase, the contents c_i^X and

c_i^A were determined from the relations

$$\frac{c_i^A \cdot a + c_i^X \cdot (1 - a)}{c_i^A} = \frac{A_i^X}{A_i^A}, \quad (1)$$

and

$$c_i^A \cdot (1 - f) + c_i^X \cdot f = c_i, \quad (2)$$

in which c_i is the overall content of element i in $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$. The quantity a accounts for a possible amorphous fraction in what we assume to be a crystalline region. Since no good estimate of a can be given, we will start from the most optimistic supposition: $a = 0$. As stated earlier, the crystalline fraction f in the whole sample was found to equal 0.7 after the crystallization anneal. So, c_i^X and c_i^A were obtained by combining an "amorphous" and a "crystalline" measurement.

A series of 11 sets of measurements of the EDX-spectrum was performed, each set consisting of a measurement in a crystalline region and a measurement in an amorphous region. Care was taken to use the same settings for the microscope for each experimental session. Nevertheless, the integrated intensity Γ of the entire EDX-spectrum varied widely for the different measurements. This is shown in figure 2, where the Nb-contents, as calculated with the equations (1) and (2), are given in relation to Γ , averaged over the crystalline and the amorphous measurement. The error bars indicate the uncertainties due to counting statistics.

The relation between the Nb-contents and Γ is due to the dependence of Γ on the sample thickness of the area where the measurement is performed. A relatively large thickness results in a large value for Γ , since a large amount of material is irradiated by the electron beam, and *vice versa* for a thin area. The actual aim of the measurements, to compare the contents of a crystalline and an amorphous region, can only be reached if the measurements are performed in a *thin* area. As illustrated in the inset of figure 2, in a thin area one can more (B) or less (A) purely measure the crystalline phase. In a thick area, one is likely to just measure the averages in all cases (C). This implies that only the group of measurements with $\Gamma \approx 30$ cps should be considered seriously. In the rest of this Letter we will analyse the best set of measurements in this group, indicated in figure 2 by the solid symbols and chosen for two reasons:

1. The large difference between the crystalline and the amorphous Nb-content indicates that the optimal situation ($a = 0$) is most nearly reached.
2. The best counting statistics were reached in this case.

The part of the EDX-spectra of this set of measurements showing the Si- and the Nb-L-peak is shown in figure 3. The entire analysis resulted in the data given in table 1. The Nb-content is calculated independently from the L-line and from the K-line peak in the EDX-spectrum. Unfortunately the sample was positioned on a copper slot grid. This might have influenced the Cu-peaks in the EDX-spectrum to such an extent that we omitted the results for Cu in table 1. From the values in table 1 the B-contents can be derived: $c_B^X = 6.3\% \pm 0.4\%$ and $c_B^A = 11.7\% \pm 1.0\%$, under the assumption $c_{Cu}^X = c_{Cu}^A = c_{Cu}$.

Besides the random error due to counting statistics, systematic errors can arise due to the uncertainties in c_i and in f , and to a possible amorphous contribution to a crystalline measurement ($a \neq 0$). Although they are hard to quantify, we will briefly discuss the effect of these errors.

1. An error in c_i by a factor $(1 + \epsilon)$ would cause an error by the same factor in both c_i^A and c_i^X and their uncertainties, and would therefore not influence the observation whether or not a systematic difference in composition between amorphous and crystalline phase exists.
2. As an example of the influence of f , the Nb-contents for $f = 0.6$ and for $f = 0.8$ are given in table 2.
3. If the assumption $a = 0$ is not correct, the actual values for c_i^X and c_i^A are further apart than the ones given in table 1. The peak areas of the Nb-peaks in the EDX-spectrum imply the largest possible value for a to be 0.49, leading to $c_{Nb}^X = 0$, $c_{Si}^X = 13.5\%$ and $c_B^X = 6.7\%$.

This study for the first time has provided direct information on the distributions of the elements over the amorphous and the crystalline phase in nano-crystallized $Fe_{75.5}Cu_1Nb_3Si_{12.5}B_8$. Although due to the systematic errors the resulting uncertainties might be considerable, the following observations can be made:

- Niobium

The important outcome of these measurements is that it is directly shown that the crystalline phase contains less Nb than the amorphous phase. Due to a contribution of the amorphous phase to the "crystalline" measurement, c_{Nb}^X might be smaller than indicated in table 1, possibly as low as $c_{Nb}^X = 0$, in which case $c_{Nb}^A = 10\%$.

The difference in contents implies that in the crystallization process diffusion of Nb, either away from the crystallization front or out of the crystals, must take place. Because of the large dimension

of the Nb-atoms, Nb-diffusion will be rather slow. The fact that this might significantly slow down the crystallization rate is seen in the retarded crystallization of the amorphous phase due to enrichment in Nb [8]. Yoshizawa and Yamauchi showed that the crystallization temperature of FeCuNbSiB with 5% Nb is no less than 30 K higher than for the alloy with 3% Nb.

- Silicon

Only a slight difference is found between the Si-contents of the crystalline and the amorphous phase. This result can directly be seen in the Si-peaks in the EDX-spectra (figure 3). The Si-content in the Fe-crystallites is much lower than often suggested (*e.g.* [2], [10]). It should be noted that c_{Si}^X is an underestimate if the amorphous phase contributes to the crystalline measurement, but the influence of $a \neq 0$ is limited: $c_{Si}^X = 13.5\%$ for the extreme case $a = 0.49$. The lattice parameter for Fe with 13.5% Si in solution is 0.2850 nm [11]. The agreement with the experimental lattice parameter seems fortuitous, since the present measurements show that also B is present in the crystalline phase. The uncertainties in the effective atomic size of the different elements in solution in b.c.c. Fe are too large to estimate a from the lattice parameter.

- Boron

Like niobium, boron is more abundant in the amorphous phase than in the crystalline phase. Because of the relatively fast diffusion of B [12], no important influence of the B-diffusion on the crystal growth is expected.

Acknowledgements

Dr. G. Herzer of Vacuumschmelze GmbH, Hanau (Germany), kindly supplied the amorphous Fe_{75.5}Cu₁Nb₃Si_{12.5}B₈-ribbon. N.M. van der Pers performed the X-ray diffraction measurements.

References

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044
- [2] G. Herzer, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 1
- [3] J. Jiang, F. Aubertin, U. Gonser and H.-R. Hilzinger, Z. Metallk. 82 (1991) 698
- [4] U. Köster, U. Schünemann, M. Blank-Bewersdorff, S. Brauer, M. Sutton and G.B. Stephenson, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 611
- [5] J. Jiang, T. Zemcik, F. Aubertin and U. Gonser, J. Mat. Sci. Lett. 10 (1991) 763
- [6] S. Suriñach, M.D. Baro and N. Clavaguera, Proc. of the 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg (F.R.G.), Sept. 1984, eds. S. Steeb & H. Warlimont, 1985, Volume 1, p. 323
- [7] T.H. Noh, M.B. Lee, H.J. Kim and I.K. Kang, J. Appl. Phys. 67 (1990) 5568
- [8] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, Materials Transaction, Jap. Inst. Metals 31 (1990) 307
- [9] P.J. Statham, Analytical Chemistry, 49 (1977) 2149
- [10] G. Hampel, A. Pundt and J. Hesse, J. Phys. Cond. Matter 4 (1992) 3195
- [11] W.P. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, Oxford (UK), 1967
- [12] R.W. Cahn, J.F. Evetts, J. Patterson, R.E. Somekh and C. Kenway Jackson, J. Mat. Sci. 15 (1980)

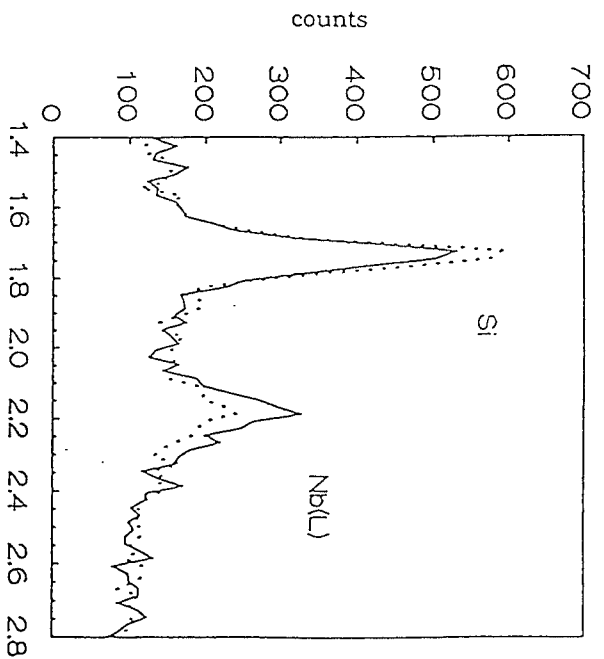
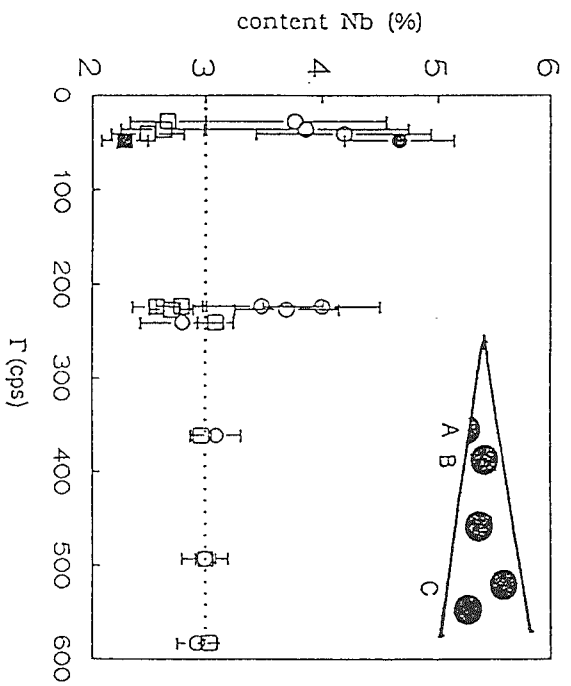
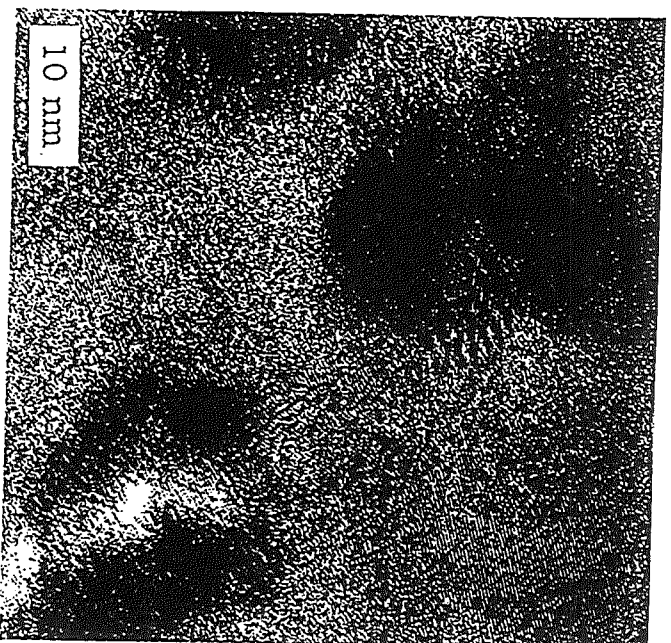


Table 1: The contents of the different elements in a crystalline and in an amorphous region, assuming $a = 0$.

Element	c_i^X [at.%]	c_i^A [at.%]
Si	13.1 ± 0.2	11.2 ± 0.6
Fe	77.3 ± 0.3	71.4 ± 0.7
Nb-K	2.3 ± 0.4	4.7 ± 1.0
Nb-L	2.3 ± 0.2	4.7 ± 0.5

Table 2: The influence of f on the Nb-contents calculated from the L-line.

f	c_{Nb}^X [at.%]	c_{Nb}^A [at.%]
0.6	2.1 ± 0.2	4.3 ± 0.3
0.7	2.3 ± 0.2	4.7 ± 0.5
0.8	2.5 ± 0.2	5.1 ± 0.6

Figure 1: High Resolution Electron Microscope image of nano-crystallized $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$.

Figure 2: The Nb-contents c_{Nb}^A and c_{Nb}^X as a function of the integrated intensity Γ of the EDX-spectrum. Squares denote c_{Nb}^X , circles denote c_{Nb}^A . The set of measurements used for the complete analysis is indicated by the full symbols. The inset is explained in the text.

Figure 3: Part of the EDX-spectra for the set of measurements indicated by the full symbols in figure 2. The solid line gives the spectrum for the amorphous region, the dotted line for the crystalline region. The counting time was 2000 s.

Nb-driven nanocrystallization of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$

Frank van Bouwelen, Jilt Sietsma and A. van den Beukel

Laboratory of Materials Science, Delft University of Technology,

Rotterdamseweg 137, 2628 AL Delft, the Netherlands

Abstract

The process of nano-crystallization of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ is investigated by three experimental techniques: isothermal resistance measurements, X-ray diffraction and electron-microscopy image analysis. The results show that the crystallization rate slightly decreases with an increasing fraction of crystalline material. This decrease is mainly caused by the low growth rate of the larger crystals. Possibly rate-limiting Nb-diffusion and an enrichment in Nb of the amorphous phase are the decisive processes.

1. Introduction

The amorphous alloy $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ has the peculiar property to crystallize in a way different from other metallic glasses. The result of the crystallization of this alloy around $T = 800$ K is a two-phase structure, in which very small crystallites are embedded in an amorphous matrix [1]. Extremely good soft magnetic properties are found for nano-crystalline FeCuNbSiB [2]. In the last few years a large number of studies on this phenomenon have appeared in the literature, most of which attributed a crucial role in the nano-crystallization process to Nb (*e.g.* [3]).

In this paper we will present a set of measurements on the kinetics of the nano-crystallization, making a combination of isothermal data on the resistivity, X-ray diffraction and electron microscopy. Determination of the crystallite dimensions by the two latter techniques shows that the average crystallite size levels off as a function of the annealing time, which seems to be in accordance with the idea of Nb-diffusion being the rate-determining step. Recent

element analysis of the crystalline and the amorphous phase showed a significant difference in Nb-content, which implies that Nb-diffusion must take place in the crystallization process [4].

2. Experimental procedure

Amorphous ribbon of $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ was produced by the melt-spinning technique and kindly supplied to us by dr. Herzer of Vacuumschmelze GmbH. Resistance measurements were performed *in situ* on about 5 cm long samples under argon flow in a furnace with a temperature stability within 1 K. The sample was mounted in a 280 Hz Thomson bridge, yielding an accuracy of 100 ppm in the resistance changes.

The X-ray diffraction patterns were measured on a Siemens F- ω diffractometer, using Cu-K α radiation. Correction for instrumental broadening was performed by measuring an Fe-standard and assuming a Voigt function for the experimental profiles [5].

Specimens for electron-microscopy observations were prepared by ion milling and investigated on a Philips EM-400 electron microscope. The analysis of the crystallite dimensions was done by hand from photographs taken from representative areas of the samples, with a magnification factor of 580 000. The average number of crystallites involved in this analysis is 300.

3. Experimental results and discussion

The *resistance* of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ was measured at five different temperatures between 718 K and 776 K. A typical result, the 776 K isotherm, is shown in figure 1. The resistance as a function of time shows a sharp decrease up till $t = 1000$ s, followed by a much slower decrease. The sharp decrease was observed in all isotherms and shifts along the time axis with temperature, as expected for a thermally activated process. From X-ray diffraction data (see further on) it could be concluded that the state of all specimens at the end of the fast decrease was about the same, corresponding to a

crystallized fraction of about 0.4. Therefore, using standard methods, an activation energy for the fast process could be determined. The result was 420 kJ/mol. In order to obtain further information on the processes taking place during annealing, *X-ray diffraction* patterns were recorded on samples annealed during seven different times at $T = 776$ K. The result is shown in figure 2. It can be seen that during annealing the amorphous phase transforms into bcc-Fe (in which the other elements are solved [4]). The observed pattern of an annealed sample is thought to contain contributions of the amorphous and the crystalline phase. The well known procedure to separate the contributions is illustrated in figure 3. When f is the volume fraction of crystalline material, the diffraction pattern of the as-quenched (amorphous) material is multiplied by $1-f$ in such a way that the best fit to the observed pattern far from the maximum is obtained. The quality of the fits is not very good, leading to rather large uncertainties in f . (This is possibly due to changes in the amorphous diffraction pattern by changes in composition or by structural relaxation). The results are shown in figure 1, where f as a function of annealing time at 776 K (dashed line) is compared with the resistance changes. In a qualitative sense the two curves are similar: At $t = 1000$ s they both show a change in slope. However, the change in resistance is not proportional to the change in f . Finally it is noted that we have not, as is often done, applied the Johnson-Mehl-Avrami analysis to the data, because in the experiments complete crystallization was never attained. Further evidence was obtained from the average crystallite size, as obtained from line-profile analysis on the (220)-peak (at $2\theta = 99^\circ$) of the b.c.c.-Fe phase. The (220)-peak was chosen because it had the least amorphous background. We applied the Scherrer formula to calculate the average crystallite dimensions from the full width of the physically broadened profile (figure 4). This curve forms a lower boundary for the actual crystallite size, since we did not account for the strain contribution in the line broadening, for which no good estimate can be made in a single-line analysis. The crystallite size increases less rapidly with time than f , which indicates a slowing down of the growth rate of relatively large crystals.

Electron-microscopy image analysis was used to establish the crystallite-size distribution. For photographs taken on samples annealed for $100 \text{ s} < t < 10^6 \text{ s}$ at $T = 776$ K the crystallite-size distributions were determined with a bin width of 1.7 nm. The results for four of the samples

are shown in figure 5. The distributions show that nucleation continues to take place during the crystallization process. It must be borne in mind that small crystallites become more difficultly distinguishable on an increasing fraction of crystalline material. The amount of large crystals does increase with the annealing time, but not as fast as could be expected from f . The volume-averaged crystallite size from these distributions is compared to the X-ray diffraction results in figure 4. If the difference between the two curves is interpreted as due to the strain contribution in the X-ray results, these strains are found to be approximately $4 \cdot 10^{-3}$, which is considerable.

4. Conclusion

From the results of three different techniques evidence is obtained for a slowing down of the crystallization rate of amorphous $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ at a larger fraction of crystalline material and for continuing nucleation throughout the crystallization process. This slowing down is accompanied by a levelling off of the average crystallite size and a relatively slow increase of the amount of large crystals. Since it has been experimentally shown that Nb is more abundant in the amorphous phase [4], Nb-diffusion might be the rate-determining process. When the fraction of crystalline material increases, and especially around relatively large crystals, the amorphous phase will become richer in Nb, which renders crystallization more difficult [1].

Acknowledgments

Dr. G. Herzer of Vacuumschmelze GmbH kindly supplied the amorphous material. Ing. N.M. van der Pers performed the X-ray diffraction measurements.

References

- [1] Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, Materials Transactions, Jap. Inst. Metals 31 (1990) 307
- [2] G. Herzer, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 1

- [3] U. Köster, U. Schünnemann, M. Blank-Bewersdorff, S. Brauer, M. Sutton and G.B. Stephenson, Mat. Sci. Eng. A133 (1991) 611
- [4] F.M. van Bouwelen, J. Sietsma, C.D. de Haan and A. van den Beukel, submitted to Appl. Phys. Letters (May 1992)
- [5] J.I. Langford, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 10

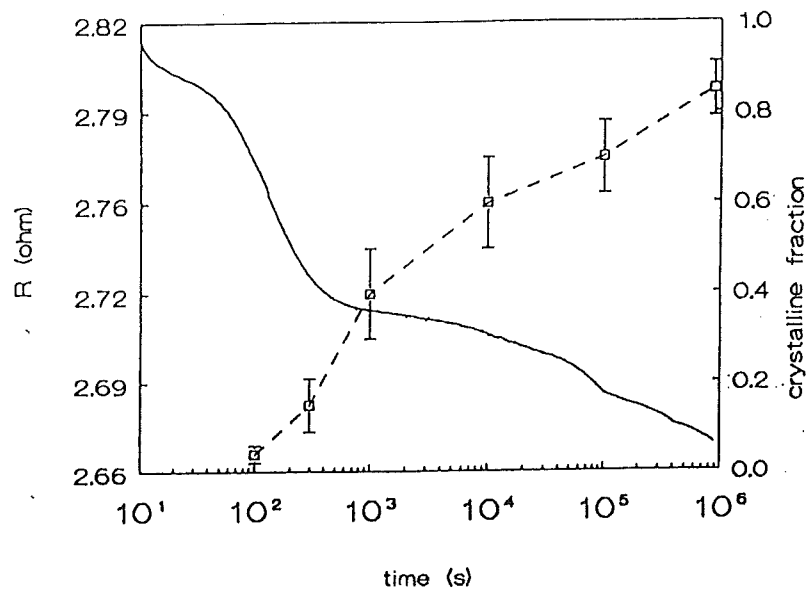


Figure 1: The resistance of $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$ as a function of the annealing time at $T = 776$ K and the fraction crystalline material as estimated from the X-ray diffraction profiles.

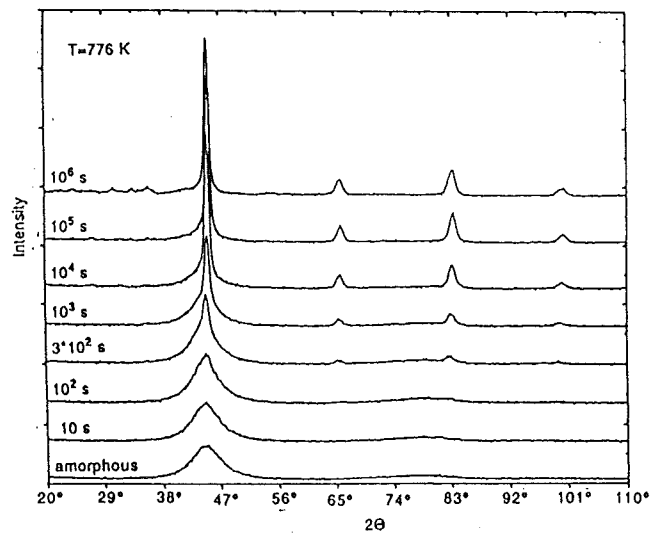


Figure 2: X-ray diffraction patterns for samples annealed at $T = 776$ K.

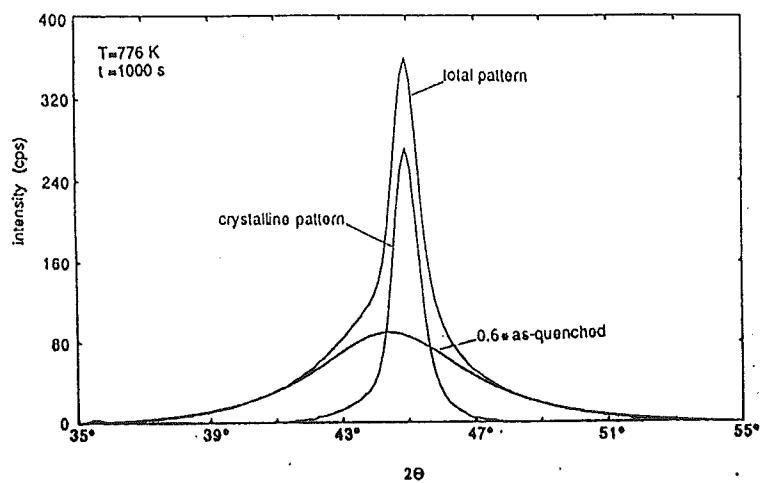


Figure 3: The estimation of the fraction crystalline material from the (110)-peak and the as-quenched diffraction pattern.

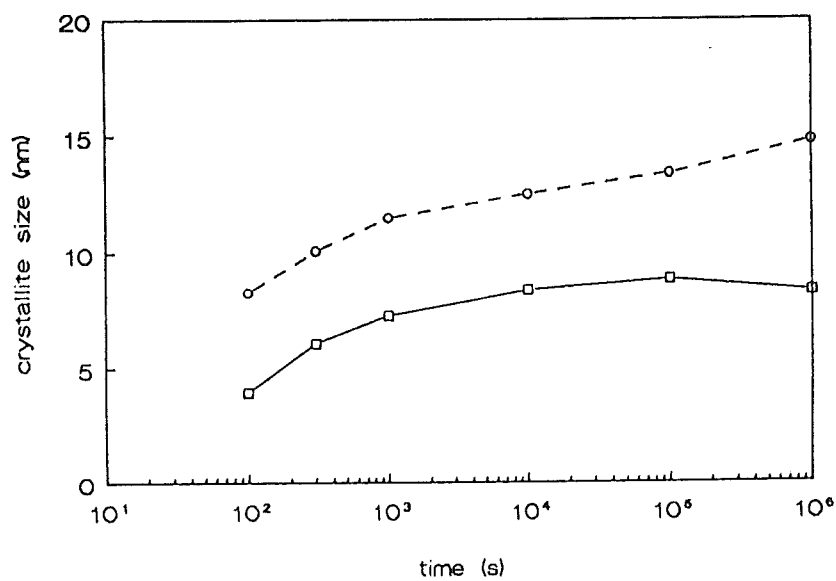


Figure 4: The average crystallite size as determined from the full width of the X-ray diffraction profiles (squares) and from TEM observations (circles).

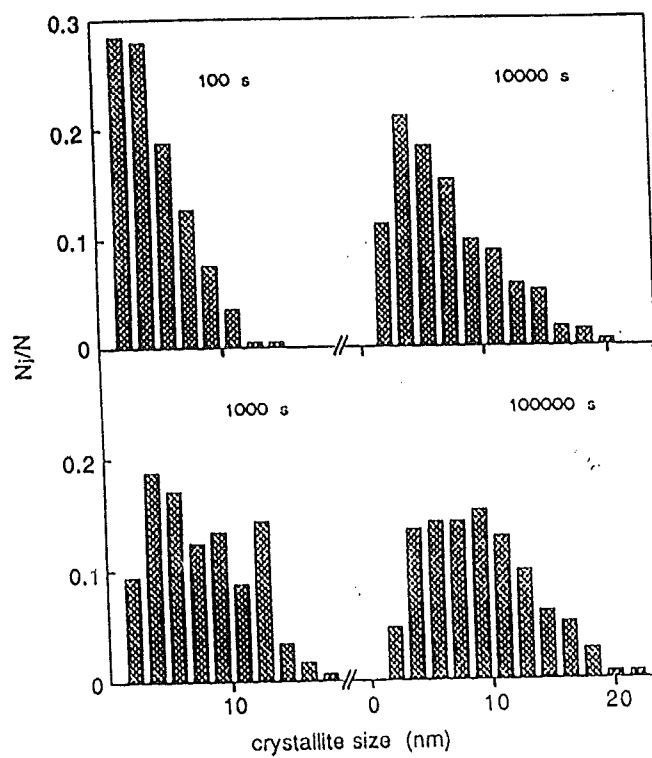


Figure 5: Crystallite-size distributions for samples annealed at $T = 776$ K, obtained from TEM photographs.