

УДК 541.12.01/017.3

Лідія БОЙЧИШИН¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Юрій КУЛИК¹, Віктор НОСЕНКО²

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ РОЗПЛАВУ НА СТРУКТУРУ ЗАЛІЗНИХ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ РІЗНОЇ ФОРМИ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

*²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Пр. Вернадського, 36, 03680, Київ, Україна*

Дифрактометрично встановлено, що із розплаву шихти однакового складу зразки стрічкових сплавів на основі заліза отримані із швидкістю охолодження 10^6 К/с характеризуються аморфною структурою, а об'ємних, які отримані із швидкістю охолодження 10^2 К/с – аморфно-кристалічною. Середній розмір нанокристалічної фази у стрічкових зразках сплавів становить біля 2 нм, а об'ємних 50 нм. Внаслідок повільного затвердіння розплаву і формування об'ємного зразка НВРС-2 з складом поверхні $Fe_{64.59}Mo_{6.07}Cr_{10.48}P_{9.69}Si_{0.99}(C+B)_{8.18}$ переважно виділяється складна $Fe_{23}B_6$ та α -Fe фази. У випадку об'ємного сплаву NHRP-1 із уточненим складом поверхні $Fe_{52.90}Ni_{20.19}Mo_{2.88}Cr_{7.49}V_{0.58}Al_{3.37}Si_{2.88}(C+B)_{9.7}$ в результаті дифрактометричного аналізу виявлено переважно Fe_3V фазу, яка розкладається на Fe_2V та γ -Fe.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, об'ємні сплави, стрічкові сплави, нанокристали

ВСТУП

Дослідження останніх десятиліть суттєво розширили уявлення про ефекти пов'язані з розміром зерен полікристалічного твердого тіла. Основна увага приділялася вивченню малих частинок – нанокластерів, властивості яких є проміжними між властивостями окремих атомів і полікристалічного твердого тіла. Відмінності властивостей малих частинок від об'ємного матеріалу відомі давно і використовуються при виробництві функціональних виробів для різних галузей техніки. Включення наночастинок в аморфну матрицю застосовуються у виробництві сучасних мікроелектронних пристроїв у рентгенівській та ультрафіолетовій оптиці. Аморфні сплави володіють також високою в'язкістю та еластичністю. Як відомо [1] нанокристалічні феромагнітні сплави системи Fe–Cu–Me–Si–B, де Me – перехідні метали IV – VI груп) знайшли застосування як трансформаторні магнітомякі матеріали з дуже низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю [2]. Для переходу до нового покоління газотурбінних двигунів необхідні конструкційні матеріали з вищою на 25 % міцністю і твердістю та вищою на 50 % в'язкістю руйнування і хоча б вдвоє більшою зносотривкістю.

Аморфні металеві сплави порівняно з різними конструкційними матеріалами володіють помітно вищою межею міцності від 1500 – 2500 МПа та інтервалом пружності 1,75 – 2,25 % (рис. 1) [3].

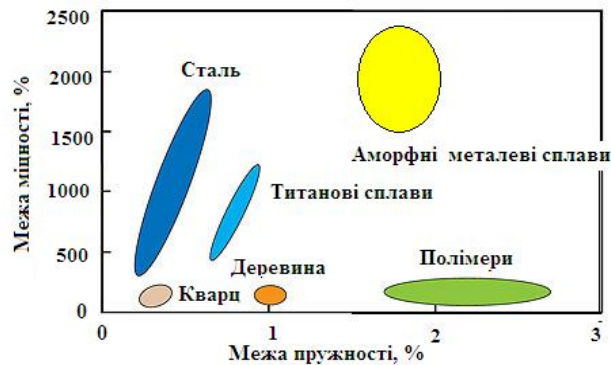


Рис. 1. Межі міцності та пружності різних матеріалів

Отже, аморфні металеві сплави є перспективними найновішими металевими матеріалами, в яких зміною компонентного складу та рівнем структурованості і можна регулювати їх фізико-хімічні параметри залежно від умов використання. Останнім часом окрім тонкошарових захисних або провідних стрічкових виробів з аморфних металевих сплавів товщиною 20–50 мкм, виготовляють об'ємні зразки складнолегованих швидкоохолоджених сплавів [3 – 5]. Синтез як стрічкових так і об'ємних аморфних сплавів проводиться швидким охолодженням розплаву металевих і аморфізуючих компонентів [6]. Швидкістю охолодження металевого розплаву можна регулювати структурний рівень виробу, безпосередньо. В роботі [5] наведена порівняльна діаграма зв'язку температурних меж скловання з критичною швидкістю охолодження (рис. 2).



Рис. 2. Діаграма зв'язку температурних меж скловання з критичною швидкістю охолодження розплаву при одержанні аморфних структур

Аморфний стан металевих сплавів зберігається при дуже високих швидкостях охолодження 104–106 К/с. Відповідно й інтервал склування є помітно вужчим порівняно зі зразками об'ємних сплавів, які формуються при швидкостях 102–10–2 К/с. Механізм склування мультикомпонентних розплавів проходить з виділенням різних проміжних та стабільних фаз [6, 7], відповідно, кінцевий структурний стан стрічкових та об'ємних зразків, що сформовані із шихти аналогічного складу може відрізнятися.

Експериментальна частина та обговорення результатів

Методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів з швидкістю 10^6 К/с) синтезовано стрічкові аморфні металеві сплави на основі заліза марки НВРС-2 та NHRP-1 та аналогічні за складом шихти об'ємні зразки, які отримано методом інжектування розплаву під тиском в мідний кокіль з швидкістю охолодження 10^2 К/с. Синтез зразків проведено у Інституті металофізики НАН України, м. Київ.

Визначення хімічного складу сплавів проводили на рентгенівському електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 (прискорююча напруга 20 кВ). Методом енергодисперсійного аналізу встановлено істинний склад поверхні електродів. Виявлено, що як поверхня об'ємних так і стрічкових електродів марки НВРС-2 є леговані фосфором. Склад поверхні об'ємних та стрічкових електродів встановлений енергодисперсійним аналізом наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Елементний склад АМС різної форми

Марка	Форма	Елементний склад, ат %.								
		Fe	Ni	Mo	Cr	V	Al	P	Si	C+B
НВРС-2с	стрічка	70,43		5,71	9,63			8,49	1,3	4,44
НВРС-2о	об'ємний	64,59		6,06	10,48			9,69	0,99	8,18
NHRP-1с	стрічка	54,42	22,20	3,06	7,87	0,82	1,55		3,00	7,09
NHRP-1о	об'ємний	52,90	20,19	2,88	7,49	0,58	3,37		2,88	9,71

Різна швидкість охолодження розплаву приводить до невеликої зміни вмісту компонентів у поверхневих шарах. Наприклад, вміст заліза у зразку НВРС-2с вищий на 4 ат. % від вмісту на поверхні зразка НВРС-2о. Особливо відрізняється вміст алюмінію у зразках NHRP-1с і NHRP-1о. Мала швидкість охолодження розплаву приводить до виходу алюмінію на поверхню.

Дифракційні картини вихідних об'ємних і стрічкових сплавів отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0М ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання, $2\theta = 15^\circ\text{--}120^\circ$, крок сканування $0,025^\circ$, неперервний режим) на кафедрі фізики металів. На основі дифрактограм стрічкових та об'ємних зразків складно легованих сплавів приведено порівняльний аналіз впливу різної швидкості охолодження на процес нанокристалізації зразків. Дифрактограма зразка НВРС-2с наведена на рис. 3а.

Зразок характеризується аморфно-кристалічною структурою. Для визначення структурних характеристик аморфної та кристалічної фаз, головний максимум кривої інтенсивності представляли у вигляді суперпозиції максимуму (110) фази $\alpha\text{-Fe}$ та дифузного максимуму залишкової аморфної фази (рис. 3б). Профіль максимумів описували за допомогою функції Лоренца. Об'ємну частку кристалічної фази

визначали, як відношення інтегральної інтенсивності максимуму (110) до повної інтегральної інтенсивності розсіяння: $W = I_{(110)}/I_0$. Середні міжатомні відстані визначали за формулою Еренфеста: $r = 0,95/\sin(2\theta_m)$, де $2\theta_m$ – кутове положення максимумів ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Півширини кривих використовували для оцінки розмірів частинок α -Fe та розміру областей когерентного розсіяння аморфної фази за формулою Шерера: $L = \lambda/\beta\cos(2\theta_m)$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Результати проведених розрахунків наведено в таблиці 2.

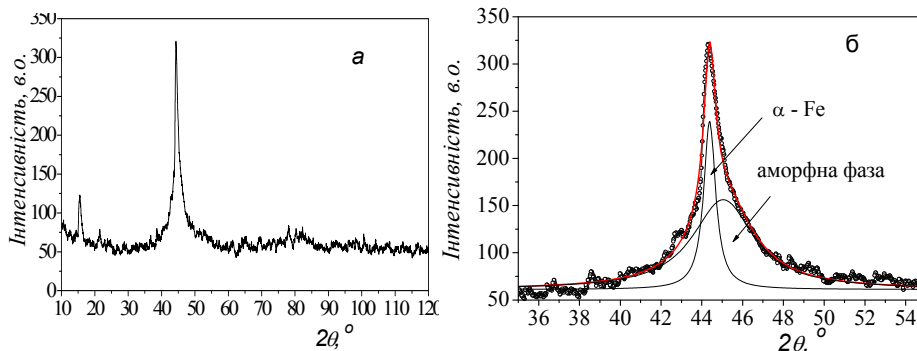


Рис. 3. Дифрактограма (а) та профіль головного максимуму (б) стрічкового зразка НВРС-2с

Таблиця 2

Результати розрахунків структурних параметрів зразка НВРС-2с

Фаза	$2\theta_m, ^\circ$	β	$r, \text{ нм}$	$W, \%$	$L, \text{ нм}$
α -Fe	44,387	0,708	0,251	0,27	$49,4 \pm 5,1$
Аморфна	45,054	3,646	0,248	0,73	$3,0 \pm 0,3$

Як впливає з отриманих даних максимум, який описує розсіяння від аморфної фази, зміщений в сторону більших кутів розсіяння, що вказує на зменшення середніх міжатомних відстаней, порівняно з кристалічною фазою. Очевидно, в процесі виділення з аморфної фази частинок α -Fe зумовлює її збагачення атомами В і як наслідок зменшення міжатомних відстаней. Очевидно це пов'язано з малим радіусом бору (0,091 нм) порівняно з іншими елементами на поверхні ($r_{\text{Fe}} = 0,126 \text{ нм}$). Міжатомна відстань в кристалічній α -фазі Fe дещо збільшена порівняно з чистим Fe (0,249 нм) за рахунок розчинення атомів легуючих елементів в ОЦК-гратці. Середній розмір частинок α -Fe досягає $\sim 50 \text{ нм}$.

Згідно даних рентгенівської дифрактометрії, об'ємний зразок НВРС-2 характеризується кристалічною структурою. На дифрактограмі (рис. 4) присутні дві системи дифракційних ліній [7, 8]. Найбільш інтенсивні лінії належать фазі на основі кубічного бориду заліза Fe_{23}B_6 (ГЦК – гратка, просторова група $Fm\bar{3}m$). Результати аналізу дифрактограми зразка НВРС-2b наведено в табл. 3.

Параметр елементарної комірки фази становить $a = 1,0691 \pm 0,0040 \text{ нм}$, що є меншим ніж чистого Fe_{23}B_6 ($a = 1,0769 \pm 0,0043 \text{ нм}$). Зменшення параметру комірки ймовірно зумовлене заміщенням атомів Fe атомами легуючих елементів з меншим

атомним радіусом. Слід відзначити високу інтенсивність максимумів серії ($h\ 0\ 0$), $h = 4, 6, 8$, що вказує на переважаючу орієнтацію кристалітів бориду в напрямку $[1\ 0\ 0]$ перпендикулярно поверхні зразка. Друга система слабших максимумів належить твердому розчину на основі α -Fe з параметром комірки $a = 0,28693 \pm 0,00078$ нм.

Таблиця 3

Результати розрахунків структурних параметрів об'ємного зразка НВРС-2

№	$2\theta_m, ^\circ$	$d, \text{Å}$	I/I_0	hkl	Фаза
1	33,93	2,64	20,1	4 0 0	Fe ₂₃ B ₆
2	38,14	2,36	3,5	4 2 0	Fe ₂₃ B ₆
3	42,10	2,15	8,7	4 2 2	Fe ₂₃ B ₆
4	43,62	2,07	10,5	1 1 1	α -Fe
5	45,01	2,01	100,0	5 1 1	Fe ₂₃ B ₆
6	45,52	1,99	35,5	1 1 0	α -Fe
7	48,85	1,86	13,2	4 4 0	Fe ₂₃ B ₆
8	51,05	1,79	90,2	5 3 1	Fe ₂₃ B ₆
9	51,75	1,77	99,8	6 0 0	Fe ₂₃ B ₆
10	65,30	1,43	10,9	2 0 0	α -Fe
11	71,01	1,33	30,5	8 0 0	Fe ₂₃ B ₆
12	82,78	1,17	6,4	2 1 1	α -Fe
13	99,39	1,01	9,0	2 2 0	α -Fe
	NHRP-1				
1	24,80	3,59	9,0	-	Fe ₃ B
2	35,93	2,49	15,2	-	Fe ₃ B
3	43,80	2,06	100,0	1 1 1	Fe ₃ B
4	45,05	2,01	24,6	-	γ -Fe
5	46,65	1,94	8,6	-	Fe ₃ B
6	50,93	1,79	63,2	2 0 0	γ -Fe
7	56,52	1,62	13,6	-	Fe ₃ B
8	74,80	1,26	50,3	2 2 0	Fe ₃ B
9	79,55	1,20	20,0	-	Fe ₃ B
10	82,09	1,17	6,9	-	γ -Fe
11	91,00	1,08	39,9	3 1 1	Fe ₃ B
12	94,50	1,05	7,7	2 2 2	γ -Fe
13	96,11	1,04	12,2	-	γ -Fe

Суттєва відмінність у складі зразків NHRP-1с та НВРС-2с впливає на форму дифрактограм знятих для стрічкових АМС. На дифрактограмі не спостерігається рефлексів характерних для сплавів з нанокристалічними включеннями (рис. 5а). На дифрактограмі зразка NHRP-1 присутні дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру. Кутове положення головного максимуму кривої інтенсивності ($2\theta = 45,28^\circ$) відповідає середній міжатомній відстані $r = 0,246$ нм. Розмір областей когерентного розсіяння $L = 1,7$ нм, що є типовим для аморфних сплавів на основі Fe.

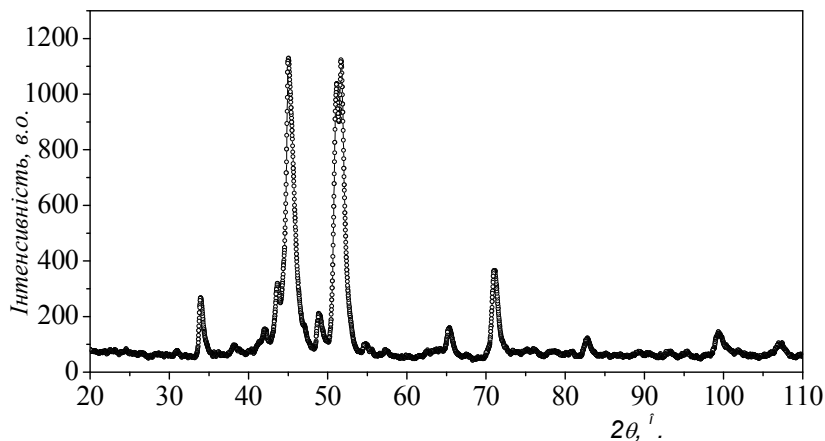


Рис. 4. Дифрактограма об'ємного зразка НВРС-20

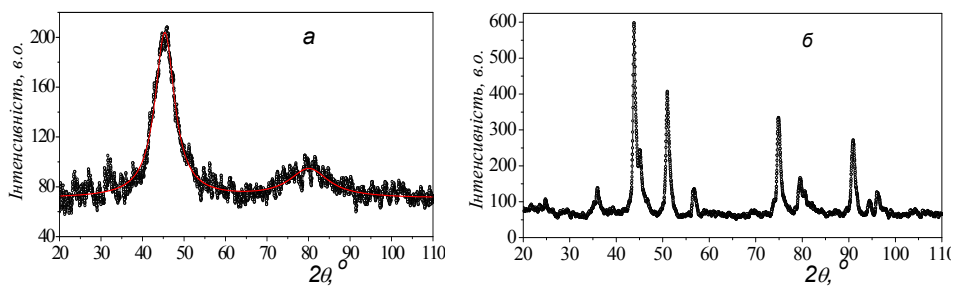


Рис. 5. Дифрактограма стрічкового (а) та об'ємного (б) зразка NHRP-1

Об'ємний зразок NHRP-2b характеризується кристалічною будовою. На дифрактограмі (рис. 5б) присутні дві системи ліній. Інтенсивніші лінії належать фазі на основі γ -Fe (ГЦК-гратка, просторова група $Fm\bar{3}m$). Параметр елементарної комірки γ -фази $a = 0,35944 \pm 0,00022$ нм. Друга система менш інтенсивних ліній належить метастабільному бориду Fe_3B , формування, якого спостерігається в аморфних сплавах з підвищеним вмістом В. Кристалічна структура даного бориду не є однозначно визначеною. Відомо, що при переході до рівноважного стану він розпадається з утворенням суміші Fe + стабільний борид Fe_2B [8].

Висновки

Дифрактометрично встановлено, що із розплаву шихти однакового складу зразки стрічкових сплавів отримані із швидкістю охолодження 106 К/с характеризуються аморфною структурою, а об'ємних, які отримані із швидкістю охолодження 102 К/с – аморфно-кристалічною. Середній розмір нанокристалічної фази у стрічкових зразках сплавів становить біля 2 нм, а об'ємних 50 нм, що свідчить про ріст часточок під час повільного процесу затвердіння розплаву.

Внаслідок повільного затвердіння розплаву і формування об'ємного зразка НВРС-20 з уточненням за енергодисперсним аналізом складом поверхні

$\text{Fe}_{64,588}\text{Mo}_{6,064}\text{Cr}_{10,475}\text{P}_{9,697}\text{Si}_{0,998}(\text{C}+\text{B})_{8,18}$. переважно виділяється складна Fe_{23}B_6 фаза на основі кубічного бориду (ГЦК-гратка). Зменшення параметрів комірки по відношенню до індивідуальної сполуки Fe_{23}B_6 свідчить про частинну заміну атомів Fe на атоми легуючих елементів з меншим радіусом [9].

У випадку сплаву NHRP-10 1 із уточненим складом поверхні $\text{Fe}_{52,903}\text{Ni}_{20,185}\text{Mo}_{2,877}\text{Cr}_{7,496}\text{V}_{0,580}\text{Al}_{3,369}\text{Si}_{2,880}(\text{C}+\text{B})_{9,7}$ в результаті дифрактометричного аналізу виявлено переважно Fe_3B на основі кубічного бориду заліза, що формує ГЦК гратку. Можливі також інтерметаліди складу Fe_2B , які виділяються за рахунок розкладу Fe_3B [8, 9], про що свідчить присутність фази $\gamma\text{-Fe}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168, №1. – С. 55–83.
2. Белозеров В., Стародубцев А. Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. – 2009. – №2. – С. 86–91.
3. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующие металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка. – 2005. – №7. – С.14–16.
4. Maslov V.V., Nosenko V.K., Jurisch M. Microstructure formation processes in melt spun and bulk undercooled Fe- and Ni-base alloys // J. Mater. Sci. – 2002. – № 37. – P. 4663–4668.
5. Wang W.H., Dong C., Shek C.H. Bulk metallic glasses // Mat. Sci. and Eng. R – 2004. – № 44. – С. 45–89.
6. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59, Iss. 6. – P. 2243–2267.
7. Ahmadi S., Shahverdi H.R., Saremi S.S. Effects of Nb Alloying on Nano-Crystallization Kinetics of $\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$ ($x = 0, 3$) Bulk Amorphous Alloys // J. Mater. Sci. Technol. - 2011. – Vol. 27, Iss. 8. - P. 735–740.
8. Mudry S.I. Atomic arrangement in a $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ amorphous alloy at different temperatures / S.I. Mudry, B.Ya. Kotur, L.M. Bednarska, Yu.O. Kulyk // J. Alloy Compd. - 2004. - Vol. 383, Iss. 1–2. - P. 334–337.
9. Bednarska L. Influence of annealing on the physical and chemical properties of Fe–Si–B–(Me) amorphous alloys / L. Bednarska, Ya Galadzhun, Yu Gorelenko, M. Kovbuz, B. Kotur // J. Alloy Compd. - 2004. – Vol. 367, Iss. 1–2. – P. 270–273.

SUMMARY

Lidiya BOICHYSHYN¹, Myroslava KOVBUZ¹, Yuriy KULYK¹, Viktor NOSENKO²

INFLUENCE OF THE MELT COOLING RATE OF THE STRUCTURE ON THE ALLOYED IRON BASED AMORPHOUS ALLOYS WITH DIFFERENT FORM

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

² G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics
of the Natonal Ukrainian Academy of Science,
Vernadsky Av. 36, 03680 Kiev, Ukraine

Diffraction revealed that from molten mixture of the same composition ribbon samples of iron based alloys obtained at the cooling rate 106 K/s are characterized by amorphous structure and bulk obtained with cooling rate 102 K/s – are amorphous-crystalline. The average size of nanocrystalline phase in ribbon alloy samples is about 2 nm and 50 nm in bulk. Because of the slow melt solidification and forming the bulk sample НВРС-2 with surface composition $Fe_{64.59}Mo_{6.07}Cr_{10.48}P_{9.69}Si_{10.99}(C+B)_{8.18}$ preferably emerges a complex $Fe_{23}B_6$ and α -Fe phases. In case of bulk alloy NHRP-1 with the updating surface structure $Fe_{52.90}Ni_{20.19}Mo_{2.88}Cr_{7.49}V_{0.58}Al_{3.37}Si_{2.88}(C+B)_{9.7}$ by diffraction analysis revealed mostly Fe_3B phase, which decomposes to Fe_2B and γ -Fe.

Keywords: Amorphous metallic alloys, bulk alloy, ribbon alloy, nanocrystals

Стаття надійшла: 20.08.2014.
Після доопрацювання: 10.01.2015.
Прийнята до друку: 15.01.2015.