

УДК 539.213.27

**ТЕМПЕРАТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ
АМОРФНИХ СПЛАВІВ $Fe_{82}Nb_2V_{14}PZM_2$** *М.-О. М. ДАНИЛЯК¹, Л. М. БОЙЧИШИН²*¹ *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;*² *Львівський національний університет імені Івана Франка*

Оцінено термічну стабільність і кінетичні параметри кристалізації аморфних металевих сплавів $Fe_{82}Nb_2V_{14}PZM_2$ ($PZM = Y, Gd, Tb, Dy$) методом диференціальної сканувальної калориметрії. Показано, що сплави на основі заліза кристалізуються двома стадіями. За моделями Кіссінджера, Озави та Авгіса–Беннетта розраховано енергії активації обох етапів кристалізації аморфних сплавів. Легування рідкісноземельними металами (PZM) сплаву $Fe_{84}Nb_2V_{14}$ призводить до збільшення температури, енергії активації кристалізації та частотного фактору. Зменшення константи швидкості кристалізації сплавів внаслідок легування PZM вказує на їх тривкість до температурної обробки.

Ключові слова: *аморфні металеві сплави, кристалізація, кінетичні моделі, енергія активації.*

Вступ. Аморфні металеві сплави (АМС) тривалий час використовують у різних технічних пристроях і системах завдяки комплексу їхніх фізико-хімічних властивостей [1]. Необхідно враховувати, що АМС належать до нерівноважних систем [2], вони термічно нетривкі, а їхні властивості можуть помітно змінюватися зі зростанням температури. Тому останнім часом зростає кількість публікацій, присвячених вивченню властивостей аморфних матеріалів залежно від температури [3].

Відомо [4, 5], що концентраційна перебудова аморфного сплаву прямо залежить від його хімічного складу і визначає кінетику кристалізації. Встановлено, що додавання високотемпературних домішок до АМС підвищує температурний поріг термічної стабільності аморфних сплавів на 100...150 К порівняно з базовими сплавами, а також температуру повної кристалізації на 100 К. Це можна пояснити утворенням сполук базових металів з легувальними домішками у вигляді дрібнодисперсних кристалів, які гальмують дифузію атомів у багатокомпонентних системах [6].

З'ясовано, що додавання перехідного металу (Nb, Zr, Hf тощо) до зразка стабілізує аморфну фазу і пригнічує ріст зерен під час їх кристалізації [7, 8]. Так, додавання Nb у АМС $Fe-Si-B-Nb$ змінює первинну кристалізацію, яка характерна для АМС $Fe_{77,5}Si_{13,5}B_9$, на евтектичний тип для АМС $Fe_{74,5}Si_{13,5}B_9Nb_3$. Легування Nb також збільшує енергію активації кристалізації з 376 до 421 kJ/mol [9].

Механізми кристалізації можна кількісно оцінити за кінетичними моделями (Кіссінджера, Озави, Авгіса–Беннетта тощо) та експериментально методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК). Тими ж методами розраховано термічну стабільність та кінетику кристалізації таких АМС на основі Fe , як $\{(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}\}_{99,5}Cu_{0,5}$, $[(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ [10], $Fe_{78}Si_9B_{13}$ [11], $Fe_{78}Zr_7V_{15}$ [12]. Досліджено [13, 14] вплив композиційного складу сплаву на

кристалізацію АМС $\text{Fe}_{75-x}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15+x}$. Для аморфних сплавів $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ та $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ простежуємо тристадійну кристалізацію, а для сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ – чотиристадійну. Внаслідок нагріву сплавів зі швидкістю 10 K/min до $T = 990$ К, тобто після першого етапу кристалізації, для АМС $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ та першої і другої стадії кристалізації сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ встановлено, що під час I-го етапу кристалізації сплавів $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ виділяється Fe_{23}B_6 , а для сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ першою кристалічною фазою є $\alpha\text{-Fe}$. Крім того, сплав $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ кристалізується двома етапами без значної кількості Fe_{23}B_6 . Це гальмує осадження наступної фази Fe_3B у сплаві $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ за вищих температур. У двох інших сплавах $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ цей вплив зберігається, але виражений слабше.

АМС на основі заліза типу Fe–Nb–B зазвичай застосовують як магнетні матеріали (сердечники трансформаторів, магнетометри, дросельні котушки) [15]. Легування рідкісноземельними металами (РЗМ) аморфних сплавів сприяє поліпшенню їхніх фізико-хімічних властивостей, тому, змінюючи елементний та кількісний склад сплавів, а також контролюючи модифікацію, можна змінювати експлуатаційні характеристики, зокрема термічну стабільність. Мета роботи – вивчити термічну поведінку та кінетику кристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) методом ДСК та за допомогою кінетичних моделей.

Методика досліджень. Аморфні сплави $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) та їх ДСК-криві, отримані у Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Зразки нагрівали до 1050 К із різною сталою швидкістю нагріву (β) 5; 10; 20 і 40 K/min в атмосфері гелію на калориметрі NETZSCH DSC 404. Отримані результати оброблені за допомогою стандартного прикладного програмного забезпечення.

Кінетичні параметри кристалізації легованих РЗМ сплавів розраховано за температури зародження нанокристалічної (кристалічної) фази (T_1), росту її частинок (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів) кожного максимуму на ДСК-кривих (T_3) (рис. 1).

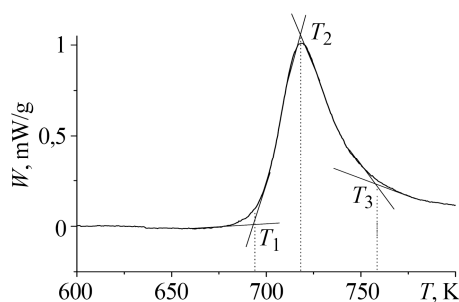


Рис. 1. Максимум на ДСК-кривій, з якого визначили температуру зародження нанокристалічної (кристалічної) фази (T_1), росту її частинок (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів) (T_3); W – тепловий потік.

Fig. 1. Maximum on the differential scanning calorimetry (DSC) curve from which the temperature of the nucleation of nanocrystalline (crystalline) phase (T_1), the growth of their particles (T_2) and also constant rate of formation of nanocrystals (crystals) (T_3) were determined; W is heat flow.

Для визначення енергії активації E_a , різних етапів кристалізації сплавів, використані методи: Кіссінджера

$$\ln \frac{T^2}{\beta} = \frac{E_a}{T R} + A, \quad (1)$$

де β – швидкість нагріву; E_a – енергія активації; R – газова стала; T – температура; A – стала, графік залежності $\ln(T^2/\beta)$ від $1000/T$ є прямою лінією, нахил якої дорівнює E_a/R [16];

Озави

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT} + B, \quad (2)$$

де B – стала для досліджуваних сплавів. У цій моделі залежність $\ln \beta$ від $1/T$ також є прямою лінією, нахил якої дорівнює $-E_a/R$ [17];

Авгіса–Беннетта

$$\ln \frac{\beta}{T} = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0, \quad (3)$$

де графік залежності $\ln(\beta/T)$ від $1/T$ є прямою лінією, а значення енергії активації та передекспонентного множника (K_0) можна визначити з нахилу прямої та відрізка, який відтинає точка перетину залежності $\ln(\beta/T)$ від $1/T$ з віссю ординат, відповідно [18].

Константу швидкості реакції (K) виражаємо рівнянням Ареніуса [19]:

$$K = K_0 \exp(-E_a / RT), \quad (4)$$

де K_0 – передекспонентний множник (частотний фактор).

Результати та їх обговорення. На рис. 2 показані ДСК-криві досліджених сплавів, на яких спостерігаємо два максимуми, що відповідають двом стадіям кристалізації.

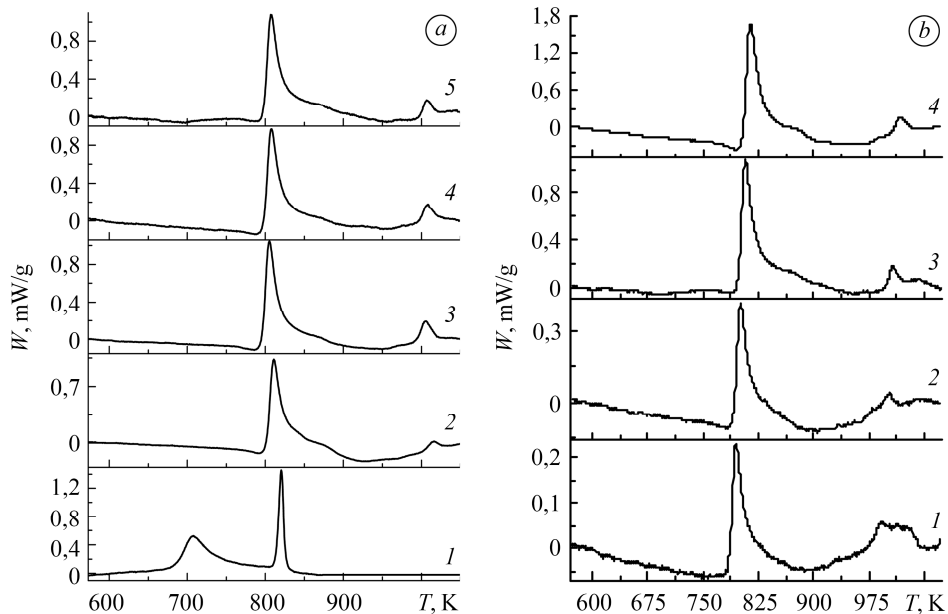


Рис. 2. ДСК-криві для АМС (*a*: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ ($\beta = 20$ K/min)) та для сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ за різних швидкостей нагріву (*b*: 1 – 5 K/min; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40 K/min).

Fig. 2. DSC-curves of the amorphous metal alloys (AMA) (*a*: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ ($\beta = 20$ K/min)) and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ alloy at different heating rates (*b*: 1 – 5 K/min; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40 K/min).

Відмінності ДСК-кривих вихідного та легованих АМС зумовлені саме легувальними елементами, які підвищують температурний інтервал термічної стабільності аморфних сплавів. На першій стадії кристалізації нелегованого сплаву Fe–Nb–B утворюються частинки α -Fe розміром 2...3 nm [4], а легованих сплавів

– суміш α -Fe і Fe_{23}B_6 із середнім розміром 15...19 nm [20]. Форма кривих безпосередньо характеризує швидкість утворення кристалічних фаз. Її зміна зумовлена різким збільшенням швидкості кристалізації у відносно невеликому діапазоні температур вище T_1 . T_1 також інтерпретують як температуру початку кристалізації, яку використовують як характеристику термічної тривкості аморфного стану; T_2 – температура піка, тобто за цієї температури кристалізація відбувається максимально швидко та T_3 – припинення росту частинок.

У табл. 1 наведені зміни температур (T_1 , T_2 і T_3) першого і другого максимумів кристалізації зі збільшенням швидкості нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ кристалізується у інтервалі температур від ~661 до ~836 К. Із рис. 2 та табл. 1 видно, що температури кристалізації T_1 , T_2 і T_3 помітно підвищуються внаслідок легування РЗМ сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Наприклад, присутність у сплаві Y (сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$) підвищує температуру першого максимуму на ~108 К та на ~197 К для другого піка ($\beta = 10$ K/min).

Таблиця 1. Температури T_1 , T_2 і T_3 першої та другої стадій кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{РЗМ}_2$ за різних швидкостей нагріву (β)

T, K	β , K/min	Склад АМС									
		$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$
		I стадія					II стадія				
T_1	5	661	790	783	787	785	796	987	979	989	983
	10	678	796	789	792	792	805	998	985	991	990
	20	681	802	796	798	798	814	1004	996	1001	997
	40	693	808	801	804	804	823	1012	1005	1006	1006
T_2	5	684	798	793	795	794	802	995	986	997	991
	10	696	804	798	801	801	811	1008	995	1000	1000
	20	708	811	806	808	808	821	1016	1006	1008	1007
	40	719	818	811	815	814	830	1023	1013	1016	1017
T_3	5	709	809	808	805	807	806	1017	1007	1007	996
	10	722	815	810	811	814	815	1018	1009	1016	1016
	20	726	824	820	822	822	826	1028	1025	1024	1020
	40	748	837	831	833	831	836	1043	1032	1031	1032

За результатами ДСК обчислено енергії активації процесів кожного з етапів кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{РЗМ}_2$ за методами Кіссінджера, Озави та Авгіса–Беннетта (табл. 2). Кінетичні залежності за цими методами наведені на рис. 3. Видно, що кінетичні параметри послідовних стадій кристалізації за різних швидкостей нагріву залежать від природи РЗМ. Залежності описують рівнянням прямої, що вказує на перший порядок реакції кристалізації. Нахили кінетичних параметрів у координатах за різними методами засвідчують вплив легування РЗМ металами, що призводить до помітного гальмування кристалізації АМС, особливо I стадії.

Таблиця 2. Розраховані за різними методами значення енергії активації за температур T_1 , T_2 і T_3 обох стадій кристалізації

Склад АМС	E_a , kJ/mol					
	I стадія			II стадія		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
метод Кіссінджера						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	234±44	232±5	222±43	406±3	394±7	370±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	599±22	567±5	386±44	683±14	605±34	599±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	585±27	581±28	419±7	613±47	605±37	592±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	598±4	561±16	373±3	872±47	851±3	728±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	558±14	543±12	465±24	731±31	664±30	475±4
метод Озави						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	246±44	245±5	234±43	419±3	408±7	384±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	612±7	580±5	359±26	700±14	622±34	613±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	598±27	595±28	432±7	630±47	622±37	609±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	612±4	575±16	367±3	889±47	868±3	745±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	572±14	557±12	479±24	747±31	681±30	492±4
метод Авгіса–Беннетта						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	240±44	238±6	228±43	413±3	401±7	377±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	605±7	574±5	352±26	691±14	614±34	608±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	591±27	588±28	425±7	622±47	613±37	601±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	605±4	568±16	360±3	880±47	860±3	737±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	565±14	550±12	472±24	739±31	672±30	483±4

Значення E_a , отримані за методом Кіссінджера, дещо менші, ніж розраховані за методом Озави чи моделлю Авгіса–Беннетта. Відмінності між значеннями ~3...6 %. Подібні результати отримано раніше [21, 22] під час дослідження кінетики кристалізації АМС на основі заліза: $Fe_{95}Si_5$ і $Fe_{89,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_3C_{0,5}$. Легування РЗМ сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ призводить до збільшення енергії активації в 2–2,5 рази для першої стадії кристалізації і в 1,5–2 рази для другої. Високі значення E_a вказують на складні процеси дифузії у аморфній матриці. За допомогою моделі Авгіса–Беннетта визначено частотний фактор (K_0) аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (табл. 3). Процеси у твердотільних системах, тобто кристалізація як термодинамічно вигідна самоорганізація, безпосередньо залежать від дифузії атомів. Частотний фактор K_0 – міра ймовірності, що молекула з E_a братиме участь у реакції, також співвідносять з мобільністю (рухливістю) атомів. K_0 зростає внаслідок збільшення рухливості атомів, оскільки на першій стадії кристалізації нелегкованого сплаву утворюються наночастинки α -Fe, а легуваних – суміш α -Fe і $Fe_{23}B_6$. K_0 пропорційний кількості центрів кристалізації в аморфній матриці. Як видно з табл. 3, ця кількість для вихідного АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ є нижча, тобто легування РЗМ сприяє їх збільшенню в аморфній матриці. Значення K_0 досліджуваних АМС за T_1 вище, ніж за T_2 та T_3 , тобто зі збільшенням температури зменшується кількість місць нуклеації.

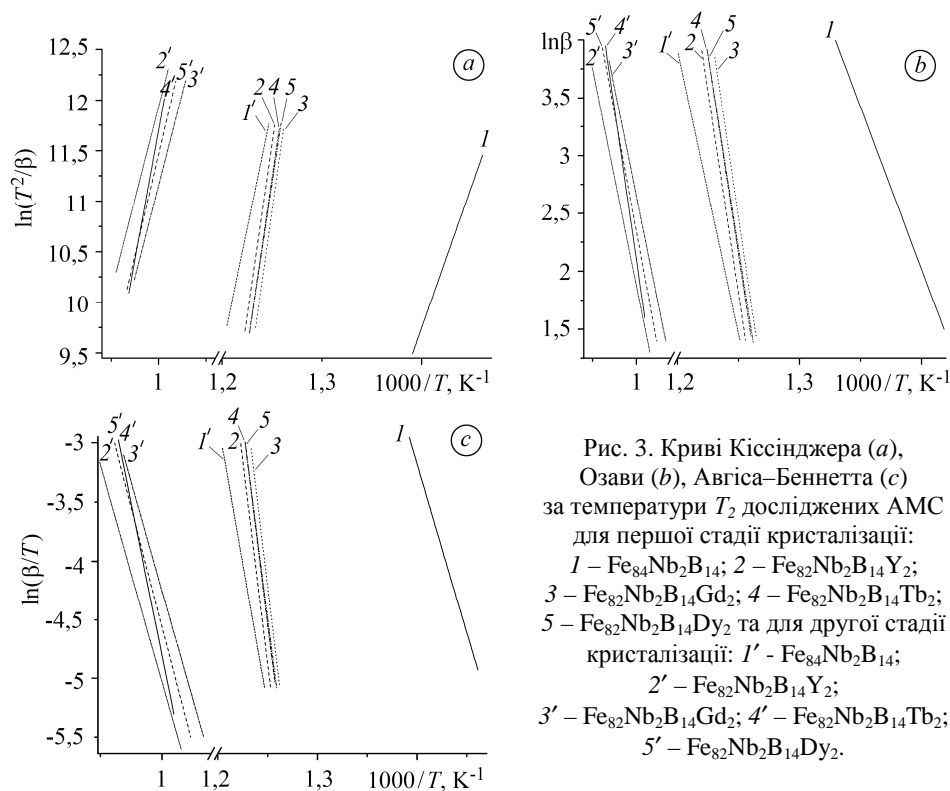


Fig. 3. Kissinger (a), Ozawa (b), Augis-Bennett (c) plots calculated at temperature T_2 of the examined AMA for the first crystallization stage: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ and for the second crystallization stage: 1' – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2' – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3' – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4' – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5' – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$.

Таблиця 3. Частотний фактор (K_0) та константа швидкості реакції (K) за температур T_1 , T_2 і T_3 обох стадій кристалізації

Склад АМС	K_0, s^{-1}			$K \cdot 10^2, \text{s}^{-1}$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
І стадія						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	$1,06 \cdot 10^{16}$	$4,74 \cdot 10^{14}$	2,03	1,43	1,51
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$6,67 \cdot 10^{37}$	$2,18 \cdot 10^{35}$	$4,48 \cdot 10^{20}$	1,27	1,18	1,23
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$1,76 \cdot 10^{37}$	$3,56 \cdot 10^{36}$	$3,22 \cdot 10^{25}$	1,32	1,10	1,26
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$9,79 \cdot 10^{37}$	$1,26 \cdot 10^{35}$	$1,98 \cdot 10^{21}$	1,22	1,10	1,29
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$2,42 \cdot 10^{35}$	$9,14 \cdot 10^{33}$	$2,37 \cdot 10^{28}$	1,26	1,19	1,22
ІІ стадія						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$7,56 \cdot 10^{24}$	$8,31 \cdot 10^{23}$	$1,77 \cdot 10^{22}$	1,20	1,23	1,22
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$1,82 \cdot 10^{34}$	$7,32 \cdot 10^{29}$	$1,17 \cdot 10^{29}$	1,24	1,11	0,74
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$8,27 \cdot 10^{30}$	$1,49 \cdot 10^{30}$	$9,34 \cdot 10^{28}$	0,86	0,98	0,72
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$1,92 \cdot 10^{44}$	$6,52 \cdot 10^{42}$	$7,72 \cdot 10^{35}$	0,79	0,78	0,99
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$9,76 \cdot 10^{36}$	$1,38 \cdot 10^{33}$	$9,95 \cdot 10^{22}$	1,00	1,09	1,46

Константи швидкості кристалізації (K) сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ нижчі, ніж сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, тобто сплави, які легують рідкісноземельними металами, стабільніші до термообробки.

ВИСНОВКИ

Показано, що $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) кристалізується двома стадіями. Першій стадії характерне утворення нанокристалів за $T \sim 708$ К ($\beta = 20$ К/мін) для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Термічна тривкість аморфних сплавів на основі Fe зростає в ряду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 \approx \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$. Заміна 2 ат. % заліза на PЗМ у базовому сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ призводить до збільшення енергії активації в 2–2,5 рази для першої стадії кристалізації і в 1,5–2 рази для другої. Легування PЗМ збільшує температурну стабільність, на що вказує константа швидкості кристалізації, яка становить $\sim 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ для $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\sim 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (I стадія кристалізації).

РЕЗЮМЕ. Оценено термическую стабильность и кинетические параметры кристаллизации аморфных металлических сплавов $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Указано, что сплавы на основе железа кристаллизуются в две стадии. По моделям Киссинджера, Озава и Авгиса–Беннетта рассчитаны энергии активации обоих этапов кристаллизации аморфных сплавов. Легирование редкоземельными металлами (PЗМ) сплава $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ приводит к увеличению температуры, энергии активации кристаллизации и частотного фактора. Уменьшение константы скорости кристаллизации сплавов в результате легирования PЗМ, указывает на их устойчивость к температурной обработке.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, кристаллизация, кинетические модели, энергия активации.

SUMMARY. Thermal stability and kinetic crystallization parameters of amorphous metallic alloys $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) were evaluated by differential scanning calorimetry method. It is shown that alloys based on iron crystallize in two stages. The activation energies of both crystallization stages of amorphous alloys are calculated by the Kissinger, Ozawa and Augis–Bennett models. Rare earth metals (RE) alloying of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy increases the temperature, crystallization activation energy, and a frequency factor. The decrease of the rate crystallization constant of the alloys due to the RE alloying, indicates their resistance to temperature treatment.

Keywords: amorphous metallic alloys, crystallization, kinetic models, activation energy.

1. Some industrial applications of amorphous and nanocrystalline alloys / V. K. Nosenko, V. V. Maslov, V. V. Kirilchuk, A. P. Kochkubey // J. Phys. Conf. Ser. – 2008. – **98**. – P. 072016.
2. Кинетика кристаллизации аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ / Н. И. Репников, С. А. Гриднев, А. В. Бирюков, Ю. П. Лебедев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – **10**, № 4. – С. 266–273.
3. Особенности перехода аморфных сплавов на основе алюминия в кристаллическое состояние при термическом и механическом воздействиях / А. А. Щерецкий, В. Л. Лахненко, В. С. Шумихин, В. А. Соловьева // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2010. – **17**. – С. 57–65.
4. Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys / A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapiński, Z. Kwolek, and M. Karolus // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – **382**. – P. 401–406.
5. Crystallization in $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{B}_{22}$ (X = Cr, Zr, Nb) amorphous alloys / M. Karolus, P. Kwapiński, D. Chrobak, G. Haneczok, and A. Chrobak // J. Mater. Process. Tech. – 2005. – **162–163**. – P. 203–208.
6. Електрохімічна ідентифікація механізму окиснення Al в аморфному сплаві $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Н. Кавчак, Б. Котур // Праці НТШ Хем. Біохем. – 2007. – **XVIII**. – С. 87–97.

7. *Effect of Nb in the nanocrystallization and magnetic properties of FeNbBCu amorphous alloys* / J. Torrens-Serra, S. Roth, J. Rodríguez-Viejo, and M. T. Clavaguera-Mora // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2008. – **354**. – P. 5110–5112.
8. *Nano-crystallization of Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ phase in Fe_{55-x}Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb_x (x = 0; 3; 4) amorphous alloys* / S. Ahmadi, H. R. Shahverdi, M. Afsari, and A. Abdollah-zadeh // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2013. – **365**. – P. 47–52.
9. *Zhang Y. R. and Ramanujan R. V. The effect of niobium alloying additions on the crystallization of a Fe–Si–B–Nb alloy* // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **403**. – P. 197–205.
10. *Kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb and FeCoBSiNbCu bulk metallic glasses* / P. Ramasamy, M. Stoica, A. H. Taghvaei, K. G. Prashanth, R. Kumar, and J. Eckert // *J. Appl. Phys.* – 2016. – **119**. – P. 073908.
11. *Al-Heniti S. H. Kinetic study of non-isothermal crystallization in Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass* // *J. Alloys Compd.* – 2009. – **48**. – P. 177–184.
12. *Non-isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy* / L. H. Kong, Y. L. Gao, T. T. Song, G. Wang, and Q. J. Zhai // *Thermochim. Acta*. – 2011. – **522**. – P. 166–172.
13. *Torrens-Serra J., Rodríguez-Viejo J. and Clavaguera-Mora M. T. Influence of composition in the crystallization process of Fe_{75-x}Nb₁₀B_{15+x} metallic glasses* // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. – **353**, № 8–10. – P. 842–844.
14. *Study of crystallization process of Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ and Fe₇₀Nb₁₀B₂₀ glassy metals* / J. Torrens-Serra, P. Bruna, J. Rodríguez-Viejo, T. Pradell, and M. T. Clavaguera-Mora // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2008. – **18**. – P. 464–468.
15. *Effect of rare earth additions on magnetic properties of Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys* / A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, B. Kotur, A. Bajorek, O. Zivotsky, and A. Hendrych // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – **130**. – P. 603–608.
16. *Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling* / N. F. Shkodich, S. G. Vadchenko, A. A. Nepapushev, D. Yu. Kovalev, and A. S. Mukasyan // *J. Alloys Compd.* – 2018. – **741**. – P. 575–579.
17. *Crystallisation kinetics of Co_{75-x}M_xSi₁₅B₁₀ (M = Fe, Mn, Cr and x = 0, 5) amorphous alloys* / N. Bayri, V. S. Kolat, T. Izgi, S. Atalay, H. Gencer, and P. Sovak // *Acta Phys. Pol. A*. – 2016. – **129**, № 1. – P. 84–87.
18. *Musiał A., Śniadecki Z. and Idzikowski B. Thermal stability and glass forming ability of amorphous Hf₂Co₁₁B alloy* // *Mater. Des.* – 2017. – **114**, № 15. – P. 404–409.
19. *Improvement of soft magnetic properties of Fe_{0,7}Nb_{0,1}Zr_{0,1}Ti_{0,1} amorphous alloy: A kinetic study approach* / M. H. Kh. Feizabada, Gh. R. Khayatia, Sh. Sharafia, and M. Ranjbar // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2018. – **493**. – P. 11–19.
20. *Influence of rare earth elements on crystallization of Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE=Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys* / A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, and B. Kotur // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2011. – **357**. – P. 4–9.
21. *Thermal stability and crystallization of Fe_{89,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B₃C_{0,5} amorphous alloy* / D. M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D. G. Minić, and A. Maričić // *J. Alloys Compd.* – 2009. – **482**. – P. 502–507.
22. *Frączyk A. The activation energy of primary crystallization of Fe₉₅Si₅ metallic glass* // *Techn. Soc.* – 2011. – **14**, № 1. – P. 93–100.

Одержано 06.08.2019