

Physico-mechanical properties of tape and bulk samples of amorphous alloys based on Fe

Lidia BOICHYSHYN¹, Oksana HERTSYK¹, Myroslava KOVBUZ¹, Tetiana PEREVERZIEVA^{1*}, Oleksandr RUDENKO², Maksym NIZAMEIEV²

¹ Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine

² G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Academician Vernadsky Blvd. 36, UA-03680 Kyiv, Ukraine

* Corresponding author. Tel: +38-032-260-03-97, e-mail: djunjer1@gmail.com

Received May 30, 2016; accepted June 29, 2016; available on-line November 7, 2016

The influence of the solidification rate of the melt was investigated for amorphous metallic systems based on iron: Fe₆₀Co₇Cr₄V₂W₁Mo₁Nb₁B₂₀C₂Si₂ (HB-4), Fe₆₈Mn₁Mo₄Cr₂C₇P₁₀B₅Si₂Cu_{0.3}W_{0.3}Al_{0.3} (HBPC-4), Fe₅₅Ni₈Co₆Mo₄Cr₂V₁Al₂P₉C₆B₅Si₂ (NHRP-6). Rapidly cooled (10⁵ K·s⁻¹) alloys in the form of tapes with a thickness of 35 μm showed lower microhardness and higher plasticity. The surface composition of bulk samples cooled at a rate of 10³ K·s⁻¹ differed from that of tape samples, due to slow diffusion and formation of two or three phases. Some samples were enriched with Cr, V, W, Mo, Nb, or Mn. Bulk alloys showed higher microhardness and lower plasticity than tape samples.

Amorphous alloys based on Fe / Bulk and tape samples / Microhardness / Plasticity / Elemental composition

Фізико-механічні властивості стрічкових та об'ємних зразків аморфних сплавів на основі Fe

Лідія БОЙЧИШИН¹, Оксана ГЕРЦИК¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА^{1*}, Олександр РУДЕНКО², Максим НІЗАМЕЄВ²

¹ Кафедра фізичної та колоїдної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського 36, 03680 ГСП Київ, Україна

* Контактна особа. Тел.: +38 032 2600397; e-mail: djunjer1@gmail.com

Досліджено вплив швидкості гартування розплавів складнолегованих металевих систем на основі заліза: Fe₆₀Co₇Cr₄V₂W₁Mo₁Nb₁B₂₀C₂Si₂ (HB-4), Fe₆₈Mn₁Mo₄Cr₂C₇P₁₀B₅Si₂Cu_{0.3}W_{0.3}Al_{0.3} (HBPC-4), Fe₅₅Ni₈Co₆Mo₄Cr₂V₁Al₂P₉C₆B₅Si₂ (NHRP-6) на їхні фізико-механічні властивості. Швидкогартованим (10⁵ K·с⁻¹) сплавам у формі стрічки товщиною 35 мкм характерна нижча мікротвердість і дещо вища пластичність. Склад поверхні об'ємних зразків, що формуються із швидкістю охолодження 10³ K·с⁻¹, відрізняється від стрічкових за рахунок тривалішої дифузії і формування 2-3 фаз. Деякі з них збагачені Cr, V, W, Mo, Nb, Mn. Об'ємні сплави володіють вищою мікротвердістю, нижчою пластичністю в порівнянні із стрічковими.

Аморфні сплави на основі заліза / Об'ємні та стрічкові зразки / Мікротвердість / Пластичність / Елементний склад

Вступ

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють високими механічними і магнітними властивостями [1-4]. Спеціальні легуючі добавки у певних співвідношеннях забезпечують антикорозійну тривкість та термостійкість [5,6].

Більшість АМС отримують шляхом миттєвого охолодження з розплаву [7,8]. АМС у формі стрічки товщиною 30-50 мкм формують із швидкістю охолодження (10^5 - 10^6) К·с⁻¹. У зв'язку з технологією вилу на охолоджуючий елемент (мідний барабан) у випадку стрічкової форми АМС розрізняють контактну (к) поверхню, що безпосередньо контактує з охолоджуючим елементом, і зовнішню (з) поверхню. Незважаючи на невелику часову різницю охолодження (10^{-5} с⁻¹) між контактною і зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом [9], але і рівнем структурованості [10]. В залежності від швидкості обертання охолоджуючого мідного барабану отримували зразки АМС різної товщини. Швидкість гартування визначає структуру швидкогартованих стрічок в цілому [11]. Завдяки оптимізації елементного складу і співвідношення компонентів активізувався синтез об'ємних зразків АМС з достатньою в'язкістю вихідного розплаву, що дозволило отримувати їх при нижчих швидкостях охолодження (10^2 - 10^3) К·с⁻¹ [12,13].

Синтез об'ємних аморфних матеріалів проводили цілеспрямовано, і вони зразу ж отримали широке застосування. Об'ємні аморфні сплави використовують як конструкційні матеріали, в оптичних пристроях, в якості матеріалів з високою корозійною тривкістю, електродних та магнітом'яких матеріалів і т.п. [14]. Поміж об'ємних аморфних систем особливої уваги заслуговують сплави на основі Fe через їхню комерційну важливість. Ферумвмісні об'ємні аморфні сплави представлені такими системами: Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si), Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-B, Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-(Mo, W)-B, Fe-C-Si-B і Fe-Ni-P-B [13]. Вони проявляють високу здатність до аморфізації, хороші магнітом'які та механічні властивості.

В цілому аморфні сплави, як магнітом'які матеріали, конкурують з феритами. Створена нова технологія металургійного виробництва стрічкових та об'ємних АМС безпосередньо з розплаву стимулювала розробку нового класу прецизійних матеріалів з унікальними фізико-хімічними характеристиками, зокрема на основі заліза.

Експериментальна частина

Об'єктами нашого дослідження були три сплави: Fe₆₀Co₇Cr₄V₂W₁Mo₁Nb₁B₂₀C₂Si₂ (HB-4), Fe₆₈Mn₁Mo₄Cr₂C₇P₁₀B₅Si₂Cu_{0,3}W_{0,3}Al_{0,3} (HBPC-4), Fe₅₅Ni₈Co₆Mo₄Cr₂V₁Al₂P₉C₆B₅Si₂ (NHRP-6) у формі стрічок та об'ємних пластинок. Розміри стрічки: ширина ~20 мм, товщина ~35 мкм; пластинки: ширина ~10 мм, товщина ~1 мм. Зразки АМС виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ. Різні температурні режими формування стрічки та об'ємних зразків АМС зумовлюють різницю компонентного складу, який перед дослідженням уточнювали за допомогою енергодисперсійного мікроаналізу з використанням скануючого електронного мікроскопу РЕММА-102-02.

Уточнений елементний склад наведений в Табл. 1. Простежується суттєва різниця між усередненим елементним складом вихідної шихти і поверхнями готових виробів АМС. Поверхнева концентрація елементів залежить від енергії активації дифузії атомів від і до поверхні в процесі гартування розплаву.

Рентгеноструктурний аналіз АМС проводили з використанням дифрактометра DRON-3М, Cu K_α-випромінювання. Рівень структурної впорядкованості об'ємних зразків вищий від стрічкових зразків (Рис. 1). Повільніша швидкість гартування викликає часткову нанокристалізацію об'ємного зразка. На фоні аморфного гало з'являються піки при кутах $2\theta = 52^\circ$; 76° ; 102° (Рис. 1, крива 2), які відповідають появі нанокристалічного α -Fe [15].

Таблиця 1 Вихідний та уточнений елементний склад поверхні зразків АМС різної форми (ат. %).

| Елемент | Fe | Co | Cr | V | W | Mo | Nb | Mn | Al | Ni | Cu | P | Si |
|--|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| HB-4 Fe ₆₀ Co ₇ Cr ₄ V ₂ W ₁ Mo ₁ Nb ₁ B ₂₀ C ₂ Si ₂ * | | | | | | | | | | | | | |
| Пластинка | 77,08 | 11,2 | 4,93 | 0,69 | 1,86 | 3,45 | 0,55 | – | – | – | – | – | – |
| Стрічка | 72,26 | 8,97 | 7,17 | 1,20 | 1,44 | 2,38 | 0,96 | – | – | – | – | – | – |
| HBPC-4 Fe ₆₈ Mn ₁ Mo ₄ Cr ₂ C ₇ P ₁₀ B ₅ Si ₂ Cu _{0,3} W _{0,3} Al _{0,3} * | | | | | | | | | | | | | |
| Пластинка | 74,27 | – | 2,60 | – | 0,10 | 4,08 | – | 1,71 | 0,78 | – | 0,25 | 12,9 | 1,41 |
| Стрічка | 75,15 | – | 2,74 | – | 0,03 | 5,10 | – | 1,67 | 0,60 | – | 0,13 | 9,33 | 2,75 |
| NHRP-6 Fe ₅₅ Ni ₈ Co ₆ Mo ₄ Cr ₂ V ₁ Al ₂ P ₉ C ₆ B ₅ Si ₂ * | | | | | | | | | | | | | |
| Пластинка | 60,25 | 7,00 | – | 0,46 | 2,46 | 5,44 | – | – | 1,09 | 8,55 | – | 9,17 | 2,73 |
| Стрічка | 58,65 | 6,48 | – | 1,01 | 2,61 | 6,25 | – | – | 1,26 | 8,45 | – | 8,51 | 2,74 |

* склад вихідної шихти

Зовнішня поверхня стрічки при гартуванні зі швидкістю $10^5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ є гладкою і однорідною, без дефектів і включень, а при зниженні швидкості до $10^3 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ у випадку гартування об'ємних зразків чітко простежується неоднорідність їхньої поверхні (Рис. 2).

На мікрофотографії на Рис. 2,а, окрім однорідної поверхні, як і на мікрофотографії на Рис. 2,б, відображається ще і рельєф охолоджуючого мідного барабана, який безпосередньо стикається з розплавом. На Рис. 2,в простежуються значно більші елементи поверхневих шарів, які, очевидно, формуються під час повільнішого гартування розплаву [16,17].

Оцінка мікротвердості стрічкових та об'ємних зразків багатокомпонентних аморфних сплавів показала, що менша швидкість гартування з розплаву у випадку об'ємних брусків підвищує їхню мікротвердість (Табл. 2).

Для визначення мікротвердості за Вікерсом застосували прилад ПМТ-3. Алмазну пірамідку під дією вантажу втискували у досліджуваний зразок. Діагональ утвореного відбитку вимірювали окулярним мікрометром. Число твердості H_v обчислювали за формулою [18,19]:

$$H_v = 1854 \times P/d^2, [H_0] = [\text{кг/мм}^2],$$

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

Сучасні методи різки, шліфування і полірування зразків забезпечили високу якість металографічних шліфів.

Пластичність зразків (δ) оцінена за одержаними значеннями H_v :

$$\delta = 1 - 14.3 \times (1 - \nu - 2\nu^2) H_v/E,$$

де H_v – твердість за Вікерсом; ν – коефіцієнт Пуассона; E – модуль Юнга.

Збільшення різниці мікротвердості стрічки і пластинки в ряді $\Delta H(\text{НВ-4}) < \Delta H(\text{НВРС-4}) < \Delta H(\text{NHRP-6})$ свідчить про утворення міцніших поверхневих шарів об'ємних зразків. В умовах повільнішого охолодження вища ймовірність дифузії до поверхні атомів В, Si. Відношення H_v/E для більшості металів не перевищує 0,02, але у багатокомпонентних аморфних сплавах ці значення коливаються в межах 0,06-0,08 і мають лінійну залежність характеристики пластичності $\delta = f(H_v/E)$ від відношення мікротвердості (H_v) до модуля Юнга (E) (Рис. 3). Найбільша різниця пластичності стрічки і об'ємного зразка простежується у NHRP-6, значно менша – у НВ-4 та НВРС-4.

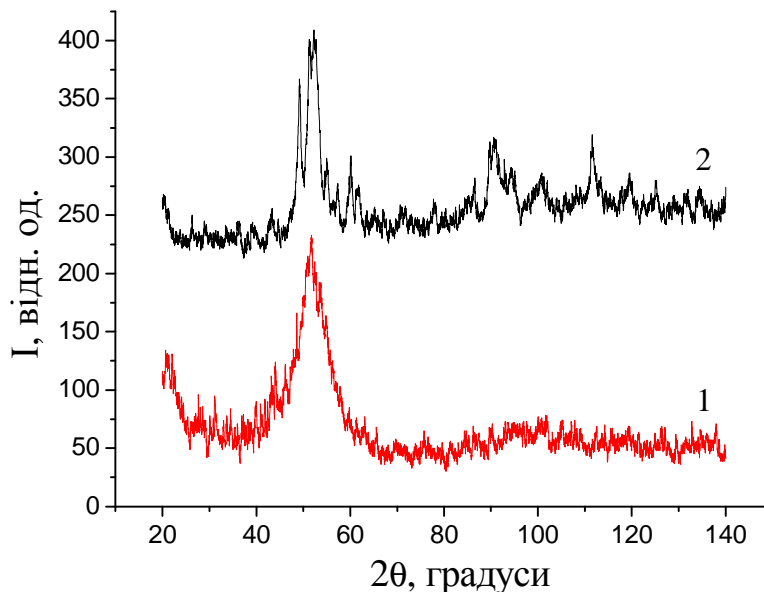


Рис. 1 Дифрактограми стрічкового (1) та об'ємного (2) зразків NHRP-6.

Таблиця 2 Механічні характеристики зразків АМС різної форми.

| Матеріал | Форма | H_v , ГПа | ΔH^* , ГПа | E , ГПа | H_v/E | ν | δ |
|----------|-----------|-------------|--------------------|-----------|---------|-------|----------|
| НВ-4 | стрічка | 12,1 | 1,00 | 147 | 0,082 | 0,3 | 0,39 |
| | пластинка | 13,1 | | 150 | 0,087 | | 0,35 |
| НВРС-4 | стрічка | 9,56 | 2,64 | 137 | 0,070 | 0,3 | 0,48 |
| | пластинка | 11,2 | | 152 | 0,074 | | 0,45 |
| NHRP-6 | стрічка | 9,44 | 4,16 | 148 | 0,064 | 0,3 | 0,52 |
| | пластинка | 13,6 | | 158 | 0,086 | | 0,37 |

$$\Delta H^* = H_{\text{пластинка}} - H_{\text{стрічка}}$$

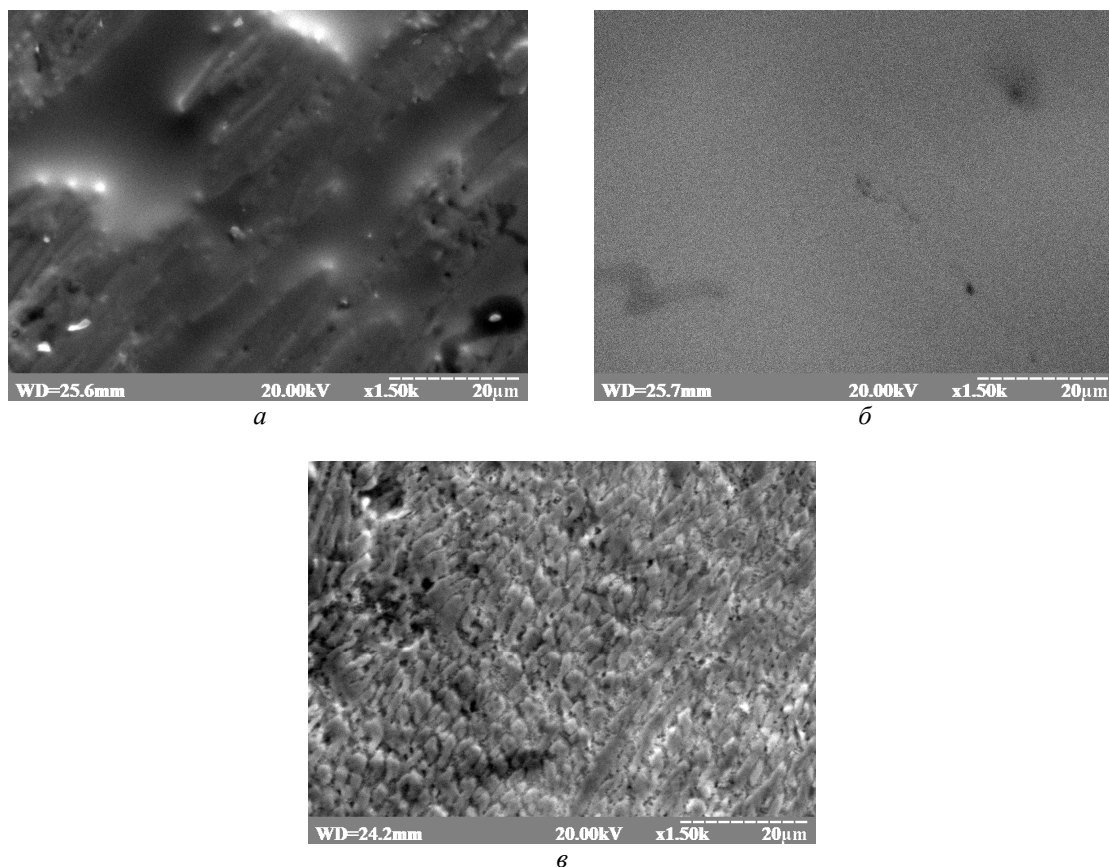


Рис. 2 Мікрофотографії контактної (а), зовнішнього (б) боків стрічки та об'ємного (в) АМС НВРС-4.

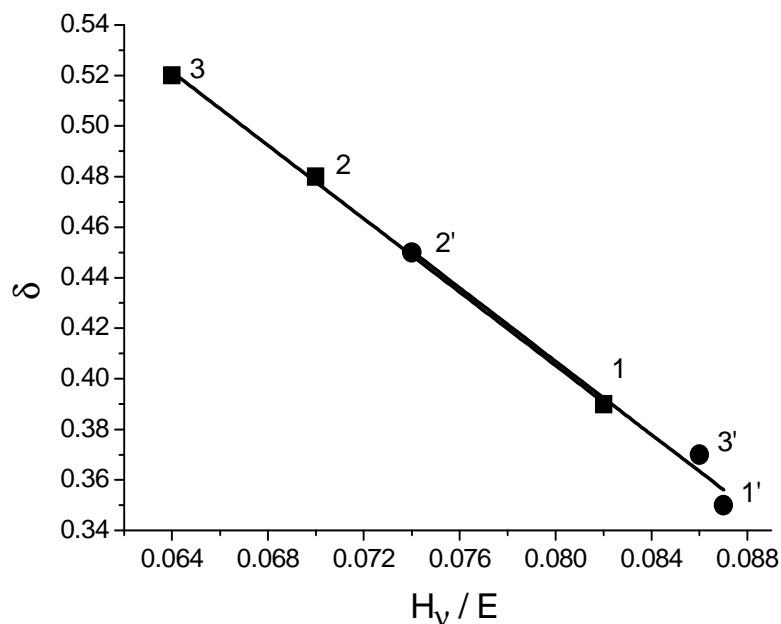


Рис. 3 Залежність характеристики δ від відношення H_v/E АМС НВ-4 (1, 1'); НВРС-4 (2, 2'); ННРР-6 (3, 3') різної форми: стрічка – 1, 2, 3; пластинка – 1', 2', 3'.

Необхідно відмітити, що поверхнева концентрація Si у світлій фазі сплаву (Табл. 3) сприяє підвищенню мікротвердості. При ідентуванні вже при кімнатній

температурі відбувається фазовий перехід. Твердість цього матеріалу визначається тиском фазового переходу, а не порогом текучості [20].

Як видно з мікрофотографій на **Рис. 4** елементний склад поверхні визначає її морфологію. На мікрофотографіях НВ-4, NHRP-6 можна виділити за інтенсивністю забарвлення три зони, а у випадку НВ-4 – дві.

Елементний склад виділених областей поданий в **Табл. 3**. Порівняння інтенсивності забарвлення свідчить про нерівномірний розподіл металевих компонентів, в основному, Fe. Оксиди Mo концентруються у світлій фазі.

Висновки

На основі дифрактометричних досліджень показано, що в об'ємних зразках у порівнянні із стрічковими, які застигають із вищою на два порядки швидкістю охолодження, в аморфній матриці з'являється нанокристалічний α -Fe.

Об'ємні зразки характеризуються вищою мікротвердістю (H_v) і нижчою пластичністю (δ) в порівнянні з стрічковими зразками однакового

вихідного складу. Найбільша різниця між значеннями пластичності стрічкового та об'ємного зразків простежується у випадку сплаву NHRP-6 ($\Delta\delta = 0,15$). У двох інших сплавів різниця між значеннями пластичності у 4-5 разів менша і є близькою ($\Delta\delta = 0,03; 0,04$).

Відхилення від лінійної залежності $\delta = f(H_v/E)$ сплаву NHRP-6 ($Fe_{55}Ni_8Co_6Mo_4Cr_2V_1Al_2P_9C_6B_5Si_2$) може бути викликане збільшенням вмісту кремнію та фосфору на поверхні об'ємного зразка, що приводить до фазових перетворень під навантаженням під час вимірювання мікротвердості (H_v).

Подяка

Робота виконана згідно з науковим проектом Міністерства освіти на науки України "Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані *d*-елементами, як основа нових матеріалів" (державний реєстраційний номер 0115U003263).

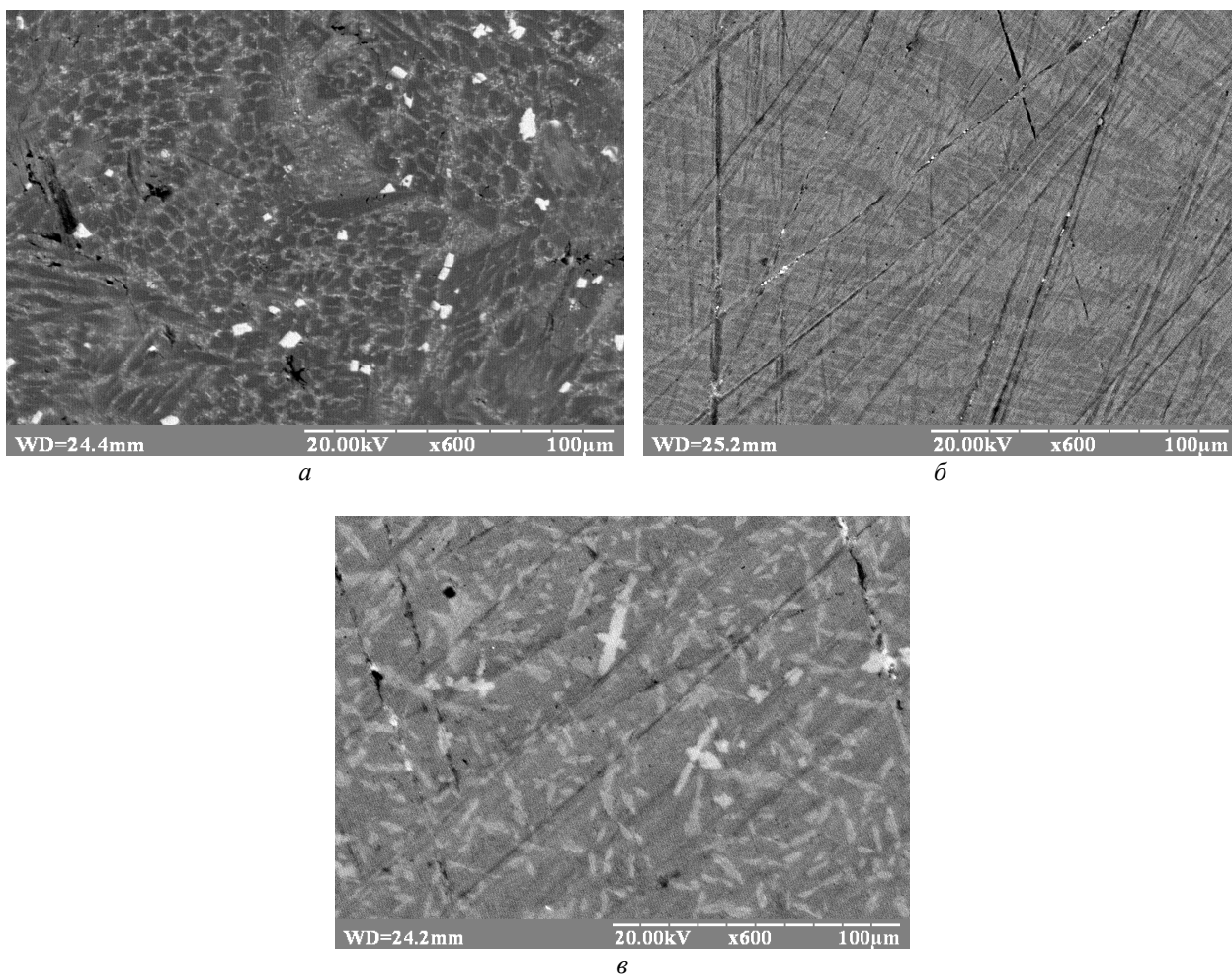


Рис. 4 Мікрофотографії поверхні об'ємних сплавів НВ-4 (а), НВРС-4 (б), NHRP-6 (в). Визначено склад трьох умовних областей: темної, сірої, світлої.

Табл. 3 Вміст хімічних елементів фазових областей на поверхні об'ємних аморфних зразків (ат. %).

| Зразок | Фаза | Елемент | | | | | | | | | | | |
|--------|--------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Fe | Co | Cr | V | W | Mo | Mn | Nb | Al | Ni | P | Si |
| НВ-4 | Темна | 77,91 | 6,61 | 11,2 | 1,76 | 0,99 | 1,48 | – | 0,00 | – | – | – | – |
| | Сіра | 76,27 | 12,2 | 4,84 | 0,96 | 1,99 | 3,28 | – | 0,42 | – | – | – | – |
| | Світла | 33,10 | 4,71 | 12,7 | 7,68 | 15,4 | 18,1 | – | 8,32 | – | – | – | – |
| НВРС-4 | Темна | 74,13 | – | 3,14 | – | – | 3,06 | 1,44 | – | – | – | 17,1 | 1,13 |
| | Сіра | 74,36 | – | 5,96 | – | – | 11,2 | 2,92 | – | – | – | 1,87 | 3,69 |
| ННРР-6 | Темна | 66,94 | 7,82 | 2,52 | 0,63 | – | 3,44 | – | – | 1,01 | 9,28 | 6,30 | 2,06 |
| | Сіра | 37,55 | 8,19 | 5,14 | 2,05 | – | 17,9 | – | – | 0,94 | 5,47 | 21,2 | 1,44 |
| | Світла | 32,95 | 6,92 | 6,26 | 2,80 | – | 27,9 | – | – | 0,61 | 10,9 | 4,30 | 7,23 |

Літературні посилання

- [1] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, *Mater. Sci. Eng.*, R 44 (2004) 45-89.
- [2] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291-443.
- [3] А.П. Семин, *Автореф. ... дисс. канд. техн. наук: 01.04.07*, Сибирский гос. индустр. унив., 2004, 19 с.
- [4] N. Mariano, C. Souza, J. May, S. Kuri, *Mater. Sci. Eng.* 90 (2002) 1-6.
- [5] P.F. Gostin, A. Gebert, L. Schultz, *Corros. Sci.* 52 (2010) 273-281.
- [6] А.Р. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, *Mater. Sci. Eng.*, A 425 (2006) 172-177.
- [7] М.Р. Филонов, Ю.А. Аникин, Ю.Б. Левин, *Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки*, МИСиС, Москва, 2006, 326 с.
- [8] А.Ю. Коротченко, С. Поляков, Ю. Баст, Ю.О. Фокин, Л.В. Пастухов, *Литейное производство* 1 (2013) 31-36.
- [9] О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, О.А. Єзерська, Т.Г. Переверзева, Л.М. Беднарська, *Фіз. хім. тв. тіла* 12 (2011) 618-624.
- [10] G. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, D.V. Matveev, V.V. Molokanov, I.I. Zver'kova, *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 121-126.
- [11] А.М. Бовда, А.Е. Дмитренко, С.В. Мальхин, Л.В. Онищенко, В.Н. Пельх, *Вопросы атомной науки и техники, сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* 4(16) (2007) 173-178.
- [12] С.В. Губарев, *Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02*, Дніпродзержин. держ. техн. унів., 2014, 24 с.
- [13] C. Zhu, Q. Wang, J. Zhang, Y. Wang, C. Dong, *Int. J. Miner., Metall. Mater.* 17 (2010) 323-326.
- [14] A. Inoue, *Acta Mater.* 48 (1) (2000) P. 279-306.
- [15] L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Heneczok, M. Karolus, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4359-4362.
- [16] Л.Н. Ларионов, *Металлофиз. новейшие технологии* 11 (1995) 69-72.
- [17] M.A. Munoz-Morris, S. Surinach, M. Gich, M.D. Baró, D.G. Morris, *Acta Mater.* 51 (2003) 1067-1077.
- [18] Yu.V. Milman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 074013.
- [19] Yu.V. Milman, S. Dub, A. Golubenko, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1049 (2008) 123-128.
- [20] V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov, *Phys. Status Solidi A* 14 (1) (1972) 177-182.