

УДК 544.23:544.234: 544.234.2

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ СТІЙКОСТІ АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy)

М.-О. Даниляк, Л. Бойчишин*

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

Механічні властивості аморфних металевих сплавів (АМС) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) оцінено за допомогою визначення мікротвердості за методом Вікерса. З'ясовано, що механічна стійкість контактної та зовнішньої поверхонь стрічок $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ відрізняється, що пов'язано з технологічними особливостями одержання аморфних сплавів. Показано, що легування рідкісноземельними металами (PЗМ) сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ підвищує мікротвердість обох поверхонь АМС. Різниця між механічною стійкістю контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів зменшується унаслідок відпалу за температури I стадії кристалізації. Основний вплив на механічні властивості чинить відпал у повітрі, внаслідок якого змінюється як структура АМС, так й утворюються щільні поверхневі шари.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, рідкісноземельні метали, термічний відпал, мікротвердість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.428>

1. Вступ

Аморфні металеві сплави (АМС) досить сильно відрізняються фізичними і хімічними властивостями від кристалічних сплавів [1]. Такі матеріали проявляють покращені механічні властивості. Насамперед їх особливістю є поєднання високої твердості та міцності. Причому важливим чинником є компонентний склад, оскільки твердість збільшується в ряду металоїдів P, Si, C, B, доданих в аморфний сплав як аморфізаторів [2]. Механічні властивості АМС залежать від багатьох чинників: параметрів способу отримання аморфних матеріалів [3], морфології поверхні [4], елементного складу [5] тощо. Відомо [6], що механічні властивості контактної та зовнішньої поверхонь аморфних стрічок відрізняються. Причиною таких відмінностей є спосіб виробництва стрічки, протягом якого розплавлений метал швидко охолоджують на обертовому мідному барабані [7].

Легування рідкісноземельними металами (PЗМ) сприяє підвищенню мікротвердості аморфних сплавів. Зокрема у праці [8] досліджено механічні властивості аморфних сплавів на основі Al, легуваних PЗМ. Мікротвердість АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Y}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Gd}_6$ становила 2,97, 3,11, 3,23, 3,40 ГПа, відповідно. Такі результати показують, що додавання Gd підвищує такі механічні властивості, як мікротвердість.

Механічна стійкість, зокрема значення мікротвердості (H_v), змінюється внаслідок температурних обробок аморфних сплавів. Значення мікротвердості вихідних аморфних сплавів $Fe_{80}V_{20}$, $Fe_{83}V_{17}$, $Fe_{70}Cr_{15}V_{15}$ становила 781, 758, 526 кг/мм², відповідно, а внаслідок термічної обробки величина H_v зросла до 976, 932, 599 кг/мм², відповідно [9].

Отже, розширення меж практичного використання металічних матеріалів зумовлює необхідність дослідження механічних властивостей аморфних сплавів. Мета нашого дослідження – оцінити механічні властивості зразків АМС: $Fe_{84}Nb_2V_{14}$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Dy_2$ після температурного впливу.

2. Матеріали та методи дослідження

Стрічки АМС $Fe_{82}Nb_2V_{14}P_3M_2$, де $P_3M = Y, Gd, Tb, Dy$ товщиною і шириною $(20-25) \cdot 10^{-6}$ і $3 \cdot 10^{-3}$ м, відповідно, отримано методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані зі швидкістю обертання близько 30 м/с. Аморфні зразки виготовлено в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України [10].

Термічну обробку зразків АМС проводили у муфельній печі опору типу МП-60 за температур I-ї стадії кристалізації (для $Fe_{84}Nb_2V_{14} \sim 696$ К; для $Fe_{82}Nb_2V_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Tb_2$ і $Fe_{82}Nb_2V_{14}Dy_2 \sim 798$ К), які визначали за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) [11]. Тривалість ізотермічної обробки – 1 год. Відпал проводили в атмосфері повітря та у вакуумі зі швидкістю нагріву 10 К/хв.

Для визначення мікротвердості АМС $Fe_{82}Nb_2V_{14}P_3M_2$ ($P_3M = Y, Gd, Tb, Dy$), за Вікерсом, використовували прилад ПМТ-3. Число мікротвердості (H_v) обчислювали за формулою [12]:

$$H_v = 1854 \times P/d^2, \quad (1)$$

де $P = 165$ г – вага навантаження; d – діагональ відбитка, мкм.

$$d = l_1 - l_2 = l \times 0,3, \quad (2)$$

де l_1, l_2 – покази на кінцях діагоналі.

Тривалість дії навантаження – 15 с. Для отримання усередненого значення мікротвердості проводили п'ять паралельних вимірювань.

Використовуючи значення мікротвердості досліджених АМС, розраховували значення границі текучості (σ_m) за формулою [13]:

$$H_v = 3,2\sigma_m. \quad (3)$$

Дифракційні картини вихідних аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2V_{14}$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2V_{14}Dy_2$ отримували на дифрактометрі ДРОН-3.0М (МоК $_{\alpha 1}$ -випромінювання в інтервалі кутів $10^\circ-90^\circ$, крок $0,04^\circ$, 1 с) в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для підтвердження аморфності виготовлених сплавів використано рентгенографічний метод з використанням МоК $_{\alpha 1}$ -випромінювання, $\lambda = 0,71073$ Å. На рис. 1 подано дифрактограми вихідних аморфних сплавів, на яких присутнє широке дифракційне гало при кутах $2\theta = 15-24^\circ$, що відповідає аморфній фазі.

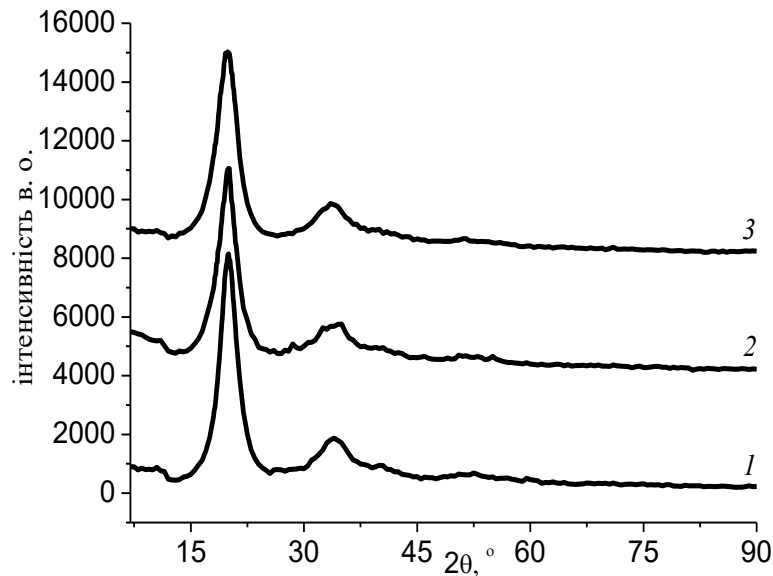


Рис. 1 Дифрактограми вихідних аморфних сплавів:
 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$
 Fig. 1 XRD patterns of the initial amorphous alloys:
 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Мікротвердість визначали для контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС. Механічні параметри контактної та зовнішньої поверхонь АМС відрізняються (табл. 1). Різниця зумовлена технологічним процесом виробництва аморфних стрічок. Зокрема, мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно більшою. Легування РЗМ сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Приріст мікротвердості унаслідок легування РЗМ коливається у діапазоні 0,85–1,90 ГПа у випадку контактної поверхні та в діапазоні 3,04–3,89 ГПа зовнішньої поверхні стрічки АМС. Легування базового АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ лише 2 ат. % РЗМ збільшує значення мікротвердості усіх сплавів, що зумовлено присутністю оксидних шарів, утворених РЗМ, на поверхні АМС унаслідок контакту із повітрям. Найбільшим значенням мікротвердості серед легованих вихідних сплавів володіє сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ [14].

Відпал змінює механічні властивості досліджуваних АМС. У сплавів, відпалених в атмосфері повітря, мікротвердість зовнішньої поверхні сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ є більшою порівняно зі значеннями мікротвердості зовнішніх поверхонь легованих сплавів. Значення мікротвердості контактної поверхні відпалених сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ є більшими порівняно з контактною поверхнею відпаленого сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Відпал в атмосфері повітря зумовлює приріст мікротвердості контактної поверхні та незначне зменшення H_v зовнішньої поверхні легованих сплавів. Зменшення мікротвердості зовнішньої поверхні легованих сплавів пов'язано з тим, що кількість кластерів як потенційних зародків є настільки великою, і за збільшення розмірів вони починають стикатися одне з одним, що, своєю чергою, призводить до утворення великої кількості дефектів, які спричиняють виявлене експериментально зменшення мікротвердості.

Таблиця 1

Мікротвердість контактної (κ) та зовнішньої (ε) поверхонь вихідних та відпалених АМС

Table 1

Microhardness of the both contact (c) and external (ex) surface of the initial and annealed AMA

АМС	Поверхня	H_v , ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря	Відпалені у вакуумі
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	κ	8,73±0,30	9,65±0,34	11,30±0,36
	ε	9,44±0,32	12,81±0,28	10,52±0,32
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	κ	9,91±0,35	14,77±0,30	9,28±0,26
	ε	12,48±0,18	12,42±0,29	10,30±0,27
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	κ	9,58±0,28	11,18±0,27	9,76±0,34
	ε	12,81±0,33	12,48±0,22	9,78±0,37
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	κ	9,84±0,31	10,35±0,29	10,29±0,36
	ε	12,93±0,27	11,86±0,34	9,99±0,15
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	κ	10,63±0,37	15,61±0,24	11,75±0,32
	ε	13,33±0,32	12,42±0,35	9,59±0,34

Термообробка у різних умовах по-різному впливає на механічні властивості аморфних сплавів на основі Fe. Відпал у вакуумі призводить до поверхневої кристалізації. За результатами атомно-силової мікроскопії (АСМ) [15], утворення кристалів на поверхні сприяє збільшенню шорсткості, що зумовлює дефектну структуру поверхні, яка є однією з причин зменшення мікротвердості.

З отриманих результатів бачимо, що відпал сприяє зменшенню різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів, не зменшуючи при цьому мікротвердості зразків АМС.

На основі значень мікротвердості досліджених АМС розраховано значення границь текучості (σ_m) контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС (табл. 2), тобто напруження у сплаві, за якого він починає деформуватися пластично.

Таблиця 2

Границі текучості контактної (κ) та зовнішньої (ε) поверхонь вихідних та відпалених АМС

Table 2

Liquid limit of the both contact (c) and external (ex) surface of the initial and annealed AMA

АМС	Поверхня	σ_m , ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря	Відпалені у вакуумі
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	κ	2,73±0,09	3,02±0,11	3,53±0,11
	ε	2,95±0,10	4,00±0,09	3,29±0,10
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	κ	3,10±0,11	4,62±0,09	2,90±0,08
	ε	3,90±0,06	3,88±0,09	3,22±0,08
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	κ	2,99±0,09	3,49±0,08	3,05±0,11
	ε	4,00±0,10	3,90±0,07	3,06±0,12
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	κ	3,08±0,10	3,23±0,09	3,22±0,11
	ε	4,04±0,08	3,71±0,11	3,12±0,05
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	κ	3,32±0,12	4,88±0,08	3,67±0,10
	ε	4,17±0,10	3,88±0,11	3,00±0,11

Значення параметрів σ_m лежать у межах 2728–4166 МПа для вихідних сплавів та в межах 3016–4878 МПа для сплавів, відпалених в атмосфері повітря, що свідчить про високу механічну тривкість сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy).

4. Висновки

Одержані значення мікротвердості та границь текучості засвідчують високу механічну стійкість досліджених сплавів, яка не знижується під впливом термообробки у різних умовах. Легування PЗМ сприяє підвищенню мікротвердості, а також границь текучості АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy), що розширює галузі їхнього використання, де потрібна висока механічна тривкість металевих матеріалів.

1. Wang G., Huang Zh., Xiao P., Zhu X. Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVOF // J. Manuf. Process. 2016. Vol. 22. P. 34–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.01.009>
2. Belozеров V., Starodubtsev Yu. Amorphous metallic materials // Power Electronics. 2009. No. 2. С. 86–89 (in Ukrainian).
3. Singh D., Singh D., Mandal R. K., Srivastava O. N., Tiwari R. S. Effect of quenching rate on the microstructure and mechanical behavior of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$ glassy alloy // Mater. Charact. 2017. Vol. 134. P. 18–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.09.037>
4. Bukowska A., Pietrusiewicz P., Zdrodowska K., Szota M. The surface structural and mechanical properties of the amorphous $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$ ribbon // Adv. Sci. Technol. 2013. Vol. 7(19). P. 1–4.
5. Zdrodowska K., Kwarciak P., Szota M., Nabialek M. Properties ribbon amorphous $\text{Fe}_{73}\text{Ti}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ and $\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ produced by melt-spinning // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2013. Vol. 61(1). P. 20–28.
6. Nabialek M. Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$ amorphous ribbons // Inżynieria Materiałowa. 2014. Vol. 35(2). P. 176–178.
7. Müller C. I., Rauscher T., Schmidt A., Schubert T., Weißgärber Th., Kieback B., Röntzsch L. Electrochemical investigations on amorphous Fe-base alloys for alkaline water electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 8926–8937. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.151>
8. Nosenko V. K., Segida O. O., Nazarenko A. A., Moiseeva T. N., Kostyrya S. A., Sviridova E. A., Tkach V. I. Influence of substitution of nickel by cobalt on thermal stability and microhardness of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ and $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$ alloys with amorphous and nanocomposite structure // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2015. Vol. 37, No. 1. P. 49–65 (in Ukrainian).
9. Lysov V. I., Tsaregradskaya T. L., Turkov O. V., Saenko G. V. Producing of amorphous-nanocrystalline materials by partial crystallization of metallic glasses // J. Nano-Electron. Phys. 2017. Vol. 9(3). P. 03006 (4 p) (in Ukrainian).
10. Nosenko V. K. Amorphous and nanocrystalline alloys for instrument making and energy efficient technologies // Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr. 2015. No. 4. P. 68–79 (in Ukrainian).
11. Boichyshyn L. M., Danyliak M.–O. M., Kotur B. Ya., Mika T. M. The kinetic peculiarities of the nanocrystallization of amorphous alloys $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, which are doped by rare earth metals // Physics and chemistry of solid state. 2017. Vol. 18(1). P. 122–128 (in Ukrainian).

12. *Boichyshyn L., Hertsyk O., Kovbuz M., Pereverzieva T., Rudenko O., Nizameiev M.* Physico-mechanical properties of tape and bulk samples of amorphous alloys based on Fe // *Chem. Met. Alloys*. 2016. Vol. 9. P. 48–53 (in Ukrainian).
13. *Danyliak M.-O. M., Boichyshyn L. M., Khrushchyyk Kh. I.* Influence of the elemental composition and heat treatment on mechanical properties of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys systems // *Book of abstracts: X Ukrainian Scientific Conference for students and PhD-students “Karazin chemical reading–2018”*. Kharkiv, 2018. P. 161 (in Ukrainian).
14. *Danyliak M.-O. M., Boichyshyn L. M.* Mechanical properties of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys systems // *Book of abstracts: I International (XI Ukrainian) Scientific Conference for students and young scientists “Current chemical problem”*. Vinnytsia, 2018. P. 187 (in Ukrainian).
15. *Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Partyka M.* Nanogeometry of surface of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58. Pt. 2. P. 507–514 (in Ukrainian).

INVESTIGATION OF MECHANICAL STABILITY OF THE AMA $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy)

M.-O. Danyliak, L. Boichyshyn*

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

The aim of study is to evaluate the mechanical properties of amorphous metallic alloys samples: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ after the temperature treatment. The investigated amorphous metallic ribbons were synthesized by melt spinning technique in helium atmosphere onto a copper wheel with a circumferential speed of about 30 m/s. Features of the technological process of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (where RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous ribbons producing cause the difference between their contact and external surfaces in mechanical properties. By X-ray diffraction method has been established that the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) initial amorphous alloys have an amorphous structure.

The microhardness of the samples in ribbon form has been measured by the use of Vickers technique. It shown the external side of the initial amorphous metallic alloys was characterized by higher the average microhardness than the contact side. It was established that base alloy of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ after alloyed by the rare-earth elements (RE) increase microhardness on 0.85–1.90 GPa for contact surfaces and 3.04–3.89 GPa for external surfaces. The amorphous alloy $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ has the highest value of microhardness (10.63–13.33 GPa) among alloyed initial samples.

The difference between the mechanical properties of the both contact and external surfaces of the corresponding alloys decreases because of annealing at the nanocrystallization temperature. That could be explained by large number of clusters and the change of the free volume in the amorphous matrix of the alloys.

The main influence on the mechanical properties causes annealing of ribbon samples in the air atmosphere because of changes of the AMA structure and formation of dense surface layers.

Keywords: Amorphous metallic alloys, rare earth metals, thermal annealing, microhardness.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019