

УДК 539.213:669.15:669.046.516.2

Кирильчук В.В.¹, м.н.с.,
Носенко В.К.¹, д.ф.-м.н.,
Носенко А.В.¹, к.ф.-м.н.,
Зелінська Г.М.¹, к.ф.-м.н.,
Міка Т.М.², к.хім.н.,
Ярмошук Є.І.³, студ.

Вплив легування перехідними металами на стабільність та кінетику кристалізації аморфних сплавів системи Co-Si-B

Досліджено кінетику кристалізації, термічну стійкість та утворення кристалічних фаз в швидкозагартованих сплавах систем $Co_{72,5-73,3}(Fe, Ni, Mn, Mo)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21-21,8}$ та $Co_{55,7-58,3}(Fe, Ni, Mn)_{21,6-24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$.

Показано, що термічна обробка при 550-580 K протягом 30 хв суттєво впливає на структурні характеристики аморфних сплавів, а саме: зростає висота першого максимуму структурного фактора $i(s_1)$ та площа під першим максимумом функції радіального розподілу атомів A_m .

Показано, що легування базового сплаву $Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$ домішками Fe, Ni, Mo, Mn погіршує характеристики термічної стабільності T_{ons1}/T_L . Збільшення вмісту легувальних домішок також призводить до зменшення температури початку первинної кристалізації. Встановлено, що кристалізація аморфних стрічок сплавів різного хімічного складу відбувається в дві стадії.

Ключові слова: аморфний, кристалізація, термічна стабільність, легування.

¹Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, 03142, м. Київ, б-р Вернадського, 36 e-mail: kyrylchuk_v@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка, 79000, м. Львів, вул. Університетська, 1, e-mail: mikat@ukr.net

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова, 4д e-mail: eu gene151291@hotmail.com

V. V. Kyrylchuk¹, Jun. Sci. Res.,
V. K. Nosenko¹, Dr. Sci.,
A. V. Nosenko¹, PhD,
G. M. Zelinska¹, PhD,
T. M. Mika², PhD,
E. I. Yarmoschuk³, stud.

Influence of transition metal alloying on stability and crystallization kinetics of Co-Si-B system amorphous alloys

Crystallization kinetics, thermal stability and formation of crystalline phases in the systems of $Co_{72,5-73,3}(Fe, Ni, Mn, Mo)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21-21,8}$ and $Co_{55,7-58,3}(Fe, Ni, Mn)_{21,6-24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$ rapidly quenched alloys was studied.

Heat treatment at 550-580 K for 30 min was shown to influence considerably the structural characteristics of the amorphous alloys, namely height of the first maximum of structural factor $i(s_1)$ and area under the first maximum of radial atomic distribution function A_m increase.

The doping of $Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$ base alloy with Fe, Ni, Mo, Mn was shown to deteriorate thermal stability characteristics T_{ons1}/T_L . Besides, the increase in dopants content leads to decrease of the temperature of primary crystallization onset.

Crystallization of the amorphous ribbons of the different chemical compositions was found to proceed in two stages.

Key words: amorphous, crystallization, thermal stability, doping.

¹ G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine, 03142, Kyiv, Vernadskyi blvd., 36, e-mail: kyrylchuk_v@ukr.net

² Ivan Franko National University of L'viv, 79000, L'viv, Universytetska str., 1 e-mail: mikat@ukr.net

³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d e-mail: eu gene151291@hotmail.com

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Досліджувалися аморфні сплави двох систем, перспективні з точки зору практичного використання як магнітопроводів з високими магнітними характеристиками, а саме: високою

індукцією насичення; лінійною (пологою) петлею гістерезису, низькою коерцитивною силою та близькою до нуля магнітострикцією.

Метою даної роботи було дослідити кінетику кристалізації, термічну стійкість та утворення кристалічних фаз в сплавах двох базових систем $Co_{72,5-73,3}(Fe, Ni, Mn, Mo)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21-21,8}$ та $Co_{55,7-58,3}(Fe, Ni, Mn)_{21,6-24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$.

Вихідні сплави готувалися в індукційній печі в інертному середовищі *He* або *Ar* з чистих компонентів (не гірше 95,5 масових відсотка). Аморфні стрічки отримані методом спінігування розплаву на гартувальний диск із хромистої бронзи.

Термічна стійкість та процеси кристалізації аморфних сплавів вивчалися за допомогою диференціального скануючого калориметра DSC 404F1 Pegasus Netzsch (ДСК) в захисній атмосфері *He*. Аморфність стрічок контролювалась методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 в $Mo K_{\alpha}$ випромінюванні. Термічна обробка відбувалася при температурах 550-930 К протягом 30 хв в захисній атмосфері аргону.

Отримані результати та їх обговорення.

Для вихідних зразків були зняті залежності інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіяння, характер яких підтвердив їх аморфність. Визначення термічної стабільності аморфної структури проводили при неперервній швидкості нагрівання $v_H=20$ К/хв. На рис.1 наведена ДСК крива, що характеризує перехід з аморфного в кристалічний стан аморфного

сплаву $Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$; для інших сплавів характер залежності є подібним.

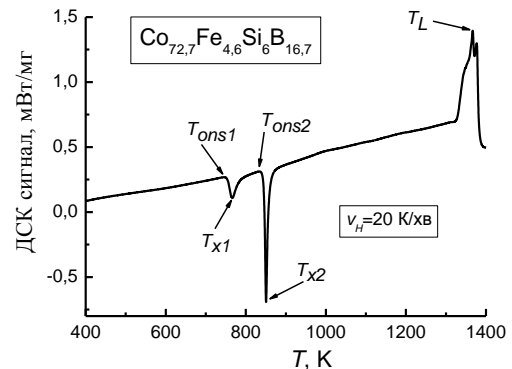


Рис.1. Калориметрична крива сплаву $Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$ при постійній швидкості нагрівання $v_H=20$ К/хв.

Екзотермічні піки свідчать про двостадійний характер кристалізації в цьому сплаві. Значення T_{ons1} та T_{ons2} відповідають температурі початку першої та другої стадії кристалізації. Третій ендотермічний пік відповідає температурі ліквідус T_L сплаву. В (табл. 1) наведені склади сплавів, значення T_{ons1} , T_{ons2} , температури ліквідус T_L та приведені температури початку первинної кристалізації T_{ons1}/T_L , якою характеризується термічна стійкість кожного сплаву. При підвищенні сумарного вмісту легуючих елементів *Fe*, *Ni*, *Mo* та *Mn* помічено, що температура початку первинної кристалізації T_{ons1} зменшується, в той час, як температура початку другої стадії кристалізації T_{ons2} залишається майже незмінною.

Таблиця 1

Характеристики термічної стабільності аморфних сплавів $Co(FeNiMoMn)SiB$ при швидкості нагрівання 20 К/хв.

№	Склад сплаву	T_{ons1} , К	T_{ons2} , К	T_L , К	T_{ons1}/T_L
1	$Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$	739	826	1367	0,541
2	$Co_{73,2}Fe_{4,3}Mn_{0,5}Si_{5,3}B_{16,7}$	723	825	1372	0,527
3	$Co_{58,3}(Fe, Ni, Mn)_{21,6}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$	685	814	1352	0,507
4	$Co_{55,7}(Fe, Ni, Mn)_{24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$	681	808	1359	0,501
5	$Co_{73}(Fe, Ni, Mo, Mn)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21,3}$	719	839	1347	0,534
6	$Co_{73,3}(Fe, Ni, Mo, Mn)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21}$	706	844	1346	0,525

Значення T_{ons1}/T_L дозволяють кількісно оцінити ефективність впливу легування на тобто полегшує процес первинної кристалізації. В цілому ж наведені тут, а також літературні дані, свідчать на користь того, що процес переходу з аморфного в кристалічний стан більш адекватно описується кінетикою росту кристалів ("graine-growth kinetics" [1]), а ніж зародкоутворенням. Такий характер фазового перетворення обумовлений мікрогетерогенною структурою аморфного стану в цілому, а також значною кількістю в заморожених центрах (зародків докритичного розміру), що утворюються при аморфізації розплаву [2]. Енергії активації визначалися за широко використовуваним співвідношенням Кіссінджера [3]:

$$\ln\left(\frac{v_n}{T_x^2}\right) = \frac{E_a}{RT_x} + C, \quad (1)$$

де v_n – швидкість нагрівання, T_x – температура піку ДСК-кривої, R – газова постійна (8,31 Дж/(моль*К)), C – константа.

За температурами піків першої та другої стадій кристалізації $T_{x1,2}$ в залежності від швидкості нагрівання v_n (5, 10, 20, 40 К/хв) за співвідношенням (1) будувалися лінійні залежності в координатах $(\ln(v_n / T_{x1,2}^2))$ від $(1/T_{x1,2})$ (рис. 2), з нахилу яких визначалися значення ефективної енергії активації відповідних стадій кристалізації E_a^1 та E_a^2 (табл. 2).

термічну стабільність базового сплаву. Видно, що легування базового сплаву Fe, Ni, Mo, Mn погіршує характеристики термічної стабільності,

Аналіз термічної стійкості аморфних фаз проводився виходячи з оцінки енергії активації обох стадій процесу кристалізації. Значення співставлення даних термічної стійкості і енергій активації процесу кристалізації досліджуваних аморфних сплавів свідчить, що збільшення вмісту легувальних домішок призводить до зменшення температури початку первинної кристалізації, що, в свою чергу, обумовлено зменшенням енергії активації даного процесу. Факт утворення кристалічних фаз в зразках з малим та великим вмістом легуючих елементів був підтверджений рентгенографічно (рис. 3).

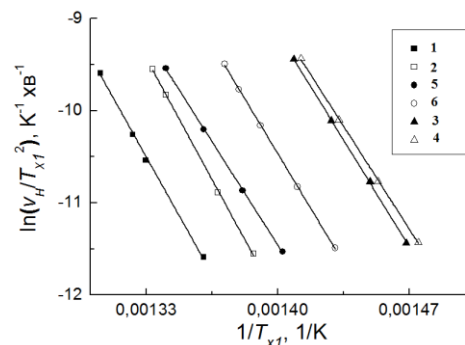


Рис. 2. Графіки Кіссінджера, побудовані для першої стадії кристалізації аморфних сплавів $Co(FeNiMoMn)SiB$.

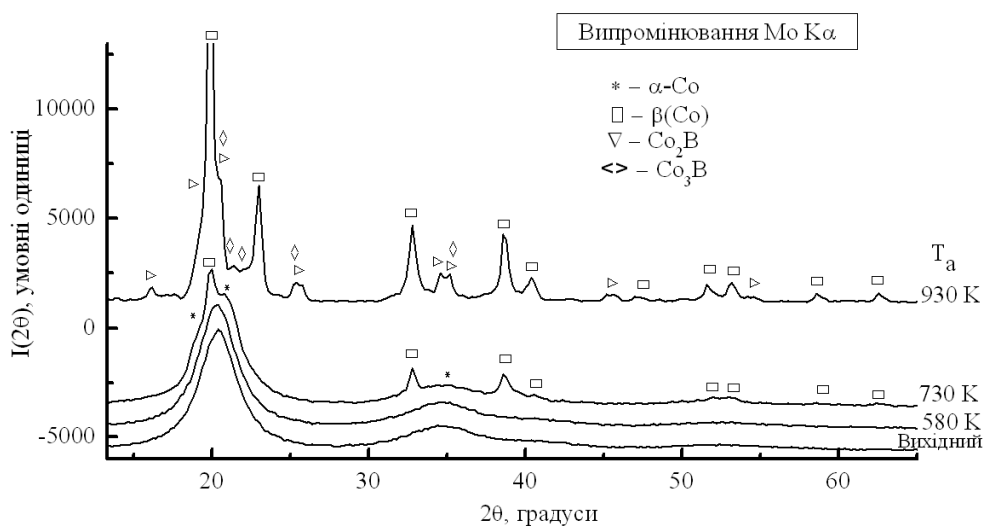


Рис. 3. Рентгенограми сплаву $Co_{73}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si_{0,2}B_{0,8})_{21,3}$ після різних термічних обробок при постійному часі відпалу $t_a = 30$ хв.

Таблиця 2
Ефективні енергії активації першої та другої
стадій кристалізації E_a^1 та E_a^2 .

№	E_a^1 , кДж/моль	E_a^2 , кДж/моль
1	302±6	490±13
2	311±5	537±12
3	276±3	632 ±20
4	265±2	606±27
5	267±3	618±20
6	281±2	603±16

Фазовий аналіз стрічок, проведений з використанням картотечної бази ASTM, показав, що в сплавах з низьким сумарним вмістом

легуючих перехідних елементів (до 5,7 ат.%) на першій стадії кристалізації утворюються кристали твердого розчину двох типів α -Co та β -Co, а на другій - бориди Co_2B та Co_3B ; в стрічках сплавів з високим сумарним вмістом легувальних елементів (21,6-24,2 ат.%) одночасно з боридами кобальту, виділяється борид Ni_3B . Було також встановлено, що в досліджених сплавах із збільшенням температури відпалу до $T_a = 930$ К фаза α -Co зникає.

Для описання процесів кристалізації та фазоутворення в сплавах при термічних обробках здійснювалося моделювання рентгенограм за базисом сполук α -Co, β -Co, Co_2B , Co_3B та Ni_3B з використанням програми PowderCell 2.4 (табл. 3 та 4). Для прикладу на (рис. 4) наведено змодельовану рентгенограму для сплаву $Co_{55,7}(Fe,Ni,Mn)_{24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$.

Таблиця 3

Кристаліграфічні данні сполук α -Co, β -Co, Co_2B , Co_3B та Ni_3B .

Сполука	α -Co	β -Co (> 660 K)	Co_2B	Co_3B	Ni_3B
Тип ґратки	Mg	Cu	$CuAl_2$	-	-
Просторова група	$R\bar{6}_3/mmc$	$Fm\bar{3}m$	$I4/mcm$	$Pbnm$	$Pbnm$
	№194	№225	№140	№62	№62
Сингонія	Гексагональна	Кубічна	Тетрагональна	Орторомбічна	Орторомбічна
Параметри ґратки	$a=2,52 \text{ \AA}$ $c=4,1 \text{ \AA}$	$a=3,54 \text{ \AA}$	$a=5,10 \text{ \AA}$ $c=4,21 \text{ \AA}$	$a=5,221 \text{ \AA}$ $b=6,631 \text{ \AA}$ $c=4,408 \text{ \AA}$	$a=5,22 \text{ \AA}$ $b=6,616 \text{ \AA}$ $c=4,391 \text{ \AA}$

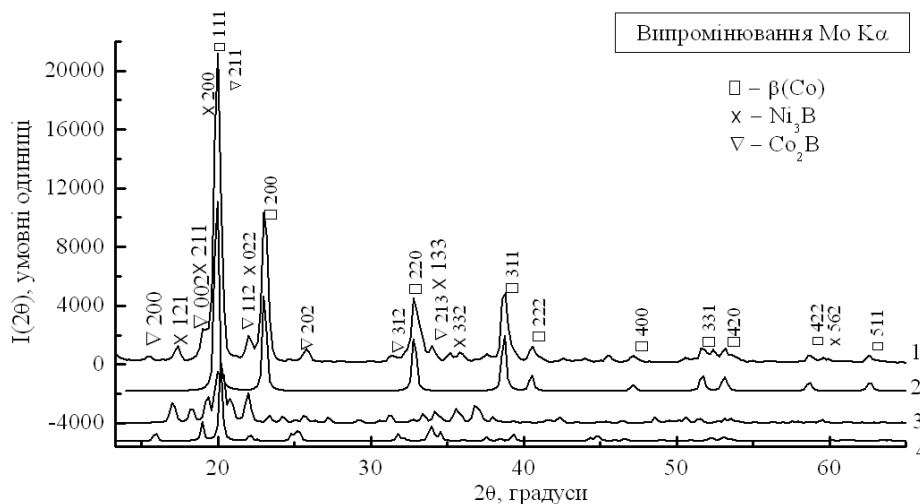


Рис. 4. Рентгенограми: 1 – експериментальна крива повністю закриталізованого сплаву $Co_{55,7}(Fe,Ni,Mn)_{24,2}(Si_{0,2}B_{0,8})_{20,1}$ (після термообробки при $t_a = 30$ хв, $T_a = 930$ К); 2 – розрахована крива за базисом сполуки β -Co; 3 – розрахована крива за базисом сполуки Ni_3B ; 4 – розрахована крива за базисом сполуки Co_2B .

Змодельовані рентгенограми, добре описали експериментальні результати для частково та повністю закристалізованих сплавів $Co(FeNiMoMn)SiB$. Змодельовані рентгенограми дозволили визначити зміни параметрів кристалічних ґраток, що добре узгоджується з літературними даними [4]. Видно, що при збільшенні вмісту легувальних домішок Fe , Ni ,

Mo , Mn параметри кристалічних ґраток $\alpha-Co$ та $\beta-Co$ залишаються практично сталими $a = 2,51 \text{ \AA}$ та $a = 3,54 \text{ \AA}$, тоді як параметри кристалічних ґраток Co_2B , Co_3B та Ni_3B змінюються (табл. 5). Такі зміни свідчать про утворення твердих розчинів заміщення або втілення атомів Fe , Ni , Mo , Mn , Si на базі сполуки Co_2B .

Таблиця 4

Атомні координати сполук $\alpha-Co$, $\beta-Co$, Co_2B , Co_3B .

	$\alpha-Co$	$\beta-Co$	Co_2B	$Co_3B (Ni_3B)$			
Атом	Co	Co	Co	B	Co1	Co2	B
Місце	2c	4a	8h	4a	8d	4c	4c
x	0,3333	0	0,1590	0	0,1834	0,5388	0,8764
y	0,6667	0	x+0,5	0	0,0689	0,2500	0,2500
z	0,2500	0	0	0,2500	0,1656	0,8422	0,0574

Таблиця 5

Параметри кристалічних ґраток $\alpha-Co$, $\beta-Co$ та Co_2B в сплавах $Co(FeNiMoMn)SiB$ після термічних обробок при $T_a = 730 \text{ K}$ та $T_a = 930 \text{ K}$.

№	$T_a = 730 \text{ K}$			$T_a = 930 \text{ K}$		
	$\alpha-Co$	$\beta-Co$	$\beta-Co$	Co_2B	Co_3B	Ni_3B
2	$a = 2,5172 \text{ \AA}$ $c = 4,1164 \text{ \AA}$	$a = 3,5364 \text{ \AA}$	$a = 3,55 \text{ \AA}$	$a = 5,04 \text{ \AA}$ $c = 4,2 \text{ \AA}$	–	–
5	$a = 2,5199 \text{ \AA}$ $c = 4,1306 \text{ \AA}$	$a = 3,5315 \text{ \AA}$	$a = 3,5382 \text{ \AA}$	$a = 5,0754 \text{ \AA}$ $c = 4,1952 \text{ \AA}$	$a = 5,1956 \text{ \AA}$ $b = 6,6942 \text{ \AA}$ $c = 4,3080 \text{ \AA}$	–
3	$a = 2,5151 \text{ \AA}$ $c = 4,0262 \text{ \AA}$	$a = 3,5496 \text{ \AA}$	$a = 3,5462 \text{ \AA}$	–	$a = 5,2220 \text{ \AA}$ $b = 6,6349 \text{ \AA}$ $c = 4,4065 \text{ \AA}$	$a = 5,3195 \text{ \AA}$ $b = 6,6366 \text{ \AA}$ $c = 4,3726 \text{ \AA}$
4	$a = 2,5176 \text{ \AA}$ $c = 4,0556 \text{ \AA}$	$a = 3,5436 \text{ \AA}$	$a = 3,5398 \text{ \AA}$	$a = 5,14 \text{ \AA}$ $c = 4,31 \text{ \AA}$	–	$a = 5,1195 \text{ \AA}$ $b = 6,7164 \text{ \AA}$ $c = 4,4538 \text{ \AA}$

Аналізуючи експериментальні рентгенограми, було розраховано структурні фактори $i(s)$ та функції радіального розподілу атомів (ФРРА) для стрічок сплавів 2, 3, 4, 5. Обробка отриманих результатів дозволила визначити структурні характеристики отриманих аморфних стрічок. В (табл. 6) наведено висоту першого максимуму

структурного фактора $i(s_l)$, його напівширину $\Delta s_{1/2}$, міжатомну відстань r_1 , площу під першим максимумом ФРРА A_m (характеристика координаційного числа) та об'ємну частку кристалічної фази X_c (визначалася за методикою [5]) для цих сплавів після різних термічних обробок, протягом 30 хв.

Таблиця 6
Структурні характеристики аморфних стрічок
сплавів $Co(FeNiMoMn)SiB$.

№	T_a , К	$i(s_I)$, од.	$\Delta s_{I/2}$, Å^{-1}	r_I , Å	A_m , од.	X_c , %
2	вихідний	3,63	0,46	2,56	11,4	0
	580	3,81	0,46	2,55	11,6	0,002
	730	4,19	0,40	2,54	11,5	0,121
	930	11,57	0,08	2,53	11,3	1,0
5	вихідний	3,71	0,44	2,55	11,2	0
	580	3,72	0,45	2,56	11,5	0,002
	730	3,76	0,45	2,54	11,1	0,094
	930	10,84	0,09	2,53	12,1	1,0
3	вихідний	3,88	0,46	2,54	11,8	0
	550	3,91	0,45	2,55	12,6	0,002
	730	4,86	0,33	2,53	11,6	0,201
	930	11,09	0,09	2,54	11,5	1,0
4	вихідний	3,68	0,45	2,56	11,2	0
	550	3,83	0,45	2,55	11,4	0,002
	730	4,99	0,30	2,52	11,4	0,126
	930	10,71	0,10	2,52	10,8	1,0

Видно, що термічна обробка при 550÷580 К протягом 30 хв суттєво впливає на структурні характеристики аморфних сплавів, а саме: зростає висота першого максимуму структурного

фактора $i(s_I)$ та площа під першим максимумом ФРРА A_m . Таке зростання A_m та $i(s_I)$ пов'язане з виходом вільного об'єму та локальними змінами ближнього впорядкування. Термічна релаксація атомної структури призводить до зняття внутрішніх гартувальних напружень, які утворюються в стрічці підчас гартування на мідному диску.

Висновки

Показано, що термічна обробка при 550÷580 К протягом 30 хв. суттєво впливає на структуру аморфних стрічок, а саме відбуваються вихід вільного об'єму та локальні зміни ближнього впорядкування, що проявляється в зростанні висоти першого максимуму структурного фактора $i(s_I)$ та площі під першим максимумом ФРРА A_m .

Показано, що легування базового сплаву $Co_{72,7}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7}$ домішками Fe , Ni , Mo , Mn погіршує характеристики термічної стабільності T_{onsl}/T_L , що пояснюється утворенням збагаченого домішкового шару на міжфазній поверхні первинних кристалічних зародків та аморфної матриці. Встановлено, що збільшення вмісту легувальних домішок в аморфних сплавах системи $Co(FeNiMoMn)SiB$ призводить до зменшення температури початку первинної кристалізації, що обумовлено зменшенням енергії активації процесу нанокристалізації β - Co фази.

Список використаних джерел

1. Maslov V.V., Nosenko V.K., Brovko A.P. et al. // Metallofizika i noveyshie tekhnologii. – 2002. – V.24, N 11. – P.1001–1016. (in Russian).
2. Rudenko Yu.A., Nosenko V.K., Tkach V.I. et al. // Metallofizika i noveyshie tekhnologii. – 2012 – V.34, N 6 – P.771-785. (in Russian).
3. Kissinger H.E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1956 – V.57. – P.217.
4. Smitz K.J. Metally. Spravochnik / Ed.: S.G.Glazunov. – Moscow: Metallurgiya, 1980. – 447 p. (in Russian).
5. Illinsky A.G., Maslov V.V., Nosenko V.V. et al. // Metallofizika i noveyshie tekhnologii. – 1999. – V.21, N 12. – P. 38-45. (in Russian).

Надійшла до редколегії 29.03.2013