

Національна академія наук України
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Нізамеєв Максим Сергійович

УДК 669.178:620.192.41:539.213

ДИСЕРТАЦІЯ

**Фазовий склад, структура та фізико-механічні властивості
аморфних і нанокристалічних сплавів**

$\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni, Co, Cr, Mo, W, Nb, V, Mn, Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si, C, B, P})_{17-24}$

01.04.13 – фізика металів

104 – Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.С. Нізамеєв

Науковий керівник: Носенко Віктор Костянтинович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ АТОМНОЇ БУДОВИ, ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ (Огляд літератури)	18
1.1 Особливості структури і фізико-хімічних властивостей аморфних металевих сплавів (АМС)	18
1.2 Термічна стійкість і механізм кристалізації аморфних сплавів	20
1.3 Схильність сплавів до аморфізації	23
1.4. Об'ємна аморфізація, нанокристалізація та механічні властивості швидкозагартованих складнолегованих сплавів	28
1.5 Підсумки огляду і постановка задач дослідження	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ СТРІЧКОВИХ ТА ОБ'ЄМНИХ АМОРФНИХ І НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe–(Ni,Co,Cr,Mn,Mo,W,V,Nb,Cu,Al,Y)–(Si,B,C,P)), ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	35
2.1 Об'єкти дослідження	35
2.2 Рентгеноструктурний і фазовий аналіз аморфних та нанокристалічних стрічок та об'ємних злитків	40
2.3 Методи дослідження термічної стійкості аморфних метастабільних структур у загартованих стрічкових та об'ємних сплавах	41
2.4 Методи вимірювання механічних властивостей, електроопору та дослідження мікро- та наноструктури стрічкових та об'ємних аморфних та нанокристалічних сплавів	42

2.5 Технологічні особливості отримання вихідних сплавів, аморфних стрічок та об'ємних злитків з аморфною та/або аморфно-нанокристалічною структурою. Оцінки швидкості охолодження розплаву	46
2.5.1 Приготування вихідних сплавів з чистих компонентів та промислової сировини	46
2.5.2 Одержання швидкозагартованих стрічок	48
2.5.3 Одержання об'ємних аморфних та нанокристалічних зразків (пластинок, стрижнів) нових складно-легованих сплавів	50
2.6 Оцінки швидкості охолодження зразків у формі стрічок, пластин та стрижнів	54
2.7 Висновки до розділу 2	60
РОЗДІЛ 3. СХИЛЬНІСТЬ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-27}$ ДО АМОРФІЗАЦІЇ. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ АМОРФНОГО ЧИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СТРУКТУРНОГО СТАНУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА УМОВ НЕРІВНОВАЖНОГО ТВЕРДІННЯ СПЛАВІВ	61
3.1 Аналіз схильності нових складнолегованих сплавів до аморфізації	61
3.2 Формування аморфного та нанокристалічного стану в об'ємних зразках багатокомпонентних сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$	69
3.2.1 Особливості формування нанокристалічного гетерофазного структурного стану в складнолегованих сплавах системи $\text{Fe}_{58,5-66}(\text{ПМ})_{13,1-26}(\text{Si}, \text{C}, \text{B})_{18-24,4}$	69
3.2.2 Структура і мікротвердість внутрішніх шарів злитків	75

3.2.3	Об'ємна аморфізація сплавів легованих ітрієм та алюмінієм	77
3.2.4	Нанокристалізація та об'ємна аморфізація складнолегованих сплавів синтезованих з промислової сировини Fe–(Ni,Co,Cr,Mn,Mo,V,Al)–(Si,B,C,P)	83
3.3	Висновки до розділу 3	83
РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРО- ТА ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ ТЕРМІЧНИХ ОБРОБКАХ СТРІЧКОВИХ ТА ОБ'ЄМНО АМОРФІЗОВАНИХ СПЛАВІВ		86
4.1	Термічна стійкість нерівноважних структур	86
4.2	Закономірності структуро- та фазоутворення при термічних обробках стрічкових та об'ємно аморфізованих сплавів в т.ч. однакового хімічного складу	87
4.3	Структурно-фазові перетворення при термічних обробках стрічкових аморфних сплавів. Вплив легування ітрієм та алюмінієм	92
4.4	Термічна стабільність та нанокристалізація АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$	96
4.5	Термічна стійкість та характер кристалізації аморфної стрічки сплаву $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{Si}_5\text{B}_{12}$ (НВ-3)	100
4.6	Висновки до розділу 4	104
РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ, КОРОЗІЙНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ ФАЗ І НАНОФАЗНИХ КОМПОЗИТІВ РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ З УРАХУВАННЯМ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ УМОВ НЕРІВНОВАЖНОГО ТВЕРДІННЯ РОЗПЛАВІВ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ФАЗ		106
5.1	Структурно-фазовий склад та механічні властивості швидкоохолоджених стрічкових та об'ємних сплавів у вихідному стані	106

5.2 Вплив термічної обробки на мікротвердість стрічкових зразків	111
5.3 Міцність об'ємних зразків з аморфно-нанокристалічною структурою	115
5.4 Вплив термічної обробки на характер руйнування стрічкових та об'ємних зразків	114
5.5 Електрохімічні та гравіметричні дослідження корозійної стійкості аморфних стрічкових та об'ємних сплавів Fe–(Cr,Ni,Co,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu, Al)–Y–(Si,B,P,C)	121
5.6 Приклади практичного використання розроблених АМС та нанокристалічних сплавів	125
5.7 Висновки до розділу 5	128
ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМС – аморфні металічні сплави

ДСК – диференційна скануюча калориметрія

МС – металеві стекла

НШОР – надшвидке охолодження розплаву

ОАС – об'ємно-аморфізовані сплави

ОМС – об'ємні металеві стекла

ПМ – перехідний метал

РЗМ – рідкоземельний метал

СА – схильність до аморфізації

ТКО – термічний коефіцієнт опору

ТС – термічна стійкість

E_a – енергія активації кристалізації

$E_{\text{кор}}$ – потенціал корозії

H_μ – мікротвердість

$i_{\text{кор.}}$ – густина струму корозії

R_c – критична швидкість охолодження

T_{onset} – температура початку кристалізації

T_g – температура склування

T_L – температура ліквідусу

T_m – температура плавлення

T_{rg} – нормалізована температура склоподібного переходу

T_x – максимум швидкості процесу кристалізації

$\Delta E_{\text{пас}}$ – діапазон потенціалів пасиваційної ділянки

σ_y – межа плинності

ВСТУП

В останні десятиріччя суттєво росте зацікавленість як наукових центрів так і світових промислових корпорацій до об'ємних металевих стекл (ОМС), завдяки чому відкриваються нові області практичного використання унікальних фізичних властивостей сплавів з аморфною та частково кристалічною наномасштабною структурою [1]. Серед великої кількості ОМС особливе місце з комерційної та технологічної точки зору посідають сплави на основі Fe, оскільки поєднують відносно низьку вартість не тільки з високим рівнем магнітно-м'яких властивостей, але й з надзвичайно високою міцністю і твердістю, зносостійкістю та корозійною стійкістю. Дослідження і розробки цих сплавів активно ведуться в наукових центрах, переважно у США, Японії, Франції, Німеччині та останнім часом в Китаї. Головним практичним результатом досліджень умов аморфізації, термічної стійкості аморфних фаз, їх фізичних властивостей є комерціалізація низки об'ємних сплавів на основі Fe під торгівельними марками ("Liquialloy" [2], "AMO-beads", "SENNTIX" [3] і SHS-XXX [4]) та організація їх виробництва в промислових масштабах компаніями США і Японії: ALPS Electric Co, "Green Device", NEC TOKIN Corporation, SINTOKOGIO Ltd та NanoSteel Company, Inc., Канада.

Проведені протягом 2006–2016 рр. дослідження дозволили розробити низку залізних сплавів, що схильні до аморфізації у формі стрижнів з діаметрами 8, 12 і навіть 16 мм [5]. Певні успіхи були також досягнуті у створенні ОМС на основі Fe з підвищеною пластичністю (3–4%) [6, 7], рівень якої істотно зростає за рахунок формування в аморфній матриці пластичних дендритів α -Fe [8] або модифікації поверхні [9].

У сплавах базової системи Fe-Si-B-P-Cu для отримання відмінних магнітно-м'яких властивостей після термічної обробки необхідна наявність первинних нанокристалів в швидкоохолоджених зразках [10–12]. Саме одночасні добавки P і Cu індукують гетерогенність – зерна α -Fe з виключно малим розміром менше 3 нм в загартованій матриці сплавів Fe з металоїдами, з високим вмістом Fe, що

перевищує межу для повністю аморфної структури [13, 14]. Єдина відмінність нових сплавів системи Fe–Si–B–P–Cu від сплавів Fe–Cu–Nb–Si–B полягає в заміні більш великих атомів Nb більш дрібними атомами P. Причина пригнічення росту кристалів, що є одним з важливих факторів нанокристалізації, яке досягається за рахунок Nb в сплавах FINEMET, для нових сплавів – не очевидна. Крім цього, заміна ніобію фосфором робить процес кристалізації сильно залежним від умов відпалу [10, 11].

Створення недорогих металевих матеріалів з підвищеними міцнісними властивостями представляє значний інтерес для сучасних дослідників, оскільки вирішення цієї проблеми дозволить вдосконалити існуючі та розробити нові конструкції та прилади, а також зменшити їх вагу, знизивши таким чином шкідливі викиди в атмосферу за рахунок економного використання енергоресурсів. Для досягнення цієї мети найбільш прийнятними є металеві сплави на основі заліза. Варіаціями хімічного складу, а, отже, і мікроструктури таких сплавів можна у значній мірі поліпшити їх властивості. Результати аналізу впливу мікроструктури на фізичні властивості металевих сплавів [15, 21] свідчать, що найбільш багатообіцяючими з огляду на міцнісні характеристики є матеріали з високою концентрацією дефектів, зокрема, аморфні та аморфно-нанокристалічні. Так, металеві стекла мають неупорядковану структуру і характеризуються винятково високим рівнем механічних властивостей, що у поєднанні з підвищеною корозійною стійкістю робить їх перспективними для використання в якості конструкційних матеріалів [16, 20].

Перші металеві стекла (МС) були отримані у 1960 році [17], а на наш час вони стали абсолютно новим класом металевих сплавів, які зараз виготовляють тисячами тон [18]. Такий успіх сплавів із гранично розупорядкованими структурами можна пояснити, по-перше, високим рівнем та унікальними комбінаціями структурно-залежних фізичних властивостей (переважно магнітних та механічних). Дійсно, основний об'єм виготовлених у промислових масштабах МС реалізується в якості функціональних магнітних матеріалів, але питання щодо практичного застосування аморфних та аморфно-кристалічних сплавів з високим

рівнем міцнісних властивостей залишається відкритим і наразі є предметом наукових досліджень і розробок [19–21].

Основною перепорою на шляху створення високоміцних аморфних конструкційних матеріалів є низький рівень склоутворюючої здатності більшості металевих розплавів, що призводить до обмежування геометричних розмірів швидкозагартованих зразків. Цю проблему можна вирішити шляхом створення об'ємних металевих стекол, тобто сплавів, які аморфізуються при відносно низьких швидкостях охолодження і можуть бути отримані традиційними методами лиття. Підбір складу сплавів з високим рівнем схильності до склоутворення здійснюється за декількома фізико-хімічними критеріями [22, 23]:

- наявність глибокої евтектики на діаграмі стану;
- значна ($\geq 12\%$) різниця атомних діаметрів компонентів;
- велика (3–5) різниця валентності компонентів;
- наявність в складі сплаву не менш, ніж трьох компонентів, які мають негативні теплоти змішування.

За допомогою перелічених критеріїв були винайдені десятки складів сплавів, які вдалося отримати в аморфному стані у вигляді об'ємних зразків (прутків або пластин) перерізом до декількох десятків міліметрів [23, 24]. Після отримання аморфних сплавів $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ [25] і $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [26] у вигляді прутків діаметром 1 мм інтерес до ОМС різко підвищився. Він пояснювався не лише досить низькою вартістю заліза як основного компонента сплавів, але й надзвичайно високим рівнем межі міцності отриманих ОМС (близько 4–5 ГПа [25–29]) у поєднанні зі значною корозійною стійкістю [30], завдяки чому ці сплави були віднесені до окремого класу під назвою «аморфні сталі» [27]. Результатом пошуків складів сплавів на основі заліза з високим рівнем схильності до склоутворення стало створення цілої групи складнолегованих ОМС, які отримували у вигляді прутків діаметром понад 10 мм [31, 32]. Підвищення здатності до аморфізації при цьому досягалося шляхом легування невеликим (1 – 2 ат.%) вмістом рідкісноземельних елементів, використанням хімічно чистих компонентів сплавів, а також забезпеченням захисного середовища в процесі

виплавки сплавів і гартування з рідкого стану. Проте, такий підхід до створення сплавів на основі Fe з високою схильністю до аморфізації не є оптимальним для ОМС, призначених для промислового використання. Для зниження витрат на виробництво ОМС на основі Fe більш перспективним є підхід, який полягає у використанні елементів технічної чистоти і лігатур, або промислової сировини (чавунів, сталей і феросплавів. тощо) [33, 34]. На прикладі базових сплавів $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$ [32] і $\text{Fe}_{75,5}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_7\text{B}_{5,5}$ [34], які отримували у вигляді виливків перерізом 1 мм, у роботах [35–37] були проведені дослідження впливу легування на схильність сплавів до некристалічного твердіння. Було показано, аморфізуюча здатність сплавів безпосередньо залежить від природи і концентрації легуючих елементів: так, максимальні діаметри аморфних злитків $\text{Fe}_{66,7}\text{C}_{7,0}\text{Si}_{3,3}\text{B}_{5,5}\text{P}_{8,7}\text{Cr}_{2,3}\text{Al}_{2,0}\text{Mo}_{4,5}$ і $\text{Fe}_{66,7}\text{Co}_2\text{C}_{7,0}\text{Si}_{3,3}\text{B}_{3,5}\text{P}_{8,7}\text{Cr}_{2,3}\text{Mo}_{2,5}\text{Al}_{2,0}$ [36], виготовлених із компонентів технічної чистоти, не перевищують 6 мм, у той час як сплав $\text{Fe}_{73}\text{Mo}_3\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$, виплавлений з промислової сировини, аморфізується у перерізі 5 мм [33]. Помітно нижчий рівень схильності до аморфізації цих груп сплавів на основі Fe у порівнянні із наведеними вище значеннями аналогічного параметра сплавів, виготовлених із хімічно чистих компонентів, можна пояснити не тільки відмінними хімічними складами, але й, імовірно, підвищеним внеском механізму гетерогенного зародження на домішкових частинках, які мають місце в компонентах технічної чистоти і промисловій сировині.

Розроблені матеріали використовуються для виготовлення твердих кульок для зміцнення поверхні сталевих виробів [2–4], а також для нанесення покриттів, з підвищеною зносостійкістю у порівнянні з покриттями з Cr, CrN та інструментальної сталі, і корозійною стійкістю, кращою, ніж у неіржавіючої сталі [38, 39]. В той же час потенційні області використання ОМС на основі заліза є істотно ширшими.

Актуальність роботи.

Одним із пріоритетних напрямів сучасної фізики металів є визначення механізмів формування повністю неупорядкованих та частково впорядкованих структурних станів. Важливою перевагою нерівноважних структурних станів, граничним з яких є аморфний, є розширення спектру структурно-залежних фізичних властивостей та утворення їх комбінацій, які неможливо реалізувати в матеріалах з практично рівноважними (кристалічними) структурами. Зокрема, в останні десятиріччя суттєво росте зацікавленість як наукових центрів, так і світових промислових корпорацій до об'ємних металевих стекол, завдяки яким відкриваються нові області практичного використання унікальних фізичних властивостей сплавів з аморфною та частково кристалічною наномасштабною структурою.

Головними перешкодами на шляху більш широкого використання аморфних сплавів на основі заліза є невирішені до теперішнього часу деякі наукові та технологічні проблеми, однією з яких є відсутність фізично обґрунтованих критеріїв схильності сплавів до аморфізації (СА), а використання найбільш поширених напівемпіричних критеріїв, які базуються на комбінаціях експериментально виміряних температур склоподібного переходу та кристалізації аморфної фази і ліквідусу, дає неоднозначні результати.

Окрім цього, істотним ускладненням на шляху практичного використання ОМС на основі Fe є несистематичний характер переважної більшості експериментальних досліджень, а також обмежена кількість даних відносно термічної стійкості аморфних фаз, фізичних механізмів їх кристалізації і впливу подальшої кристалізації на фізико-механічні властивості.

Актуальність роботи обумовлена також тим, що проведені дослідження спрямовані на вирішення низки фундаментальних проблем фізики конденсованого стану, які пов'язані із встановленням впливу вмісту і співвідношення металоїдів та легувальних, у т.ч. нерозчинних в залізі домішок на механізми і кінетику формування наномасштабних кристалів як в нерівноважних

умовах охолодження розплавів зі швидкостями 10^2 – 10^6 К/с, так і при нагріві аморфних фаз, сформованих в стрічкових та об'ємних зразках однакового хімічного складу.

Дослідження закономірностей процесу нанокристалізації, результати яких наведені в дисертації для групи стрічкових та об'ємних АМС $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$, були спрямовані на з'ясування механізмів формування багатофазної нанокристалічної структури та встановлення її взаємозв'язку з фізико-механічними властивостями. Результати досліджень складуть наукове підґрунтя для цілеспрямованої розробки нових наноструктурованих металевих матеріалів з підвищеним комплексом фізико-механічних властивостей, зокрема, перспективних конструкційних, корозійностійких та резистивних сплавів.

Зв'язок роботи з науковими роботами, програмами, планами, темами.

Дослідження, результати яких викладені у дисертаційній роботі, виконувались у відділі кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України згідно з індивідуальним планом роботи дисертанта. Вони узгоджуються з науковими напрямками відділу та мають змістовий зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються НАН України та фінансувалися Міністерством освіти і науки України:

Відомчі теми:

- «Взаємозв'язок гетерофазного стану і умов твердіння розплавів зі структурою та властивостями аморфних і нанокристалічних сплавів Fe та Al» (2008 – 2012 рр., № держреєстрації 0107U009632);
- «Вплив умов твердіння розплаву на процеси зародження і росту кристалів та формування наноструктурних станів в аморфних сплавах на основі заліза та алюмінію» (2013 – 2017 рр., № держреєстрації 0113U000031);

– «Формування високоміцних та магнітом'яких мікро- та наноструктурних станів при кристалізації розплавів та аморфних фаз в сплавах на основі заліза та алюмінію» (2018 – 2022рр., № держреєстрації 0118U001037).

Конкурсні науково-технічні проекти Міністерством освіти і науки України цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки:

– «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення наноструктурованих сплавів з граничним рівнем зміцнення шляхом кристалізації об'ємноаморфізованих сплавів» (2010–2011р. № держреєстрації 011U007026); (2012-2013р. (друга черга) № держреєстрації 0112U005319).

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування високоміцних мікро- та наноструктурних гетерофазних станів в сплавах системи $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ у процесі нерівноважної кристалізації розплавів та аморфних фаз.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні *задачі*:

- Розробити методику та отримати якісні аморфні стрічки товщиною 20–50 мкм шляхом надшвидкого (10^5 – 10^6 K/c) охолодження розплаву (НШОР) та об'ємні аморфні та аморфно-кристалічні зразки при швидкостях охолодження розплаву від 80 до 3200 K/c із сплавів системи $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$
- Визначити характерні температури фазових переходів в модельних і нових аморфних металевих сплавах (АМС) та встановити їх кореляції з хімічним складом сплаву та умовами його одержання.
- Дослідити кінетику нанокристалізації стрічкових та об'ємних АМС різного хімічного складу, отриманих за різних умов охолодження розплаву та термічної обробки аморфних зразків, і встановити закономірності

формування високоміцних наноструктурних гетерофазних станів у процесі нерівноважної кристалізації розплавів та формування аморфних фаз.

- Дослідити механічні, корозійні та електричні властивості отриманих матеріалів і визначити найбільш оптимальні і перспективні композиції сплавів, що зможуть використовуватися як в аморфному, так і в аморфно-кристалічному чи нанокристалічному станах замість високоміцних нержавіючих сталей, зокрема у високотехнологічному приладобудуванні, енергетиці чи хімічній промисловості.

Об'єкт дослідження: фізичні закономірності і механізми формування аморфних та нанокристалічних станів в нерівноважних умовах швидкісного охолодження розплавів, а також – нанофазних композитів в процесі термічної обробки аморфних стрічкових та об'ємних складнолегованих сплавів на основі заліза $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2} (\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$.

Предмет дослідження: вплив хімічного складу та умов одержання на фазовий склад, структуру, кінетику кристалізації та механічні, корозійні і електричні властивості аморфних та аморфно-кристалічних складнолегованих сплавів системи $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2} (\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$.

Методи дослідження: рентгенографічний аналіз; рентгенофлюорисцентний аналіз, оптична, просвічуюча та растрова електронна мікроскопія; термографія, диференційна скануюча калориметрія; резистометрія; дюрOMETрія; механічні випробування на триточковий згин та розтяг, випробування на корозійну стійкість

Застосування взаємодоповнюючих методів експериментальних досліджень, неодноразова перевірка відтворюваності та статистична обробка даних забезпечили достовірність отриманих наукових результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Найважливіші результати дисертаційної роботи, які відповідають критерію наукової новизни, можна резюмувати наступним чином:

1. Вперше безпосередньо із розплаву при швидкостях його охолодження (80–3200 К/с) одержані об'ємні зразки (стрижні та пластинки товщиною 0,5–5,6 мм) аморфних, аморфно-нанокристалічних та 100% нанокристалічних сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ з розмірами кристалів від 16 до 50 нм.

2. Встановлено, що найвищою схильністю до аморфізації та найбільшою термічною стійкістю аморфного стану характеризуються сплави $\text{Fe}-(\text{Co}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Al})-\text{Y}-(\text{Si}, \text{B}, \text{C})$, що найбільш леговані слабorozчинними у залізі металами W, Mo, Cr (в сумі близько 30 ат.%), вуглецем (9,8–15 ат.%), з невеликим вмістом Y (1,8...2 ат.%) та Al (0,1...1 ат.%). Структура сплавів після кристалізації складається із рівноважної суміші нанокристалів твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$ та кількох метастабільних боридів і карбідів металів.

3. Вперше експериментально встановлені закономірності і стадії нанокристалізації при термічних обробках об'ємноаморфізованих сплавів різного хімічного складу, з'ясовано схожості та відмінності від процесу нанокристалізації аморфних стрічок, отриманих із сплавів однакового хімічного складу. Показано, що енергії активації кожної стадії процесу нанокристалізації для об'ємних зразків є на 18...50% меншими від відповідних величин для аморфних стрічок.

4. Вперше показано, що часткова заміна Fe у відомому сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ низкою перехідних металів, серед яких слабorozчинні в залізі хром і молібден ($\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$), призводить до формування нанокристалічної структури вже на першій стадії двостадійного процесу кристалізації АМС зі зменшенням, більш ніж у двічі, розмірів нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$ та збільшенням їх об'ємної частки майже на порядок. Для практичного застосування важливим є підвищення внаслідок легування значень мікротвердості, корозійної стійкості, питомого електроопору та істотне зниження термічного коефіцієнту опору (ТКО) від $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ у вихідному аморфному стані.

5. Сформована у вихідних об'ємних зразках, а також в процесі нанокристалізації (після нагріву до 1100 К та, відповідно, протікання всіх стадій кристалізації) аморфних стрічок нових сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$

багатофазна наддрібна структура характеризується рекордними значеннями мікротвердості 17–22 ГПа.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані результати складуть новий концептуальний підхід до розробки конструкційних та функціональних матеріалів з підвищеними рівнями експлуатаційних і фізичних характеристик. Нові наноструктуровані сплави можуть бути використані для створення покриттів, що за зносостійкістю перевершають кращі сорти підшипникової сталі.

Результати роботи вже частково впроваджені у виробництво – проведені випробування створених матеріалів та технологій на вітчизняних підприємствах машинобудівної та металургійної галузей при виготовленні серійної продукції. Зокрема, показано, що складнолеговані АМС на основі заліза дуже вдало поєднують характеристики міцності і пластичності із високим рівнем електроопору ($>140 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$). Доведено високу ефективність їх використання, як високоміцних та корозійностійких стрічкових низькотемпературних нагрівачів в побутовому та промисловому обладнанні замість ніхромових, фехрелевих та вуглеволоконних матеріалів, які імпортуються в Україну. Запатентований «Резистивний корозійностійкий аморфний сплав на основі заліза» (Патент на винахід UA 104983 Опубл. 25.03.2014, Бюл.№ 6) став основою для укладеного ліцензійного договору між ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України (Ліцензіар) та ТОВ «МЕЛТА» (Ліцензіат) та організації виробництва аморфних і наноструктурованих сплавів та низькотемпературних плівкових нагрівачів.

Особистий внесок здобувача Дисертант безпосередньо здійснював: пошук, опрацювання та критичний аналіз літературних джерел, які стосуються теми дисертаційної роботи, виготовлення партій вихідних сплавів, аморфних та нанокристалічних стрічок та об'ємних зразків, проведення експериментів, обробку експериментальних даних, написання, обговорення та підготовку до друку наукових статей та доповідей на конференціях.

Обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, постановку задач, вибір методик дослідження при виконанні експериментів і обговорення отриманих результатів проведено разом з науковим керівником.

Експерименти з вивчення фазового складу та мікроструктури зразків сплавів різного хімічного складу та умов одержання виконувалися здобувачем самостійно або з іншими співавторами публікацій.

Випробування корозійної стійкості нових стрічкових та об'ємних сплавів системи Fe–(Ni,Cr,Mn,Mo,W,Nb,Al)–(Si,B,C,P/Y) у вихідному аморфному та нанокompозитному станах дисертант проводив у Львівському національному університеті ім. Івана Франка разом із співробітниками хімічного факультету – співавторами публікацій.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи та окремі положення були представлені у вигляді доповідей на наукових конференціях та симпозіумах:

1. Міжнародна наукова конференція “Функціональні матеріали”, ICFM-2013, 29 вересня – 5 жовтня 2013, Ялта, Крим
2. Міжнародна наукова конференція “Нанотехнології та наноматеріали”, 26-29 серпня 2015, Львів, Україна.

Публікації. Основні результати та окремі положення дисертаційної роботи опубліковані у 6 статтях у фахових наукових журналах, 4 з яких входить до наукометричної бази SCOPUS, 1 патенті України на винахід, 2 матеріалах та тезах міжнародних конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел (147 найменувань). Загальний обсяг роботи становить 145 сторінок. Дисертація містить 48 рисунків та 20 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ АТОМНОЇ БУДОВИ, ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ (Огляд літератури)

1.1 Особливості структури і фізико-хімічних властивостей аморфних металевих сплавів (АМС)

На відміну від кристалічних аналогів, структурний стан аморфних металевих стеклок характеризується відсутністю симетрії трансляції у розташуванні атомів і наявністю лише ближнього впорядкування атомів. У випадку дво- і багатокомпонентних систем термін «ближній порядок» означає не лише просторовий розподіл атомів незалежно від їх сорту, але і врегульований розподіл атомів різного сорту.

Ближню упорядкованість атомів в АМС геометрично описують за допомогою різних моделей [40, 41]. Критерієм адекватності тієї чи іншої моделі слугує відповідність розрахованих за нею функцій радіального розподілу атомів (ФРРА) до експериментальних. Оскільки ця умова є необхідною, але недостатньою для підтвердження коректності застосованої моделі, на сьогодні використовують різні варіації моделі структури АМС, такі як випадкового щільного пакування жорстких сфер [42], мікрокристалічну [40], кластерну [41, 43], полікластерну [44], релаксаційну [45, 46] і т.ін., які характеризуються різними ступенями наближення до реальної структури за різними параметрами. Універсальної моделі, яка б дала змогу у повній мірі описати структуру різних систем некристалічних класів, поки ще існує. Чітко встановленим можна вважати лише той факт, що металеві стекла є неоднорідними системами і відрізняються наявністю як локальних, так і більш протяжних областей з параметрами ближнього порядку, відмінними від середньостатистичних.

Більшість результатів експериментальних досліджень атомної будови АМС можуть бути прокоментовані в рамках уявлень про наявність структурних та

концентраційних неоднорідностей, утворення атомних угруповань, які відрізняються типами упаковки і співвідношеннями сортів атомів. У випадку аморфних металевих сплавів такій моделі можна дати назву мікронеоднорідної кластерної [47].

Так, на прикладі бінарних аморфних сплавів Fe–B у роботах [47, 48] було показано, що ближнє упорядкування атомів із задовільною точністю описується двоструктурною моделлю, яка передбачає існування мікроугруповань двох типів з різним топологічним а композиційним ближнім порядком. При цьому основним типом мікроугруповань, який визначає параметри структурного чинника і ФРРА, є щільноупаковані кластери атомів заліза з невеликим вмістом атомів бору. В мікроугрупованнях іншого типу має місце впорядковане розташування атомів B щодо атомів Fe з концентрацією вищою, ніж середні по сплаву. При цьому відмічається сильна взаємодія атомів різних сортів (тобто хімічний ближній порядок), яка проявляється у боридах [47].

Безпосередні докази існування саме таких типів кластерів були отримані за допомогою нейронографічного дослідження [49], проведеного на прикладі сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$. Також коректність висловленого припущення підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень структури аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ [50]. Взагалі, як було показано у роботі [50], атомна будова аморфних сплавів, у тому числі і сплавів системи Fe–B, є багато в чому схожою з будовою розплавів відповідних концентрацій. Це слугує додатковим аргументом на користь того припущення, що аморфний стан можна розцінювати як надв'язкий розплав.

Завдяки особливому структурному стану, аморфні металеві сплави володіють унікальними комплексами фізичних (механічних, магнітних, електричних і т.ін.) та хімічних властивостей, які перевищують аналогічні властивості традиційних кристалічних сплавів. Зокрема, АМС характеризуються визначними механічними властивостями – високим рівнем міцності (до 3500–4500 МПа) і твердості (до 11000–15000 МПа), які поєднуються з пластичністю та стійкістю до абразивного зношування [51–53]. Невпорядкований структурний стан металевих стекло-

забезпечує високий рівень їх питомого електроопору ($120\text{--}200\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [51]) при малому, навіть іноді негативному температурному коефіцієнті. АМС мають також дуже хороші магнітом'які характеристики – велику магнітна проникність (до 80000 [51, 54]) і малу коерцитивну силу ($0,5\text{--}5\text{ А/м}$ [54]). Майже всі аморфні металеві сплави відрізняються високою корозійною стійкістю [55, 56], а сплави на основі заліза – ще й каталітичною активністю по відношенню до різних типів хімічних реакцій [57].

Перелічені особливості АМС сприяють постійному розширенню областей їх практичного застосування. Розповсюдження АМС в якості складових частин сучасних приладів та пристроїв потребує розробки нових складів з оптимальним поєднанням фізико-хімічних властивостей для кожного конкретного випадку. Оскільки усі корисні властивості АМС практично втрачаються при переході у кристалічний стан, дуже важливим є забезпечення термочасової стабільності аморфного стану у виробках.

Однак навіть такому явищу різкої зміни властивостей АМС при переході у кристалічний стан можна знайти практичне впровадження, наприклад, у мережевих запобіжниках та подібних механізмах.

Контрольованою кристалізацією аморфних сплавів в їх структурі можна отримувати частково або повністю кристалічні стабільні або метастабільні фази, які володіють особливими, характерними тільки для них властивостями. Яскравим прикладом такого явища є сплави типу FINEMET, створені на основі системи Fe–Si–B, які після контрольованої термообробки кристалізуються з утворенням наномасштабних ($10\text{--}15\text{ нм}$) кристалів та набувають ще більш високого рівня магнітом'яких властивостей [58, 59].

1.2 Термічна стійкість і механізм кристалізації аморфних сплавів

Значний інтерес для сучасних дослідників представляють дослідження стабільності аморфних сплавів та механізми їх переходу у кристалічний стан. Оскільки структура АМС формується в умовах надшвидкого охолодження

надв'язкого розплаву, то закономірності процесів зародження та росту кристалів при нерівноважній кристалізації можуть виявлятися більш чітко. Розуміння механізмів нерівноважного переходу АМС у кристалічний стан є дуже важливим, оскільки дозволяє визначити термічну стабільність аморфного стану, а отже, температурні інтервали застосовуваності цих сплавів. Окрім того, вивчення процесів кристалізації дає змогу дослідити умови формування особливих структурних станів та контролювати змінення структурно-чутливих властивостей матеріалу.

Під час нагрівання аморфного матеріалу рухливість атомів збільшується, і спостерігаються процеси структурної релаксації, які призводять до зниження вільної енергії. Атомні конфігурації, зафіксовані в момент твердіння при швидкому охолодженні, за рахунок невеликих зсувів атомів набувають більшої стабільності. Цей процес супроводжується зменшенням вільного об'єму, зміною ближнього порядку у розташуванні атомів [60], а, отже, зміною загального об'єму та фізичних властивостей матеріалів [61, 62]. При подальшому підвищенні температури починається процес зародження та росту центрів кристалізації, який викликає зміну структурних параметрів сплаву.

Температура початку кристалізації (T_{onset}) не є термодинамічною константою: вона залежить як від швидкості нагрівання, так і від термічної передісторії сплаву, яка визначає вихідний структурний стан АМС. Тому використовувати значення T_{onset} в якості міри термічної стабільності сплаву навряд чи можна вважати вірним, особливо у випадку порівняння термічної стійкості (ТС) аморфних сплавів з відмінним хімічним складом. Досить часто в якості мірила термічної стійкості АМС використовують інший параметр – температуру склування T_g . Однак, вона також демонструє залежність від швидкості нагріву, хоча і слабшу, ніж температура початку кристалізації, не в усіх випадках може бути визначена експериментально і не завжди узгоджується із T_{onset} .

Розглядаючи аморфні металеві сплави як надв'язкий переохолоджений розплав, більш правильно було б оцінювати їх термічну стабільність за приведеною температурою початку кристалізації, тобто T_{onset}/T_L , де T_L –

температура ліквідусу. Така оцінка дозволить порівнювати рівень ТС різних сплавів, тобто збереження їх аморфного стану при однакових переохолодженнях відносно T_L .

Для визначення і прогнозування ТС аморфних сплавів в залежності від їх складу використовуються, головним чином, емпіричні критерії, які базуються на термодинамічних, кристалографічних або електронних чинниках [63, 64].

Формування тих або інших фаз при кристалізації АМС зумовлюється не лише їх термодинамічними параметрами, але й енергією активації відповідних процесів. Зазвичай для утворення метастабільних фаз потребується менше енергії, ніж для стабільних, тому більшість аморфних сплавів кристалізується з утворенням метастабільних фаз, які згодом трансформуються у стабільні.

Кестером [65] була запропонована та проілюстрована на прикладі типової для сплавів метал–металоїд системи Fe–B класифікація, згідно якої, в залежності від хімічного складу аморфного сплаву, можуть протікати наступні типи реакцій кристалізації:

1. Поліморфна кристалізація, при якій аморфний сплав перетворюється в пересичений твердий розчин, метастабільну або стабільну кристалічну фазу без зміни вихідного складу (спостерігається в області високих концентрацій заліза і поблизу складу $Fe_{75}B_{25}$).
2. Евтектична кристалізація, при якій утворюється суміш двох кристалічних фаз (α -Fe+ Fe_3B в сплаві $Fe_{80}B_{20}$ або α -Fe+ Fe_2B у сплаві з високим вмістом бору).
3. Первинна кристалізація, на першій стадії якої утворюється одна стабільна або метастабільна фаза (наприклад, α -Fe в доевтектичних сплавах Fe–B) зі збагаченням аморфної матриці бором до досягнення метастабільної рівноваги системи α -Fe + аморфна фаза Fe–B (як правило, метастабільний борид Fe_3B); при подальшому підвищенні температури ця матриця кристалізується за одним з описаних вище механізмів.

1.3 Схильність сплавів до аморфізації

Однією з найбільш важливих проблем у розробці об'ємно-аморфізованих сплавів (ОАС) є оцінка їх схильності до аморфізації (СА).

Строгий, так званий, кінетичний підхід до аналізу аморфізації сплавів полягає у встановленні параметрів, що визначають швидкість утворення кристалічних фаз як в розплавах при охолодженні, так і в аморфних фазах при їх нагріві в процесі компактування дисперсних матеріалів. Проте через відсутність теоретичних моделей, які адекватно описують процеси кристалізації в багатокомпонентних сплавах, реалізація цього підходу в даний час пов'язана з великими труднощами. З цієї причини важливу роль виконує розробка емпіричних критеріїв, що характеризують схильність конкретних сплавів до аморфізації.

Існують апіорні критерії оцінки СА та критичної швидкості охолодження, потрібної для запобігання кристалізації розплаву – R_c , яка є фізичним параметром процесу аморфізації. Найбільш поширеними серед них є так звані термодинамічні критерії, в якості яких використовуються характеристичні температури (склоподібного переходу – T_g , початку кристалізації аморфної фази – T_{onset} , плавлення – T_m або ліквідусу – T_L). В свою чергу, серед цих підходів найчастіше використовується приведена температура склування: $T_{rg} = T_g/T_L$, відношення запропоноване ще у 1969 році Тарнбалом [66], різниця між температурами початку кристалізації та склування $\Delta T_x = (T_{onset} - T_g)$, тобто діапазон існування переохолодженого розплаву. Більша ΔT_x вигідна для отримання сплавів з більш високою СА. Не так давно Lu и Liu [67] ввели ще один параметр для оцінки СА: $\gamma = T_{ons} / (T_g + T_L)$. Перші два критерія є якісними, в той час аналіз численних експериментальних даних, дозволив зарубіжним авторам встановити емпіричні співвідношення між значеннями γ та R_c та D_c , які мають вигляд: $R_c(\gamma) = 1,33 \times 10^{21} \exp(-113,14\gamma)$ [K/c] та $D_c = 2,8 \times 10^{-7} \exp(41,7\gamma)$ [мм]. Для більшості ОАС величина γ знаходиться в інтервалі 0,35–0,5, ΔT_x – в інтервалі 16–117 K, а T_{rg} – 0,5–0,69.

Найбільш близькі до експериментально виміряних значень критичних швидкостей охолодження дає використання критерію: $\gamma_m = (2T_{\text{onset}} - T_g)/T_L$.

Проте, незважаючи на хорошу кореляцію останнього критерію з експериментальними даними, він не може використовуватися для апріорної оцінки схильності розплаву до аморфізації (що також буде показано нижче для високолегованих сплавів на основі заліза), оскільки базується на параметрах, які характеризують скловидний стан.

Кориснішим для прогнозування склоутворення виявився фізико-хімічний підхід [22], який базується на властивостях компонентів сплавів і особливостях їх взаємодії, відображених на діаграмах стану. Зокрема, чинниками, що сприяють утворенню стекел, є наявність глибокої евтектики на діаграмі стану, значна (не менше 15%) різниця атомних діаметрів компонентів і достатньо велика [68–70] різниця в їх валентності. Доповнивши перераховані емпіричні критерії ще двома: наявністю в сплаві не менше трьох компонентів, що мають негативні теплоти змішування, у групі японських дослідників протягом 1988–2000 рр. вдалося віднайти велику групу багатоконпонентних сплавів, що переходять у скловидний стан при низьких (аж до 0,1 К/с) швидкостях охолодження [69].

Проте перераховані фізико-хімічні критерії не є необхідними для утворення скловидних фаз при загартуванні з розплаву: аморфні стани, зокрема, були отримані в однофазних в рівноважному стані сплавах, компоненти яких мають близькі розміри і схожу електронну будову.

Актуальність пошуку нових сплавів, що аморфізуються, і вибору оптимальних концентрацій легуючих елементів істотно підвищила інтерес до розробки апріорних критеріїв аморфізації розплавів. Більшість з них носить топологічний характер і базуються на критерії, запропонованому Егамі [71]. Згідно з цим критерієм сплав аморфізується, коли локальні напруження, створювані відмінностями розмірів атомів легуючого елементу і розчинника, перевищують деякий критичний рівень, що приводить до топологічної нестійкості кристалічних ґраток за рахунок зміни координаційного числа. В рамках цього підходу одержано залежність мінімальної концентрації легуючого елементу,

необхідної для склоутворення, від ступеня відмінності атомних розмірів компонентів в подвійних сплавах:

$$C_{\min} = 0.1 / \left| (r_B / r_A)^3 - 1 \right| = 0.1 / \left| (R)^3 - 1 \right|, \quad (1.1)$$

де r_A і r_B – радіуси атомів розчинника і легуючого елементу, відповідно. Це достатньо простий і зручний критерій, однак спроба прогнозування умов склоутворення в подвійних сплавах [72] показала, що врахування тільки об'ємних відмінностей компонентів є недостатнім. В пізнішій роботі [67] цей критерій був модифікований для аналізу склоутворення в багатокомпонентних сплавах:

$$\lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| C_B = \sum_{B=1}^{n-1} \left| (R)^3 - 1 \right| C_B, \quad (1.2)$$

де C_B – концентрація (в атомних відсотках) легуючого елементу В. Аналіз експериментальних даних по схильності до склоутворення (критичної швидкості охолодження або критичної товщини) низки сплавів на основі Zr, Pd, Mg, Nd і Fe показав [73], що найбільш легко аморфізуються сплави з $\lambda_n \approx 0,18$, що відповідає оптимальному заповненню пустот в моделі структури неупорядкованих жорстких сфер.

Проте порівняльний аналіз схильності до склоутворення конкретних сплавів показує, що значення максимальної товщини шару розплаву, що аморфізується, практично не корелюють із значеннями λ_n .

Таким чином, для прогнозування схильності багатокомпонентних сплавів до склоутворення окрім чисто геометричних параметрів необхідно враховувати і інші характеристики компонентів.

На думку авторів роботи [74] обмеженість розглянутих вище топологічних критеріїв полягає в тому, що аналіз структури розплаву або аморфної фази проводився в припущенні, що атоми легуючого елементу заміщають атоми

розчинника, тоді як в багатокomпонентних сплавах атоми малих розмірів можуть розташовуватися і в позиціях втілення. Облік співвідношення розмірів атомів всіх легуючих компонентів у великому числі аморфних сплавів за допомогою графіків розподілу атомних розмірів (atomic size distributions plots – ASDP) показав [75], що за винятком сплавів на основі заліза форма графіків $C_i(R)$ сплавів, що легко аморфізуються (об'ємних металевих стекл – ОМС), відрізняється від аналогічних залежностей для сплавів, що аморфізуються при високих (10^3 K/c) швидкостях охолодження. Зокрема, розподіли атомних розмірів в ОМС мають форму ввігнутої кривої з мінімумом концентрації атомів проміжних розмірів, тоді як розподіли атомних розмірів в звичайних стеклах мають чіткий максимум, відповідний максимуму концентрації базового елемента.

Згідно [76], підвищенню схильності розплавів до склоутворення сприяє наявність в структурі ланцюжків сильно зв'язаних між собою атомів легуючих елементів. Зокрема, в розплавах Al–ПМ–РЗМ такі ланцюжки утворюють атоми перехідного ($R < 1$) і рідкоземельного ($R > 1$) металів, а сила зв'язку атомів в ланцюжках і, отже, схильність конкретного розплаву до аморфізації, визначається значенням теплоти змішування відповідних пар атомів. В рамках цієї моделі схильність до аморфізації розплавів може бути підвищена шляхом підвищення концентрації легуючих елементів і, перш за все, перехідних металів, що приведе до збільшення тенденції до утворення локального хімічного порядку [77]. Однак для повного аналізу схильності розплавів до склоутворення і термічної стійкості аморфних фаз необхідно враховувати можливі механізми формування кристалічних фаз в переохолоджених розплавах. Якісний порівняльний аналіз швидкості різних механізмів кристалізації [78] показав, що найповільнішим процесом є первинна кристалізація [79], в процесі якої утворюються фази з складом, відмінним від складу переохолодженого розплаву.

Отже, схильність розплавів до аморфізації визначається не тільки стійкістю структури розплаву, але і будовою відповідних кристалічних сплавів, в яких повинні бути утруднені процеси не тільки поліморфної (утворення твердого розчину або рівноважної або метастабільної проміжної фази), але і евтектичної

(утворення суміші кристалічних фаз) кристалізації, в результаті яких утворюються кристалічні фази з складами, співпадаючими з складом вихідного розплаву. Природно, що остання вимога, умови реалізації якої практично не аналізувалися, накладає додаткові обмеження на вибір складів сплавів, схильних до аморфізації. Із сказаного виходить, що, попри великий обсяг досліджень, проблема прогнозування умов аморфізації залишається значною мірою відкритою і для її вирішення необхідні додаткові експериментальні дослідження і теоретичний аналіз.

Авторами статті [80] переконливо показано, що хімічна взаємодія елементів впливає на структуру металевих стекол. Високі рівні притягування розчинника та розчинених речовин сприяють утворенню кластерів розчинювач – розчинена речовина і поліпшують їх стабільність. Зокрема, електронегативність як фактор, що представляє атомний зв'язок, важлива для розуміння СА та можливості отримання ОАС. Отже, хімічний зв'язок є вирішальним фактором, що впливає на утворення металевих стекол. По правилу Юм-Розері, різниця в атомній електронегативності може відображати природу зв'язку і навіть величину теплоти змішування в сплавах. Елементи з однаковою електронегативністю прагнуть утворювати тверді розчини. Збільшення різниці електронегативності між складовими елементами сприяє утворенню певних кластерів. Однак, якщо різниця електронегативності між складовими елементами надто велика, будуть утворюватися рівноважні з'єднання. За хімічною уявою, повинна бути відповідна величина електронегативності для склоутворення, а для оцінки можна використовувати рівняння (2.3):

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n C_i \times E_i, \quad (1.3)$$

де ΔE – середня електронегативність, E_i і C_i – електронегативність і атомна концентрація кожного елемента, відповідно. В [81] показано зв'язок критичної аморфної товщини і відповідної середньої електронегативності систем Al–ПМ–РЗМ.

Критична товщина всіх досліджених металевих стекол на основі Al досягає максимуму при $\Delta E = E_{Al}$ (1,61). Таким чином, виявляється, що найкращий склоутворюючий склад корелює з точкою, де середня електронегативність системи дорівнює 1,61 (що може відображати суміш металевого і ковалентного зв'язку в Al стеклах [82]). Експериментальні дані вказують, що СА зменшується, коли середня електронегативність відхиляється від оптимального значення 1,61. Цей метод електронегативності дозволяє ефективніше розробляти металеві стекла, збагачені Al. Модифікований склад $Al_{86}Ni_8Y_6$ точно відповідає найкращому склоутворенню в потрійній системі.

Результати дослідження отримання ОАС в потрійних системах і системах більш високого порядку представлені в [81]. Успішно отримані повністю склоподібні стрижні діаметром 1 мм для складів $Al_{86}Ni_6Y_{4,5}Co_2La_{1,5}$, $Al_{86}Ni_7Y_5Co_1La_1$ та $Al_{86}Ni_7Y_{4,5}Co_1La_{1,5}$. Встановлено, що добавка елементів з однаковими атомними розмірами (конфігураціями) покращувала СА в чотирікомпонентних і п'ятикомпонентних системах, збагачених Al.

На жаль, аналогічні дані стосовно впливу електронегативності компонентів для складнолегованих сплавів на основі заліза, кобальту чи нікелю відсутні (чи невідомі) на цей час.

1.4. Об'ємна аморфізація, нанокристалізація та механічні властивості швидкозагартованих складнолегованих сплавів

Розробка та використання об'ємних металевих стекол (ОМС) представляє значний інтерес для сучасних науковців. Нині ОМС, які виготовляють гартуванням з розплаву зі швидкостями ≤ 100 К/с, були отримані в сплавах на основі Zr, Pd, Mg, Ti, Ni, Fe [9]. З цих ОМС особливе місце як з комерційної, так і технологічної точки зору посідають сплави на основі заліза, оскільки їм властиве унікальне поєднання досить низької вартості з високим рівнем міцнісних характеристик, зносостійкості та корозійної стійкості [83]. Цікавим є той факт, що перші розробки ОМС на основі заліза були спрямовані на покращення магнітно-

м'яких властивостей цих сплавів [10, 84], у той час як більш пізні роботи були присвячені одержанню немагнітних сплавів з підвищеними механічними властивостями. Такі сплави мають назву об'ємні аморфні сталі [11]. Їх розробка з подальшим використанням їх в якості конструкційних матеріалів, на відміну від об'ємних феромагнітних сплавів, має свої особливості. Окрім невисокої вартості компонентів, конкурентоспроможність об'ємних аморфних сталів залежить також від їх схильності до аморфізації, рівня міцнісних характеристик у поєднанні з задовільною пластичністю, корозійної стійкості, термічної стійкості структури і технологічних режимів їх виготовлення, які повинні бути максимально наближені до традиційних технологій лиття. Зрозуміло, що створення матеріалів за переліченими вимогами є дуже складною задачею, а на її розв'язання зараз спрямовані зусилля науковців промислово розвинутих країн, таких як США, Японія, Франція, Німеччина та Китай.

Для розробки ОАС сучасні дослідники користуються переважно топологічними критеріями схильності металевих розплавів до склоутворення [75]. Один з таких критеріїв полягає у великій ($\geq 12\%$) різниці атомних діаметрів компонентів сплаву, яких має бути не менше трьох [9]. Другий критерій наголошує, що атомні розміри компонентів сплаву та їх концентрації повинні відповідати деяким співвідношенням, які забезпечують найбільш щільне пакування атомів у розупорядкованій структурі [75]. Згідно до термодинамічного критерію Тарнбала [68], склоутворююча здатність сплаву підвищується зі зростанням нормалізованої температури склоподібного переходу $T_{rg} = T_g/T_L$, де T_g і T_L – температури склування та ліквідусу, відповідно. Для зниження T_L сплавів на основі заліза необхідно додавати у них домішки металоїдів, а також деяких тугоплавких металів (Zr, Nb, Mo тощо). Додавання тугоплавких металів сприяє також підвищенню температури склування внаслідок зростання пружних модулів [71]. За результатами експериментальних досліджень впливу легуючих елементів на склоутворюючу здатність сплавів на основі заліза було встановлено, що найбільш ефективний вплив на зниження критичної швидкості охолодження чинять невеликі (1,5–2 ат.%) добавки ітрію та рідкісноземельних металів. Так,

критична товщина аморфних відливків сплавів $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Y}_2$ і $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Dy}_2$ складає 4 мм [85], сплаву $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{10}\text{B}_6\text{Er}_2\text{Ni}_3$ – 8 мм [5], сплавів $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ і $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ – 12 мм [12], а сплаву $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ – 16 мм [32]. Такі значення критичної товщини ОАС є рекордними на наш час. Менш виражений вплив на схильність сплавів до аморфізації чинить часткова заміна Fe іншими перехідними металами: критична товщина відливку сплаву $\text{Fe}_{64}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_7$ зростає від 2,5 до 4 мм при легуванні його Mn, Cr і W ($\text{Fe}_{49}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_4\text{W}_1\text{C}_{16}\text{B}_6$) [11], а зміна співвідношення Fe/Co від 9/1 у сплаві $[(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ до 1/1 призводить до збільшення критичної товщини зливків від 2 до 5 мм [13].

Міцнісні властивості ОАС є важливим критерієм з точки зору їх конкурентоспроможності. Як відомо, аморфні металеві сплави характеризуються високим рівнем твердості, міцності та зносостійкості [86] внаслідок розупорядкованого характеру їх структури, в якій відсутні дефекти кристалічної будови. Серед відомих аморфних металевих сплавів найбільшу міцність мають сплави на основі системи Fe–B. Межа їх міцності перевищує 3500 МПа [9, 86], а для аморфного дроту $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ взагалі складає 3700 МПа [87]. Рівень механічних властивостей аморфних металевих сплавів у значній мірі залежить від змін їх хімічного складу. Наприклад, підвищення вмісту B до 17,5 ат.% сплаві $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ замість Fe викликає підвищення межі міцності до 3900 МПа [88]. Тому дослідження науковців зосереджені на пошуку таких комбінацій легуючих елементів, які одночасно підвищували б рівень як міцнісних властивостей, так і схильності сплавів до аморфізації. Для сплавів на основі Fe оптимальними легуючими елементами є Co і Nb, додавання яких дозволило створити ряд високоміцних сплавів складу $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,5}]_{96}\text{Nb}_4$ з межею міцності на стиск 3900–4250 МПа, які аморфізуються у вигляді стрижнів діаметром від 2 до 5 мм. [13, 89, 90]. Найвищим рівнем міцності (понад 4200 МПа), твердості ($H_V \geq 1220$) і склоутворюючої здатності (4–5 мм) характеризуються сплави з приблизно рівним вмістом Fe і Co [13]. Ще більш ефективними для підвищення міцності АМС є

добавки Та: найбільш високого з відомих на наш час рівня межі міцності (5545 МПа) і твердості ($H_V = 1220$) було досягнуто у сплаві $(\text{Co}_{0,535}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,055}\text{B}_{0,31})_{98}\text{Mo}_2$ [13]. Сплави системи Fe–Cr–Mo–P–C–B, які аморфізуються у формі стрижнів діаметрами 2,5–3 мм, мають значно нижчий рівень міцності (3150–3550 МПа), який, однак, набагато вищий, ніж аналогічний параметр традиційних високоміцних сталей [6].

Невпорядкований характер структури металевих стекол, наслідком якого є високий рівень міцнісних властивостей, визначає також і специфіку процесів їх пластичної деформації. Зазвичай пластична деформація металевих стекол локалізується у зонах зсуву, які швидко розповсюджуються у зразку і викликають утворення тріщин, внаслідок чого зразок руйнується при досить обмеженому рівні (близько 2%) пластичної деформації [9, 91]. Отже, невисокий рівень пластичності обмежує можливість використання МС в якості конструкційних матеріалів.

Проблемі підвищення пластичності ОАС присвячена велика кількість експериментальних досліджень, узагальнення результатів яких [92] дозволило визначити декілька основних підходів до вирішення цієї проблеми. Головною метою запропонованих підходів є створення таких структур, в яких розповсюдження зон зсуву гальмувалося б за рахунок різних чинників, що призводило б до розгалуження існуючих і зародження нових зон зсуву, внаслідок чого рівень пластичної деформації зростає [93]. Перешкодами для поширення зон зсуву можуть слугувати структурні гетерогенності різної природи і масштабу. У доповнення до цих підходів автори роботи [94] запропонували концепцію розробки хімічного складу сплавів з елементів, які мають підвищені значення коефіцієнтів Пуассона або знижені відношення пружного і об'ємного модулів. Слід зазначити, однак, що жоден з запропонованих підходів підвищення пластичності не носить універсального характеру, проте за їх допомогою були отримані ОАС з задовільним рівнем пластичної деформації. До їх числа відносяться сплави $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_3\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$ і $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_5\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$, які мають пластичність 3,2 і 3,6% у поєднанні з межею міцності 3400 і 3150 МПа, відповідно [6], а також

сплав $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{8,3}\text{B}_{1,7}$ з межею міцності 3000 МПа і пластичністю 4% [7]. У роботі [95] було встановлено, що часткова заміна Fe на Ni забезпечує підвищення пластичності ОАС. Так, пластичність сплаву $\text{Fe}_{35,5}\text{Ni}_{35,5}\text{Nb}_6\text{B}_{23}$ складає 4,2% порівняно з 1,5% у сплаві $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_6\text{B}_{23}$, але межа міцності знижується з 4560 до 3900 МПа. Значному підвищенню пластичності (від 0,7 до 3,1%) стрижнів сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{9,6}\text{B}_{8,4}\text{P}_6$ діаметром 2,5 мм при збереженні незмінного рівня міцності (3300 МПа) сприяє також невелика (0,1 ат.%) добавка Cu [8]. За результатами структурних досліджень було встановлено, що ефект пластифікації спричиняється утворенням в аморфній матриці нанокристалів (10 нм) $\alpha\text{-Fe}$. Але найбільші зміни пластичності внаслідок утворення композитної структури спостерігали авторами роботи [7], які встановили, що невеликі зміни хімічного складу сплаву від $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{8,3}\text{B}_{1,7}$ до $\text{Fe}_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7,5}\text{B}_{1,5}$ приводять до формування в аморфній структурі стрижнів діаметром 1.5 мм дендритів $\alpha\text{-Fe}$ з розмірами близько 20 мкм і об'ємною часткою $\sim 40\%$, внаслідок чого пластичність зростає від 4 до 37,5% без втрати міцнісних властивостей (3000 МПа). Однак, варто мати на увазі, що формування аморфно-кристалічних структур безпосередньо в процесі гартування з рідкого стану є досить рідкісним явищем, яке потребує бездоганного контролю умов охолодження.

Додатковим потенціалом для підвищення міцнісних властивостей ОАС є формування у вихідній аморфній матриці кристалічних фаз [88, 96], як це спостерігалось, наприклад, в аморфних сплавах на основі Al [97]. Але нині для сплавів на основі Fe це питання залишається майже не вивченим.

Таким чином, за результатом аналізу літературних даних можна зробити висновок, що проблема створення нового класу конструкційних матеріалів – об'ємних аморфних сплавів є надзвичайно актуальною, але далеко не вирішеною. Необхідні подальші комплексні дослідження, спрямовані на пошук нових композицій сплавів з підвищеними характеристиками схильності до склоутворення, термічної стійкості, міцності і пластичності, а також зниженою чутливістю до чистоти компонентів та умов лиття.

1.5 Підсумки огляду і постановка задач дослідження

Питання отримання аморфних металевих сплавів, дослідження їх властивостей та термічної стабільності знайшли широке відображення в літературі, але деякі аспекти все ще залишаються недостатньо вивченими. Наприклад, неясно, в якій мірі вже відомі закономірності кристалізації розплавів, впливу на неї домішок та інших чинників можуть бути застосовані у випадку АМС, і в чому полягають можливі, характерні лише для АМС, особливості. Отже, не зважаючи на те, що основні положення класичної теорії кристалізації можуть бути достатньо успішно використані як для визначення умов некристалічного твердіння металевих матеріалів, так і для опису процесів їх подальшої кристалізації в межах твердого стану, єдиної загальноприйнятої теоретичної концепції для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів в АМС до теперішнього часу поки не існує.

Відомі уявлення про вплив розчинних домішок на кристалізацію металів з розплаву, зокрема, про механізм впливу поверхнево-активних добавок, які знижують поверхневий натяг на міжфазній поверхні кристал-розплав σ , що сприяє підвищенню швидкості зародження центрів кристалізації, але, з іншого боку, вони накопичуються на границі зростаючого кристалу, що ускладнює ріст зародка і, відповідно, сприяє зниженню швидкості зародження. Проте на підставі опублікованих літературних даних можна зробити впевнений висновок щодо справедливості використовуваних нині уявлень про існування паралелізму в прояві поверхневих властивостей розчинних добавок на міжфазних поверхнях.

Основним принциповим обмеженням широкого використання АМС, окрім розмірного чинника, є їх відносно низька термічна стабільність, що робить актуальними дослідження у напрямі пошуку способів її підвищення. Одним з основних шляхів підвищення термічної стійкості аморфних металевих сплавів є легування сплаву добавками розчинних домішок.

Накопичення інформації про характеристики АМС стимулювало розробки областей їх практичного застосування, заснованих не лише на унікальному

поєднанні фізико-хімічних властивостей аморфних сплавів, але і безпосередньо на можливості різкої зміни останніх при нанокристалізації.

В наш час найбільш широке застосування в різних областях техніки знаходять аморфні сплави типу перехідний метал-металоїд, особливо на основі системи Fe–B, яка завдяки відносній простоті отримання в аморфному стані, підвищеному рівню міцнісних властивостей та високій термічній стійкості була обрана в якості базової у даній роботі.

Таким чином, аналіз сучасних наукових джерел ще раз підкреслює актуальність досліджень даного напрямку, оскільки вказує на можливість цілеспрямованого керування в широких межах фізико-механічними властивостями аморфних та нанокристалічних сплавів на основі заліза.

Виходячи з вищесказаного, основною ідеєю дисертаційної роботи було встановлення впливу хімічного складу та умов одержання на структуру, кінетику кристалізації та властивості швидкозагартованих аморфних та нанокристалічних складнолегованих сплавів на основі заліза для подальшої розробки високоміцних композитів та зносостійких покриттів.

Завданням роботи фактично є оптимізація перспективних складів за вмістом як основних легуючих карбідо- та боридоутворюючих елементів (Si, B, C, P), так і за комплексом додаткових елементів (Ni, Cr, Co, Mo, Nb, W, V, Mn, Al, Y) та розробка складу сплавів, які будуть застосовуватись в якості зносо- і корозійностійких матеріалів для нанесення різними способами на робочі поверхні сталевих, титанових чи, навіть, алюмінієвих конструкцій для захисту їх від окислення і зношування під час експлуатації з метою подовження їх робочого ресурсу.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ СТРІЧКОВИХ ТА ОБ'ЄМНИХ АМОРФНИХ І НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Y})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{P})$), ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1 Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження та розробки в даній роботі були: технологічні процеси отримання безпосередньо з розплаву швидкозагартованих високоміцних сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{V}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Al})-\text{Y}-(\text{Si}, \text{B}, \text{P}, \text{C})$ з аморфною та нанокристалічною структурою з боридним та карбідним зміцненням, термічна стійкість, механічні властивості, корозійна стійкість та електричний опір стрічкових та об'ємних зразків (пластинок та стрижнів).

Дослідження та розробка методів проводилися на базових (відомих) та переважно на нових сплавах, хімічні склади і маркування яких наведені в таблиці 2.1. Усі сплави, виготовлялися з використанням промислової сировини та феросплавів (металургійних лігатур). За ступенем легування, зокрема металоїдами, перехідними металами та вмістом окремих домішок нові сплави можна розділити на 4 групи.

Для порівняння кінетики нанокристалізації та властивостей були також виготовлені відомі з літератури сплави $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ та $\text{Fe}_{64,8}\text{Cr}_{16,2}\text{W}_2\text{B}_{17}$ (НВ-1). Наприклад, НВ-1, був досліджений в роботі [96], а кожен з них був до певної міри базовим при розробці нових композицій сплавів. Якщо уявити склад базового сплаву як $\text{Fe}_{85-76}\text{X}_{15-24}$ (де X – металоїди), то основні зміни складу досліджених сплавів полягали в заміні частини атомів заліза атомами перехідних елементів (Ni, Co, Mo, Cr, W і V) та підвищенні вмісту металоїдів з метою зниження температури ліквідусу та твердо-розчинного зміцнення.

Таблиця 2.1

Маркування та хімічний склад досліджених сплавів

№ п/п	Марка сплаву	Хімічний склад, ат.%	Сумарний вміст металоїдів, ат.%
		Група 1:	
1	HB-2	$\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{C}_2\text{Si}_1\text{B}_{15}$	18
2	HB-3	$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{Si}_5\text{B}_{12}$	17
3	HBRM-4	$\text{Fe}_{60,6}\text{Cr}_{13,8}\text{Mn}_{0,3}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_2\text{Al}_{0,2}\text{Cu}_{0,5}\text{B}_{16,2}\text{C}_2\text{Si}_{2,5}$	20,7
4	HBRM-4-1	$\text{Fe}_{58,5}\text{Cr}_{14,1}\text{Mn}_{0,3}\text{W}_{1,9}\text{Mo}_3\text{Nb}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{Cu}_{0,5}\text{B}_{17,1}\text{C}_2\text{Si}_{1,6}$	20,7
5	HB-4	$\text{Fe}_{61,37}\text{Cr}_{3,78}\text{Co}_{6,84}\text{V}_{0,85}\text{W}_{0,82}\text{Mo}_{1,06}\text{Nb}_{0,85}\text{B}_{19,87}\text{C}_{1,99}\text{Si}_{2,57}$	24,43
		Група 2:	
6	HBPC-2	$\text{Fe}_{67,71}\text{Cr}_{8,06}\text{Mn}_{0,94}\text{Mo}_{3,08}\text{V}_{0,13}\text{B}_{5,93}\text{C}_{4,66}\text{P}_{8,34}\text{Si}_{1,15}$	20,08
7	HBPC-3	$\text{Fe}_{66,84}\text{Cr}_{4,53}\text{Mn}_{1,29}\text{Mo}_{3,11}\text{V}_{0,08}\text{B}_{10}\text{C}_{3,92}\text{P}_{9,15}\text{Si}_{1,08}$	24,15
8	HBPC-4	$\text{Fe}_{69}\text{Cr}_2\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{B}_5\text{C}_7\text{P}_{10}\text{Si}_2$	24
		Група 3:	
9	NHRS-(Co-1)	$\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Cr}_{5,7}\text{Co}_{8,5}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$	19,5
10	NHRP-2	$\text{Fe}_{55,31}\text{Ni}_{20,26}\text{Cr}_{7,51}\text{Co}_{1,35}\text{Mo}_{1,69}\text{V}_{0,80}\text{B}_{6,68}\text{C}_{2,71}\text{P}_{0,20}\text{Si}_{3,49}$	13,08
11	NHRP-3	$\text{Fe}_{55,47}\text{Ni}_{11,14}\text{Cr}_{4,2}\text{Co}_{2,31}\text{Mo}_{3,37}\text{V}_{0,23}\text{B}_{14,90}\text{C}_{2,13}\text{P}_{0,81}\text{Si}_{5,44}$	23,28
12	NHRP-4	$\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$	22
13	NHRP-6	$\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Cr}_2\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{V}_1\text{Al}_2\text{B}_5\text{C}_6\text{P}_9\text{Si}_2$	22
		Група 4:	
14	HBCY-1	$\text{Fe}_{49,7}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{9,3}\text{B}_{3,6}\text{C}_{13,5}\text{Si}_{4,6}\text{Al}_{0,1}$	21,7
15	HBCY-1-1	$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{5,3}\text{Cr}_{16,6}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{10,5}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_4\text{C}_{14,9}\text{Si}_{1,7}\text{Al}_1\text{Y}_{1,9}$	20,6
16	HBCY-2	$\text{Fe}_{50,4}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,8}\text{Mo}_{9,3}\text{Mn}_{0,4}\text{B}_9\text{C}_9\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{0,1}$	20,5
17	HBCY-2-1	$\text{Fe}_{43,6}\text{Co}_{5,4}\text{Cr}_{15,9}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{7,9}\text{Mn}_{0,6}\text{B}_{9,8}\text{C}_{9,8}\text{Si}_{0,1}\text{Al}_1\text{Y}_2$	19,7
18	HBCY-3	$\text{Fe}_{42,4}\text{Co}_{6,6}\text{Cr}_{15,6}\text{Mo}_{13,4}\text{B}_{5,8}\text{C}_{14,6}\text{Si}_{1,6}$	22
22	HBCY-3-1	$\text{Fe}_{41,6}\text{Co}_{7,1}\text{Cr}_{15,3}\text{Mo}_{12,8}\text{B}_{5,9}\text{C}_{14,8}\text{Si}_{0,6}\text{Al}_{0,1}\text{Y}_{1,8}$	21,3

Сплави першої групи HB-2, HB-3, HB-4, HBRM-4 та HBRM-4-1 вирізняються підвищеним сумарним вмістом зміцнювальних елементів (Cr, Nb, W, Mo, Co, V) при істотно відмінному сумарному вмісті металоїдів B, C, Si (17–24,43 ат.%). При цьому сплави HB-3, HB-4, HBRM-4 та HBRM-4-1 були леговані ніобієм, котрий має надзвичайно низьку розчинність в залізі. А сплави HBRM додатково містили в своєму складі 0,5 ат.% міді, яка, як відомо, є ефективним зародкоутворюючим елементом при кристалізації аморфних сплавів на основі заліза. Головний інтерес до цієї групи сплавів був обумовлений визначенням термічної стійкості аморфних стрічок та міцнісними характеристиками цих сплавів в аморфному та нанокристалічному станах, а також прогнозованою можливістю формування в

об'ємних зразках нанокристалічної структури при помірних швидкостях охолодження розплаву.

Сплави НВ-1, НВ-2 та НВРМ-4-1 вирізнялися найвищим вмістом хрому та вольфраму та низькою плинністю розплавів, що ускладнювало отримання стрічок та об'ємних стрижнів чи пластин.

Сплави другої групи в якості основного металу містять залізо у достатньо високій кількості (66,8–69 ат.%, що відповідає 72–74 мас.%), а в якості зміцнювальних металів, окрім Cr, містять Mo, Mn та V. В якості елементів аморфізаторів сплави першої групи містять істотно різну сумарну кількість металоїдів (B+C+P+Si): від ~20 ат.% в НВРС-2 до ~24,15 ат.% – в НВРС-3. Окрім цього, в сплаві НВРС-4 було дещо знижено концентрацію Cr, оскільки, цей елемент, який істотно підвищує корозійну стійкість ОМС має негативний вплив на схильність розплавів до аморфізації [98].

До третьої групи належать сплави, розроблені на основі відомої композиції $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ з відносно високою схильністю до аморфізації [99], додатково леговані Ni (8–20,3 ат.%), Co (1,35–8,5 ат.%), Mo (1,5–4 ат.%), Cr (2–7,5 ат.%) та V (0–1 ат.%). В цій групі сплави NHRP містять від 2,13 до 6 ат.% C, котрий компенсує зменшення вмісту бору до 5 і 6,68 ат.% в сплавах NHRP-6 та NHRP-2, відповідно. В сплавах NHRP-4 та NHRP-6 додатково введено 4,4 та 9 ат.% P, відповідно, і суттєво зменшено вміст кремнію. Загалом сумарний вміст металоїдів в цій групі сплавів варіюється від 13,1 до 23,3 ат.%. Головною метою досліджень цієї групи сплавів було встановлення впливу перелічених легуючих елементів на схильність до аморфізації, термічну стійкість аморфних фаз і характер їх кристалізації. Було важливим встановити вплив співвідношення металоїдів на схильність сплавів цієї групи до аморфізації і на міцнісні властивості аморфних фаз.

Сплави четвертої групи НВСУ містять приблизно однакову кількість Co, Cr, Mo та 20–22 ат.% металоїдів. Результати досліджень аморфних стрічок та стрижнів складно-легованих сплавів четвертої групи (НВСУ-1-1, НВСУ-2-1 та НВСУ-3-1), що були отримані з використанням хімічно чистих компонентів (з додаванням невеликої кількості ітрію та алюмінію) в гелії та характеризуються

найвищою здатністю до аморфізації, наведені в роботі для порівняння із новими економно-легованими нанокompозитними сплавами цієї групи, котрі можна отримувати в захисній атмосфері та на повітрі із застосуванням розроблених технологій.

Слід відзначити, що сплави всіх чотирьох груп були синтезовані (виплавлені) з врахуванням відміченого в літературному огляді фізико-хімічного підходу [22] для прогнозування полегшеного склоутворення, який базується на властивостях компонентів сплавів і особливостях їх взаємодії, відображених на діаграмах стану. Зокрема, сприяють утворенню стекел: наявність глибокої евтектики на подвійних (Fe–B, Fe–P) та потрійних (Fe–B–Si, Fe–P–C) діаграмах стану, значна (не менше 15%) різниця атомних діаметрів компонентів (перехідних металів і металоїдів), велика різниця в їх валентності [68–70], а також наявність в кожному сплаві значно більше трьох компонентів, що мають великі негативні ентальпії змішування (ΔH^{mix}). В табл. 2.2 наведені дані з робіт [98, 99] для величин ΔH^{mix} пар елементів в кДж/моль, які є фактично матрицю вибору основних та легуючих компонентів сплавів, що за останнім критерієм, вочевидь, мають сприяти об'ємній аморфізації більшості запропонованих композицій сплавів. З цієї таблиці видно, що серед металоїдів використання фосфору як основного аморфізатору сплавів має бути більш ефективним ніж бору та кремнію. Саме пари фосфор-ПМ характеризуються максимальними значеннями ентальпії змішування. В групі сплавів з високим вмістом фосфору легування Мо, Mn і V має більше сприяти аморфізації ніж Ni, Cr, Co і W. В безфосфорних сплавах для збільшення здатності до аморфізації слід додавати ітрій, алюміній та ніобій. Однак при виборі легувальних елементів слід враховувати, що, як правило, високий вміст Мо, Mn та особливо V і Y приводить до помітного окрихчування сплавів навіть в аморфному стані.

Загалом, варіації складу легованих сплавів було здійснено для підвищення їх здатності до аморфізації та технологічності при розливці (гартуванні, в т. ч. надшвидкому) на повітрі.

Таблиця 2.2

Ентальпії змішування (ΔH^{mix}), кДж/моль

	Fe	Cr	Co	W	Ni	Mo	Mn	V	B	C	P	Si	Al	Y	Nb
Fe		-1	-1	0	-2	-2	0	-7	-26	0	-39,5	-35	-11		-16
Cr	-1		-4	1	-7	0			-31	0	-39,5	-37	-10		
Co	-1	-4		-1	0	-5	-5	-14	-24	0	-35,5	-38	-19	-22	-25
W	0	1	-1		-3	0	6	-1	-31	-60	-46,5	-31	-2	24	-8
Ni	-2	-7	0	-3		-7	-8	-18	-24	0	-34,5	-40	-22	-31	-30
Mo	-2	0	-5	0	-7				-34	0	-53,5	-35	-5		-6
Mn	0		-5	6	-8				-32		-57,5	-45	-19		-4
V	-7		-14	-1	-18				-42		-70,5	-48	-16		-1
B	-26	-31	-24	-31	-24	-34	-32	-42		0	0,5	-14	0	-50	-54
C	0	0	0	-60	0	0			0		0	0			0
P	-39,5	-39,5	-35,5	-46,5	-34,5	-53,5	-57,5	-70,5	0,5	0		-25,5	-20,5		
Si	-35	-37	-38	-31	-40	-35	-45	-48	-14	0	-25,5		-19		-56
Al	-11	-10	-19	-2	-22	-5	-19	-16	0		-20,5	-19		-38	-18
Y			-22	24	-31				-50				-38		
Nb	-16		-25	-8	-30	-6	-4	-1	-54	0		-56	-18		
Cu	13			22	4		4	5	0		-17,5	-19	-1	-22	3

Прагнення мінімізувати температури плавлення, підвищити текучість розплавів при мінімальному перегріві, мінімізувати їх окислення у всьому діапазоні температур плавлення та гартування і, що найважливіше, забезпечити високу термічну стабільність аморфного стану та здатність до багатофазної нанокристалізації в умовах гартування розплаву з відносно невеликими швидкостями було головним протягом виконання пошукових робіт. Наближення до 22–24,5 ат. % сумарного вмісту металоїдів в 1, 2 і 3 групах сплавів та встановлення впливу легування сплавів фосфором (групи 2 і 3) замість ітрію, було характерною ознакою досліджень і розробок в даній роботі.

Слід зауважити, що висока схильність до аморфізації та висока технологічність при збереженні високих корозійної стійкості і механічних властивостей може бути досягнута за рахунок оптимального вмісту хрому, нікелю, ванадію і ніобію, оскільки підвищення рівня певних характеристик,

обумовлене домішками певного легуючого елементу супроводжується, як правило, погіршенням інших властивостей, схильності до аморфізації, а також зниженням технологічності розплаву, зокрема, підвищенням його в'язкості.

З урахуванням складного (немонотонного) впливу легуючих елементів заключний вибір оптимальних з точки зору формування необхідних властивостей сплаву концентрацій легуючих елементів при комплексному легуванні може бути зроблено лише експериментальним шляхом.

2.2 Рентгеноструктурний і фазовий аналіз аморфних та нанокристалічних стрічок та об'ємних злитків

Структура швидкоохолоджених зразків (стрічок та злитків) у вихідному та термообробленому станах досліджувалась рентгенографічними методами. Дифракційні картини реєструвались з використанням автоматизованого стандартного дифрактометру ДРОН-3М у фільтрованому CoK_α та монохроматизованому MoK_α випромінюванні. Профілі дифрактограм зразків з аморфною та аморфно-кристалічними структурами, які являють собою суперпозицію дифузного гало розсіяння від аморфної фази та рефлексів кристалічних фаз, апроксимувались функціями Лоренца [102] (рис. 2.1). Далі, за допомогою спеціальної програми обчислювались кутові позиції максимумів, θ , півширина відповідних рефлексів, β , а також площини аморфного гало, A_a , та кожної лінії кристалічних фаз, A_{cr} . За цими параметрами з використанням формул Селякова-Шерера [102] $L = \lambda/(\beta \cos(\theta))$ та Еренфеста $R_{at} = 0,615\lambda/\sin(\theta)$ [103], де λ довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для $\text{Co} = 0,179$ нм), розраховували, відповідно, розміри когерентно розсіюючих доменів в аморфній фазі або середній розмір нанокристалів, та середня найкоротша міжатомна відстань в аморфних структурах.

Окрім цього, за відношенням сумарної площі рефлексів від кристалічних фаз до загальної площі кривої розсіяння від аморфної структури розраховувались відносні частки кристалічних фаз $X_i = A_{ci}/(A_{ci} + A_a)$ [104], а для нанокомпозитних

структур додатково оцінювалась об'ємна густина нанокристалів $N = 6X/(\pi L^3)$. Оцінка наведених параметрів аморфних та частково кристалічних структур здійснювалась з використанням спеціальної комп'ютерної програми обробки дифракційних картин.

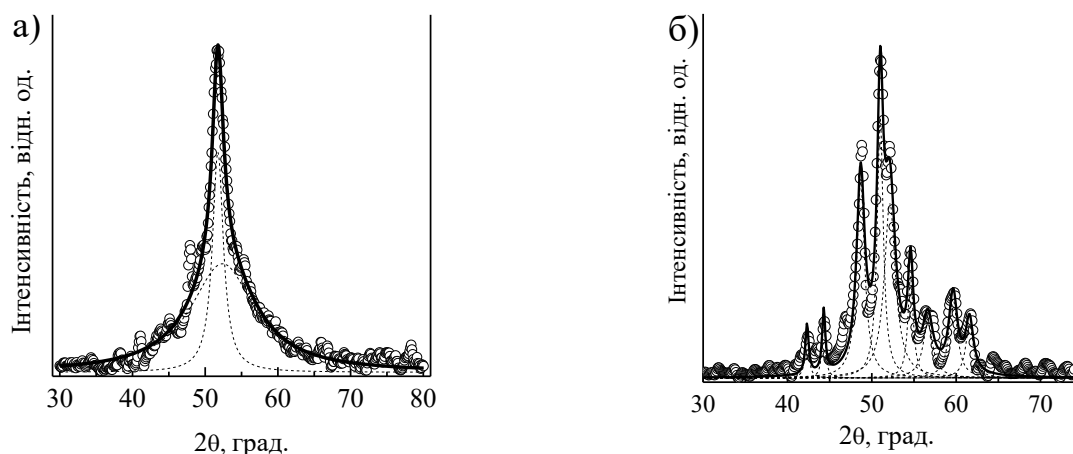


Рис. 2.1. Приклади розкладу на складові дифрактограм сплавів: (а) з аморфно-нанокристалічною (нанокомпозитною) (стрічка сплаву НВ-4 після першої стадії кристалізації) та (б) нанокристалічною (пластина товщиною 5 мм сплаву NHRP-6) структурами

Розшифровка фазового складу зразків з частково і повністю кристалічною структурою здійснювалась шляхом порівняння експериментальних та розрахованих дифракційних картин. Теоретичні дифрактограми будувались з використанням неторгової версії програми PowderCell 2.4. Окрім цього, для ідентифікації кристалічних фаз була використана база картотеки ASTM.

2.3 Методи дослідження термічної стійкості аморфних метастабільних структур у загартованих стрічкових та об'ємних сплавах

Термічна стійкість нерівноважних (аморфних або нанокристалічних) структур, які формуються в стрічкових та об'ємних зразках в процесі швидкого охолодження розплаву, а також характер та кінетика їх переходу у рівноважний

стан досліджувалась методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на калориметрі NETZSCH 404 в умовах безперервного нагріву зі швидкостями 5, 10, 20 та 40 К/хв. За термограмами ДСК зразків з аморфною структурою визначались температури склоподібного переходу (T_g), початку кристалізації (T_{ons}) та максимуму швидкості процесу кристалізації (T_x). У випадку багатостадійної кристалізації значення T_x визначались для кожної стадії процесу. Додатково до перелічених параметрів в окремих експериментах в умовах нагріву з постійною швидкістю визначались температури початку (T_m) та завершення (T_L) плавлення, які є важливими показниками схильності розплавів до аморфізації.

Визначення характеру структурних змін, які обумовлюють термічні ефекти на термограмах ДСК, і їх вплив на твердість були проведені на зразках, підданих нагрівам зі швидкістю 10 або 20 К/хв. до температур завершення відповідних фазових перетворень з наступним швидким охолодженням до кімнатної температури.

2.4 Методи вимірювання механічних властивостей, електроопору та дослідження мікро- та наноструктури стрічкових та об'ємних аморфних та нанокристалічних сплавів

В якості головного методу оцінки міцнісних властивостей використовувалось *вимірювання мікротвердості*, H_μ , що пов'язано як із різноманітністю форм, в яких одержувались зразки (стрічки, пластини, стрижні), так і широким колом досліджених сплавів і зручністю цього методу. З використанням наведеного в літературі коефіцієнту пропорційності між H_μ та межею плинності, σ_y , для аморфних і кристалічних сплавів на основі Fe ($H_\mu \approx 3,5\sigma_y$) [105] виміряні в роботі значення мікротвердості дозволяють оцінити цю важливу технічну характеристику сплавів.

Вимірювання H_μ стрічкових та об'ємних зразків проводили за допомогою стандартного мікротвердоміру ПМТ-3 при навантаженні 0,69 Н і витримці 10 с. Наведені в роботі значення мікротвердості одержані шляхом усереднення

результатів не менш, ніж 10 іспитів. Оцінена в роботі похибка вимірювань в залежності від якості поверхні зразків лежала в межах 1,5–2 %.

Рівень пластичності стрічкових зразків визначався за радіусом кривизни, при значенні якого відбувалось руйнування стрічок, затиснених між плоскими пластинами [106]. Для іспиту зразок вигинався у U-подібну форму і розміщувався між пластинами вільною поверхнею назовні. Відносна деформація руйнування, ε_f , при якій відбувався злам зразків оцінювалась за формулою $t/(d - t)$, де t – товщина стрічки, а d – відстань між пластинами в момент руйнування. Таким чином, для пластичних зразків $d = 2t$ і $\varepsilon_f = 1$. Одержані значення ε_f усереднювались за даними 5 іспитів з виключенням результатів, в яких пластичність була в декілька разів меншою, ніж у більшості вимірювань.

Для визначення межі міцності аморфних стрічок у вихідному стані використовувалася розривна машина «Інстрон». Зразки у вигляді стрічок випробовувались на одновісний розтяг. В табл. 2.3. наведені геометричні параметри випробовуваних зразків стрічок сплавів різного хімічного складу та номер їх виливу.

В процесі випробувань записувалась крива навантаження в координатах зусилля-деформація. Напруження руйнування визначалось за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{F_0}, \quad (2.1)$$

де F_0 – початкова площа поперечного перетину зразка, P – навантаження в момент руйнування.

Визначення напруження руйнування для перших об'ємних зразків (bulk) - пластини січенням $2 \times 10 \text{ мм}^2$ із сплавів HBRM-4 (B-375) та HB-2 (B-380) проводилось шляхом випробовування на *треточковий згин* (рис. 2.2).

Такий вид випробування має переваги перед випробуванням об'ємного металевих скла на одновісний стиск. Це обумовлено тим, що при треточковому згині руйнування відбувається в умовах дії розтягуючих, а не стискаючих

напружень, що дозволяє визначити міцність матеріалу при більш несприятливому варіанті навантаження, крім того, при стиску зразків, висота яких менша трьох діаметрів, має місце суттєвий вплив тертя на торцевих поверхнях, що завищує величину напруження руйнування, а при надто високих зразках можлива втрата стійкості зразка за Ейлером.

Таблиця 2.3

Геометричні параметри зразків

Сплав	Сплав НВ-2, (В-370)	Сплав НВСУ-1, (В-367)	Сплав НВСУ-2, (В-368)
Товщина, мм	0,030	0,025	0,022
Ширина, мм	11,4	7,6	10
Довжина робочої частини, мм	50	50	50

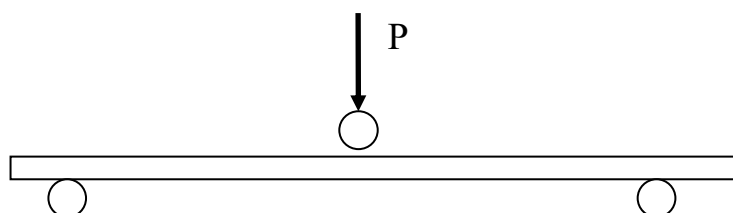


Рис. 2.2. Схема навантаження зразка при випробуваннях на триточковий згин

Напруження руйнування визначалось за формулою:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2b^2h}, \quad (2.2)$$

де P – навантаження в момент руйнування, $l = 40$ мм – відстань між опорами, $b = 2,06$ мм – товщина зразка, $h = 10,17$ мм – ширина зразка.

Із пластинки сплаву НВ-2 (В-380) вдалося вирізати лише один зразок мінімально необхідної довжини – 50 мм. З отриманої пластини сплаву НВ-2 (В-375) було вирізано 2 зразка. Схема вирізки зразків наведена на рис. 2.3.

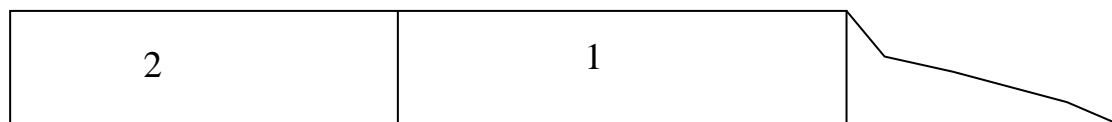


Рис. 2.3. Схема вирізки зразків: 1 (нижня частина) та 2 (верхня частина) – номери зразків.

Електричний опір та термічний коефіцієнт опору (ТКО) аморфних стрічок вимірювали *in situ* автоматизованим чотиризондовим методом на постійному струмі при швидкостях нагрівання 5 – 40 К/хв. В цьому методі впливи термо-ЕРС, обумовленої наявністю слабких температурних градієнтів, враховували шляхом усереднення позитивної та негативної напруги на зразку. Електричні затискні контакти зразків для вимірювання електроопору забезпечували срібними пластинками товщиною 3–4 мм.

Мікро- та наноструктуру швидкозагартованих стрічок та сколів об'ємних зразків досліджували методом *растрової електронної мікроскопії* на мікроскопі Tescan Mira 3 LMU. Технічні характеристики мікроскопу:

- прискорююча напруга: 200 В – 30 кВ;
- просторова роздільна здатність: 1 нм при 30 кВ, 2 нм при 3 кВ;
- просторова роздільна здатність в режимі низького вакууму: 1,5 нм при 30 кВ, 3 нм - 3 кВ;
- режим низького вакууму 7 – 150 Па.
- збільшення: 3,5х – 1 000 000х.

Для більш повної характеристики структури зразків додатково використовували мікроскоп JEOL JSM – 6490 LV, 10–20 kV. Дослідження поверхні пластин та відпалених стрічок без попередньої обробки проводились у режимах відбитих та вторинних електронів.

2.5 Технологічні особливості отримання вихідних сплавів, аморфних стрічок та об'ємних злитків з аморфною та/або аморфно-нанокристалічною структурою. Оцінки швидкості охолодження розплаву

2.5.1 Приготування вихідних сплавів з чистих компонентів та промислової сировини

Сплави номінальних складів (маса наважування – 1 кг) $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ і $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$, позначені далі як НВРС-4, NHRP-6 і NHRP-4 відповідно, а також інші (склад яких за результатами рентгено-флуоресцентного аналізу наведено в табл. 2.1) виплавлялися в індукційній печі в кварцових тиглях в атмосфері Ar з суміші хімічно чистих металів ($\geq 99.8\%$), полікристалічного кремнію (99.9%) і лігатур Fe_3C (попередньо синтезованої з армко-заліза і графіту), Fe_2V (синтезованої з армко-заліза і феро-бору ФБ-20) і ферофосфору ФФ-16 (Fe – 16 мас.% P). Виплавка лігатури Fe_3Y для приготуванням сплавів з ітрієм проводилася в дуговій печі. Вихідні ж сплави масою близько 1 кг з використанням лігатури Fe_3Y не можна було приготувати досить тривалим (до 20 хв.) ВЧ переплавом в тиглях із корунду чи кварцу без істотного зменшення вмісту ітрію в сплаві та збагачення його алюмінієм чи кремнієм, відповідно. Тому відповідний сплав з ітрієм (з лігатурою Fe_3Y) готувався безпосередньо в одному короткому (від 2 до 5 хв.) циклі плавлення безпосередньо перед гартуванням розплаву (від 0,05 до 0,5 кг).

Склад лігатур та вихідних злитків перевірявся за допомогою рентгенівського флуоресцентного та структурного аналізів. Склад вуглецю додатково уточнювали хімічним спектральним аналізом при спалюванні до 3 г дисперсного порошку. Хімічний аналіз швидкозагартованих стрічок, загартованих стрижнів та пластин довів добру відповідність заданому вмісту металоїдів та ітрію в них.

Основними особливостями індукційної плавки з використанням промислових металургійних лігатур та компонентів технічної чистоти та отримання вихідних

злитків нових економно-легованих сплавів на основі системи Fe–C–P–B є:

- використання як сировини металургійного феробору ФБ-20, ферофосфору ФФ-20-6, ФФ-16 та чавуну з різним вмістом вуглецю; а також фероніобієвої лігатури ФНб-60;

- ВЧ плавка спочатку проміжних лігатур Fe_3C , Fe_2B і FeNbSi , а потім сплаву здійснюється в захисній атмосфері аргону чи вуглекислоти після відкачки плавильної камери форвакуумним насосом;

- плавка проводиться без застосування флюсів, оскільки розплавлені оксиди бору утворювали на поверхні розплаву досить щільну захисну плівку, кількість В у складі лігатури Fe_2B та С у складі лігатури Fe_3C вводиться з запасом 3 мас.% від номіналу;

- перед кінцевим шихтуванням сплаву вибраної марки спочатку проводили рафінуючу ВЧ-плавку суміші промислових феросплавів з чавуном:

- кінцеве рафінування розплаву здійснювали з використанням флюсів, що містять B_2O_3 , CaO , MgO та інші оксиди в різних співвідношеннях, або з використанням флюсу, що є молібденовим склом з низькою температурою топлення. Для отримання чистих злитків вихідних сплавів необхідно було проводити мінімум дві плавки під флюсом;

- розливка сплаву (переворот тигля з розплавом в індукторі) здійснюється в графітову виливницю на повітрі або в захисній атмосфері аргону.

Використане молібденове скло (приблизний склад: $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}$) характеризується низькою температурою початку пом'якшення – 300°C , що забезпечило високий ступінь захисту сплаву до початку його плавлення.

В таблиці 2.4 наведені приклади шихтування нових сплавів з табл. 2.1, що здійснювалися при відпрацюванні плавки та розливки на повітрі вихідних злитків розроблених сплавів.

Таблиця 2.4

Приклади використаних шихти промислових феросплавів та інших компонентів технічної чистоти (маса наведена в грамах) при виплавці 5 кг злитків нових сплавів

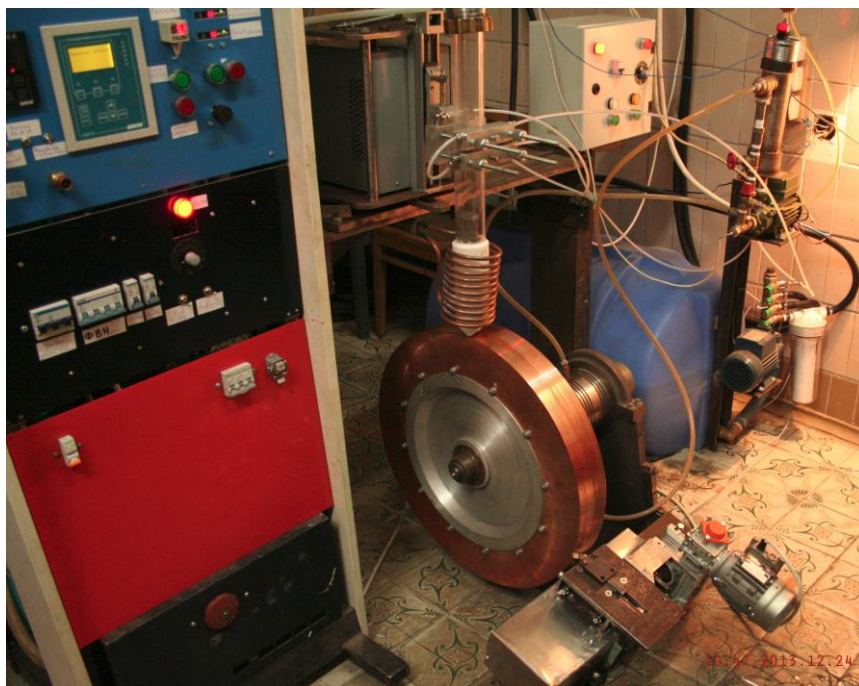
Марка сплаву	ФХ-400А / 001А // 800	ФБ-20/ Fe ₂ B	ФВЛ-70 / W	ФМо-60 / Мо	FeNbSi / Nb	Чавун/ Fe ₃ C	Fe Армко	Ni/Co// Cr	Мн-965 / V	Кр0 / Al	Fe ₃ Y / ФФ-20 //ФФ-16
НВРС-3		/ 1275		665,8		/ 933	722	// 243	25,2	12,9	/1129
НВРС-4	/163,2	/624,8		652,4		/1281	196,3		56,0	51,6	//1975
NHRS (Co1)	/ 602	750		/176			1740	1150 /705		125	
NHRP-6		/684,9		/387,7		/1092	41,7	474,6 /357,3 //105,1	/51,5	56,8 /54,5	//1760
НВ-4	// 317	/ 2583	276,2	159,4	132,5 / 58,3		922	/435 //13,5	/ 107,4		
НВСУ-2-1	// 997	482,3	931,5	1396	-	432,8	-	/ 263	18,7	/21,1	457,6

2.5.2 Одержання швидкозагартованих стрічок

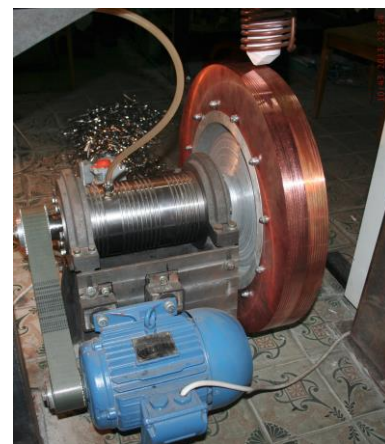
Протягом виконання дисертаційної роботи було розроблено та створено Дослідний зразок гартувального блоку для над швидкого охолодження (НШОР), який є основною самостійною частиною установки відкритого типу для отримання аморфних та наноструктурованих стрічок (рис. 2.4).

Основними конструктивними та експлуатаційними характеристиками дослідного зразка гартувального блоку обладнання для отримання тонких (18–50 мкм) металевих стрічок з аморфною та аморфно-нанокристалічною структурою методом лиття плоского потоку розплаву на диск-охолоджувач, що швидко обертається є: продуктивність отримання швидкозагартованої стрічки – 0,5–2,5 кг/цикл; температура нагріву розплаву – до 1650 °С; швидкість сходу сформованої стрічки (діапазон регулювання робочої лінійної швидкості обертання

гартувального диску) – 10–30 м/с; ширина стрічки – 3–25 мм; типова швидкість охолодження розплаву – $(5–10) \cdot 10^5$ К/с.



а



б

Рис. 2.4. Дослідний зразок гартувального блоку установки відкритого типу для отримання аморфних та наноструктурованих стрічок (а); процес гартування розплаву та отримана стрічка сплаву NHRS-(Co1) шириною 4 мм (б)

Встановлено, що хімічний склад сплаву, зокрема рівень домішок, внесених у сплав з промислових феросплавів, помітно впливає на його технологічність при загартуванні розплаву. Використані методи рафінування розплаву, в т.ч. застосування ВЧ-плавки під флюсом, дозволили отримати якісну стрічку при розливці близько 2 кг економно-легованого розплаву.

Найкращі ливарні властивості мали сплави 1-ої і 3-ої групи, леговані нікелем (до 20 ат.%) та кобальтом (до 8,5 ат.%). На рис. 2.5 б наведені фотографії процесу гартування розплаву сплаву NHRS-1 з використанням дослідного зразка гартувального блоку обладнання для НШОР.

Серед стрічкових сплавів слід виділити пластичний функціональний сплав ХКБРС (NHRS-(Co1)), на який подано заявку на винахід «Резистивний корозійностійкий аморфний сплав на основі заліза» і отримано спочатку деклараційний патент на корисну модель № 86157 (Опубл. 10.12.2013 р. Бюл. № 23), а потім патент на винахід № 104983 (Опубліковано: 25.03.2014 р.)

Пластичні стрічки товщиною 18–22 мкм, що витримували 180° перегин по нульовому радіусу, були отримані також із сплавів НВ-4, NHRP-4 та NHRP-6 при гартуванні до 2,5 кг розплаву.

2.5.3 Одержання об'ємних аморфних та нанокристалічних зразків (пластинок, стрижнів) нових складно-легованих сплавів

В рамках дисертаційної роботи з використанням виготовленого обладнання для ВЧ плавки та отримання об'ємноаморфізованих злитків (стрижнів) перерізом від 3 до 200 мм² методом розливки розплаву під тиском в мідний кокіль в захисній атмосфері аргону (рис. 2.5). були отримані майже 100% в аморфному стані прутки сплавів НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1 товщиною 3-3,5 мм.



Рис. 2.5. Установка для ВЧ-плавки та отримання об'ємноаморфізованих злитків (пластин та стрижнів) перерізом від 3 до 200 мм²

Гартувальний блок обладнання являє собою набір мідних ливарних форм круглого та прямокутного січення, стрижневої (конусної), пластинчатої та клиновидної форми (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Мідний гартувальний блок для НШОР (а) – двомісна ливарна пластинчата форма перерізом $2 \times 10 \times 250 \text{ мм}^3$ та $5 \times 20 \times 250 \text{ мм}^2$; (б) – клиновидна гартувальна форма $(3 \times 10 - 2 \times 8) \times 160 \text{ мм}^2$

Обладнання для отримання об'ємноаморфізованих злитків (стержнів чи пластин) забезпечує: температуру нагріву розплаву – до 1650°C ; величину тиску в плавильній камері – $0,5\text{--}1,2$ бар та залишкового тиску при вакуумуванні – 10^{-3} мБар; величину надлишкового тиску ежектування розплаву – $0,45\text{--}1,7$ бар; похибку вимірювання температури розплаву в плавильній камері до $\pm 5\%$; січення злитків від 3 до 200 мм^2 , довжина від 25 до 250 мм.

На рис. 2.7 наведені отримані пластини нанокристалічного сплаву (HBRM-4 товщиною 3 мм.) та подрібнені шматочки стрижневидного аморфного злитку (HBCY-1-1 товщиною 2–3 мм).

Загалом, об'ємні зразки отримували шляхом заливання або ежектування розплаву під надлишковим тиском 50 кПа в масивні мідні виливниці висотою 120 мм прямокутного постійного ($5 \times 10 \text{ мм}^2$) або клиновидного ($(0,5\text{--}2,5) \times 10 \text{ мм}^2$) перерізу.

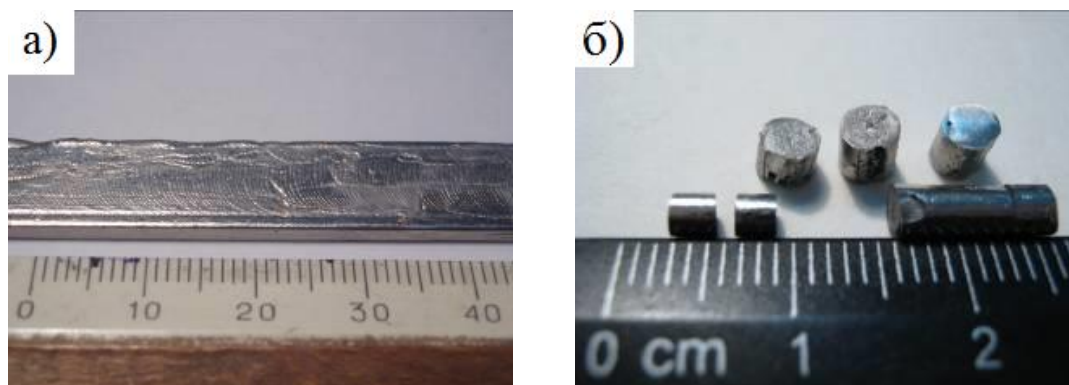


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд злитків сплавів HBRM-4 товщиною 3 мм – (а) та HBCY-1-1 товщиною 2,5–3 мм – (б)

Виготовлені додаткові гартівні блоки оснащення забезпечують варіювання швидкості охолодження розплаву в тому числі в одному процесі (конусні та клинові мідні виливниці). Показано, що для економно-легованих сплавів отримання аморфно-нанокристалічних пластин, чи прутків можна здійснювати шляхом вертикального ежектування розплаву під досить великим надлишковим тиском (до 60 кПа) чи простої заливки в масивний мідний блок. На рис. 2.8 продемонстровано саме такий метод отримання пластинок перерізом 3×10 та 5×10 мм².

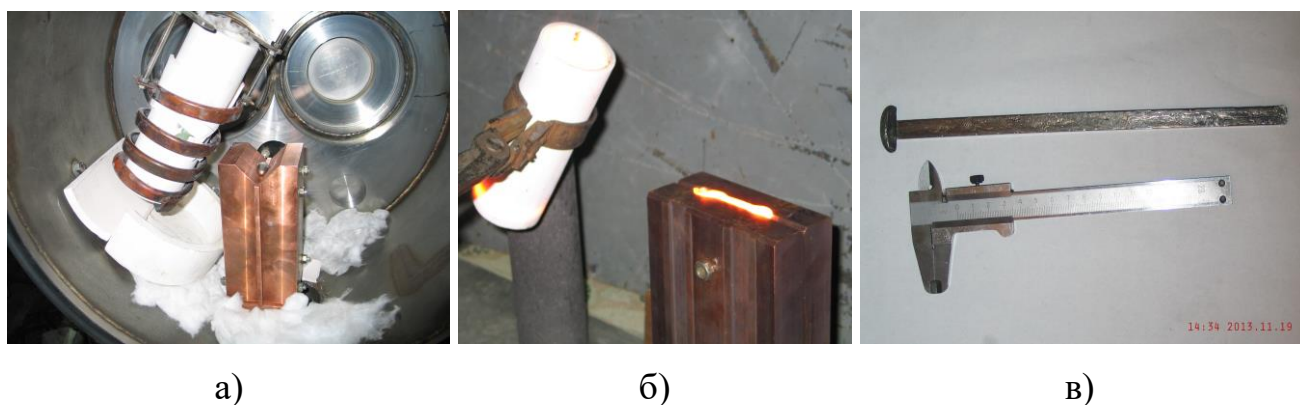


Рис. 2.8. Установка для ВЧ-плавки та отримання об'ємноаморфізованих злитків (пластинок чи стрижнів) перерізом від 3 до 200 мм² в захисній атмосфері (а); процес отримання пластинок нанокристалічного сплаву HBRM-4 перерізом 3×10 та 5×10 мм² заливкою розплаву в мідний гартувальний блок на повітрі (б)

За рахунок вертикальної конструкції форми потік розплаву заповнював від 1/3 до 2/3 висоти ливарної форми. Процес заливки продовжувався не довше 1 с., що забезпечило при гарній адгезії перегрітого розплаву до стінок ливарної форми високу швидкість охолодження. На рисунку 2.9 а наведена термограма (пірометрична крива) охолодження розплаву НВСУ-2, отримана безпосередньо перед початком його нагріву та ежектування. З приведеної залежності можна чітко визначити температуру ліквідусу. На рис. 2.9 б, в наведені термограми процесу гартування цього розплаву при отриманні аморфної стрічки та об'ємного зразка, відповідно.

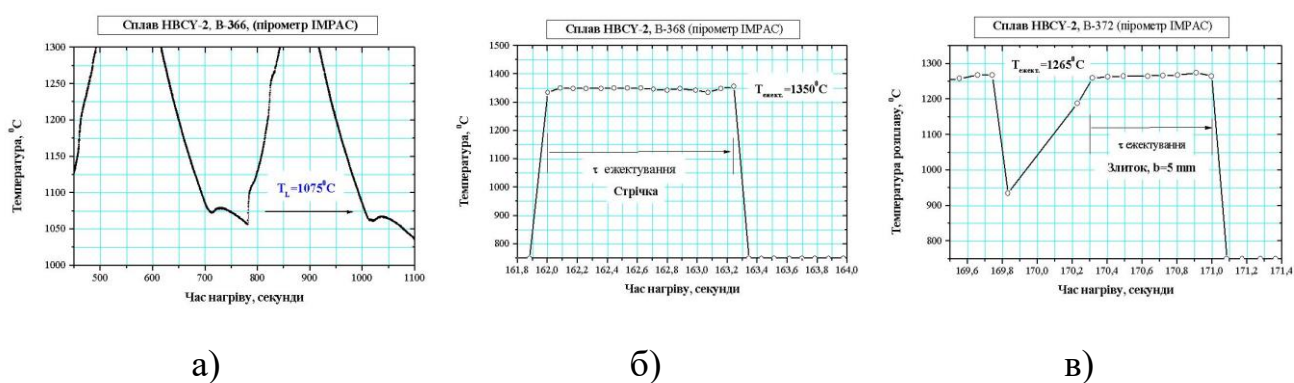


Рис. 2.9. Термограми (пірометричні криві) розплаву НВСУ-2: а – при повільному охолодженні злитку; б – в процесі отримання стрічки НВСУ-2 (вага 60 г); в – в процесі отримання аморфно-нанокристалічного об'ємного зразка січенням $5 \times 10 \text{ мм}^2$, вагою 90 г

Різке падіння температури розплаву в точці його попадання на гартувальний диск чи в ливарну форму на термограмах свідчить про завершення процесу отримання швидкозагартованого матеріалу. Оскільки процес заливки та твердіння об'ємних зразків масою від 40 до 100 г в ливарній формі продовжувався не довше 1 с, то, враховуючи різницю температур початку розливки розплаву ($1250\text{--}1400^\circ\text{C}$) та завершення твердіння (температура форми була близько 25°C після завершення експерименту), швидкість охолодження пластинок вилитих під тиском можна оцінити величиною $> 10^3 \text{ K/s}$. При цьому, природно, що швидкість

охолодження нижньої частини пластинки, незалежно від її товщини, буде завжди вищою ніж верхньої.

Основою технологічної схеми отримання об'ємних зразків було ежектування певним чином обробленого (перегрітого та витриманого) розплаву. Важливим фактором в цьому процесі було досягнення мінімальної в'язкості розплаву для забезпечення швидкого та повного заповнення гартувальної форми. В цьому відношенні найбільш перспективними є сплави NHRS (Co-1), NHRP-4, NHRP-6, HBPC-4, HB-4 та HBCY-2 (отримана найміцніша пластинка товщиною 2 мм). Слід відзначити, що останній сплав не містив вольфраму та ітрію, але був частково аморфним, хоча його ливарні властивості були не оптимальними, зокрема кінематична в'язкість була що не найвищою.

Таким чином, запропонована по суті нова методика отримання, в т.ч. легованих РЗМ, швидкозагартованих сплавів Fe-(Ni,Co,Cr,Mn,Mo,W,V,Nb)–(Si,B,C,P), що забезпечила формування переважно аморфного стану в пластинах перерізом до 40 мм² та наноструктурного – в пластинах до 100 мм².

Розроблені технології отримання об'ємноаморфізованих пластин масою до 0,5 кг/цикл є передумовою широкого впровадження результатів даної наукової роботи.

2.6 Оцінки швидкості охолодження зразків у формі стрічок, пластин та стрижнів

Фізичним параметром, що визначає схильність сплаву до аморфізації є мінімальна (критична) швидкість охолодження, R_c , при якій практично повністю пригнічуються процеси формування кристалічних фаз у розплаві. Експериментально значення R_c може бути визначено шляхом зіставлення результатів структурного аналізу зразків, одержаних при різних швидкостях охолодження, з даними термографічного аналізу. Для металевих сплавів, схильних до об'ємної аморфізації, такий експеримент може бути здійсненим шляхом вимірювання кривих охолодження за допомогою серії термопар,

розміщених вздовж бокової поверхні клинчастої виливниці на різних відстанях від нижньої частини [107–110]. За результатами вимірювань кривих охолодження було встановлено, що швидкості охолодження у виливниці висотою 100 мм та шириною 10 мм у верхній частині лежать у межах двох порядків величини (від 860 до 9 K/c) [108] і знаходяться у діапазоні, в якому відбувається аморфізація переважної кількості ОАС. Аналіз режиму тепловіддачі показав, що значення критерію Біо (hd/λ , де h – коефіцієнт тепловіддачі на межі розплав виливниці, D – товщина шару розплаву, що твердіє, а λ – теплопровідність розплаву) лежить у межах від 0,5 до 0,05 [109]. Це означає [111, 112], що криві охолодження коректно апроксимуються експоненціальними залежностями, а швидкість охолодження пропорційна температурі і коефіцієнту тепловіддачі та обернено пропорційна товщині шару, що твердіє:

$$R_C = h(T - T_{20}) / \rho C_p D, \quad (2.3)$$

де T_{20} – температура підкладки (виливниці), ρ – густина розплаву, а C_p – його теплоємність. З рівняння (2.3) безпосередньо випливає, що процесі охолодження важливу роль відіграє якість термічного контакту між розплавом та поверхнею виливниці.

З іншого боку дослідження контактних поверхонь швидкоохолоджених зразків, що твердіють на теплопровідних підкладках, показало наявність на них так званих газових каверн, де охолодження відбувається через тонкий шар газу, в якому відбувається лиття. Відносна площа таких ділянок, в яких швидкість охолодження істотно менша, ніж у зонах безпосереднього контакту розплаву з підкладкою, залежить від якості поверхні виливниці та від умов змочування її розплавом. В свою чергу, на останній фактор суттєво впливають такі технологічні параметри процесу гартування розплаву, як тиск під яким розплав приводиться у контакт з підкладкою, та температура розплаву [113]. Відмітимо, що в багатьох

експериментах (наприклад, [114, 115]) надлишковий тиск, який використовується для ежекції розплаву у мідний кокіль, складає $\geq 0,1$ МПа.

Дослідження поверхні одержаних у роботі злитків (рис. 2.10) показують, що параметри процесу лиття були достатніми для забезпечення відносно щільного контакту розплаву зі стінками виливниці, про що свідчить відбиток рельєфу на поверхні, а також частинки міді (рис. 2.10 а). В той же час висока шорсткість стінок виливниці, яка є наслідком механічної обробки, обумовлює низьку якість контакту в рівчачках. Найбільш вірогідно, що саме відносно низька якість термічного контакту є причиною неповної аморфізації розплавів НВСУ-2 і НВРМ-4 в пластинках товщиною 2 мм. Для перевірки ступеню впливу шорсткості охолоджуваної поверхні на ефективність процесу гартування розплаву доцільно провести додаткові експерименти по литтю у кокіль зі шліфованими стінками.

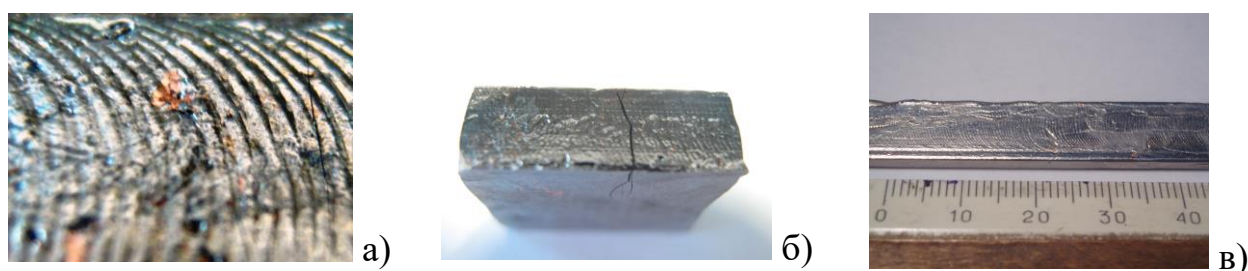


Рис. 2.10. Зовнішній вигляд злитків сплавів НВСУ-1 товщиною 5 мм (а, б) та НВРМ-4 товщиною 3 мм

Візуальний аналіз поверхні пластин зі сплавів НВСУ-1 та НВСУ-2 товщиною 5 мм показав наявність макроскопічних тріщин (рис. 2.10 б), які не спостерігались у злитках цих сплавів меншої товщини (2 мм) і на пластинах зі сплаву НВРМ-4 (рис. 2.10 в). Очевидно, що тріщини є результатом дії високих гартівних напружень у злитку, які утворюються в процесі охолодження злитку за рахунок значного температурного градієнту, обумовленого різницею температур розплаву та виливниці у поєднанні з низьким (близько $4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) коефіцієнтом теплопровідності сплавів на основі заліза системи Fe–Cr–Mo–W–Si–Mn–C–B [109].

Одним із можливих засобів зниження рівня термічних градієнтів та відповідно зменшення вірогідності утворення тріщин, які негативно впливають на механічні властивості злитків, є підігрів виливниці до достатньо високих температур (473–573 K), які ти не менш є істотно нижчими температур склування розплавів. Слід також очікувати, що неминуче (згідно рівнянню (2.3)) зниження швидкості охолодження, обумовлене підвищенням T_{20} , може бути компенсовано за рахунок покращення якості термічного контакту (підвищення коефіцієнту тепловіддачі h).

При отриманні об'ємноаморфізованих злитків (пластинок та стрижнів) нових сплавів, виготовлених рафінуванням із вихідних промислових лігатур та сировини, показано, що саме метод розливки розплаву під надлишковим тиском (вищим за 0,5 атм.) в мідний кокіль товщиною 2–3 мм в захисній атмосфері аргону чи гелію дає можливість отримати їх майже повністю в аморфному стані, як це буде показано в наступному розділі для стрижнів діаметром 3–3,5 мм, виготовлених зі складнолегованих сплавів HBCY-1-1 та HBCY-2-1, що містять ітрій та алюміній.

Таким чином, одержані в роботі швидкоохолоджені зразки, перелік яких наведено в таблиці 2.4, мали форму стрічок, пластин та стрижнів різної товщини. Враховуючи, що однією з проблем, яка вирішувалась в роботі, було встановлення схильності розплавів до аморфізації, в якості загальної порівняльної характеристики одержаних зразків було обрано ефективну швидкість охолодження, R . Як відомо, значення R є обернено пропорційні товщині швидкоохолоджених зразків, D (рівняння 2.3), але аналіз літературних джерел показує, що залежності $R(D)$ є різними для різних умов лиття [116].

Зокрема, аналіз експериментально визначених в роботах [109, 110, 117, 118] швидкостей охолодження в процесі лиття об'ємних зразків ($D \geq 1$ мм) (твердіння розплавів у металевих виливницях) показав (рис. 2.11 а), що зв'язок між R та товщиною може бути задовільно апроксимований залежністю виду $R = 10,58 + 989,05/D$ [мм].

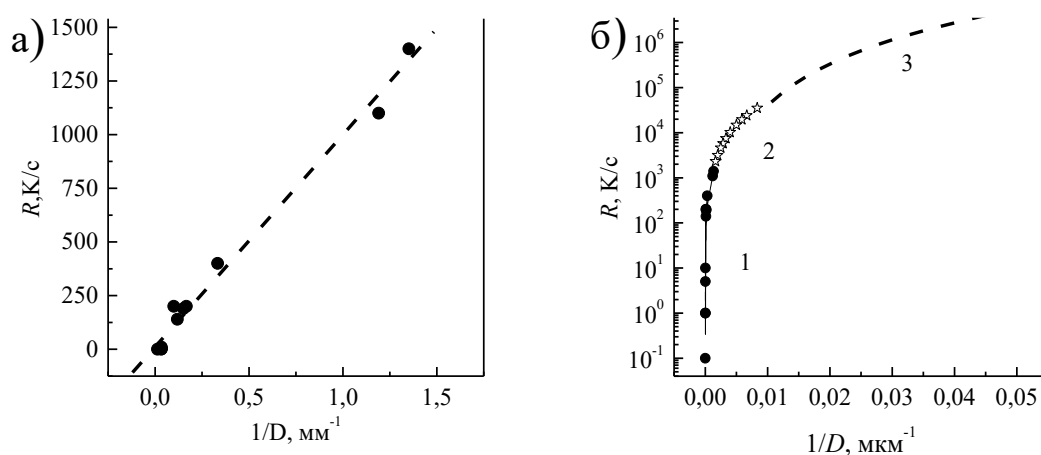


Рис. 2.11. Усереднена залежність швидкості охолодження об'ємних зразків товщиною $D \geq 1$ мм за даними [109, 110, 117, 118] (а); (б) узагальнення залежності 1, наведеної на (а), з емпіричними співвідношеннями $R(D)$, наведеними в тексті, для пластин товщиною 100–1000 мкм (2) та для стрічок, одержаних за методом спінінгування розплаву (3)

В той же час, експерименти по визначенню швидкостей охолодження стрічок товщиною ≤ 100 мкм у методі спінінгування розплаву показали [110], що R є більш сильною функцією товщини $\lg R = 10,8 - 3,1 \times \lg D$ [мкм], а для пластин, товщина яких лежить у межах 100–1000 мкм, в роботі [116] було одержано співвідношення $\lg R = 8,06 - 1,69 \times \lg D$. Проведений в роботі [119] аналіз показав, що зміна характеру залежностей $R(D)$, яка узагальнена на рис. 2.11 б, для різних діапазонів товщини швидкоохолоджених зразків обумовлена зміною механізму охолодження від близького до ідеального (у стрічках) до ньютонівського (в об'ємних зразках).

З використанням залежностей $R(D)$ для різних діапазонів товщин, а також з урахуванням різниці у швидкості охолодження злитків у формі пластин та стрижнів з однаковими значеннями товщини і діаметру за геометричними параметрами усіх досліджених стрічкових та об'ємних зразків, досліджених у даній роботі, були розраховані швидкості охолодження, які разом з переліком зразків наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

Перелік досліджених зразків та швидкості їх охолодження, розраховані за емпіричними рівняннями з робіт [116 – 120]

Марка сплаву	Товщина стрічок, мкм	Оцінені швидкості, К/с	Об'ємні зразки	Оцінені швидкості, К/с
Група 1				
НВ-1	18	$8,11 \times 10^6$	-	
НВ-2	33	$1,23 \times 10^6$	Пластини – 2 /3 мм	505/340
НВ-3	27	$2,31 \times 10^6$	-	
НВ-4	25	$2,93 \times 10^6$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
НВРМ-4	20	$5,85 \times 10^6$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
Група 2				
НВРС-2	38	$7,99 \times 10^5$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
НВРС-3	19	$6,85 \times 10^6$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
НВРС-4	22	$4,35 \times 10^6$	Пластина – 5 мм	208
Група 3				
NHRS (Co-1)	23	$3,79 \times 10^6$	Пруток – 3,5 мм	293
NHRP-2	22	$4,35 \times 10^6$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
NHRP-3	20	$5,85 \times 10^6$	Пластини – 3 /5 мм	340 / 208
NHRP-4	25	$2,93 \times 10^6$	Стрижень – 3,5 мм	448 *)
NHRP-6	27	$2,31 \times 10^6$	Пластина – 5 мм	208
Група 4				
НВСУ-1	28	$2,06 \times 10^6$	Пластини – 2/5мм	505/340
НВСУ-2	25	$2,93 \times 10^6$	Пластини – 2/5 мм	505/340
НВСУ-3	28	$2,06 \times 10^6$		
НВСУ-1-1	40	$6,82 \times 10^5$	Стрижень – 3,8 мм	414
НВСУ-2-1	30	$1,66 \times 10^6$	Стрижень – 3,5 мм	448
НВСУ-3-1			Стрижень – 3,5 мм	448

Як можна бачити з результатів, наведених в таблиці 2.5, швидкості охолодження досліджених в роботі стрічкових зразків лежать в межах одного порядку величини (від $6,82 \cdot 10^5$ до $8,1 \cdot 10^6$ К/с), а об'ємних зразків – від 100 до 3200 К/с.

Відмітимо, що значення швидкостей охолодження для стрижнів, розраховані за відповідним рівнянням для об'ємних зразків (відмічені зірочками) були збільшені в 1,53 рази (домножені на встановлений поза межами цієї роботи коефіцієнт, що враховує геометричний фактор), оскільки експериментальні

оцінки R на рис. 2.11 а були одержані переважно для охолодження зразків пластинчастої форми.

2.7 Висновки до розділу 2

1. З використанням дослідного зразка гартувального блоку обладнання для надшвидкого охолодження розплаву (НШОР) відпрацьована технологія одержання економнолегованих високоміцних аморфних стрічок сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{V}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Al})-\text{Y}-(\text{Si}, \text{B}, \text{P}, \text{C})$.

2. Розроблене та виготовлене технологічне оснащення (розбірні мідні гартувальні прямокутні, клинові та циліндричні виливниці) для отримання стрижнів та пластин із сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{P})$ з аморфною чи нанокристалічною структурою.

3. Показано, що легування сплаву нікелем (до 20 ат.%) та кобальтом (до 8,5 ат.%) та зменшення вмісту хрому при збільшенні сумарного вмісту металоїдів до 20–24 ат.% призводить до підвищення ливарних властивостей сплавів та сприяє процесу пригнічення кристалізації (формуванню аморфного або аморфно-нанокристалічного структурного стану в об'ємних зразках).

4. При отриманні партій об'ємних злитків (пластинок та стрижнів) нових сплавів, виготовлених рафінуванням із вихідних промислових лігатур та сировини, показано, що саме метод розливки розплаву під надлишковим тиском (вищим за 0,5 атм.) в мідний кокіль в захисній атмосфері аргону дає можливість отримати їх майже 100% в аморфному стані до товщини 3,8 мм.

5. За результатами аналізу процесу охолодження розплаву на масивних підкладках різної конфігурації і експериментальних даних, наведених в літературі, розроблена методика визначення ефективної швидкості охолодження зразків різної товщини та форми, з використанням якої встановлено, що швидкості охолодження, які були досягнуті в розроблених в роботі методах гартування розплавів, лежать в межах від 100 до $5,4 \cdot 10^6$ К/с.

РОЗДІЛ 3. СХИЛЬНІСТЬ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ

$\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-27}$ ДО АМОРФІЗАЦІЇ. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ АМОРФНОГО ЧИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО СТРУКТУРНОГО СТАНУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА УМОВ НЕРІВНОВАЖНОГО ТВЕРДІННЯ СПЛАВІВ

У цьому розділі представлено особливості формування аморфного чи аморфно-нанокристалічного гетерофазного структурного стану в залежності від хімічного складу та умов нерівноважного твердіння сплавів, а також наведені результати дослідження схильності до склоутворення (аморфізації) та термічної стійкості складнолегованих сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32} \text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ з різним вмістом перехідних металів та металоїдів.

3.1 Аналіз схильності нових складнолегованих сплавів до аморфізації

Однією з найбільш важливих проблем у розробці об'ємно аморфізованих сплавів є оцінка їх схильності до аморфізації. Як відмічалось вище, до теперішнього часу в якості апіорного критерію схильності розплавів до аморфізації використовували оцінки критичної швидкості охолодження, потрібної для запобігання кристалізації розплаву, R_c . Експериментальні оцінки цього параметру є достатньо складною проблемою, тому в літературі такі дані є вельми обмеженими.

Наведені в таблиці 2.4 типи стрічкових та об'ємних зразків (марки та швидкості їх охолодження, розраховані за наведеними в попередньому розділі емпіричними рівняннями та хімічний склад сплаву) були досліджені з метою встановлення композицій сплавів, що характеризуються найбільшою здатністю до склування (аморфізації).

Проведені рентгенографічні дослідження швидкоохолоджених стрічок показали, що їх дифрактограми мали вигляд, типовий для аморфних металевих сплавів (рис. 3.1).

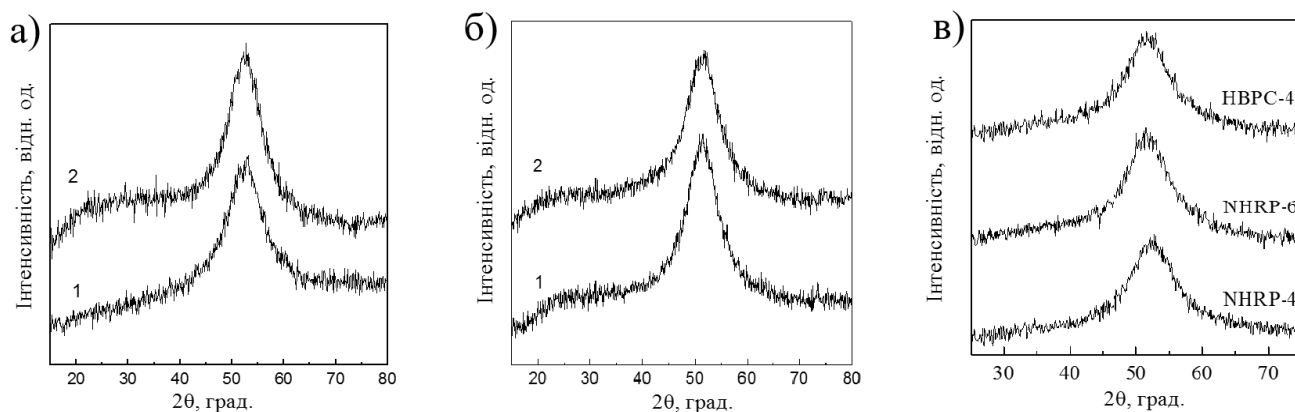


Рис. 3.1. Дифрактограми швидкоохолоджених стрічок сплавів: а) HB-1 (1) та HB-2 (2), б) HBCY-1 (1) та HBCY-2 (2); в) HBPC-4, NHRP-4 та NHRP-6

Аналіз кутових положень максимумів розсіяння, висот першого максимуму $I(2\theta)$ та міжатомних відстаней r_1 показав, що для стрічок всіх досліджених сплавів в вихідному стані атомна будова є достатньо схожою. Розраховані за цими даними розміри ОКР (L) лежать у межах 1,11–1,61 нм (табл. 3.1), що також є типовим для металевих стекел. Це свідчить, що технологічні параметри метода спінінгування розплаву, використані у даній роботі, забезпечували швидкості охолодження, достатні для повного пригнічення процесу кристалізації у досліджених розплавах. Отримані величини L вихідних аморфних стрічок для різних груп сплавів не корелюють з хімічним складом та їх схильністю до аморфізації. Так, мінімальні розміри ОКР, отримані для стрічок легованого ітрієм сплаву HBCY-2-1 (1,11 нм) з високою та для HB-4 (1,21 нм) і HBRM-4 (1,23 нм) – з низькою схильністю до аморфізації.

З фізичної точки зору найточніша кількісна характеристика схильності розплаву до аморфізації – мінімальна (критична) швидкість охолодження, R_c , при якій в розплаві не встигає сформуватися експериментально виявлювана частка кристалічної фази (як правило, $\leq 1\%$).

Однак ці вимірювання достатньо складні і до теперішнього часу експериментально визначені R_c для об'ємних металевих сплавів (ОМС) на основі Fe наведено лише у кількох роботах, про що йшлося в попередньому розділі. Наявні в літературі дані щодо аморфізації широкого кола металічних розплавів

дозволили встановити емпіричні кореляції між значеннями R_c і D_c та низкою термодинамічних критеріїв, що характеризують схильність розплавів до склоутворення [67]. Зокрема, якісними критеріями схильності є відносна температура склування $T_{rg}=T_g/T_L$, температурний діапазон існування переохолодженого розплаву $T_{ons}-T_g$, а також відношення $\gamma = T_{ons}/(T_g + T_L)$ [67].

Таблиця 3.1

Параметри структури досліджених сплавів

Марка сплаву	Півширина гало, град.	$2\theta_B$, град.	Розмір ОКР, L, нм (частка, X)	Середня міжатомна відстань, нм
<i>Група 1</i>				
НВ-1	9,16278	52,41	1,25	0,249
НВ-2	7,37224	52,46	1,53	0,249
НВ-3			1,58	0,251
НВРМ-4	9,28365	52,38	1,23	0,249
НВ-4	8,41275	52,263	1,22	0,250
<i>Група 2</i>				
НВРС-2	7,29045	51,933	1,408	0,251
НВРС-3	6,79718	52,010	1,511	0,251
<i>Група 3</i>				
NHRS (Co-1)	7,59071	52,639	1,357	0,248
NHRP-2	0,22548	51,727	45,5 (1,3)	0,253
	6,87164	52,496	1,498 (98,7)	0,249
NHRP-4	7,72024	52,413	1,333	0,249
<i>Група 4</i>				
НВСУ-1	7,05809	51,44	1,61	0,254
НВСУ-2	7,62558	51,38	1,49	0,254
НВСУ-2-1	10,260	51,123	1,11	0,255

Порівнянням результатів структурних досліджень низки одержаних в рамках цієї роботи сплавів було встановлено, що використання критерію γ дозволяє якісно прогнозувати критичну товщину зливків. Однак розширення кола досліджених сплавів виявило певні розбіжності між прогнозами, зробленими з використанням цього критерію, а подальший аналіз СА, наведений у літературі,

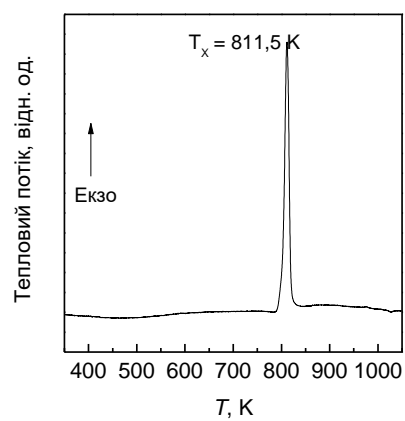
призвів до розробки низки нових термодинамічних критеріїв, які більш коректно характеризують умови аморфізації розплавів. Виходячи з цього, в даній роботі було проведено розширений аналіз СА досліджених сплавів з порівнянням ефективності декількох критеріїв.

В якості таких критеріїв, додатково до критерію γ , були обрані два критерії $\gamma_m = (2T_{\text{ons}} - T_g)/T_l$ та $\omega = \frac{T_g}{T_{\text{ons}}} - \frac{2T_g}{T_g + T_l}$, для яких в роботі [117] наведені емпіричні залежності швидкостей охолодження (К/с) у вигляді $R_c(\gamma) = 1,333 \times 10^{21} \exp(-113,138\gamma)$, $R_c(\gamma_m) = 3,947 \times 10^{14} \exp(-43,802\gamma_m)$ та $R_c(\omega) = 1,833 \times 10^{-3} \exp(54,639\omega)$.

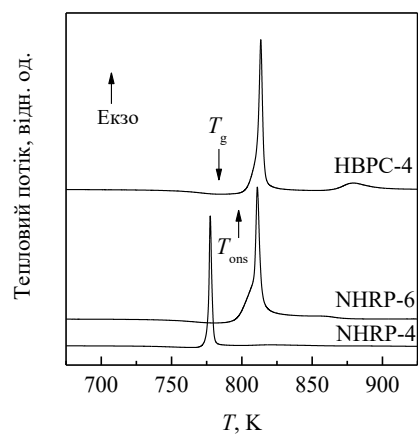
Однією з важливих характеристик аморфних сплавів є термічна стійкість (температура початку кристалізації T_{ons}), оскільки вона визначає температурно-часові межі, в яких зберігаються фізичні властивості, притаманні аморфній структурі. Окрім температури T_{ons} , значення якої оцінювалось переважно при швидкості нагріву 10 К/хв, термограми ДСК, наведені на рис. 3.2, містять непряму інформацію відносно структури швидкоохолоджених стрічок і характеру переходу аморфних фаз у рівноважний кристалічний стан. Як можна бачити з наведених даних, перехід аморфних фаз в досліджених сплавах починається при різних температурах і відбувається в одну (сплави НВ-1, НВ-2, НВРС-4, NHRP-4, NHRP-6, рис. 3.2 а), дві (сплави МГ-1, НВРС-3, НВРС-4, НВ-4, рис. 3.2 б), три (сплави NHRSCo-1, NHRP-2, НВСУ-1 НВСУ-2, НВСУ-3 рис. 3.2 в), чотири (сплав НВСУ-2-1, рис. 3.2 г) та навіть у п'ять стадій (НВ-3, НВСУ-1-1, рис. 3.2 д).

Загальною рисою усіх без винятку термограм швидкоохолоджених стрічок досліджених сплавів і додатковим підтвердженням аморфного характеру їх структури є наявність невеликого ендотермічного ефекту безпосередньо перед початком кристалізації, який є ознакою склоподібного переходу, кількісною характеристикою якого є температура склування, T_g (температура точки перегину термограми).

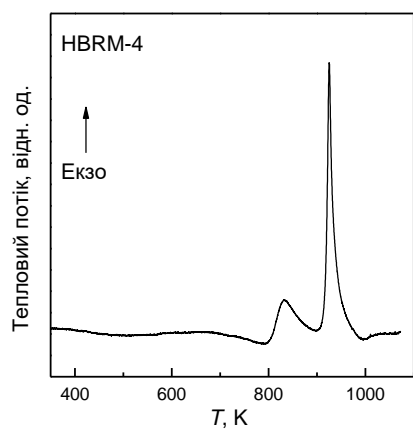
Окрім температур T_g та T_{ons} , параметр γ включає також T_L , яка є важливою технологічною характеристикою процесу лиття, оскільки в істотній мірі визначає в'язкість розплаву.



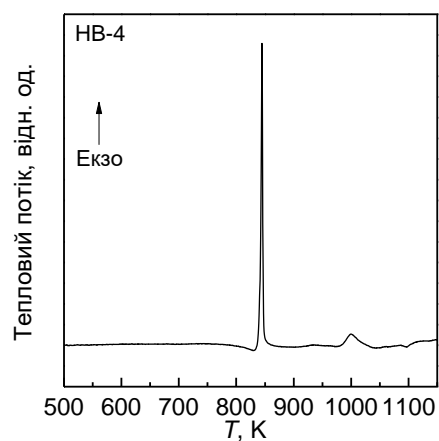
а)



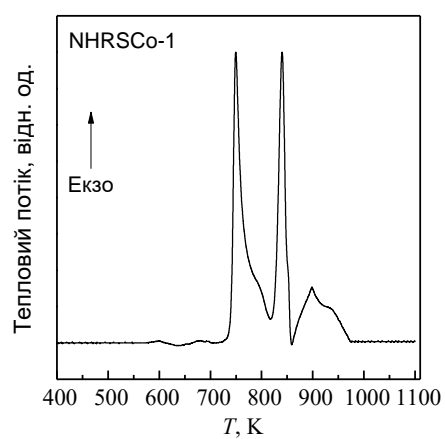
а)



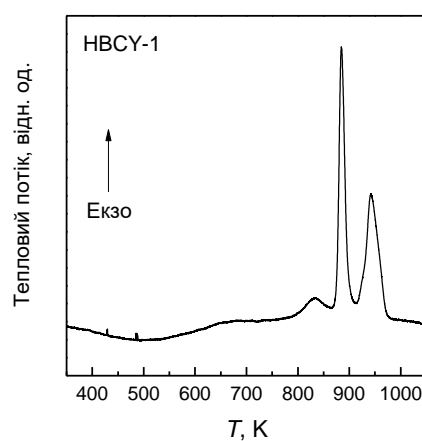
б)



б)



в)



в)

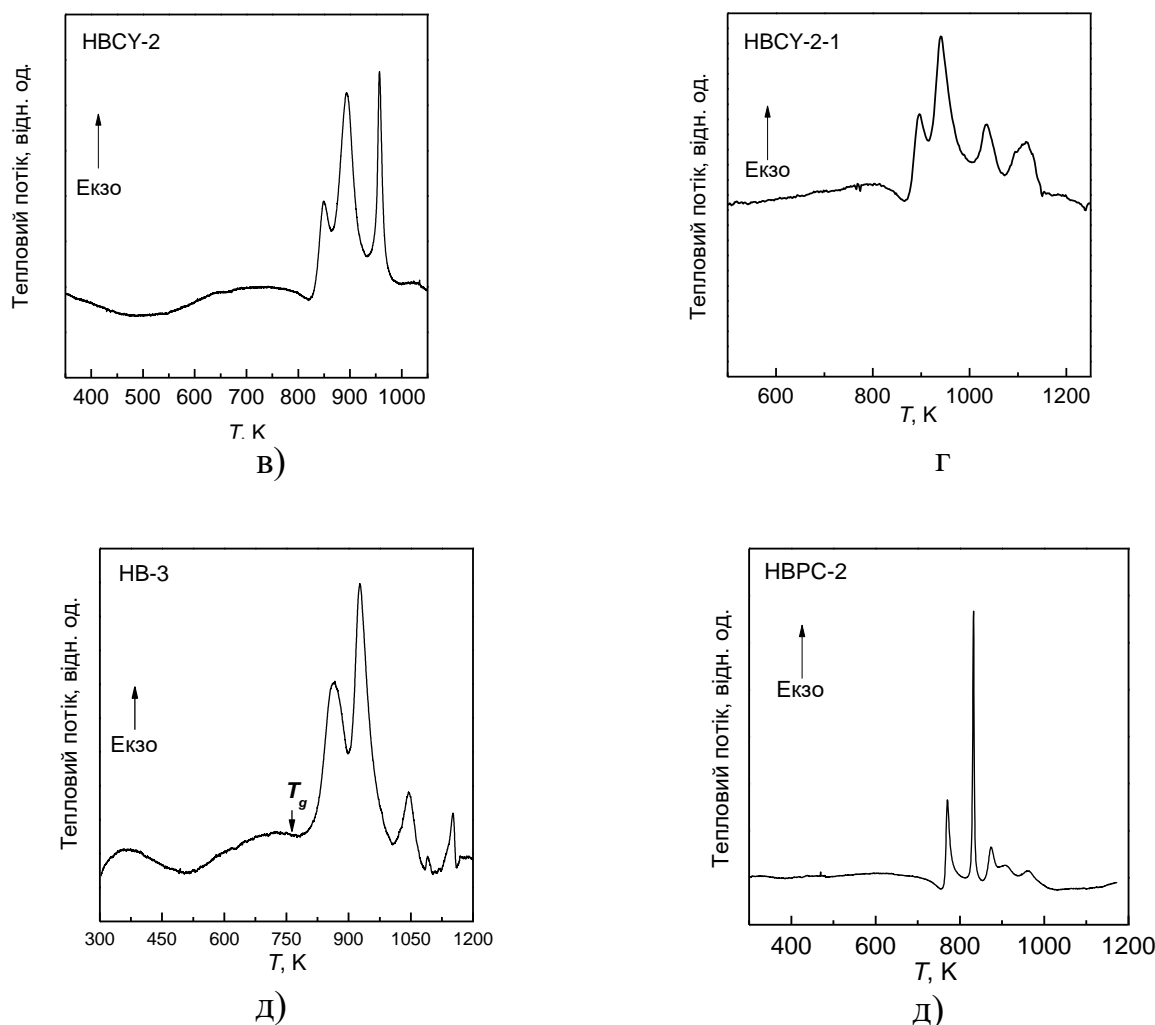


Рис. 3.2. Термограми ДСК аморфних стрічок сплавів марок: кристалізація в одну (сплави HB-2, NHRP-4, NHRP-6) (а); дві (сплави MG-1, HBPC-3, HBRM-4, HB-4, HBPC-4) (б); три (сплави NHRSCo-1, NHRP-2, HBCY-1 HBCY-2, HBCY-3) (в); чотири (сплав HBCY-2-1) (г) та навіть у п'ять стадій (HB-3, HBPC-2, HBCY-1-1) (д)

Загальною рисою термограм досліджених сплавів (рис. 3.3) є великий ендотермічний ефект, з якого починається плавлення і який при підвищенні температури супроводжується (за винятком сплаву HBCY-2-1, рис. 3.3 б) низкою більш слабких ендотермічних реакцій. Термічні реакції, які відбуваються при більш високих температурах, відповідають плавленню карбідних та боридних фаз, яке завершується при температурі ліквідусу.

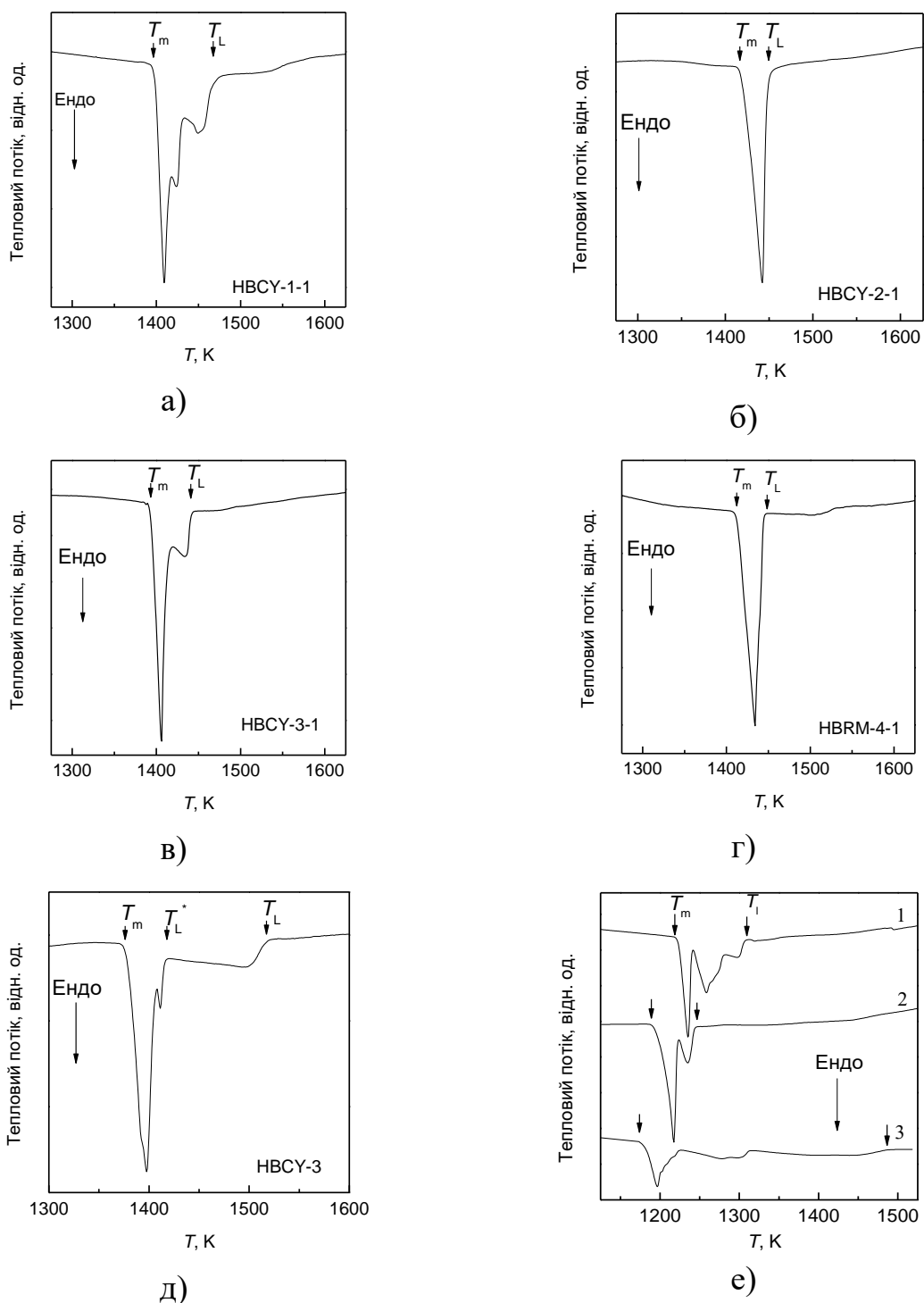


Рис. 3.3. Термограми плавлення, виміряні при швидкості нагріву 10 К/хв., вихідних злитків досліджених сплавів: HBCY-1-1 (а); HBCY-2-1 (б); HBCY-3-1 (в); HBRM-4-1 (г); HBCY-3 (д); 1 – HBRP-4, 2 – NHRP-6 і 3 – NHRP-4 (е)

Оцінені за цими даними значення T_L наведені у таблиці 3.2 та відмічені зірочками, на відміну від T_L , виміряних з використанням оптичної пірометрії.

Таблиця 3.2

Параметри термічної стійкості аморфних фаз при неперервному нагріві зі швидкістю 10 К/хв. Термодинамічні критерії, що характеризують СА досліджених сплавів, критичні швидкості охолодження та критичні товщини

Марка сплаву	T_L , К	T_g , К	T_{ons} , К	T_g/T_L	γ	$R_c(\gamma)$, К/с	$D_c(\gamma)$, мм	γ_m	$R_c(\gamma_m)$, К/с	$D_c(\gamma_m)$, мм
НВ-1	1597	818	830	0,512	0,344	$1,73 \times 10^4$	0,131	0,527	$3,69 \times 10^4$	0,027
НВ-2	1400	786	792	0,561	0,362	1800	1,02	0,570	$5,67 \times 10^3$	0,175
NHRS (Co-1)	1407	706	730	0,50	0,345	$1,5 \times 10^4$	0,141	0,536	$2,52 \times 10^4$	0,029
НВ-4	1672	818	833	0,48	0,333	$5,6 \times 10^4$	0,1	0,507	$8,95 \times 10^4$	0,077
HBRM-4	1320	767	798	0,58	0,382	176	2,36	0,637	300	3,417
HBCY-1	1388	762	794	0,549	0,369	813	1,37	0,595	$1,89 \times 10^3$	0,267
HBCY-2	1438	807	827	0,56	0,368	825	1,34	0,589	$2,47 \times 10^3$	0,245
HBCY-3	1517	849	875	0,56	0,370	765	1,4	0,594	$1,98 \times 10^3$	0,263
HBCY-1-1	1467*	866	896	0,59	0,384	150	2,5	0,588	$2,62 \times 10^3$	0,379
HBCY-2-1	1437*	840	874	0,585	0,384	153	2,5	0,621	614	1,639
HBCY-3-1	1429*	857	879	0,60	0,385	142	2,6	0,631	391,5	1,718
НВРС-4	1313*	770	785	0,586	0,377	405	1,68	0,609	$1,01 \times 10^3$	0,327
NHRP-6	1245*	765	781	0,614	0,389	108	3,68	0,640	262	2,18
NHRP-4	1483*	755	765	0,509	0,342	$2,1 \times 10^4$	0,161	0,523	$4,5 \times 10^4$	0,103

*) Значення T_L , виміряні за даними термограм ДСК

З наведених вище співвідношень і даних таблиці 3.2 випливає, що відмінності значень критеріїв γ і γ_m , що відображають відносну СА досліджених сплавів, обумовлені, перш за все, відмінностями температур ліквідусу (рис. 3.3), більш високі значення яких вказують на значне відхилення складу сплаву від евтектичного.

Важливий вплив температури ліквідусу на СА досліджених сплавів підтверджується і кореляцією з експериментальними даними згаданого вище відношення T_g/T_L (НВРС-4 – 0,586; NHRP-6 – 0,614 і NHRP-4 – 0,509), яке представляє собою кількісне вираження відомого принципу «глибокої евтектики» для апріорного пошуку сплавів, що аморфізуються.

Найбільш близькі до експериментально виміряних значень критичних

швидкостей охолодження дає використання критерію: $\gamma_m = (2T_{\text{onset}} - T_g)/T_L$.

Розраховані термодинамічні критерії, що характеризують СА досліджених сплавів, а також дані стосовно приведеної температури кристалізації та температури склування свідчать, що сплави NHRS (Co-1) та HB-4 характеризується найнижчими значеннями критерію γ та γ_m , та, відповідно, найвищою критичною швидкістю охолодження. При цьому HB-4 є найбільш термічно стабільним $T_{\text{ons}} = 833$ К серед сплавів, що не містять РЗМ. Обидва сплави при помірних швидкостях охолодження (гартуванні в мідних формах) були отримані в кристалічному стані.

Сплав HBRM-4 – не змогли отримати аморфним в об'ємі, хоча параметри R_c та D_c прогнозували таку можливість. Проведений оціночний аналіз дає підстави вважати, що твердіння розплаву $\text{Fe}_{61,7}\text{Cr}_{13,4}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1,9}\text{B}_{16,2}$ (HBRM-4) при литті у виливницю з товщиною перерізу 2 мм відбувається в термічних умовах, близьких до аморфізації.

3.2 Формування аморфного та нанокристалічного стану в об'ємних зразках багатокомпонентних сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$

3.2.1 Особливості формування нанокристалічного гетерофазного структурного стану в складнолегованих сплавах системи $\text{Fe}_{58,5-66}(\text{ПМ})_{13,1-26}(\text{Si}, \text{C}, \text{B})_{18-24,4}$

Основні відмінності складу сплаву HBRM-4 від ОМС без алюмінію, ітрію та фосфору, вивчених в роботах [27, 31], полягає в суттєвому збільшенні концентрації бору за рахунок вуглецю, та хрому за рахунок молібдену, що повинно сприяти підвищенню ливарних характеристик та корозійної стійкості. Невеликі добавки Nb, Si та Cu вводилися у сплав з метою підвищення його схильності до нанокристалізації, характерної для аморфних сплавів типу Finemet, як показано в роботі [121].

З зіставлення дифракційних картин об'ємних швидкоохолоджених зразків

товщиною 2 і 3 мм (рис. 3.4), впливає, що обидва зразки мають однаковий фазовий склад, який являє собою переважно суміш кристалів твердого розчину на основі α -Fe, бориду Me_2B (Me – перехідний метал) та незначної кількості карбіду Fe_5C_2 . Характерна особливість дифракційних ліній всіх фаз – їх велика ширина, що вказує на малі розміри кристалів цих фаз.

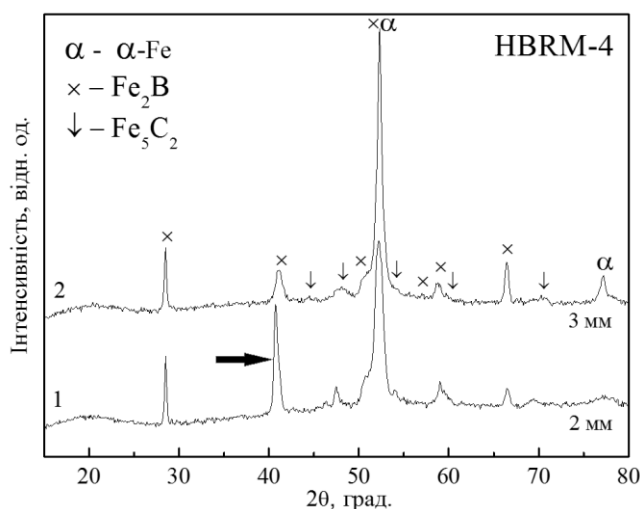


Рис. 3.4. Дифрактограми зразків швидкоохолоджених відливок сплаву HBRM-4 товщиною 3 мм (1) і 2 мм (2). α – α -Fe, \times – фаза ізоструктурна бориду Fe_2B , а \downarrow – фаза ізоструктурна Fe_5C_2 , відповідно. Стрілкою показана лінія (200) бориду Fe_2B , за шириною котрої розраховувалися розміри кристалів.

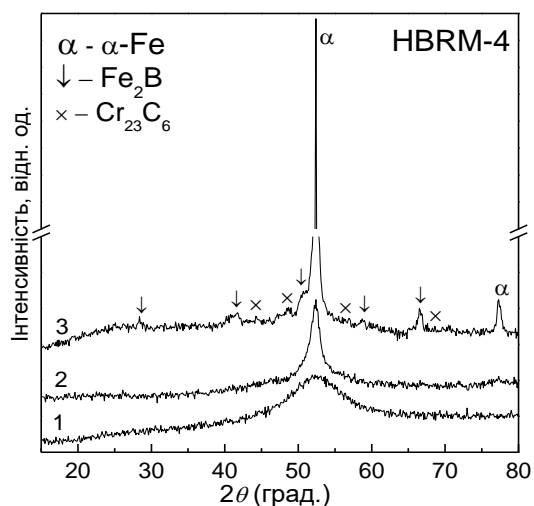


Рис. 3.5. Дифрактограми стрічок сплаву $\text{Fe}_{61.7}\text{Cr}_{13.4}\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{1.9}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1.9}\text{B}_{16.2}$ HBRM-4 у вихідному стані (1) та після нагріву з швидкістю 10 К/хв. до температур завершення першої (2) та другої (3) стадій кристалізації.

Дійсно, оцінки розмірів кристалів за півшириною дифракційних максимумів (110) α -фази та (200) бориду Me_2B (з урахуванням інструментальної поправки) дали значення 32 і 20 нм відповідно у зразку товщиною 2 мм та 16 і 43 нм у зразку товщиною 3 мм. Дифрактограма торцю пластинки товщиною 3 мм мала вигляд аналогічний до картини, знятої від поверхні, що перебувала в контакт з виливницею (рис. 3.4, крива 1). Це свідчить про однорідність нанокристалічної структури відливки по перерізу. Отже, для аморфізації

дослідженого в роботі сплаву необхідне пригнічування кристалізації саме цих фаз.

Слід відмітити, що утворення повністю нанокристалічних структур безпосередньо в процесі твердіння рідкої фази – рідкісне явище. Ця обставина зумовлена тим, що необхідне для нанокристалізації поєднання високої швидкості зародження та низької швидкості росту кристалів може бути досягнуто лише у відносно вузькому діапазоні швидкостей охолодження, внаслідок сильних залежностей цих параметрів від температури. Аналіз літературних джерел свідчить, що в умовах охолодження, близьких до аморфізації, в розплавах на основі Fe останньою пригнічується кристалізація α -твердого розчину.

Аналіз дифракційних картин, наведених на рис.3.4, показав, що відносні кількості нанокристалів α -Fe і бориду залежать від швидкості охолодження. Зокрема, в структурі відливки товщиною 3 мм, закристалізованій при меншій швидкості охолодження, відношення інтенсивності лінії (200) бориду, $I_{(200)\beta}$ до сумарної інтенсивності ($I_{(200)\beta} + I_{(110)\alpha}$) складає 0,39, в той час як у відливці товщиною 2 мм це відношення істотно нижче (0,1). Це дає підстави вважати, що кристалізація цих фаз у переохолодженому розплаві відбувається роздільно і при збільшенні швидкості охолодження (і переохолодження) істотніше пригнічується кристалізація боридної фази. Відповідно, для аморфізації розплаву HBRM-4 швидкість охолодження повинна бути достатньо високою, щоб пригнічувати формування кристалів твердого розчину на основі α -Fe.

Припущення про роздільне формування кристалів різних фаз та вищу швидкість кристалізації α -Fe при понижених температурах підтверджується результатами дослідження процесу кристалізації аморфної фази. Як видно з рис. 3.2 б, аморфна фаза переходить у кристалічний стан у дві чітко розділені стадії, на першій з котрих утворюються нанокристали твердого розчину на основі α -Fe, а на другій – наномасштабні кристали бориду Me_2B (карбід Fe_5C_2 виявити в стрічці не вдалося, натомість ідентифіковані сліди кубічної фази, ізоструктурної карбіду $Cr_{23}C_6$) (рис. 3.5).

Ефективні енергії активації, E , процесів формування кристалів твердого

розчину і бориду, визначені за зсувом температур максимуму швидкості перетворення в залежності від швидкості нагріву V_n (метод Кіссінджера), дорівнюють 444 ± 37 кДж/моль і 583 ± 91 кДж/моль, відповідно.

З одного боку, більш низький активаційний бар'єр для утворення нанокристалів α -Fe свідчить про те, що для стримування їх формування в розплаві потрібні вищі швидкості охолодження, ніж боридної фази, а з другого – означає, що температури, відповідні максимальним швидкостям утворення кристалів α -фази і бориду, мають тенденцію до зближення в області високих температур, при котрих кристалізується розплав.

Аналіз профілю дифракційної лінії зразка після першої стадії кристалізації показав, що середні розміри нанокристалів твердого розчину на основі α -Fe, L , та їх відносна частка, X , складають 10 нм та 35%, відповідно. На другій стадії кристалізації в залишковій аморфній матриці утворюються кристали фази, ізоструктурної бориду Fe_2B , та укрупнюються первинні кристаліти з ОЦК структурою (рис. 3.5, крива 3). Слід відмітити, що й в повністю закристалізованому зразку зберігається наномасштабний характер структури, середні розміри кристалітів ОЦК твердого розчину та бориду в якій складають приблизно 40 нм. Як видно з зіставлення дифрактограми цього зразка (рис. 3.5, крива 3) з даними, наведеними на рис. 3.4, характер структури повністю закристалізованої аморфної стрічки аналогічний структурі швидкоохолоджених відливок.

Об'ємна густина нанокристалів α -Fe, $N = 6X/\pi L^3$, сформованих на першій стадії кристалізації аморфної фази сплаву HBRM-4, складає близько $6,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, що типово для частково закристалізованих сплавів системи Fe-B-Si-Nb-Cu [122].

Аналіз процесу кристалізації аморфної фази у сплаві $Fe_{61,7}Cr_{13,4}Mo_{1,9}Nb_{1,9}Mn_{0,5}Cu_{0,5}Al_1Si_1C_{1,9}B_{16,2}$, показав, що наявність в його складі міді та ніобію сприяє збільшенню швидкості зародження та гальмуванню росту нанокристалів твердого розчину на основі α -Fe. Ці фактори є передумовою для формування наномасштабних кристалів α -Fe не лише при нагріві аморфної фази, але й при охолодженні розплаву. В свою чергу, дисперсний характер кристалів

бориду Me_2B та карбіду Fe_5C_2 у швидкоохолоджених відливках зумовлених, скоріш за все, низькою швидкістю їх росту, котрий внаслідок низької концентрації атомів бору (16,2%) і вуглецю (1,9%) в сплаві стосовно стехіометрії цих фаз відбувається з істотним перерозподілом елементів у переохолодженому розплаві.

Серед сплавів 4-ї групи, що також не містили ітрію, фосфору та алюмінію, два НВСУ-1 і НВСУ-2 характеризуються вищими здатністю до аморфізації та термічною стабільністю аморфного стану. На рис. 3.6 наведені дифрактограми, одержані від зразків, вирізаних з нижніх частин злитків товщиною 5 мм сплавів НВСУ-1 і НВСУ-2.

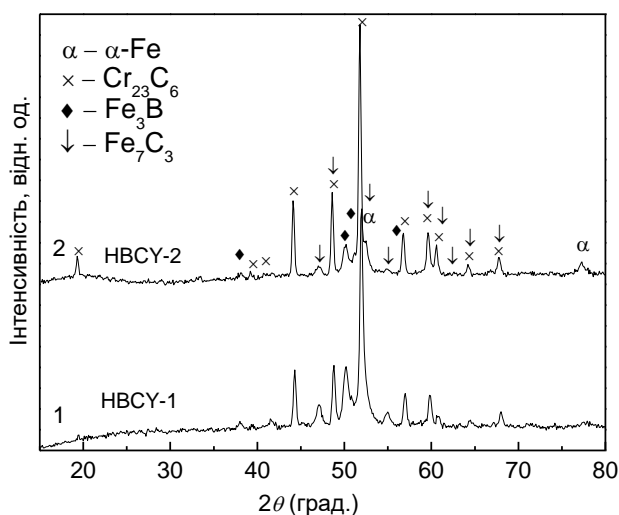


Рис. 3.6. Дифрактограми злитків (нижня частина) товщиною 5 мм сплавів НВСУ-1 (В-371) (1) та НВСУ-2 (В-372) (2) у вихідному стані (символом ♦ – відмічено лінії тетрагональної фази типу Fe_3B (СТ Ni_3P), α – $\alpha\text{-Fe}$, \times – фази типу Cr_{23}C_6 , \downarrow – фази типу Fe_7C_3)

Як можна бачити з наведених даних, обидва зразки мають кристалічну структуру, яка складається з кристалів твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$, тетрагональної фази типу Fe_3B , фази типу Cr_{23}C_6 із складною кубічною ґраткою та фази Fe_7C_3 , ґратка якої відноситься до ромбічної сингонії. З даних на рис. 3.6 випливає, що перерозподіл елементів аморфізаторів (підвищення у сплаві

НВСУ-2 концентрації В на 6 ат.% за рахунок 5 ат.% С та 1% ат.% Si) не призвів до істотних змін фазового складу злитків, окрім помітного зменшення вмісту карбіду Fe_7C_3 .

Окрім цього, порівняння дифрактограм, наведених на рис. 3.6, свідчить, що інтерференційні лінії α -Fe та інтерметалідних сполук, сформованих у злитку сплаву НВСУ-1, є помітно ширшими, ніж у злитку сплаву НВСУ-2, що свідчить про менший розмір кристалів у першому з цих сплавів.

Для більш детального дослідження схильності цих сплавів до аморфізації в роботі був виготовлені злитки сплавів НВСУ-1 та НВСУ-2 товщиною 2 мм, але їх фазові склади, як впливає з рис. 3.7, були практично ідентичними, наведеним на рис. 3.6 для злитків товщиною 5 мм.

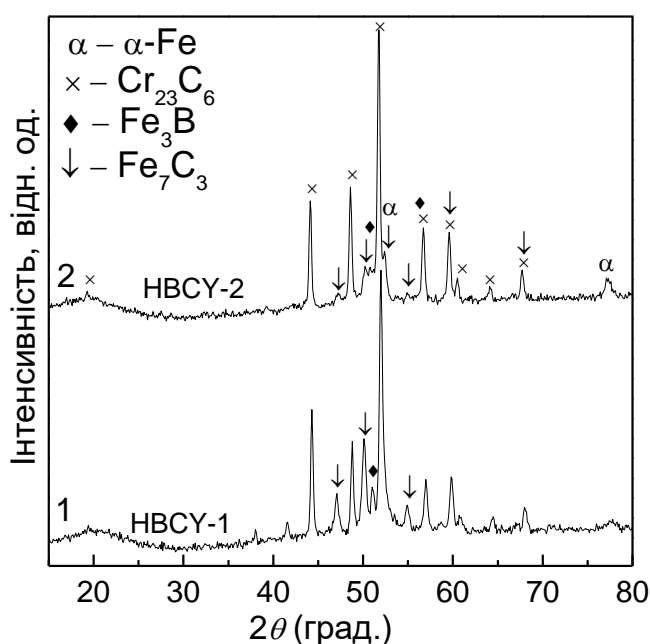


Рис. 3.7. Дифрактограми злитків (нижня частина) товщиною 2 мм сплавів НВСУ-1 (В-376) (1) та НВСУ-2 (В-379) (2) у вихідному стані (символом \diamond — відмічено лінії тетрагональної фази Fe_3B , α — α -Fe, \times — фази Cr_{23}C_6 , \downarrow — фази типу Fe_7C_3)

Враховуючи складний хімічний склад сплавів НВСУ-1 і НВСУ-2, інтерметаліди зазначених структурних типів найбільш вірогідно являють собою борокарбідні сполуки металів тобто $\text{Me}(\text{B},\text{C})_3$ та $\text{Me}_{23}(\text{B},\text{C})_6$.

3.2.2 Структура і мікротвердість внутрішніх шарів злитків

Рентгенографічні дослідження поверхневих шарів злитків сплавів НВСУ-1, НВСУ-2 та НВРМ-4 товщиною від 2 до 5 мм показали, що вони мають кристалічну структуру, незважаючи на відносно високу схильність цих сплавів до аморфізації, яка впливає з аналізу їх термодинамічних параметрів (табл. 3.2).

В той же час, як буде показано нижче, твердість злитків сплавів НВСУ-1 та НВРМ-4 товщиною 2 мм була дещо нижчою (тобто ближчою до H_u аморфних стрічок) у порівнянні з твердістю злитків цих сплавів товщиною 5 і 3 мм, відповідно. Враховуючи сказане, а також складний і неоднорідний характер охолодження розплаву, який подається у відносно вузькі та довгі ливарні форми, в роботі були проведені термографічні дослідження зразків, вирізаних з нижньої частини злитків товщиною 2 мм зі сплавів НВСУ-1 та НВРМ-4. Як можна бачити з наведених даних (рис. 3.8 а), термограма злитку сплаву НВСУ-1 має характер, аналогічний термограмі аморфної стрічки цього сплаву, тобто містить три екзотермічні максимуми, хоча температури двох останніх піків істотно зміщені в область підвищених температур.

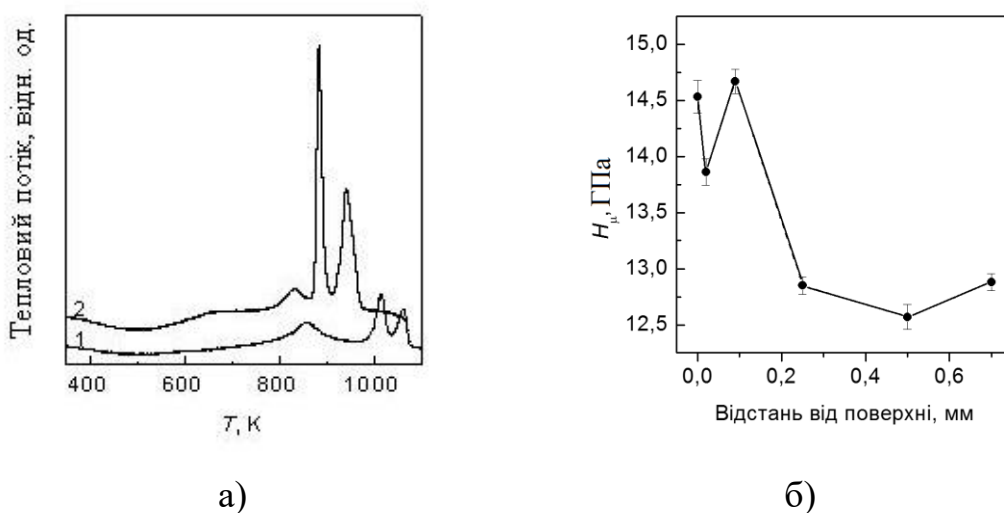


Рис. 3.8. Порівняння термограм ДСК злитку (1) та стрічки (2) сплаву НВСУ-1 при швидкості нагріву 10 К/хв. (а) та мікротвердості злитку сплаву НВСУ-1 товщиною 2 мм в залежності від відстані до поверхні

Одержаний результат дає підстави припустити можливість існування аморфної фази у внутрішніх шарах злитку НВСУ-1. Для перевірки цього припущення були проведені дослідження змін мікротвердості та структури по перерізу цього злитку. З цією метою шляхом шліфування було здійснено послідовне усунення поверхневих шарів, на кожному етапі якого проводились вимірювання мікротвердості та рентгенографічні дослідження. Як показали експерименти, на деякій відстані від поверхні (приблизно 100 мкм) твердість практично не змінюється, потім (у діапазоні 100–300 мкм) помітно знижується на ~ 2 ГПа, а далі залишається на тому ж рівні (12,6–12,9 ГПа) (рис. 3.8 б), який тим не менш є вищим, ніж H_u сплаву НВСУ-1 в аморфному стані (10,9 ГПа).

Рентгенографічні дослідження шліфованих зразків (рис. 3.9) показали, що структурні зміни по перерізу злитку сплаву НВСУ-1 до глибини 270 мкм полягають у зменшенні відносної інтенсивності рефлексів борокарбідних сполук ізоструктурних фазам Fe_3B , $Cr_{23}C_6$ та Fe_7C_3 , а також зростанні їх ширини (зменшенні розмірів кристалітів). Оскільки, як встановлено вище, головний внесок у зміцнення частково і повністю кристалічних зразків вносять борокарбідні сполуки, саме зменшення їх відносної кількості обумовлює зниження твердості матеріала злитку до глибини близько 0,3 мм.

Відмічені тенденції спостерігаються і на дифрактограмі шару злитку, віддаленого від поверхні на 0,5 мм (рис. 3.9), хоча його твердість близька до H_u на глибині 270 мкм (рис. 3.9). Відмітимо, що дифрактограма шару на глибині 0,7 мм була не тільки якісно, але й кількісно аналогічна картині для шару на глибині 0,5 мм (крива 5 на рис. 3.9).

Наявність аморфної фази у внутрішніх шарах злитків і відсутність її на поверхні є на перший погляд дещо несподіваною, оскільки поверхневі шари охолоджуються в безпосередньому контакті зі стінками мідної ливарної форми з більш високою швидкістю. Тим не менш, аналогічний ефект (формування кристалічних шарів на поверхні відливок) спостерігався у ряді робіт при одержанні злитків з об'ємноаморфізованих сплавів на основі Fe [123] та Zr [124].

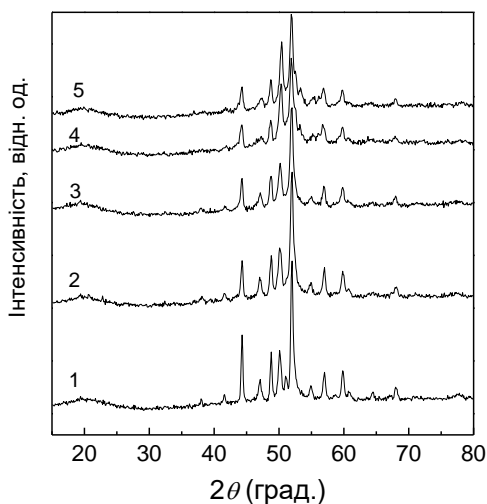


Рис. 3.9. Зміни структури по перерізу зливку сплаву НВСУ-1 товщиною 2 мм (В-376): 1) поверхня злитку, 2) 0.01 мм, 3) 0.09 мм, 4) 0.27 мм, 5) 0.5 мм від поверхні

Головною причиною цього є інтенсивне гетерогенне зародження кристалів у поверхневих шарах, обумовлене їх взаємодією переважно з залишками кисню в атмосфері лиття під час відносно довгого часу охолодження.

3.2.3 Об'ємна аморфізація сплавів легованих ітрієм та алюмінієм

Отримані значення R_c та D_c для сплавів НВСУ-1-1, НВСУ-2-1 та НВСУ-3-1, легованих ітрієм та алюмінієм є помітно вищими, ніж для сплавів НВСУ-1, НВСУ-2 та НВСУ-3.

З наведених на рис. 3.10 дифракційних картин об'ємних зразків злитків сплавів НВСУ-2-1, НВСУ-3-1 та НВРМ-4-1 випливає, що, незважаючи на відносно близькі швидкості їх охолодження, структура їх помітно відрізняється. Якщо дифрактограма злитку сплаву НВСУ-2-1 (рис. 3.10 а) містить тільки дифузний максимум, що є типовим для об'ємних металевих стекол, то на дифракційних картинах решти зразків спостерігають рефлекси від кристалічних фаз: у сплаві НВСУ-3-1 на фоні максимуму від аморфної фази (рис. 3.10 б), в той час як на картинах сплаву НВРМ-4-1 (рис. 3.10 в) ознаки аморфності не

спостерігаються.

Оцінки швидкості охолодження прутку товщиною 3,5 мм та пластини товщиною 3,6 мм, зроблені з використанням залежності $\lg R = 8,06 - 1,69 \times \lg D$, дають значення 140 та 137 К/с відповідно, котрі є близькими до критичних швидкостей R_c охолодження для сплавів НВСУ-2-1 та НВСУ-3-1 (153 та 142 К/с відповідно), розрахованим з використанням термодинамічного критерію γ (табл. 3.2). Проведений аналіз свідчить, що термодинамічний критерій γ може бути корисним для попередньої оцінки схильності сплавів до аморфізації.

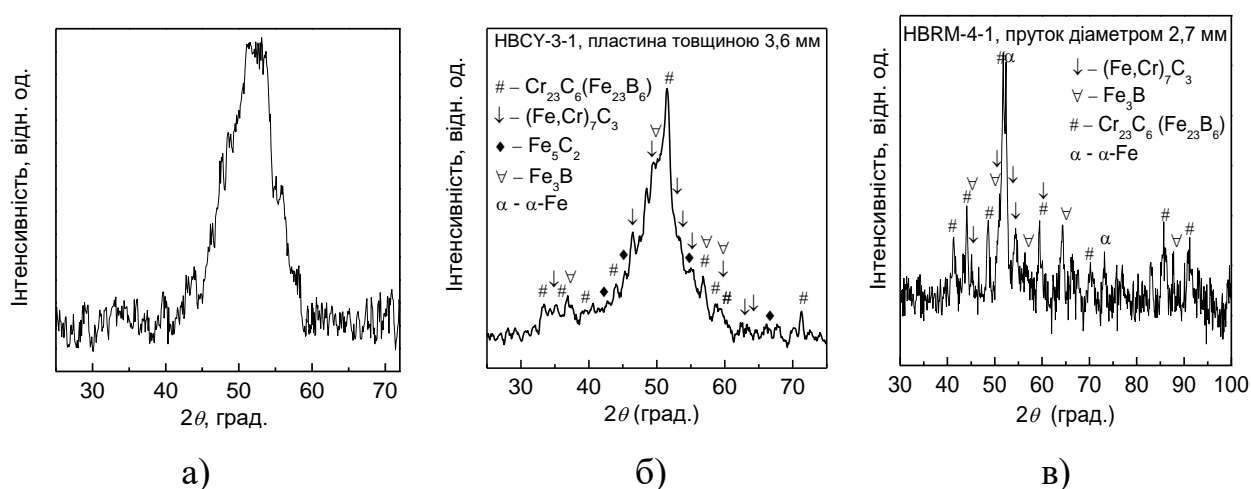


Рис. 3.10. Дифрактограми (СоК α -випромінювання) об'ємних швидкоохолоджених зразків сплавів: а – НВСУ-2-1 (пруток діаметром 3.5 мм); б – НВСУ-3-1 (пластина товщиною 3,6 мм); в – НВРМ-4-1 (пруток діаметром 2 мм)

Розрахунки відносної частки кристалічної фази, X , та оцінка розміру кристалів показали, що структура пластини сплаву НВСУ-3-1 містить приблизно 10% кристалів α -Fe, середній розмір яких складає 12,4 нм, а об'ємна густина – 10^{23} м^{-3} . Такі параметри є типовими для так званих нанокompозитних структур, які формуються при частковій кристалізації аморфних фаз при нагріві, що спостерігалось, зокрема, в аморфних стрічках сплаву НВРМ-4.

Структура злитку сплаву НВРМ-4-1 складається з кристалів α -Fe та фаз, ізоморфних боридам $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{Fe}_{23}\text{B}_6)$, Fe_3B і $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, зроблені оцінки показали,

що середній розмір кристалів α -Fe та бориду Fe_{23}B_6 в структурі прутку сплаву HBRM-4-1 складає 19,0 та 32,0 нм, відповідно.

Дослідження об'ємного зразка (пластинка товщиною 3 мм) сплаву $\text{Fe}_{61,37}\text{Cr}_{3,78}\text{Co}_{6,84}\text{V}_{0,85}\text{W}_{0,82}\text{Mo}_{1,06}\text{Nb}_{0,85}\text{B}_{19,87}\text{C}_{1,99}\text{Si}_{2,57}$ (HB-4), в якому в порівнянні зі сплавами HBRM-4 та HBRM-4-1 істотно зменшено вміст хрому та додано 0,85 ат.% ванадію та майже 7% Co, показало, що, як і прогнозувалося, з використанням термодинамічних критеріїв (табл. 3.2), її структура є повністю кристалічною (рис. 3.11). В структурі пластинки присутні три фази з наномасштабними розмірами зерен: α -Fe (100–130 нм), фаза, ізоструктурна бориду Fe_3B , позначена х (≥ 150 нм) та фаза, відмічена кружками (15–21 нм).

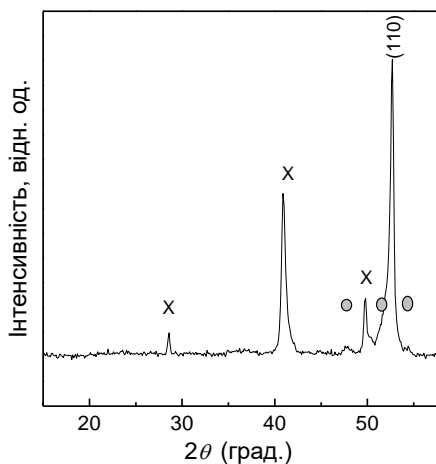


Рис. 3.11. Дифрактограма швидкоохолодженої пластини сплаву HB-4 товщиною 3 мм. CoK_α – випромінювання.

В якості узагальнення результатів структурного аналізу відмітимо, що в об'ємних швидкоохолоджених зразках досліджених в роботі складнолегованих сплавів системи $(\text{Fe}, \text{Co})-(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb})-\text{Y}-(\text{C}, \text{B}, \text{Si}, \text{Al})$ спостерігається низка нерівноважних структур: чисто аморфна (HBCY-2-1), аморфно-кристалічна (нанокомпозитна) (HBCY-1, HBCY-2, HBCY-3-1) та нанокристалічна (HBRM-4, HBRM-4-1, HB-4), що свідчить про істотну залежність цієї групи сплавів від умов охолодження. Легування сплавів ітрієм та алюмінієм помітно підвищує схильність розплавів до аморфізації, що, вірогідно, пов'язано як з оптимізацією

щільності атомної упаковки в розплаві за рахунок додавання великих атомів, так і з формуванням оксидної захисної плівки на поверхні розплаву, що твердіє.

3.2.4 Нанокристалізація та об'ємна аморфізація складнолегованих сплавів синтезованих з промислової сировини Fe–(Ni,Co,Cr,Mn,Mo,V,Al)–(Si,B,C,P)

З огляду на високу чутливість СА до методик приготування і лиття, було доцільним вивчити особливості аморфізації сплавів на основі Fe, склади яких можуть бути синтезовані з промислової сировини, в умовах, близьких до реалізованих на практиці ливарного виробництва (індукційне плавлення і кокільне лиття). Сплави номінальних складів (масою до 1 кг) другої (HBPC-2...4) і третьої (NHRS (Co-1) та NHRP-2, 3, 4, 6) групи були отримані у вигляді пластинок товщиною 5, 3, 2 та 0,5 мм, а також у вигляді аморфних стрічок. Рентгенографічні дослідження показали, що злитки товщиною 3 і 5 мм всіх досліджених в роботі сплавів мали кристалічну структуру. Було показано, що борокарбід $Me_3(B,C)$ є невід'ємною структурною складовою швидкоохолоджених зливок сплавів HBPC-2 та HBPC-3, фазові склади яких помітно відрізняються. Зокрема, у зливку сплаву HBPC-3 поряд з борокарбідом $Me_3(B,C)$ присутній ще один борокарбід $Me_{23}(BC)_6$, в той час у зливку сплаву марки HBPC-2 формуються тверді розчини на основі α - та γ -Fe.

Причиною істотних відмінностей фазового складу зливок сплавів HBPC-2 та HBPC-3 є значна різниця їх хімічних складів (табл. 2.1), особливо в сумарній кількості металоїдів (20 та 24 ат.%, відповідно) та зменшеному вмісті хрому в HBPC-3. З літературних джерел відомо, що часткова заміна заліза на хром, зокрема у сплавах $Fe_{69,9-x}C_{7,1}Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cr_xMo_{2,5}Al_{2,0}Co_{1,0}$ супроводжується істотним зниженням схильності до аморфізації [100].

Швидкоохолоджений пруток діаметром 3,5 мм сплаву NHRS (Co-1) мав нанокристалічну структуру, яка складалась з твердого розчину на основі γ -Fe та не ідентифікованої фази. За результатами проведеного детального аналізу дифракційної картини цього зразку (рис. 3.12) було встановлено, що фазою, що

формується у зливку сплаву NHRS (Co-1) є рівноважний борид, ізоструктурний Fe_2B . Відносна кількість кристалів бориду складала 21%, а середній розмір – близько 18 нм. Оцінки середнього розміру нанокристалів $\gamma\text{-Fe}$, зроблені за півшириною ліній (111) та (200) дали значення 26 та 15 нм, що вірогідно обумовлено переважною орієнтацією цих кристалів, як спостерігалось в об'ємному зразку сплаву марки НВРС-2.

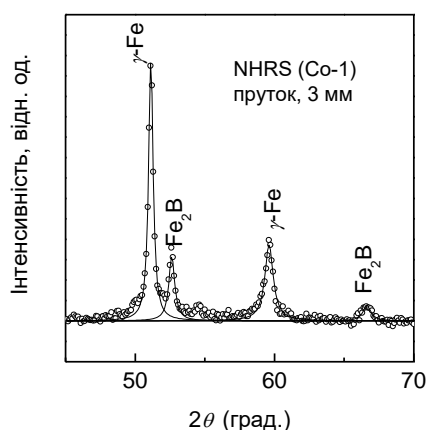


Рис. 3.12. Дифрактограма прутка діаметром 3,5 мм сплаву NHRS (Co-1) (CoK_α – випромінювання)

Сплави складів $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ і $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ позначені НВРС-4, NHRP-6 та NHRP-4 були отримані у вигляді пластинок товщиною 5, 2 та 0,5 мм. Рентгенографічні дослідження показали, що злитки товщиною 5 мм цих сплавів мали кристалічну структуру (рис. 3.14). Структура високолегованих фосфором і вуглецем сплавів НВРС-4 і NHRP-6 складається з кристалів $\alpha\text{-Fe}$, нерівноважних борокарбідів $\text{Me}_3(\text{B,C})$ і $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$ та деякої кількості фаз ізоструктурних Fe_2P (тип Co_2P) та Fe_3P . Аналогічний фазовий склад спостерігався в злитках сплаву $\text{Fe}_{73}\text{Mo}_3\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$ [33], а в структурі злитків, близьких за складом сплавів цієї групи, ідентифікували додатково до борокарбідів кристали фосфіду заліза Fe_2P і Fe_3C [34, 37]. Водночас структура злитку NHRP-4 істотно простіша і складається переважно з кристалів твердого розчину на основі $\gamma\text{-Fe}$ і рівноважного бориду Me_2B .

Спостережувані відмінності фазового складу злитків найімовірніше обумовлені підвищеною концентрацією нікелю в сплаві NHRP-4, який стабілізує ГЦК модифікацію Fe, підвищеною розчинністю металоїдів в решітці γ -Fe і зниженим вмістом Мо, який сприяє пригніченню формування кристалів γ -твердого розчину на основі Fe. Наявність рівноважного бориду в цьому сплаві очевидно зумовлено найбільшим вмістом бору.

Характерною особливістю дифракційних ліній кристалів борокарбідів на дифрактограмах злитків сплавів HBPC-4 і NHRP-6 є їх велика ширина, що типово для наномасштабних об'єктів. Дійсно, наближені оцінки середніх розмірів кристалітів $\text{Me}_3(\text{B,C})$ і $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$ і фаз ізоструктурних фосфідів за шириною рефлексів дали значення відповідно 26, 23 і 38 нм в злитку сплаву HBPC-4 і 22, 27 і 28 нм в злитку сплаву NHRP-6. Водночас ширина рефлексу (111) γ -Fe на дифрактограмі злитка сплаву NHRP-4 є помітно нижчою і оцінка розмірів кристалітів дала значення понад 100 нм.

Із даних табл. 3.2 видно, що сплав NHRP-6 характеризується найвищою СА ($R_c(\gamma) = 108 \text{ K/c}$) та мінімальною температурою ліквідусу (1245 K) із всіх досліджених в роботі груп сплавів. Водночас сплав NHRP-4 прогнозовано має низьку СА. Для експериментальної перевірки цих припущень в роботі була досліджена структура клиновидних злитків, товщина яких змінювалася від 0,5 мм в нижній частині до 2,6 мм у верхній. Встановлено, що найбільш тонка частина злитку сплаву HBPC-4 мала аморфно-кристалічну структуру (рис. 3.13 б), злитку сплаву NHRP-6 – аморфну (рис. 3.13 в), а структура злитку сплаву NHRP-4 була аналогічною структурі злитку цього сплаву товщиною 5 мм, показаної на рис. 3.13 а.

Рентгенографічні дослідження більш товстих ділянок злитків показали, що всі зразки сплаву HBPC-4 товщиною ≥ 1 мм мали повністю кристалічну структуру, в той час як структура зразка сплаву NHRP-6 товщиною 2 мм була аморфно-кристалічною (рис. 3.13 в). Однак повторна зйомка пластинок сплаву NHRP-4 товщиною 0,5 мм і сплаву NHRP-6 товщиною 2 мм, після підготовки поверхні для вимірювання мікротвердості (зішліфовування шару завтовшки близько 30–

50 мкм) показала, що внутрішні частини цих пластин (рис. 3.13 б і 3.13 в) мають аморфну структуру.

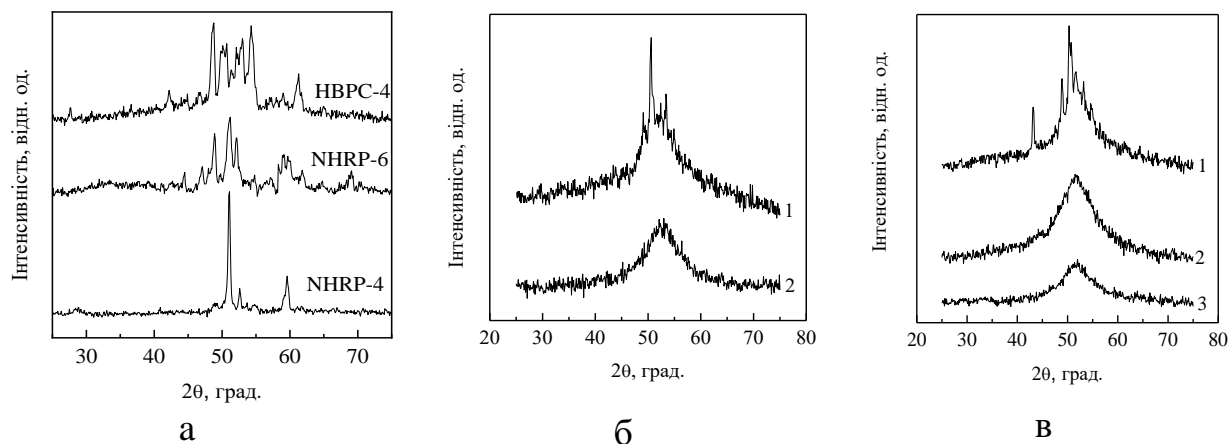


Рис. 3.13. Дифрактограми (Co Kα – випромінювання) об'ємних зразків: товщиною 5 мм – а; сплаву HBPC-4 товщиною 0,5 мм – б (1 – необроблена поверхня, 2 – після шліфування); сплаву NHRP-6 різної товщини – в (1 – 2 мм, 2 – зразок 1 після шліфування, 3–0,5 мм)

Результати цієї частини роботи свідчать про можливість збільшення критичної товщини злитків з аморфною структурою із сплавів на основі Fe, приготованих з промислової сировини, шляхом використання (і) сплавів з складами, близькими до евтектичних, (ii) сплавів, в яких формування первинної фази при охолодженні розплаву пригнічується при відносно малих ($\sim 10^2$ K/c) швидкостях охолодження або (iii) флюсів, що пригнічують процес гетерогенного зародження.

3.3 Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що для стрічок всіх досліджених сплавів у вихідному стані атомна будова є подібною. Розраховані за рентгеноструктурними даними розміри ОКР (L) лежать у межах 1.11–1.61 нм, що є типовим для металевих стекол і свідчить, що технологічні параметри метода спінінгування розплаву, використані

у даній роботі, забезпечували швидкості охолодження, достатні для повного пригнічення процесу кристалізації у досліджених розплавах. Отримані величини L вихідних аморфних стрічок для різних груп сплавів не корелюють з хімічним складом та їх схильністю до аморфізації.

2. Оцінки схильності до аморфізації сплаву $\text{Fe}_{61,7}\text{Cr}_{13,4}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1,9}\text{B}_{16,2}$ показали, що швидкості охолодження, досяжні при литті в мідну виливницю, близькі до критичної, а причини формування наномасштабних кристалітів – висока швидкість зародження кристалів $\alpha\text{-Fe}$, стимульована утворенням кластерів Cu, і низькі швидкості росту кристалів $\alpha\text{-Fe}$ і бориду, зумовлені відповідно утворенням оболонок, збагачених атомами Nb, та істотним перерозподілом компонентів у переохолодженому розплаві.

3. Встановлено, що в одержаних швидкоохолоджених об'ємних зразках (пластини та прутки товщиною/діаметром від 2 до 5,6 мм) серії нових складнолегованих сплавів на основі Fe системи $\text{Fe-(Ni,Cr,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu)-(Si,B,C,P/Y)}$ формується широкий спектр нерівноважних структурних станів: аморфний, нанокомпозитний (нанокристали $\alpha\text{-Fe}$ в аморфній матриці) та 100% нанокристалічний (суміш нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$ та/або $\gamma\text{-Fe}$, хімічних сполук ізоморфних метастабільним $\text{Me}_3(\text{B,C})$ і $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$ та деякої кількості фаз ізоструктурних стабільним Fe_2B , Fe_5C_2 , Fe_7C_3 , Fe_2P (тип Co_2P) та Fe_3P з розмірами кристалів від 10 до 40 нм. Температури початку кристалізації аморфних структур в об'ємних зразках досліджених сплавів (874–896 K) знаходяться на рівні кращих зарубіжних аналогів.

4. Оцінки критичних швидкостей охолодження нових сплавів за допомогою термодинамічних критеріїв γ і γ_m , розрахованих з використанням експериментально вимірянних значень T_g , T_{ons} і T_l , дали значення R_c для сплаву $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ – 405 і $1,01 \times 10^3$ K/c, сплаву $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ – 108 і 262 K/c, і для сплаву $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ – $2,1 \times 10^4$ та $4,5 \times 10^4$ K/c, відповідно. Узагальнення відомих з літератури емпіричних залежностей швидкості охолодження від товщини зразків в діапазоні 0,02–75 мм,

що твердіють в контактi з металевими підкладками, дозволило побудувати узагальнений графік, за допомогою якого встановлено, що критичні швидкості охолодження об'ємноаморфізованих сплавів $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ і $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ складають 3150 і 303 K/с, відповідно. Розумне співпадіння експериментально встановлених значень R_c з розрахованими за критерієм γ_m свідчать про можливість його використання для прогнозування схильності сплавів на основі Fe до об'ємної аморфізації.

5. Експериментально встановлено, що сплави $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ і $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ можуть бути отримані в аморфному стані шляхом лиття в мідний кокіль в формі пластинок, максимальна товщина яких становить приблизно 0,5 і 2 мм відповідно, в той час як аморфний стан в сплавi $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ був зафіксований лише в швидкозагартованих стрічках товщиною 25 мкм, отриманих методом спінінгування розплаву.

6. Наявність аморфної фази у внутрішніх шарах злитків НВСУ-1 і НВСУ-2 і відсутність її на поверхні є дещо несподіваною, оскільки поверхневі шари охолоджуються в безпосередньому контактi зі стінками мідної ливарної форми з більш високою швидкістю. Головною причиною цього є інтенсивне гетерогенне зародження кристалів у поверхневих шарах, обумовлене їх взаємодією переважно з залишками кисню в атмосфері лиття під час відносно довгого часу охолодження. Зниження впливу гетерогенного зародження може бути досягнуто шляхом вдосконалення умов лиття (зокрема, вибором атмосфери), а також підбором легуючих домішок, які знижують швидкість зародкоутворення.

7. З результатів проведеного аналізу випливає, що основним чинником, що визначає СА сплавів на основі Fe, є близькість складу сплаву до евтектичного. За результатами проведених оцінок найвищу схильність до склоутворення мають леговані ітрієм та алюмінієм сплави НВСУ-1-1 ($\text{Fe}_{40}\text{Co}_{5,3}\text{Mn}_{0,2}\text{Cr}_{16,6}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{10,5}\text{B}_4\text{C}_{14,9}\text{Si}_{1,7}\text{Al}_1\text{Y}_{1,9}$), НВСУ-2-1 ($\text{Fe}_{43,6}\text{Co}_{5,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Cr}_{15,9}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{7,9}\text{B}_{9,8}\text{C}_{9,8}\text{Si}_{0,1}\text{Al}_1\text{Y}_2$) та НВСУ-3-1 ($\text{Fe}_{44,85}\text{Co}_{7,1}\text{Mn}_{0,05}\text{Cr}_{15,3}\text{W}_{0,01}\text{Mo}_{12,8}\text{B}_{5,9}\text{C}_{14,8}\text{Si}_{0,6}\text{Al}_{0,1}\text{Y}_{1,8}$), критичні товщини злитків яких складають 2,5, 2,5 та 2,6 мм відповідно.

РОЗДІЛ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРО- ТА ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ ТЕРМІЧНИХ ОБРОБКАХ СТРІЧКОВИХ ТА ОБ'ЄМНО АМОРФІЗОВАНИХ СПЛАВІВ

4.1 Термічна стійкість нерівноважних структур

Високий рівень міцнісних властивостей в аморфному стані сплавів на основі Fe та його істотне підвищення у зразках з кристалічною структурою обумовлює інтерес до встановлення термічних інтервалів існування нерівноважних станів, які формуються в процесі швидкого охолодження розплавів. Як показано вище, злитки серії нових сплавів HBCY-2-1 та HBCY-3-1 мають чисто аморфну та аморфно-нанокомпозитну структуру, що узгоджується з попередньо оціненою підвищеною схильністю цих розплавів, а також розплав HBCY-1-1, до некристалічного твердіння.

Термічна стійкість аморфних фаз у досліджених зразках з частково або повністю аморфною структурою характеризується температурою початку кристалізації, T_{ons} (виміряній при певній швидкості нагріву), котра для об'ємних зразків складає 776–896 K (табл. 4.1) і є у середньому нижчою, ніж для аморфних стрічок. З табл.4.1 випливає, що найвищу термічну стійкість мають аморфні фази у сплавах HBCY-1-1 та HBCY-2-1, кристалізація яких починається при температурах 861 та 896 K, відповідно, що, найбільш вірогідно, пов'язано з максимальним вмістом слаботорозчинних у залізі легуючих елементів у цих сплавах, які підвищують стабільність аморфних фаз –W, Mo, Cr (в сумі близько 30 ат.%), вуглець (9,8–15 ат.%), з невеликим вмістом Y (1,8–2 ат.%) та Al (0,1–1 ат.%). Наведені в табл.4.1 дані свідчать, що більшість з досліджених аморфних сплавів переходить у кристалічний стан у декілька стадій (за виключенням сплавів марок NHRP-4 та NHRP-6), і ця обставина дозволяє очікувати формування нанокомпозитних структур на першій стадії кристалізації з підвищеним рівнем механічних властивостей.

Таблиця 4.1

Параметри термічної стійкості стрічок та об'ємних зразків з аморфною і частково кристалічною структурою

Зразок	Кількість стадій кристалізації	$T_{\text{ons}},$ К	$T_{x1},$ К	$T_{x2},$ К	$T_{x3},$ К	$T_{x4},$ К	$T_{x5},$ К	$T_{\text{end}},$ К	$T_{\text{end}} - T_{\text{ons}},$ К
НВСУ-1-1, стрічка	4	861	908	974	1075	1152	-	1237	376
НВСУ-1-1, пластинка	4	896	948	1040	1078	1171	-	1257	361
НВСУ-2-1, стрічка	5	896	919	966	986	1093	1131	1271	375
НВСУ-2-1, пруток	3	873	903	972			1097	1190	317
НВСУ-3-1, пластинка	3	879	967	980	1000			1075	196
НВСУ-2, стрічка	3	828	854	897	960	-	-	992	165
НВРС-3, стрічка	2	828	858	964	-	-	-	974	146
НВРС-4, стрічка	2	785	812	875					
пластина (0,5мм)	2	785	812	875					
NHRP-4 стрічка	1	764	777						
NHRP-6, стрічка	1	781	811	-	-	-	-	893	112
пластина (0,5мм)	3	778	801	809	820			884	106
пластина (2,0мм)	3	776	799	809	821			903	127

Температури початку кристалізації аморфних структур в об'ємних зразках досліджених сплавів (874–896 К) знаходяться на рівні кращих зарубіжних аналогів, – найбільш термічно стійких складно-легованих сплавів систем Fe–Co–Cr–Mo–C–B–Y і Fe–Co–Cr–Mo–Mn–C–B–Y, кристалізація яких починається при температурах 876 К [32] і 850 К [28].

4.2 Закономірності структуро- та фазоутворення при термічних обробках стрічкових та об'ємно аморфізованих сплавів в т.ч. однакового хімічного складу

Враховуючи встановлену вище за даними структурних досліджень (рис. 3.10 та 3.14.) наявність аморфних фаз в структурі швидкоохолоджених пластинок сплавів НВСУ-1-1, НВСУ-2-1, НВСУ-3-1, НВРС-4 і NHRP-6, був проведений порівняльний аналіз термограм ДСК об'ємних зразків і стрічок.

Слід зазначити, що форми профілю максимумів тепловиділення стрічки товщиною 22 мкм і пластинки товщиною 0,5 мм найбільш фосформісткого сплаву $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_2\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{B}_5\text{C}_7\text{P}_{10}\text{Si}_2$ (НВРС-4) близькі (рис. 4.1 а), що свідчить про ідентичність механізму кристалізації аморфної фази, а температури склоподібного переходу і початку кристалізації збігаються. Ідентичність температур початку кристалізації зразків з різною термічною передісторією вказує на те, що процес кристалізації цього скла відбувається за класичним механізмом зародження і росту.

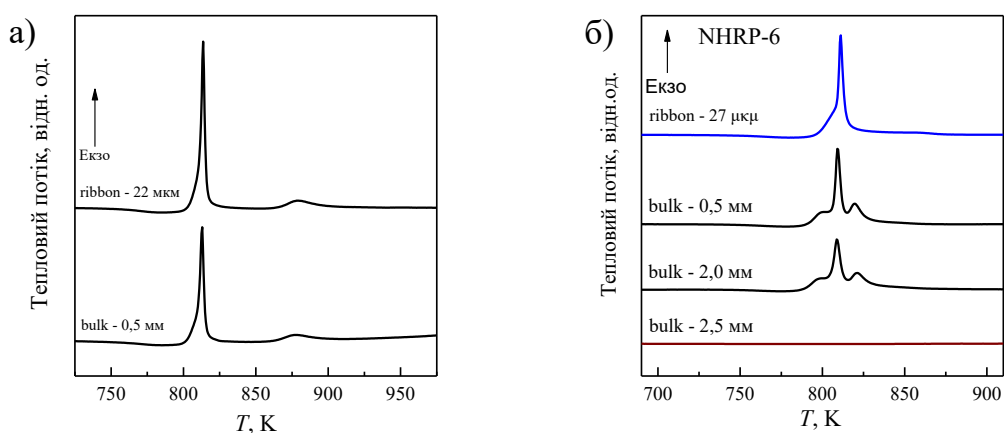


Рис. 4.1. ДСК стрічкових та об'ємних зразків сплавів різної товщини: а) 22 мкм і 0,5 мм сплаву $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_2\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{B}_5\text{C}_7\text{P}_{10}\text{Si}_2$ (НВРС-4); б) 27 мкм, 0,5 мм, 2,0 мм і 2,5 мм сплаву $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Cr}_2\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{V}_1\text{Al}_2\text{B}_5\text{C}_6\text{P}_9\text{Si}_2$ (NHRP-6)

На відміну від сплаву НВРС-4, характер кристалізації аморфної фази в сплаві $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Cr}_2\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{V}_1\text{Al}_2\text{B}_5\text{C}_6\text{P}_9\text{Si}_2$ (NHRP-6) і її термічна стійкість залежать від швидкості охолодження. Це проявляється в розщепленні максимуму тепловиділення на термограмах ДСК пластинок (рис. 4.1 б), що вказує на роздільне формування кристалічних фаз $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$, Fe_3B та Fe_2B , і деяке зниження термічної стійкості в порівнянні із стрічковими зразками. Зокрема, значення T_g пластинок сплаву NHRP-6 товщиною 0,5 і 2 мм складають відповідно 763 і 760 К, а $T_{\text{ons}} = 778$ і 776 К. Зниження термічної стійкості аморфного стану в зразках, охолоджених з меншими швидкостями, найімовірніше, обумовлено істотною роллю «гартівних» зародків, об'ємна густина яких зростає при

зменшенні швидкості охолодження, в процесі кристалізації.

При ідентифікації фаз, що виділяються на різних стадіях в процесі кристалізації АМС, використані дані про просторові групи (ПГ), структурні типи (СТ) та параметри кристалічних ґраток боридів та карбідів заліза, наведені в табл. 4.2.

ДСК-термограми стрічок та пластинок з аморфною структурою сплавів НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1, які наведені на рис. 4.2, характеризуються суттєвими відмінностями, пов'язаними з різною атомною (чи нанокластерною) структурою вихідного нерівноважного стану цих зразків.

Таблиця 4.2

Кристаліграфічні характеристики боридів та карбідів заліза

Сполука	Сингонія	ПГ	СТ	Параметри ґратки, нм			Літ. джер.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Fe_{23}B_6	кубічна	<i>Fm-3m</i>	Cr_{23}C_6	1,067			[125]
Fe_3B	ромбічна	<i>Pnma</i>	Fe_3C	0,5428	0,6699	0,4439	[126]
Fe_3B	тетрагональна	<i>I-4</i>	Ni_3P	0,8655		0,4297	[126]
Fe_2B	тетрагональна	<i>I4/mcm</i>	CuAl_2	0,510		0,424	[127]
Fe_4C	кубічна	<i>P-43m</i>	Fe_4C	0,3878			[128]
Fe_3C	ромбічна	<i>Pnma</i>	Fe_3C	0,673	0,452	0,508	[129]
Fe_5C_2	моноклинна	<i>C12/c1</i>	Mn_5C_2	1,1563	0,4573 $\beta = 97,73$	0,5058	[130]
Fe_7C_3	гексагональна	<i>P6_3mc</i>	Th_7Fe_3	0,6882		0,4540	[131]
Fe_7C_3	ромбічна	<i>Pnma</i>	Mn_7C_3	0,4540	0,6879	1,1942	[132]
Fe_2P	ромбічна	<i>Pnma</i>	Co_2P	0,5775	0,3571	0,6641	[133]
Fe_2P	гексагональна	<i>P-62m</i>	Fe_2P	0,5865		0,3456	[134]
Fe_3P	тетрагональна	<i>I-4</i>	Ni_3P	0,9107		0,4460	[134]

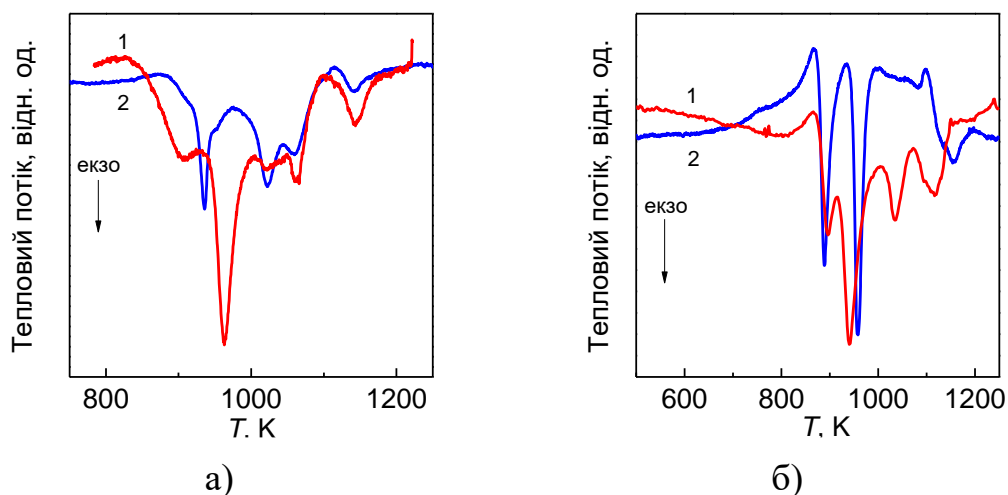


Рис. 4.2. Порівняння термограм ДСК аморфних стрічок (1) та пластин (2) сплавів: HBCY-1-1 (а) та HBCY-2-1 (б)

Оскільки термічна стійкість аморфних фаз визначається їх опором кристалізації, для декількох сплавів, досліджених у даній роботі, були розраховані ефективні енергії активації кожної стадії перетворення. Результати цих оцінок, зроблених за методом Кісінджера, наведені в табл. 4.3.

Одержані значення енергії активації (E_{a1}) першої стадії кристалізації досліджених сплавів лежать у відносно широкому діапазоні значень (від 380 до 629 кДж/моль), що узгоджується з нечисленними результатами, наведеними в літературі для складно-легованих аморфних сплавів на основі Fe [135]. Як видно із Табл.4.3, найвищим значенням ефективної енергії активації кристалізації характеризується одинадцятикомпонентний сплав $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Cr}_2\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{V}_1\text{Al}_2\text{B}_5\text{C}_6\text{P}_9\text{Si}_2$ (NHRP-6), що мав найвищу здатність до склоутворення серед сплавів синтезованих з використанням промислової сировини, та переходив в кристалічний стан в результаті одностадійного процесу евтектичної кристалізації аморфного стану. При цьому, як видно з даних, наведених в таблицях 4.1 і 4.3, між значеннями E_{a1} та T_{ons} очевидної кореляції не спостерігається. З іншого боку, енергії активації кожної із чотирьох стадій процесу кристалізації для об'ємних зразків сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{5,3}\text{Cr}_{16,6}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{10,5}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_4\text{C}_{14,9}\text{Si}_{1,7}\text{Al}_1\text{Y}_{1,9}$ (HBCY-1-1) є на 18, 20, 34 та 47 % меншими за відповідні величини для аморфних стрічок однакового хімічного складу.

Таблиця 4.3

Ефективні енергії активації всіх стадій кристалізації аморфних стрічок та злитків досліджених сплавів

Зразок	1-а стадія кристалізації, кДж/моль	2-а стадія кристалізації, кДж/моль	3-я стадія кристалізації, кДж/моль	4-а стадія кристалізації, кДж/моль	5-а стадія кристалізації, кДж/моль
NHRS(Co)-1, стрічка	379	391			
HBCY-1-1, стрічка	513	560	549	736	-
HBCY-1-1, пластина	419	449	363	394	-
HBCY-2-1, стрічка	514	618	498	529	524
HBCY-2-1, пруток	382	617	-	-	388
HBCY-2, стрічка	572	487	383	-	-
NBPC-3, стрічка	487	380	-	-	-
NHRP-6, стрічка	629	-	-	-	-

Для об'ємних зразків сплаву $\text{Fe}_{43,6}\text{Co}_{5,4}\text{Cr}_{15,9}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{7,9}\text{Mn}_{0,6}\text{B}_{9,8}\text{C}_{9,8}\text{Si}_{0,1}\text{Al}_1\text{Y}_2$ (HBCY-2-1) (з меншим вмістом вуглецю і кремнію і більш ніж вдвічі вищим вмістом бору порівняно із сплавом HBCY-1-1) характерним є відсутність 3 і 4-ї стадій перетворення та зменшення енергії активації першої та останньої стадій нанокристалізації приблизно на 26% порівняно з аморфною стрічкою аналогічного хімічного складу. Для прикладу на рис. 4.3 наведені графіки Кісінджера для всіх стадій перетворення стрічки та об'ємного зразка сплаву HBCY-2-1. Незначне відхилення експериментальних точок від лінійних залежностей свідчить про високу точність визначення ефективних енергій активації всіх стадій кристалізації.

Збільшення різниці енергій активації на пізніх стадіях нанокристалізації свідчить про суттєво вищий вміст кластерів (вморожених центрів) борокарбідних сполук в об'ємних аморфних зразках, що є наслідком меншої на 4 порядки швидкості їх охолодження порівняно з аморфними стрічками.

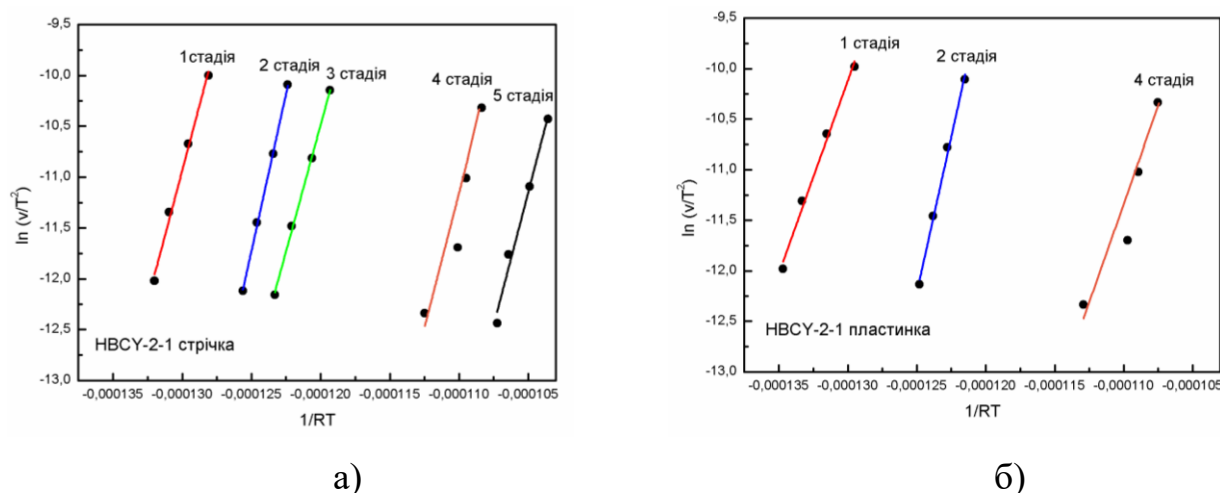


Рис. 4.3 Графіки Кісінджера для всіх стадій перетворення стрічки (а) та об'ємного зразка (пластинки) (б) сплаву HfCuY-2-1.

Рентгенографічні дослідження зразків швидкоохолоджених стрічок усіх сплавів показали, що ускладнення хімічного складу аморфних фаз супроводжується ускладненням процесу їх нанокристалізації. Зокрема, чотирикомпонентні сплави Hf-1 і Hf-2 кристалізуються в одну стадію за евтектичним механізмом, сплав HfRM-4, який містить 9 компонентів, – у дві, в той час як термограми ДСК 8, 9 та 11-ти компонентних сплавів HfCuY-1, HfCuY-2, HfCuY-1-1 та HfCuY-2-2, відповідно, містять три, чотири та п'ять екзотермічних максимумів.

4.3 Структурно-фазові перетворення при термічних обробках стрічкових аморфних сплавів. Вплив легування ітрієм та алюмінієм

Детальний аналіз дифрактограм стрічок сплаву HfCuY-1-1, підданих нагріву до температури 929 К (рис. 4.4), показав, що фазове перетворення в цьому сплаві починається з процесу фазового розшарування початкового аморфного стану на дві аморфних фази з середніми розмірами ОКР 1,0 и 2,2 нм (відносні долі 0,23 і 0,77), відповідно. Нагрів до температури 1005 К призводить до зникнення першої аморфної фази, утворення наномасштабних (10-20 нм) кристалів інтерметалідних

фаз, при цьому друга аморфна фаза стає більш впорядкованою (розмір ОКР – 3 нм) а її відносна кількість зменшується до 0,16.

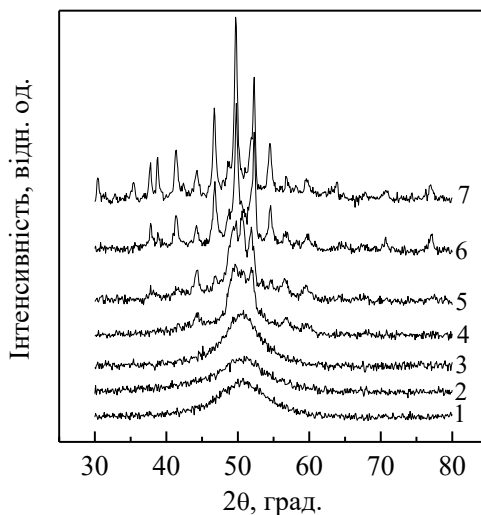


Рис. 4.3. Дифрактограми стрічок аморфного сплаву NbCu-1-1 у вихідному стані (1) та після нагрівів до температур склоподібного переходу (2) та завершення кожної з п'яти стадій кристалізації (3–7).

Подальший аналіз кривих розсіювання рентгенівських променів зразків сплаву NbCu-1-1 нагрітих до різних температур показує, що нагрів до температури (1050 K) не призводить до повного зникнення другої аморфної фази (відносна доля $\sim 0,13$) але сприяє появі багатьох рефлексів від фаз ізоморфних карбідам Cr_{23}C_6 , Fe_7C_3 та бориду Fe_2B . При цьому діапазон розмірів кристалів, які можливо оцінити за напівшириною найбільш чітких дифракційних ліній лежить в діапазоні 30–60 нм., і на цій стадії на дифракційній картині з'являються рефлекси від фази $\alpha\text{-Fe}$, середній розмір кристалів якої при подальшому нагріві до 1100 і 1143 K безперервно зростає (з 30 до більш ніж 100 нм.), а відносна кількість збільшується від 0,1 до 0,33. При цьому, на останній стадії кристалізації (нагрів до 1143 K) розпадається не ідентифікована фаза. Це призводить до загального зниження мікротвердості стрічок цього сплаву, що буде продемонстровано в 5-му розділі.

Для послідовно відпалених зразків аморфних стрічок сплаву $\text{Fe}_{49,7}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{9,3}\text{B}_{3,6}\text{C}_{13,5}\text{Si}_{4,6}\text{Al}_{0,1}$ (HVCY-1), що не містить ітрію, алюмінію та вольфраму, натомість більш легований кремнієм, не очікувано характерною є подібна до сплаву HVCY-1-1 наноструктура (рис. 4.5.), в якій вдалося ідентифікувати додатково фазу типу Fe_3C та сліди фаз Cr_7C_3 та Cr_3C_2 після другої (див. рис. 3.2 в) стадії кристалізації. Таким чином встановлено, що одночасне легування сплаву HVCY-1 ітрієм, алюмінієм та вольфрамом не лише збільшує здатність до аморфізації, але й дещо змінює структурно-фазовий склад на різних стадіях кристалізації вихідного аморфного стану стрічки.

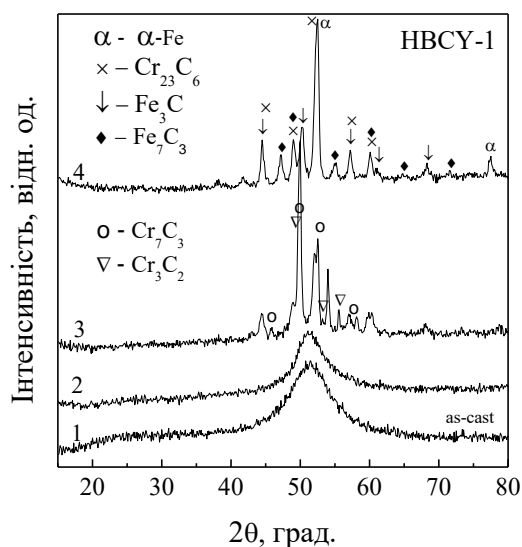


Рис. 4.5. Дифрактограми аморфних стрічок сплаву HVCY-1 у вихідному (1) стані та після першої (2), другої (3) і третьої (4) стадій кристалізації в умовах нагріву зі швидкістю 5 К/хв.

На рис. 4.6 наведено порівняння картин розсіювання рентгенівських променів від зразка стрічки аморфного сплаву HVCY-2-1 у вихідному стані (1), та після нагріву зі швидкістю 10 К/хв. до кінця завершення першої стадії кристалізації (914 К) (2). Структурні параметри стрічки сплаву HVCY-2-1 після першої стадії кристалізації, визначені за рентгеноструктурними даними (рис.4.6) представлені в таблиці 4.4.

Аналіз дифрактограми зразка підданого нагріву до температури 914 К (рис. 4.6. (2)) показав, що кристалізація цього сплаву починається з формування нанокристалів не ідентифікованої інтерметалідної фази, яка наприкінці першої стадії перетворення має середній розмір кристалів ~ 4 нм, відносна доля яких складає $\sim 0,3$, що відповідає об'ємній густині нанокристалів $\sim 9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

Таблиця 4.4

Структурні параметри стрічки сплаву НВСУ-2-1 після першої стадії кристалізації.

Сплав	Тип	T_h , К	$2\theta_c$, град	w , град	L_d , нм	R , Å	X
НВСУ-2-1	стрічка	914					
	нанокрист.		50,82	3,0696	4	-	0,3
	аморфна		51,123	10,26	1,11	2,551	0,7

Подальший аналіз кривих розсіювання рентгенівських променів зразків сплаву НВСУ-2-1 нагрітих до різних температур показує (рис.4.7), що нагрів до температури кінця другої стадії кристалізації (1008 К) не призводить до повного зникнення залишкової аморфної матриці, але сприяє утворенню характерних для сплаву НВСУ-1-1 рефлексів від фаз ізоморфних карбідам Cr_{23}C_6 , Fe_7C_3 та бориду Fe_2B . Карбід Fe_7C_3 легко ідентифікується, і його є значно більше в стрічках сплаву НВСУ-1-1, ніж в сплаві НВСУ-2-1. При цьому діапазон розмірів кристалів, які можна оцінити за напівшириною найбільш чітких дифракційних ліній лежить в діапазоні 6–30 нм, і на цій стадії в дифракційній картині практично відсутні рефлекси від фази $\alpha\text{-Fe}$, які вперше з'являються на дифрактограмах зразків нагрітих до температури 1070 К. Також при цьому на третій стадії кристалізації зникає аморфна фаза і максимальні середні розміри нанокристалів сягають субмікронного діапазону (100–150 нм).

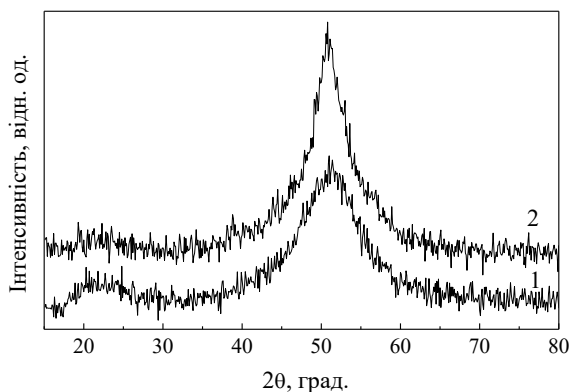


Рис. 4.6. Порівняння картин розсіювання рентгенівських променів від зразка стрічки аморфного сплаву HVCY-2-1 у вихідному стані (1), та після нагріву зі швидкістю 10 К/хв. до кінця завершення першої стадії кристалізації (914 К) (2)

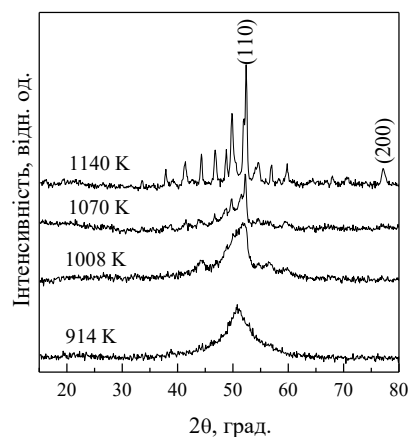


Рис. 4.7. Дифрактограми стрічок аморфного сплаву HVCY-2-1 підданих нагріву зі швидкістю 10 К/хв. до температур завершення різних стадій кристалізації. Індexсами Міллера відмічені рефлекси від фази α -Fe

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлені певні закономірності, схожості і відмінності структуро- та фазоутворення при термічних обробках стрічкових та об'ємно-аморфізованих сплавів однакового хімічного складу.

4.4 Термічна стабільність та нанокристалізація АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$

Процес (формування нанокристалів α -Fe в аморфній матриці, що спостерігається в аморфному сплаві $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ (NHRS (Co-1)), є аналогічним широко відомому процесу нанокристалізації, який вперше був відкритий в аморфному сплаві FeBSiNbCu [136] і до теперішнього часу є об'єктом численних досліджень. За результатами цих досліджень було встановлено, що формування нанокристалів в аморфній матриці сплаву FeBSiNbCu є наслідком

високої швидкості зародження кристалів α -Fe, яка ініціюється Cu, та низької швидкості росту, яка гальмується домішками Nb. Це сприяло підвищенню інтересу до вивчення впливу додавання перехідних металів в систему Fe-Si-B з метою покращення властивостей цих сплавів, їх термічної стабільності і їх схильності до утворення нанокристалічної композитної структури [137–139] в процесі первинної кристалізації.

Враховуючи, що аморфний сплав NHRS (Co-1) не містить ні ніобію ні міді, в даній роботі були проведені більш детальні дослідження першої стадії кристалізації цього аморфного сплаву з метою встановлення закономірностей процесу кристалізації АМС. У публікації [139] встановлено, що перебіг первинної кристалізації в аморфному сплаві $\text{Fe}_{75}\text{Mn}_{2,5}\text{Mo}_{2,5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, під час якої утворюються нанокристали з розміром приблизно 17 нм, незмінний при різних температурах відпалу. Спостережене формування нанокомпозитної структури приписане загальмованій дифузії атомів Fe з аморфної до нанокристалічної фази через дифузійний шар (поле), сформоване атомами Mo і часткою атомів Mn, що не розчинилися у α -Fe і відкинутими кристалами Fe(Si), що ростуть. Результати оглянутих статей, так само як і більшості досліджень, присвячених аналізу легування на процес формування нанокристалів у аморфних Fe-Si-B сплавах, якісні.

В роботі [122] нами було проаналізовано кінетику кристалізації аморфних стрічок нового сплаву NHRS-Co-1, в якому у порівнянні з відомим АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$, залізо було частково заміщено кількома перехідними металами (Ni, Co, Cr та Mo), а склад металоїдів залишився практично незмінним. Легуючі добавки були підібрані з метою підвищення міцності, пластичності, корозійної стійкості та електроопору базового сплаву. Легування призвело до зниження температури ліквідусу з 1463 К до 1420 К та зменшення термічної стабільності ($T_{\text{ons}} = 741 \text{ K}$) у поєднанні з ускладненням процесу кристалізації аморфної фази, але не до зміни механізму первинної кристалізації АМС.

Для того, щоб визначити продукти кристалізації, що відбувається в аморфних стрічках сплавів $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ та $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$, їх

нагрівали зі швидкістю 10 K/хв. до температур, що відповідають завершенню екзотермічних реакцій. Встановлено, що домінуючим процесом, який відбувається в аморфній матриці, є формування нанокристалів α -Fe. Визначений з рентгеноструктурних даних середній розмір зерна бсс α -Fe нанокристалів та об'єм закристалізованої фази у відпалених були помітно меншими (22 нм та 0,38 відповідно), а об'ємна щільність вищою ($6,8 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$), ніж значення цих параметрів структури частково закристалізованих зразків у потрійному сплаві.

Під час другої стадії кристалізації у залишковій аморфній фазі утворюється суміш фаз α -Fe, γ -Fe, а також незначна кількість неідентифікованих фаз, які лише віддалено нагадують метастабільні бориди Me_3B та Me_2B (рис.4.8).

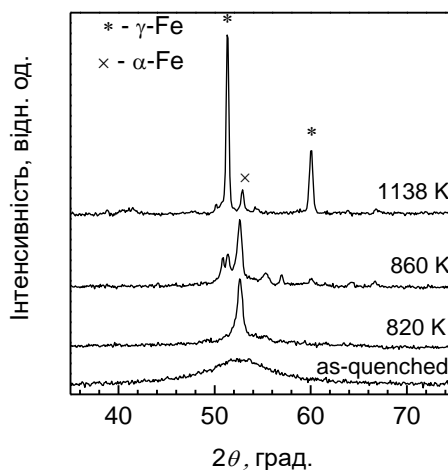


Рис. 4.8. Дифрактограми зразків сплаву $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$ у вихідному стані після надшвидкого гартування, нагрітих при 10 K/хв. до завершення всіх стадій перетворення при вказаних температурах

Подальший нагрів вище температури третього екзотермічного піку ДСК (1038 K) веде до істотного збільшення кількості фсс γ -Fe твердого розчину та до зменшення α -Fe, а також до фактичного зникнення метастабільного(них) бориду(ів) (рис. 4.8).

Встановлено, що для ізотермічно відпалених при різних температурах зразків стрічок розмір нанокристалів α -Fe в аморфних $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ та

$\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ швидко зростає з часом відпалу, супроводжуючись сповільненням у першому сплаві і насиченням у другому (рис. 4.9).

В той же час, форми кривих $X(t)$, що показують об'єм закристалізованої частки, обох сплавів подібні, демонструючи сповільнення швидкості нанокристалізації з часом (рис. 4.10).

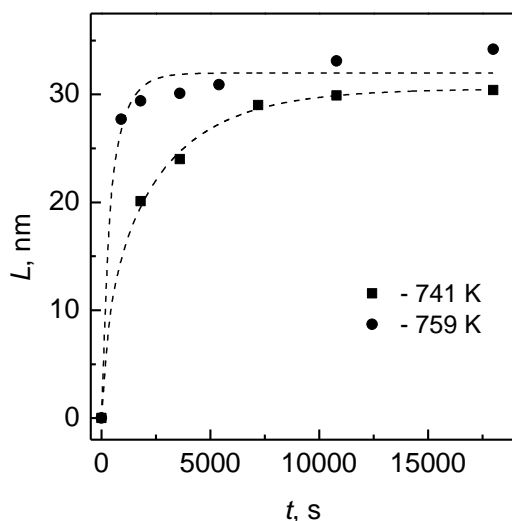


Рис. 4.9. Зміна середнього розміру зерна нанокристалів α -Fe в АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ як функція часу при різних температурах відпалу. Штрихові лінії розраховані за допомогою рівнянь, наведених в [140]

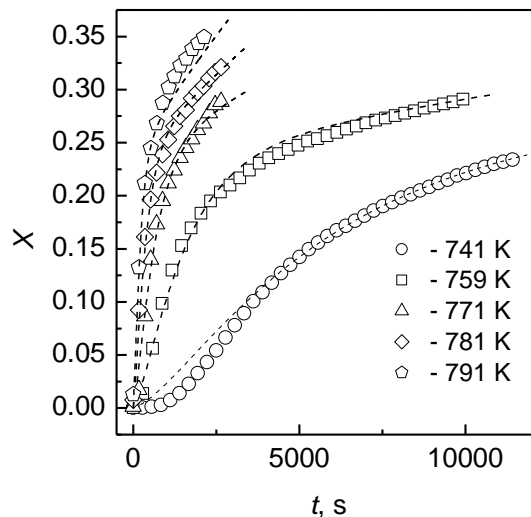


Рис. 4.10. Об'ємні частки кристалів X в сплаві $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ як функція часу при різних температурах відпалу (на графіку). Штрихові криві розраховані за рівнянням з [6].

Детальний аналіз цього процесу (рис. 4.10) не був предметом даної роботи. Сповільнення і подальше зупинення обмеженого дифузії росту нанокристалів було описане співавторами роботи [122] приблизною аналітичною моделлю пружного зіткнення [140].

Посилене зародкоутворення в багатокомпонентному АМС зумовлене меншим значенням енергії активації для утворення зародків критичного розміру, які (у класичній моделі) залежать від третьої степені міжфазної енергії і обернено

пропорційні другій степені термодинамічної рушійної сили [141]. З огляду на те, що приведені температури кристалізації (T_{ons}/T_L), які в основному визначають цю величину, практично однакові в обох сплавах (0,52 і 0,53), можливою причиною підвищеної швидкості зародження в АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ є менша поверхнева енергія на межі фаз скло – кристал. Це, в свою чергу, може бути спричинено збільшенням об'ємної частки кластерів на основі $\alpha\text{-Fe}$ у багатокомпонентному сплаві, як це спостерігалось в аморфному сплаві $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ [142].

Слід зазначити, що гіпотеза про існування двох обмежуючих факторів (зародкоутворення або ріст), які регулюють термічну стійкість аморфних металевих сплавів, аналогічна запропонованій для інтерпретації здатності до склування металевих сплавів на основі Fe [143].

4.5 Термічна стійкість та характер кристалізації аморфної стрічки сплаву $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{Si}_5\text{B}_{12}$ (НВ-3)

При дослідженні термічної стійкості та кристалізації на перший погляд більш простого та помірно легованого аморфного сплаву $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{Si}_5\text{B}_{12}$ (НВ-3) було встановлено ряд нетривіальних закономірностей.

Рентгенографічні дослідження стрічки сплаву НВ-3 показали, що вона має аморфну структуру, типову для металевих стекол (рис. 4.11). Розраховані за кутовим положенням дифузного гало та його напівшириною величини середньої найкоротшої відстані та розміру областей когерентного розсіяння (0,2512 та 1,58 нм, відповідно) лежать у діапазонах значень, характерних для аморфних сплавів на основі заліза, досліджених в роботі (див. табл 3.1). Аморфний характер структури стрічки сплаву НВ-3 підтверджується також характером термограми ДСК, на якій чітко фіксується склоподібний перехід (рис. 3.1 д), що є типовим також для всіх досліджених в роботі аморфних сплавів.

Незважаючи на більш простий хімічний склад цього сплаву у порівнянні зі сплавами НВСУ-1, НВСУ-2 і НВРМ-4, його ДСК-термограма містить 5

екзотермічних максимумів (рис. 3.1 д), що свідчить про складний характер переходу у кристалічний стан.

З аналізу дифракційних картин стрічок, підданих нагріву до температур завершення кожного з максимумів тепловиділення, позначених на рис. 4.11, впливає, що на першій стадії кристалізації в діапазоні температур (818–900 К) в аморфній фазі формуються дисперсні кристали двох фаз.

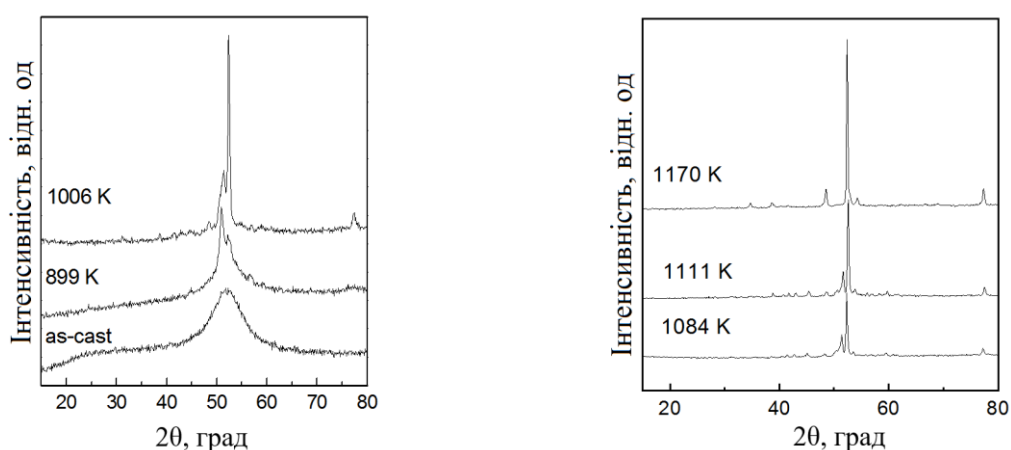


Рис. 4.11. Дифрактограми стрічок сплаву $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{Si}_5\text{B}_{12}$ (НВ-3) у вихідному стані (as-cast) та після нагрівів до завершення першої (899 К), другої (1006 К), третьої (1084 К), четвертої (1111 К) та п'ятої (1170 К) стадій кристалізації в умовах нагріву зі швидкістю 10 К/хв

Розкладання профілю дифрактограми в кутовому діапазоні дифузного гало від аморфної фази і визначення кутів розсіяння свідчить (рис. 4.12 а), що структура зразку після першої стадії кристалізації складається з кристалів $\alpha\text{-Fe}$, середній розмір яких складає 9 нм, бориду Fe_3B (СТ – Ni_3P) з розміром нанокристалів 10 нм та залишкової аморфної матриці, частка якої складає приблизно 70% (табл. 4.5).

Як впливає з результатів рентгенографічних досліджень (рис. 4.11 та 4.12 б) на другій стадії перетворення відбувається кристалізація залишкової аморфної матриці, в процесі якої зростає частка нанокристалів бориду Fe_3B , розмір яких в межах похибки залишається на рівні 10 нм, виділяється незначна кількість

боридів Fe_3B (СТ – Fe_3C) та NbB_2 , в той час як частка і розміри нанокристалів твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$ істотно зростають (до 38 нм та 61,5%) (табл. 4.5).

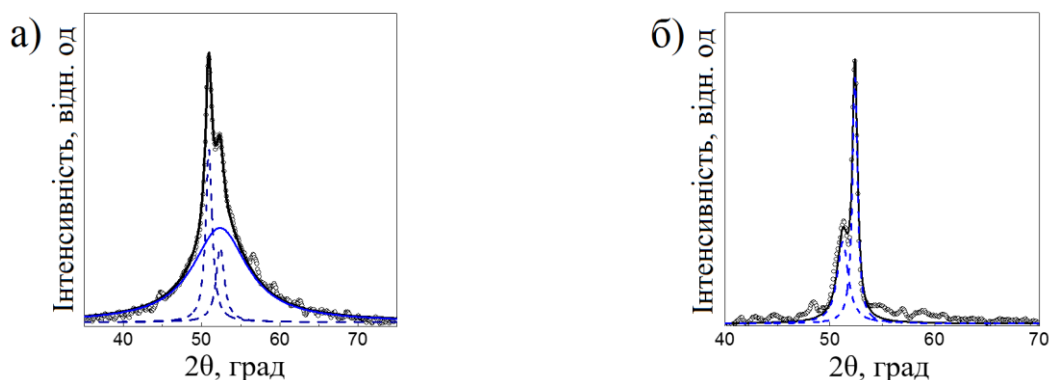


Рис. 4.12. Дифрактограми аморфної стрічки сплаву НВ-3 після нагріву зі швидкістю 10 К/хв а) до 899 К (кінець першої стадії кристалізації), б) до 1006 К (кінець другої стадії кристалізації)

Таблиця 4.5

Параметри структури сплаву НВ-3, що формується на перших стадіях кристалізації аморфної фази

Сплав	Напівширина рефлексів, град	Кутове положення рефлексів, град	Розмір ОКР, нм	Відносна частка, %
НВ3 (889 К)				ам. фаза – 70,4
$\alpha\text{-Fe}$	1,25	52,36	9	10,3
Me_3B (Ni_3P)	1,15	50,93	10	19,3
НВ3 (1006 К)				
$\alpha\text{-Fe}$	0,57	52,38	38	61,5
Fe_3B (Ni_3P) + Fe_3B (Fe_3C) + NbB_2	1,15	51,22	10	38,5

Таким чином, перехід аморфної фази у сплаві НВ-3 у кристалічний стан відбувається шляхом нанокристалізації, яка в свою чергу складається з двох етапів, на першому з яких домінує формування нанокристалів боридів, а на другій твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$.

На третій та четвертій стадіях перетворення (нагріву до температур 1084 та 1111 К) фазовий склад закристалізованих зразків залишається незмінним $\alpha\text{-Fe}$ +

$\text{Fe}_3\text{B} (\text{Ni}_3\text{P}) + \text{Fe}_3\text{B} (\text{Fe}_3\text{C})$, однак вже не вдається ідентифікувати рефлекси бориду NbB_2 . На п'ятій відбувається розпад метастабільних боридів та поява стабільного бориду ізоморфного FeNbB (рис. 4.11).

За результатами рентгенографічних досліджень механізми процесів, що відбуваються третій та четвертій стадіях, встановити неможливо, але можна припустити, що вони пов'язані з ростом кристалів $\alpha\text{-Fe}$ та боридів, про що свідчить зменшення ширини дифракційних максимумів на дифрактограммах. П'ятий екзотермічний максимум на кривій ДСК АМС НВ-3 вочевидь пов'язаний з розпадом метастабільних боридів та утворенням нової фази ізоморфної бориду FeNbB .

Характер першої стадії кристалізації аморфного сплаву НВ-3 в певній мірі нагадує початкові стадії розпаду аморфної матриці у стрічці сплаву НВСУ-1, на якій спостерігалось розщеплення першого дифракційного максимуму (рис. 4.5). Але малий розмір областей когерентного розсіювання двох структурних складових у сплаві НВСУ-1 (1,6 та 1,13 нм), які є типовими для аморфних фаз, дав підстави стверджувати, що в цьому сплаві відбувається процес фазового розшарування, який передуює процесу кристалізації, в той час як перший максимум тепловиділення на термограмі ДСК стрічки сплаву НВ-3 обумовлений формуванням нанокристалів щонайменше двох фаз. Слід відмітити, що характер двофазної (чи трифазної) нанокристалізації аморфної фази у сплаві НВ-3 принципово відрізняється від процесу формування нанокомпозитних структур в широкому класі сплавів типу FINEMET, NANOPERM та HITPERM [144], і який зокрема, спостерігався у сплаві HBRM-4. Такий тип кристалізації не відповідає відомій універсальній класифікації, запропонованій Кестером і Герольд [65] для металевих стекол, а спроби знайти аналоги в літературі успіху не мали. Це свідчить про необхідність поглибленого дослідження кінетики та механізму дво(три)хфазної часткової кристалізації, аморфного сплаву НВ-3 з використанням комбінації структурних та кінетичних методів.

4.6 Висновки до розділу 4

1. Найвищу термічну стійкість мають аморфні фази у сплавах $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{5,3}\text{Cr}_{16,6}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{10,5}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_4\text{C}_{14,9}\text{Si}_{1,7}\text{Al}_1\text{Y}_{1,9}$ (НВСУ-1-1) та $\text{Fe}_{43,6}\text{Co}_{5,4}\text{Cr}_{15,9}\text{W}_{3,9}\text{Mo}_{7,9}\text{Mn}_{0,6}\text{B}_{9,8}\text{C}_{9,8}\text{Si}_{0,1}\text{Al}_1\text{Y}_2$ (НВСУ-2-1), кристалізація яких починається при температурах 861 та 896 К, відповідно, що, найбільш вірогідно, пов'язано з максимальним вмістом слаботорозчинних у залізі легуючих елементів, які підвищують стабільність аморфних фаз – W, Mo, Cr (в сумі близько 30 ат.%), вуглець (9,8–15 ат.%), та невеликим вмістом Y (1,8–2 ат.%) та Al (0,1–1 ат.%).

2. Показано, що процеси переходу у рівноважний стан аморфних фаз у сплавах НВСУ-1 та НВСУ-1-1 мають істотно більш складний характер, – термограми ДСК містять відповідно три та чотири екзотермічні максимуми. При цьому перший ізотермічний максимум на термограмі ДСК обумовлений розшаруванням аморфної фази на дві з різними середніми міжатомними відстанями.

3. Встановлено, що одночасне легування сплаву $\text{Fe}_{49,7}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{9,3}\text{B}_{3,6}\text{C}_{13,5}\text{Si}_{4,6}\text{Al}_{0,1}$ (НВСУ-1) ітрієм, алюмінієм та вольфрамом не лише збільшує здатність до аморфізації, але й дещо змінює структурно-фазовий склад на різних стадіях кристалізації вихідного аморфного стану стрічки. В АМС НВСУ-1-1 вдалося ідентифікувати додатково фазу ізоморфну Fe_3C та сліди фаз Cr_7C_3 та Cr_3C_2 після другої стадії кристалізації.

4. Показано, що зниження термічної стійкості аморфного стану в зразках, охолоджених з меншими швидкостями, найімовірніше, обумовлено істотною роллю «гартівних» зародків, об'ємна густина яких зростає при зменшенні швидкості охолодження, в процесі кристалізації.

5. Найвищим значенням ефективної енергії активації процесу кристалізації аморфного стану ($E_{a1}=629$ ккал/моль) характеризується сплав $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Cr}_2\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{V}_1\text{Al}_2\text{B}_5\text{C}_6\text{P}_9\text{Si}_2$ (NHRP-6), що мав найвищу здатність до склоутворення серед сплавів синтезованих з використанням промислової сировини, та переходив в кристалічний стан в результаті одностадійного процесу евтектичної кристалізації.

При цьому, між значеннями E_{a1} та T_{ons} очевидної кореляції не спостерігалось.

6. Показано, що енергії активації кожної із чотирьох стадій процесу кристалізації для об'ємних зразків сплаву $Fe_{40}Co_{5,3}Cr_{16,6}W_{3,9}Mo_{10,5}Mn_{0,2}B_4C_{14,9}Si_{1,7}Al_1Y_{1,9}$ (НВСУ-1-1) є на 18, 20, 34 та 47% меншими за відповідні величини для аморфних стрічок однакового хімічного складу. Для об'ємних зразків сплаву $Fe_{43,6}Co_{5,4}Cr_{15,9}W_{3,9}Mo_{7,9}Mn_{0,6}B_{9,8}C_{9,8}Si_{0,1}Al_1Y_2$ (НВСУ-2-1) (з меншим вмістом вуглецю і кремнію і більш ніж вдвічі вищим вмістом бору порівняно із сплавом НВСУ-1-1) характерним є відсутність 3 і 4-ї стадій перетворення та зменшення енергії активації першої та останньої стадій кристалізації приблизно на 26% порівняно з аморфною стрічкою аналогічного хімічного складу.

7. Встановлено, що структура зразків стрічок сплаву НВСУ-2-1 нагрітих до температури кінця другої стадії кристалізації (1008 К) не призводить до повного зникнення залишкової аморфної матриці, але сприяє утворенню характерних для сплаву НВСУ-1-1 рефлексів від фаз ізоморфних карбідам $Cr_{23}C_6$, Fe_7C_3 та бориду Fe_2B . Карбід Fe_7C_3 значно більше в стрічках сплаву НВСУ-1-1, ніж в сплаві НВСУ-2-1. Діапазон розмірів кристалів, які можна оцінити за напівшириною дифракційних ліній лежить в діапазоні 6–30 нм. На третій стадії кристалізації зникає аморфна фаза і максимальні середні розміри нанокристалів карбідів, боридів та α -Fe сягають субмікронного діапазону (100–150 нм).

8. Збільшена швидкість зародкоутворення та знижена швидкість росту в аморфному сплаві $Fe_{45}Ni_{19,4}Co_{8,5}Cr_{5,7}Mo_{1,9}B_{14}Si_{5,5}$, швидше за все, зумовлена меншою енергією на межі фаз скло - кристал внаслідок збільшення об'ємної частки кластерів на основі α -Fe та обмеження росту за рахунок легування Cr та Mo з низькою розчинністю в α -Fe при температурах відпалу, відповідно.

9. Показано, що перехід аморфної фази у сплаві НВ-3 ($Fe_{71}Cr_6Nb_6Si_5B_{12}$) відбувається у два етапи шляхом одночасного формування нанокристалів твердого розчину на основі α -Fe та боридів Fe_3B (Ni_3P) і Fe_3B (Fe_3C), при цьому домінуючим процесом першого етапу є кристалізація боридів, а другого – α -Fe. Подібний тип двофазної нанокристалізації спостерігається вперше.

РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ, КОРОЗІЙНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ ФАЗ І НАНОФАЗНИХ КОМПОЗИТИВ РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ З УРАХУВАННЯМ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ УМОВ НЕРІВНОВАЖНОГО ТВЕРДІННЯ РОЗПЛАВІВ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ФАЗ

5.1 Структурно-фазовий склад та механічні властивості швидкоохолоджених стрічкових та об'ємних сплавів у вихідному стані

Результати вимірювань мікротвердості аморфних стрічок досліджених в роботі сплавів підсумовані в таблиці 5.1. З наведених даних випливає, що значення мікротвердості H_μ аморфних фаз лежать у межах від 8,85 ГПа (NHRP-6) до 11,95 ГПа (HBCY-2-1). Із зіставлення цих даних з хімічними складами сплавів (Табл.2.1) можна зробити висновок, що рівень H_μ зростає з підвищенням загального вмісту легуючих елементів в АМС. Твердість стрічок сплавів HBCY-1-1 та HBCY-2-1 була близькою (11,8 та 11,95 ГПа відповідно), в той час як твердість злитку сплаву HBCY-1-1 була дещо вищою (12,4 ГПа) у порівнянні з H_μ злитку сплаву HBCY-2-1, що, вірогідно, обумовлено різницею частки кристалічних фаз в структурі. Оцінка межі плинності σ_y зі співвідношення $H_\mu = 3,5\sigma_y$ дає значення в діапазоні 2,66–3,77 ГПа. На відміну від стрічок, мікротвердість об'ємних швидкоохолоджених зразків (табл. 5.2) лежить у більш широкому діапазоні значень від 5,40 ГПа (NHRS-(Co-1)) до 16,24 ГПа (HBCY-2). Це обумовлено широким спектром структурних станів, що формуються в процесі охолодження у прутках та пластинах товщиною від 2 до 5,6 мм.

Вимірювання мікротвердості швидкоохолоджених зразків сплавів НВРС (друга група) показали, що значення H_μ стрічок з переважно аморфною структурою лежать в діапазоні 8,86–9,14 ГПа, а твердість злитків з нанокристалічною структурою є дещо вищою і складає 11,16–12,26 ГПа (табл. 5.2).

Таблиця 5.1

Структура та значення мікротвердості досліджених швидкоохолоджених стрічок у вихідному стані

Марка сплаву	Товщина, мкм	Структура	Мікротвердість, ГПа
HB-1	$18,2 \pm 2,6$	аморфна	$10,74 \pm 0,06$
HB-2	$33,2 \pm 3,0$	аморфна	$10,11 \pm 0,04$
HB-3	$27,1 \pm 1,1$	аморфна	$9,29 \pm 0,04$
HBRM-4	$20,3 \pm 0,1$	аморфна	$10,28 \pm 0,06$
HB-4	22-28	аморфна	$11,74 \pm 0,06$
HBPC-2	30-45	аморфна	$9,00 \pm 0,04$
HBPC-3	18-20	аморфна	$9,14 \pm 0,05$
HBPC-4	22-27	аморфна	$8,86 \pm 0,06$
NHRS-(Co-1)	20-25	аморфна	$9,60 \pm 0,08$
NHRP-2	18-25	аморфна + γ -Fe	$9,373 \pm 0,050$
NHRP-3	20-25	аморфна	$11,203 \pm 0,12$
NHRP-4	22-27	аморфна	$9,827 \pm 0,45$
NHRP-6	22-27	аморфна	$8,85 \pm 0,06$
HBCY-1	$28,4 \pm 1,0$	аморфна	$10,87 \pm 0,07$
HBCY-2	$24,7 \pm 2,1$	аморфна	$11,08 \pm 0,06$
HBCY-3	$27,8 \pm 2,3$	аморфна	$11,83 \pm 0,04$
HBCY-1-1	33-42	аморфна	$11,80 \pm 0,06$
HBCY-2-1	25-33	аморфна	$11,95 \pm 0,07$

Твердість злитків HBPC з нанокристалічною структурою є дещо вищою і складає 11,16–12,26 ГПа (табл. 5.2). Вузькі діапазони твердості зразків цієї групи свідчать про відносно низьку чутливість міцнісних властивостей цих сплавів до варіацій хімічного складу та структури.

В третій групі сплавів привертає увагу низьке значення H_u об'ємного зразку сплаву NHRS-(Co1) (5,4 ГПа), яке є не тільки істотно нижче, ніж твердість аморфної стрічки цього сплаву, але є мінімальним серед усіх досліджених в роботі сплавів. Причиною низької твердості є домінуюча частка твердого розчину на основі γ -Fe в структурі цього зразку (майже 80%), формування якої обумовлене високим вмістом Ni у складі цього сплаву.

Таблиця 5.2

Структура та оцінені значення швидкості охолодження R та мікротвердості у вихідному стані злитків, одержаних за методом надшвидкого охолодження розплаву

Марка сплаву	Товщина/діаметр, мм	Структура	R , К/с	Мікротвердість, ГПа
НВ-2	Пластина 2,0	α -Fe+Fe ₂ B	244	
НВРМ-4	Пластина 2,0	α -Fe+Fe ₂ B+Fe ₅ C ₂	244	9,55±0,06
НВРМ-4	Пластина 3,0	α -Fe+Fe ₂ B+Fe ₅ C ₂	164	10,89±0,07
НВРМ-4-1	Пруток 3,7	α -Fe+Cr ₂₃ C ₆ (Fe ₂₃ B ₆)+Fe ₃ B +(Fe,Cr) ₇ C ₃	133	11,14±0,07
НВ-4	Пластина 5,0	α -Fe +Fe ₃ B+X	164	12,65±0,06
НВРС-2	Пластина 3,0	α -Fe + γ -Fe +Me ₃ (B,C)	164	11,16±0,06
НВРС-3	Пластина 3,0	Me ₃ (B,C)+ Me ₂₃ (B,C) ₆ +X	164	12,26±0,05
НВРС-4	Пластина 5	Me ₃ (B,C)+ Me ₂₃ (B,C) ₆ +X	100	11,33±0,07
NHRS (Co-1)	Пруток 3,5	γ -Fe+Fe ₂ B	140	5,40±0,04
NHRP-2	Пластина 3,0	γ -Fe + Fe ₂ B	164	7,25±0,03
NHRP-3	Пластина 3,0	α -Fe + Fe ₂ B + Fe ₃ B	164	14,61±0,12
NHRP-4	Пруток 3,5	γ -Fe + Fe ₂ B	140	7,19±0,04
NHRP-6	Пластина 5	α -Fe +Cr ₂₃ C ₆ (Fe ₂₃ B ₆) + Fe ₃ B + сліди (Fe ₂ P (Co ₂ P) + Fe ₃ P)	100	12,23±0,08
НВСУ-1	Пластина 2,0	α -Fe +Fe ₃ B+Cr ₂₃ C ₆ + Fe ₇ C ₃	244	14,91±0,12
НВСУ-1	Пластина 5,0	α -Fe +Fe ₃ B+Cr ₂₃ C ₆ + Fe ₇ C ₃	100	14,69±0,013
НВСУ-1-1	Пруток 3,8	A+ α -Fe	130	12,41±0,08
НВСУ-2	Пластина 2,0	α -Fe +Fe ₃ B+Cr ₂₃ C ₆ + Fe ₇ C ₃	244	16,24±0,16
НВСУ-2	Пластина 5,0	α -Fe +Fe ₃ B+Cr ₂₃ C ₆ + Fe ₇ C ₃	100	13,38±0,12
НВСУ-2-1	Пруток 3,5	A	140	9,65±0,04
НВСУ-3-1	Пластина 3,6	A+ α -Fe+Cr ₂₃ C ₆ (Fe ₂₃ B ₆)+Fe ₃ B+ (Fe,Cr) ₇ C ₃ +Fe ₅ C ₂	137	12,09±0,08
НВСУ-3-1	Пластина 5,6	A + α -Fe+Cr ₂₃ C ₆ (Fe ₂₃ B ₆)+Fe ₃ B+ (Fe,Cr) ₇ C ₃ +Fe ₅ C ₂	89	14,74±0,10

Ще в більш широкому діапазоні значень лежать значення мікротвердості об'ємних зразків сплавів групи NHRP (від 7,2 до 14,6 ГПа) (табл. 2.1), які є як вищими за H_μ аморфних стрічок (сплави марок NHRP-3 та NHRP-6), так і нижчими (сплави марок NHRP-2 та NHRP-4). З порівняння значень H_μ з результатами структурних досліджень випливає, що низька мікротвердість об'ємних зразків сплавів марок NHRP-2 та NHRP-4 обумовлена наявністю в їх структурі відносно великої частки кристалів твердого розчину на основі γ -Fe.

У злитку сплаву NHRP-6 з меншим вмістом Ni (8 ат.%) формуються переважно нанокристали хімічних сполук (табл. 5.2). З огляду на результати оцінки чинників, які визначають твердість зразків з кристалічною структурою, аналіз даних, наведених в таблиці 5.2, свідчить, що найбільшою міцністю характеризуються повністю кристалічні структури, які містять наномасштабні кристаліти метастабільних бориду Fe_3B та карбідів Cr_{23}C_6 і Fe_7C_3 (2 мм зразки сплавів HBCY-1 та HBCY-2), в той час як твердість зразків з аморфною структурою (пруток сплаву HBCY-2-1) є мінімальною серед всіх досліджених сплавів, що не містять γ -Fe і навіть дещо нижчою, ніж стрічки цього сплаву.

Одним із важливих результатів, одержаних в роботі є висока твердість нанокомпозитних структур, які складаються з відносно м'яких нанокристалів α -Fe, розподілених в аморфній матриці (прутки сплавів HBCY-1-1), при цьому значення H_μ мають тенденцію до зростання (від 12,1 до 14,7 ГПа) при підвищенні густини нанокристалів, яка у цих зразках зростає від 10 до 40%.

Відносна кількість фазових складових у зразках економнолегованого сплаву $\text{Fe}_{61,7}\text{Cr}_{13,4}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1,9}\text{B}_{16,2}$ (HBRM-4) різної товщини, на поверхні і в об'ємі, а також у відпаленому зразку помітно відрізняється. Проведені вимірювання мікротвердості зразків показали, що вона також відрізняється і її значення лежать у достатньо широких межах від 8,9 до 11,3 ГПа (табл. 5.3).

Враховуючі наномасштабний характер кристалітів в структурі об'ємних зразків зі сплаву HBRM-4 кількісний фазовий аналіз їх структури було проведено шляхом розкладання дифракційних картин на рефлекси від окремих фаз. Оцінка відносної кількості фаз α -Fe, Fe_2B та Fe_5C_2 проводилась по відношенню площини

рефлексу кожної фази до сумарної площини рефлексів трьох фаз.

Таблиця 5.3.

Кількісний фазовий склад об'ємних зразків сплаву HBRM-4 у різних структурних станах та їх мікротвердість

Зразок	$X_{\alpha\text{-Fe}}$	$X_{\text{Fe}_2\text{B}}$	$X_{\text{Fe}_5\text{C}_2}$	H_μ , ГПа
2 мм	0,74	0,17	0,09	10,6
3 мм	0,67	0,25	0,08	10,9
3 мм (торець)	0,75	0,1	0,15	8,9
2 мм (після нагріву до $T=1010$ K)	0,55	0,4	0,05	11,3

З результатів аналізу, наведених в таблиці 5.3, випливає, що швидкість охолодження (товщина злитку та об'єм у порівнянні з поверхнею) призводять до немонотонних змін відносної кількості твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$, бориду Fe_2B та карбіду Fe_5C_2 , що, найбільш вірогідно, обумовлено умовами зародження цих фаз у переохолодженому розплаві. Проведений аналіз показав, що значення мікротвердості досліджених зразків добре корелюють з відносним вмістом в їх структурі наномасштабних кристалів рівноважного бориду Fe_2B (рис. 5.1), що дає підстави стверджувати про головний внесок у зміцнення сплаву HBRM-4 саме цієї фази.

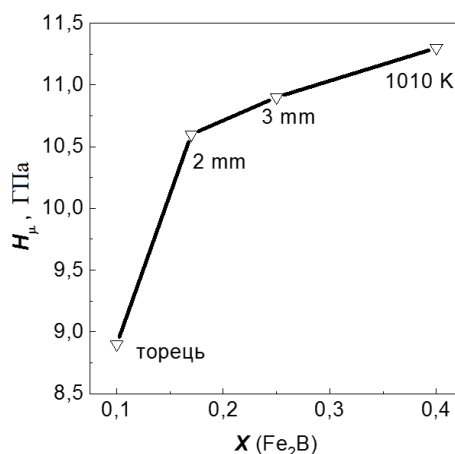


Рис. 5.1. Зміни мікротвердості об'ємних зразків сплаву HBRM-4 в залежності від відносного вмісту кристалів рівноважного бориду Fe_2B

Таким чином, з результатів вимірювань мікротвердості випливає, що розроблені в рамках роботи нові складнолеговані сплави на основі Fe мають достатньо високі міцнісні властивості.

Тим не менш, для більш повної характеристики рівня міцності та пластичності швидкоохолоджених пластин потрібні іспити з використанням стандартних методів.

5.2 Вплив термічної обробки на мікротвердість стрічкових зразків

Для оцінки впливу термічної стабільності та нанокристалізації на механічні властивості одержаних стрічкових зразків сплавів системи Fe–(Ni,Cr,Mn,Mo,W,Nb,Al,Y)–(Si,B,C) були проведені дослідження впливу нагріву з постійною швидкістю до різних температур на мікротвердість сплавів легованих ітрієм і алюмінієм (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Мікротвердість стрічок після нагріву з постійною швидкістю до різних температур

HVCY-1-1 (10 K/хв)		HVCY-2-1 (10 K/хв)	
T, K	H_{μ}, GPa	T, K	H_{μ}, GPa
778	$12,39 \pm 0,12$	840	$12,61 \pm 0,15$
929	$12,65 \pm 0,13$	914	$13,30 \pm 0,16$
1005	$14,57 \pm 0,12$	1008	$13,67 \pm 0,22$
1050	$16,14 \pm 0,17$	1070	$17,59 \pm 0,21$
1110	$16,46 \pm 0,10$	1140	$21,85 \pm 0,24$
1143	$14,53 \pm 0,18$	1220	$21,15 \pm 0,19$

З наведених на рис. 5.2 а даних випливає, що твердість HVCY-1-1 починає знижуватись лише після відпалу при температурі 1100 K, досягає мінімальних значень 14,5 ГПа після догрівання до температури близько 1150 K.

Для стрічок сплаву HVCY-2-1 зафіксовані рекордні значення мікротвердості після нагріву до 1120 K та, відповідно, протікання всіх стадій кристалізації, про

що свідчать ДСК та рентгеноструктурні дослідження, результати яких приведені вище. Його мікротвердість є максимальною і при збільшенні температури майже не зменшується (рис. 5.2 б).

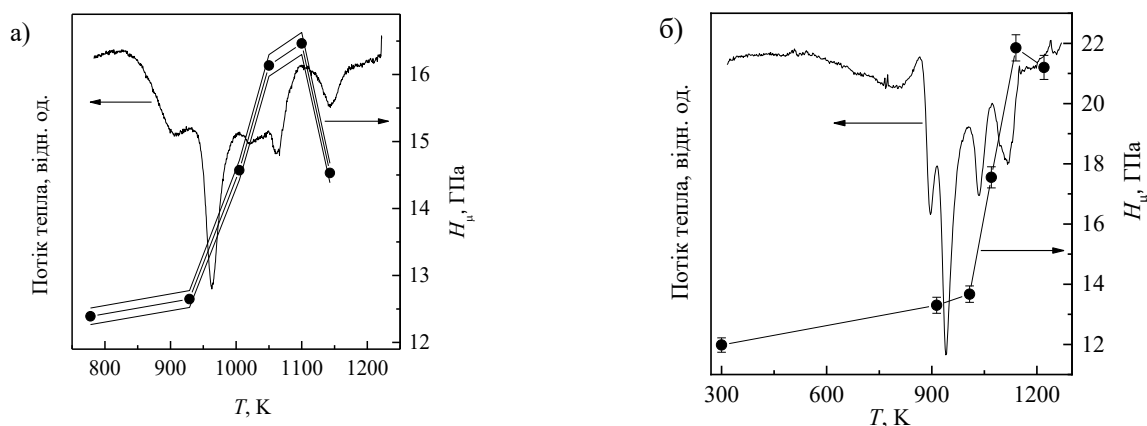


Рис. 5.2. Зміни мікротвердості аморфних стрічок сплавів HVCY-1-1 (а) та HVCY-2-1 (б), обумовлені процесами кристалізації (за даними ДСК) при нагріві зі швидкістю 10 К/хв

Дослідження мікротвердості стрічки сплаву $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ показали, що заміна Fe на Ni, Co, Cr та Mo у сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ призводить до відносно невеликого приросту твердості аморфної фази від $8,9 \pm 0,2$ ГПа до $9,4 \pm 0,2$ ГПа. Як видно з рис. 5.3, фазовий перехід, що відбувається в аморфних сплавах під час нагріву, супроводжується нелінійними змінами у твердості. Часткова кристалізація, шляхом формування нанорозмірних кристалів $\alpha\text{-Fe}$, має як результат підвищення твердості до 13,4 ГПа.

Спостерігається подальший ріст твердості у повністю закристалізованому $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ (аж до 14,4 ГПа), в той час як значне зменшення в твердості (до 5,2 ГПа) цього сплаву спостерігається в зразках, що нагрівалися до 1038 K, де відбувається перехід $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$.

Встановлено, що як правило спостерігається кореляція між мікротвердістю аморфних сплавів та їх термічною стійкістю (температурою початку кристалізації).

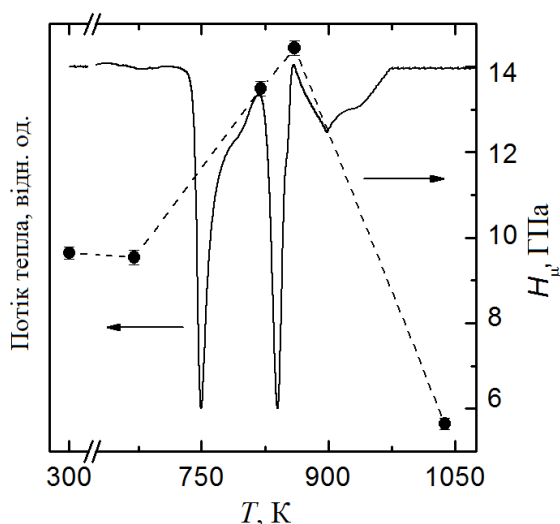


Рис. 5.3. Термограма вихідного аморфного сплаву $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$, знята зі швидкістю 10 К/хв (ліва вісь) та зміна мікротвердості аморфної вихідної стрічки на різних етапах перетворень (права вісь)

В силу того, що термічна стійкість визначається дифузійною рухливістю, в основі відміченої кореляції лежить характер сил міжатомного зв'язку і густина атомного упакування в аморфній фазі.

В сплавах 4-ї групи, що не містять Y, Al, W, усі процеси, що відбуваються в аморфних фазах сплавів НВСУ-1 і НВСУ-2 приводять до підвищення H_μ (рис. 5.4).

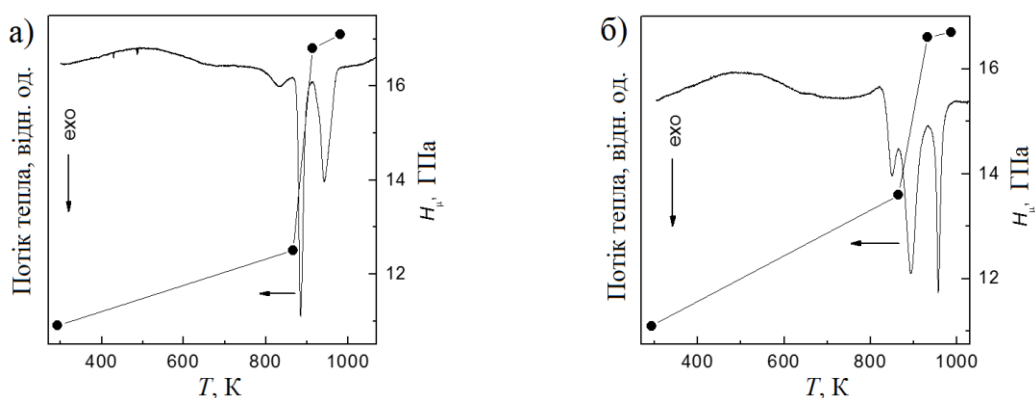


Рис. 5.4. Зміни мікротвердості аморфних стрічок сплавів НВСУ-1 (а) і НВСУ-2 (б) (ліві вісі), обумовлені процесами кристалізації (за даними ДСК) при нагріві зі швидкістю 10 К/хв

З порівняння цих даних з результатами досліджень структурних змін в аморфному сплаві НВСУ-1 (рис. 4.5) випливає, що найбільш істотне зростання твердості (на 4,3 ГПа) обумовлено процесом кристалізації (друга екзотермічна реакція) в той час як внесок у зміцнення від процесів фазового розшарування в аморфній фазі є відносно невеликим (1,6 ГПа), рис. 5.4 а. На відміну від сплаву НВ-1 повна кристалізація аморфних сплавів НВСУ-1 і НВСУ-2 не супроводжується зниженням мікротвердості, значення якої у закристалізованих зразках досягають 17,1 і 16,7 ГПа (рис. 5.4).

Аналогічно до сплавів НВСУ-1 і НВСУ-2 фазові переходи, що відбуваються в аморфному сплаві НВРМ-4 приводять до зростання його мікротвердості (рис. 5.5). Значення твердості 17,7 ГПа мають зразки відповідно з нанокompозитною та повністю закристалізованою з аморфної фази структурами відносно простого сплаву НВРМ-4 (рис. 5.5). Ефекти зміцнення, зумовлені частковою та повною кристалізацією, типові для аморфних сплавів на основі Fe. Перший з цих ефектів, найімовірніше, пов'язаний зі збагаченням легуючими елементами залишкової аморфної матриці, а другий – з високою концентрацією бар'єрів для руху дислокацій в наномасштабній структурі, що містить високоміцні бори́ди.

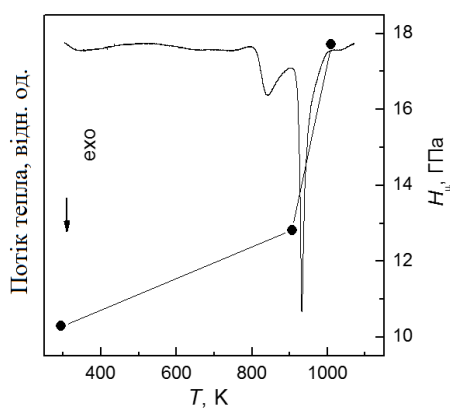


Рис. 5.5. Термограма ДСК швидко охолодженої стрічки сплаву $\text{Fe}_{61.7}\text{Cr}_{13.4}\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{1.9}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1.9}\text{B}_{16.2}$ (HBRM-4) при нагріві з швидкістю 10 К/хв. та зміни мікротвердості (права вісь), зумовлені процесами кристалізації аморфної фази

В свою чергу, надзвичайно високий рівень твердості, досягнутий в повністю закристалізованому з аморфного стану сплаві $\text{Fe}_{61,7}\text{Cr}_{13,4}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{C}_{1,9}\text{B}_{16,2}$, відкриває перспективи одержання високоміцних об'ємних зразків шляхом консолідації швидкоохолоджених стрічок. Загалом, проведені випробування економно-легованих аморфних та наноструктурованих сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Al}, \text{Y})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{P})$ підтвердили їх високу твердість і засвідчили принципову можливість їх використання замість низки високолегованих сталей та суперсплавів на основі нікелю.

5.3 Міцність об'ємних зразків з аморфно-нанокристалічною структурою

Додатково до вимірювань мікротвердості в роботі були проведені механічні випробування пластин на триточковий згин. Було проведено визначення напруження руйнування для пластини товщиною 2 мм сплаву $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{C}_2\text{Si}_1\text{B}_{15}$ (HB-2). Експериментальні криві навантаження пластин наведено на рис. 5.6, а значення напруження руйнування зведено в таблицю 5.5.

Значна різниця міцності зразків може бути обумовлена різницею в їх структурних станах. Це є наслідком різної швидкості охолодження. Як видно з графіку, зразки 2 та 3 мають вищий рівень міцності. Ці значення міцності дещо нижчі від міцності сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ біля 2000 МПа в умовах одновісного стиску [145].

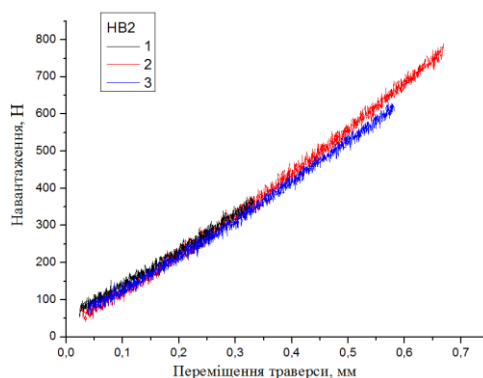


Рис. 5.6. Крива «навантаження-прогин» при випробуваннях на триточковий згин пластини товщиною 2 мм сплаву HB-2

Напруження руйнування сплаву НВ-2 при триточковому згині

Номер зразка	Напруження руйнування σ , МПа
1	525
2	1097
3	864

Як свідчать діаграми навантаження, руйнування мало крихкий характер, проте принципова відмінність руйнування сплаву $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{C}_2\text{Si}_1\text{B}_{15}$ (НВ-2) від руйнування крихких матеріалів типу керамік полягала в тому, що це руйнування контролювалось дією дотичних, а не розтягувальних напружень, про що свідчила орієнтація поверхні зламу (рис. 5.7 а). Саме такий характер (рис. 5.7 б) руйнування притаманний об'ємному металевому склу.

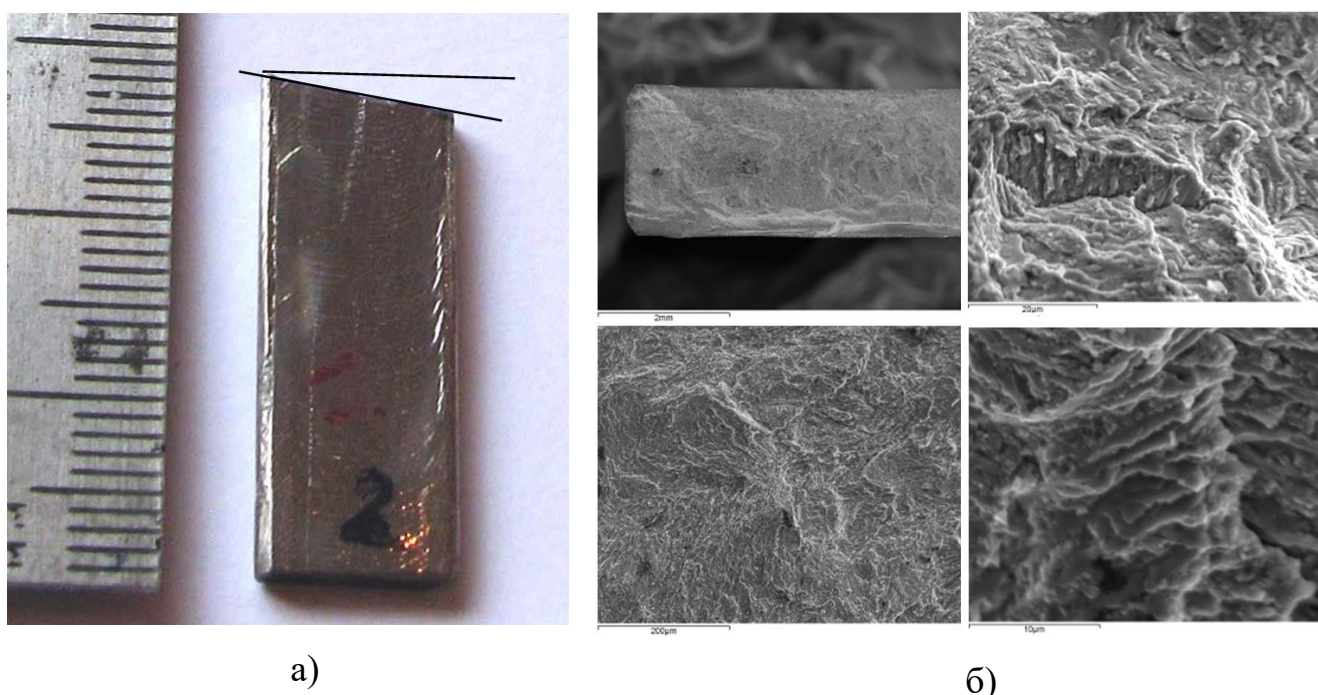


Рис. 5.7. Фотографія половинки зруйнованого зразка – (а), фрактографії поверхні зламу – (б) пластинки сплаву НВ-2

Цю особливість руйнування нанокристалічних об'ємних сплавів можна

пояснити в рамках запропонованої в роботах [146, 147] відомої моделі руйнування металевих нанокристалів, згідно якої досягнення граничного стану нанорозмірного кристалу пов'язано з локальною зсувною нестабільністю ґратки, розвиток якої в об'ємі кристалу призводить до втрати його міцності.

Невпорядкований характер структури металевих стекол, наслідком якого є високий рівень міцнісних властивостей, обумовлює також і специфіку процесів їх пластичної деформації. Як правило пластична деформація стекол локалізується у зонах зсуву, які швидко розповсюджуються крізь зразок і ініціюють утворення тріщин, внаслідок чого зразок руйнується при вельми обмеженій (приблизно 2%) пластичній деформації [91].

5.4 Вплив термічної обробки на характер руйнування стрічкових та об'ємних зразків

Кінетику структурно-фазових перетворень та характер руйнування в аморфних, аморфно-кристалічних та нанокристалічних сплавах найпростіше виявилось досліджувати на зломах стрічок та об'ємних зразків з використанням растрової електронної мікроскопії (РЕМ).

На рис. 5.8. приведені РЕМ фото зломів стрічки товщиною 35–40 мкм та нанокристалічної пластинки товщиною 2 мм сплаву $\text{Fe}_{50,4}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,8}\text{Mo}_{9,3}\text{Mn}_{0,4}\text{B}_9\text{C}_9\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{0,1}$ (НВСУ-2), котра у вихідному стані характеризується найвищим значенням мікротвердості – 16,24 ГПа (табл.5.2).

Характер злому стрічки є типовим для пластичних аморфних стрічок сплавів на основі заліза. Водночас, наддрібна наноструктура, виявлена на зломі пластинки, є доволі неоднорідною, однак при меншому збільшенні, як це буде продемонстровано нижче, має регулярний характер. Відпал вихідних стрічок та пластинок проводили при температурах, коли за встановленою залежністю (рис. 5.4.) проходила нанокристалізація аморфних стрічок НВСУ-2 та відбувався ріст мікротвердості.

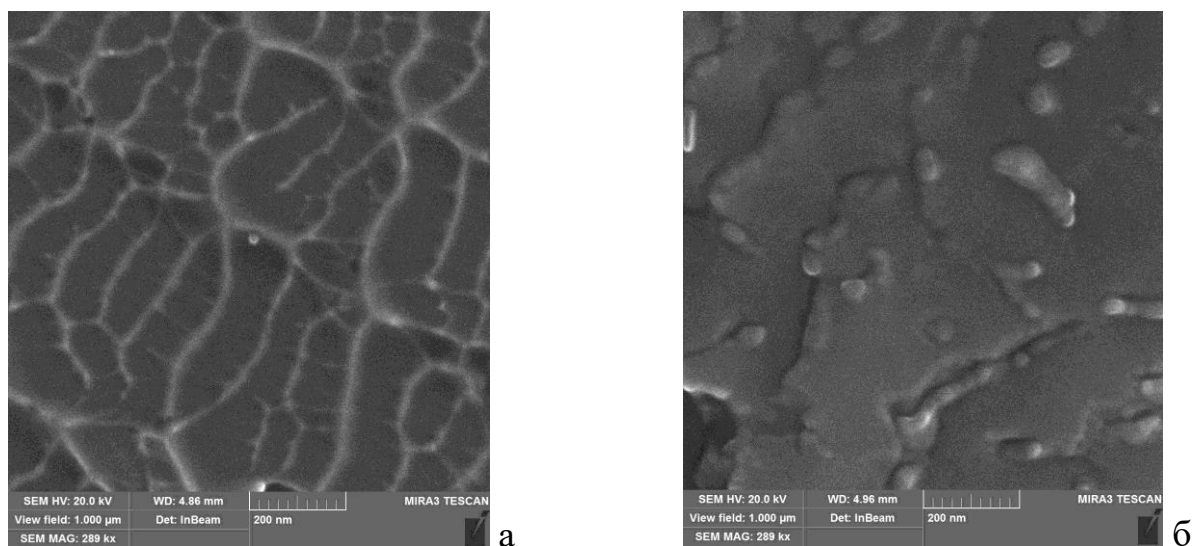


Рис. 5.8. РЕМ-фото зломів аморфної стрічки товщиною 35–40 мкм – (а) та нанокристалічної пластинки товщиною 2 мм сплаву $\text{Fe}_{50,4}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,8}\text{Mo}_{9,3}\text{Mn}_{0,4}\text{B}_9\text{C}_9\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{0,1}$ (НВСУ-2) у вихідному стані – (б)

Рисунок 5.9. демонструє динаміку зміни структури злому стрічки в результаті таких відпалів. Видно, що в результаті термообробки при 860 К в стрічках цього сплаву з'являються перші нанокристали згруповані в колонії розміром 100–700 нм, що призводить до різкого їх окрихчення.

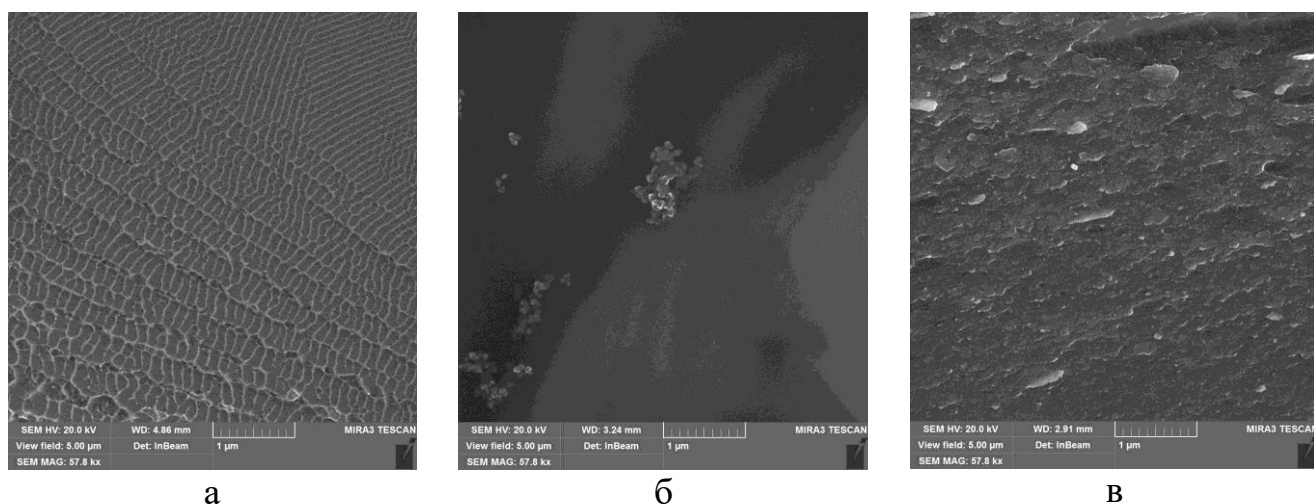


Рис. 5.9. РЕМ-фото зломів стрічки товщиною 35–40 мкм: у вихідному аморфному стані – (а), та після ТО при 860 К – (б) та при 940 К – (в) протягом 10 хв. сплаву НВСУ-2

Після відпалу стрічки при температурі завершення всіх стадій перетворення (940 К) структура злому є лусковидною з розміром лусок 100–200 нм та їх внутрішньою структурою, розмір зерна якої не перевищує 30–40 нм.

На рис. 5.10 приведено РЕМ-фото зломів відпалених зразків об'ємних пластинок НВСУ-2, що вже у вихідному стані характеризуються регулярною лусковидною структурою з розміром лусок 1–3 мкм. Відпал пластинки при 860 К призводить до укрупнення внутрішньої зеленної структури (рис. 5.10 б). Після високотемпературного відпалу пластинки на її зломі чітко виділяються щонайменше 4 структурно-фазові складові її нанокompозитної структури, що і було підтверджено рентгеноструктурним аналізом (табл.5.2).

Несподіваним був результат незначної зміни мікротвердості поверхні відпалених та зламаних пластинок цього сплаву: відпал при 860 К привів до зменшення H_μ до 14,9 ГПа, а при 994 К – до 13,6 ГПа.

Резюмуючи результати дослідження механічних властивостей нових стрічкових та об'ємних нанокompозитних сплавів на основі заліза можна відзначити, що вони в кілька разів перевищують властивості промислових кристалічних сплавів на нікелевій основі (табл.5.6).

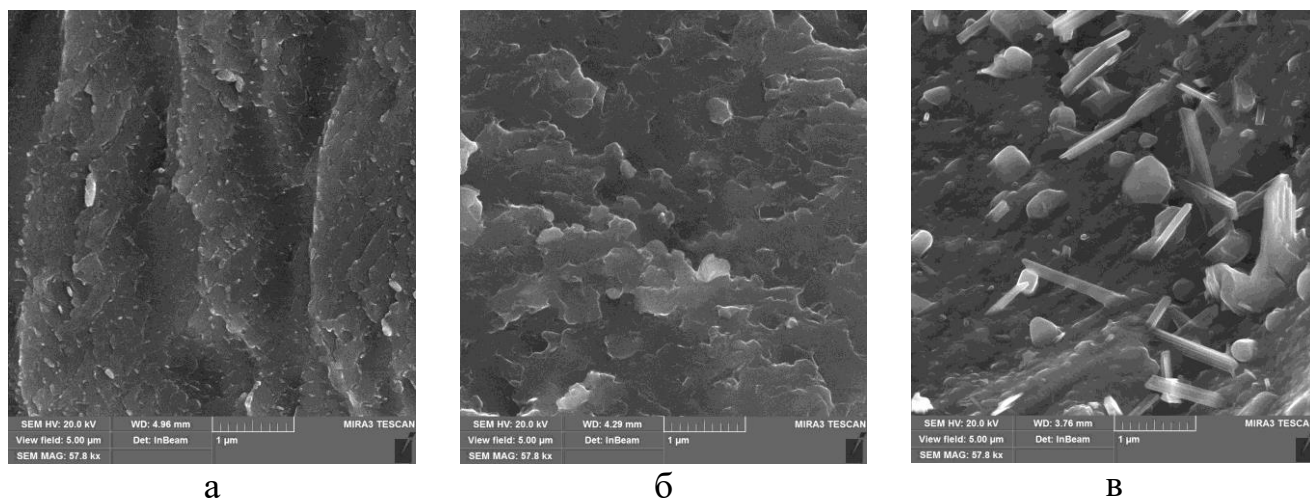


Рис. 5.10. РЕМ-фото зломів відпалених зразків об'ємних пластинок НВСУ-2: у вихідному стані – (а), та після ТО при 860 К – (б) та при 940 К – (в) протягом 10 хв. сплаву НВСУ-2

Таблиця 5.6

Порівняння міцнісних характеристик нових композицій аморфно-нанокристалічних сплавів з аналогічними параметрами кращих промислових нікелевих сплавів

Марка	σ_B , МПа	H_μ , МПа
Промислові жароміцні сплави:		
XH77TЮР	981	4000-5000
XH70BMTЮ	1112	5000-6000
Нові наноструктурні сплави системи Fe-(Ni,Co,Cr,Mn,Mo,W,V,Nb)-(Si,B,C,P(Y))	4290–5000	15000–20000

Очевидно, що низька пластичність є істотним обмеженням для практичного використання металевих стекол як конструкційних матеріалів. Тому, не дивно, що проблемі підвищення пластичності ОАС присвячена велика кількість експериментальних досліджень, узагальнення результатів яких [92] дозволило визначити декілька основних підходів до вирішення цієї проблеми. Головна мета цих підходів полягає у створенні таких структур, в яких розповсюдження зон зсуву гальмується за рахунок різних чинників, що приводить до розгалуження існуючих і зародженню нових зон, внаслідок чого рівень пластичної деформації зростає [93].

В якості перешкод для розповсюдження зон зсуву можуть бути використані структурні гетерогенності різної природи (флуктуації хімічного складу, вільного об'єму, пори, кристаліти) і масштабу (від нанометрів до кристалітів мікронних розмірів). Використання цього та деяких інших підходів, розглянутих в роботі [92], дозволило одержати низку ОМС на основі заліза з рівнями пластичності від 4 до 37,5% при збереженні незмінним рівня міцності (3000 МПа) [7]. Наведені результати свідчать, що проблема підвищення пластичності металевих стекол має рішення, але для його практичної реалізації потрібна розробка певних апріорних критеріїв.

5.5 Електрохімічні та гравіметричні дослідження корозійної стійкості аморфних стрічкових та об'ємних сплавів Fe–(Cr,Ni,Co,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu,Al)–Y–(Si,B,P,C)

Аморфні сплави, як правило, виявляють високу корозійну стійкість що можна пояснити їх хімічною однорідністю та відсутністю кристалографічних недосконалостей. Відповідний хімічний склад сплаву призводить до появи поверхневої пасивуючої плівки, яка є більш рівномірною та стабільною, ніж плівки, утворені на поверхні кристалічних сплавів. Водночас, в аморфному сплаві не виключено формування моно- або поліфазної системи ближнього порядку, тобто утворення кластерів, в яких параметри ближнього порядку мають близькі значення. Такі кластери є термодинамічно вигідними, якщо їх структура є однотипною [20, 21]. Отже, можна передбачити, що в досліджуваних багатокомпонентних АМС виникають термодинамічно вигідні полікластери, які забезпечують високу протикорозійну тривкість, а також вищі механічні властивості сплавів.

Значна частина роботи була присвячена саме електрохімічним дослідженням корозійної стійкості аморфних та нанокристалічних стрічкових та об'ємних сплавів. Зокрема, як свідчить діаграма швидкості корозії, наведена на рис. 5.11, збільшення вмісту Cr та Nb до 13–17 ат.% в АМС сприяє їх високій корозійній стійкості, а добавки вуглецю знижують антикорозійну стійкість сплавів.

Встановлено, що швидкість корозії АМС залежить від елементного складу та структурного стану АМС, який змінюється у т.ч. внаслідок відпалу. Найвищий корозійний опір спостерігається у АМС NHRS-(Co-1). В агресивному середовищі 3% NaCl сплави НВ-3, НВ-2, НВСУ-1, НВСУ-2 мають практично однакові корозійні властивості.

Аналізуючи склад аморфних стрічок та об'ємних зразків можна виділити 2 групи сплавів з високим та помірним вмістом хрому, в склад яких замість Nb (сплави першої групи (табл. 2.1)) введений нікель або одночасно нікель, вуглець і фосфор (сплави другої та третьої груп).

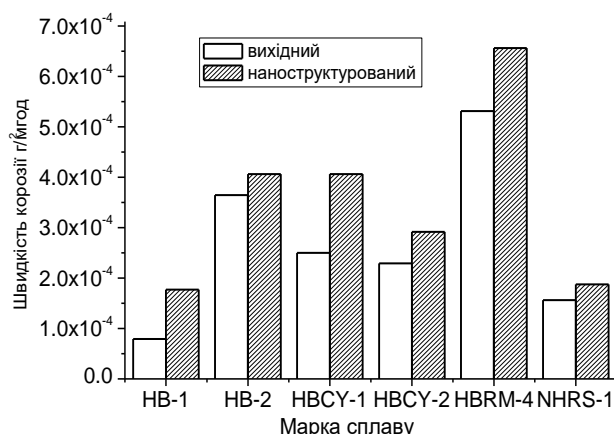


Рис.5.11. Швидкість корозії АМС та НС групи досліджених сплавів у 0,06 % розчині NaCl

Як вольтамперометричне так і гравіметричне дослідження зразків у агресивних середовищах вказують на їх високу корозійну стійкість в порівнянні із кристалічними сталями. Результати вольтамперометричних та гравіметричних досліджень вихідних зразків АМС різної форми наведені у таблиці 5.7.

Наявність фосфору у АМС обмежує формування ковалентно-зв'язаних сполук Fe-неметал і ущільнює поверхневі захисні шари.

Слід зазначити що найстійкішими до корозії є сплави як об'ємні так і стрічкові леговані Р, з них виділяються NHRP-6 та HBPC-4, потенціали корозії яких коливаються біля -0,6 В, густини струмів корозії лежать в межах $10^{-6} \dots 10^{-7}$ А/см². Втрата маси внаслідок 96 годинного витримування у агресивних середовищах становить 1,2-3,4 г/м² на рік. Очевидно, це можна пояснити рівновагою, що встановлюється на поверхні електродів під час витримування зразків протягом 96 год. у всіх досліджуваних агресивних середовищах. Потенціал корозії теж є термодинамічною характеристикою і описує потенціалвизначальні рівноважні процеси.

Виявлено, що форма зразків АМС-електродів несуттєво впливає на отримані результати електрохімічного та гравіметричного тестування їх корозійної стійкості.

В цілому, всі досліджувані зразки проявляють високу антикорозійну здатність у всіх досліджених агресивних середовищах (0,5 М водному розчині

NaCl, 1,0 М водному розчині Na₂SO₄, 1,0 М водному розчині NaOH та 1,0 М водному розчині HCl), що зумовлено формуванням щільних захисних поверхневих шарів.

Таблиця 5.7

Результати вольтамперометричного та гравіметричного (96 год у агресивному середовищі) дослідження корозії вихідних зразків АМС у 0,5М водному розчині NaCl

Сплав	$-E_{\text{кор.}}, \text{В}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	$\Delta m/S, \text{г/м}^2$
НВ-4 (стрічка)	0,47	5,2	0,033
НВ-4 (пластинка)	0,90	60,0	0,045
НВРС-3 (стрічка)	0,42	1,30	0,045
НВРС-3 пруток	0,48	0,98	0,040
НВРС-4 (стрічка)	0,97	4,5	0,062
НВРС-4 (пластина)	0,79	0,85	0,012
NHRS-(Co-1) (стрічка)	0,96	1,06	0,032
NHRS-(Co-1) пруток	0,56	0,90	0,044
NHRP-3 (стрічка)	0,47	0,83	0,012
NHRP-4 стрічка	1,03	0,98	0,029
NHRP-4 пруток	0,54	0,96	0,039
NHRP-6 (стрічка)	0,53	5,9	0,016
NHRP-6 (пластинка)	0,90	5,8	0,018
NHRP-6 (пруток)	1,04	11,0	0,023

Отже, всі досліджувані зразки аморфних, нанокристалічних та об'ємних сплавів у досліджуваних розчинах при кімнатній температурі кваліфікуються не більше 1–2 бали за шкалою корозійної стійкості. Антикорозійна стійкість сталі Ст.20 оцінюється в 5-6 балів, нержавіючої сталі Х201Сг12 – 4–3 бали.

З вольтамперограм окрім потенціалів корозії ($E_{\text{кор.}}$), густини струмів корозії ($i_{\text{кор.}}$) визначено також діапазон потенціалів пасиваційних ділянок ($\Delta E_{\text{пас.}}$) сплавів під час циклічного сканування потенціалу. Час десятих циклів сканування потенціалу становив ~35 хв. Було встановлено, що найбільшою пасиваційною ділянкою володіють сплави NHRP-6 та НВРС-4.

Висока корозійна стійкість зразків АМС забезпечується енергетичною і

структурною однорідністю поверхні, що зумовлено наявністю в кількох сплавах ніобію, фосфору та хрому. Останні елементи, введені в сплав у співвідношенні 2:10 ат.% (сплави НВРС-4 та NHRP-6), забезпечують формування особливо щільних захисних шарів, які є стійкими у контакті з агресивним середовищем і під час циклічного сканування потенціалу, тобто в примусових окисно-відновних процесах, не руйнуються.

Із порівняння корозійних характеристик об'ємних та стрічкових зразків найстабільнішим в агресивних середовищах виявився зразок NHRP-6. Слід зауважити, що окисно-відновна рівновага на об'ємних зразках цього сплаву встановлюється швидше.

На основі отриманих даних можна зробити також загальний висновок, що АМС NHRP-6, NHRP-3 та НВРС-4 у порівнянні з іншими є найстійкішими в хлоридному середовищі.

Стрічка АМС NHRP-6 є дещо тривкішою від пластинки, особливо захисні шари поверхні контактного боку стрічки, який руйнується тільки при $E = +0,72$ В, а пластинки при $-0,30$ В.

У випадку сплаву НВ-4 параметри пасивації стрічки і пластинки є, практично, однаковими.

В таблиці 5.8 наведено результати як вольтамперометричного так і гравіметричного дослідження протикорозійної тривкості зразків різної форми після відпалів, що за даними структурних досліджень призводили до протікання щонайменше першої стадії процесу нанокристалізації аморфного стану в них.

Електрохімічні параметри, визначені для відпалених протягом 1 год при температурах нанокристалізації кожного зразка (538–619 °С), свідчать про підвищення їх протикорозійної тривкості після термообробки. В цілому всі досліджувані зразки, незалежно від форми, є достатньо стійкими, не дивлячись на те, що потенціали корозії пластинок за відношенням до стрічок зсуваються приблизно на 0,4 В у катодний бік, струми корозії, зокрема у випадку NHRP-6 є однаковими. Найменше розчиняється поверхня сплавів в різних формах NHRP-6, струм корозії зразка становить $(4,5...5,2) \cdot 10^{-7}$ А/см².

Таблиця 5.8

Результати вольтамперометричного та гравіметричного (96 год у агресивному середовищі) дослідження корозії відпалених (1 год, при T_a першої стадії кристалізації) зразків АМС у 0,5М водному розчині NaCl

Сплав	$T_{\text{нанокр.}},$ К	$-E_{\text{кор.}},$ В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^7, \text{ А/см}^2$	$\Delta m/S,$ г/м ²
НВ-4 (стрічка)	845	0,55	6,4	0,031
НВ-4 (пластинка)		0,85	8,9	0,041
NHRP-6 (стрічка)	811	0,48	4,5	0,010
NHRP-6 (пластинка)		0,81	5,2	0,017
NHRP-6 (пруток)		0,56	5,2	0,020
NHRP-3 (стрічка)	892	0,40	6,3	0,011
НВРС-4 (стрічка)	879	0,42	5,3	0,058

Після 24 годинного витримування в атмосфері повітря захисні оксидні шари ущільнюються. Практично, у випадку всіх відпалених сплавів потенціали їх корозії зсуваються на 0,2–0,3 В у анодний бік у порівнянні з потенціалами корозії вихідних зразків. Особливо помітний такий анодний зсув потенціалу і струмів корозії у об'ємних зразків, поверхня яких протягом вольтамперометричного чи гравіметричного дослідження стабілізується.

5.6 Приклади практичного використання розроблених АМС та нанокристалічних сплавів

Як було показано вище, всі досліджені аморфні та нанокристалічні сплави, склад яких можна представити узагальненою формулою $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Al})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{P}(\text{Y}))$, отримані безпосередньо з розплаву у вигляді стрічки, пластин чи стрижнів характеризуються високими механічними властивостями, зокрема високою мікротвердістю навіть у вихідному аморфному стані. Це апріорі дозволяє їх використання як зносостійких матеріалів.

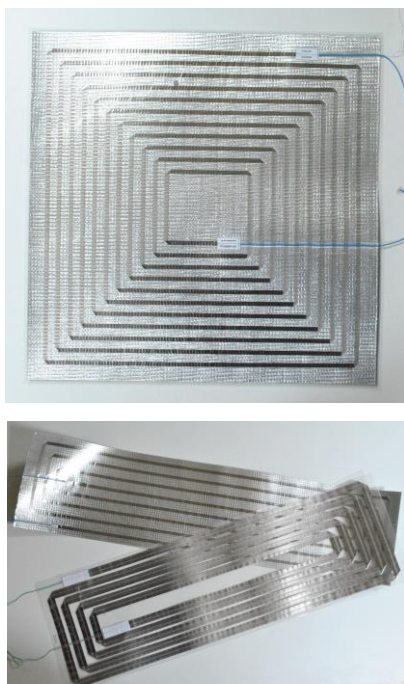
ДП "УКРНДІСПЕЦСТАЛЬ" (м. Запоріжжя) дало згоду на здійснення промислового випуску дрібних порошків з нових наноструктурованих сплавів з граничним рівнем зміцнення з використанням технології газового розпилення. Такі порошки у подальшому можуть бути консолідовані методами порошкової металургії при створенні відповідальних високоміцних, зносо- та корозійностійких елементів конструкцій, а також електродів для нанесення захисних покриттів.

Для практичного застосування АМС та нанокристалічних сплавів важливим є не лише підвищення внаслідок легування їх мікротвердості та корозійної стійкості. Електропровідність АМС близька до цієї характеристики розплаву; їх питомий електроопір (ρ) в 2-3 рази перевищує опір кристалічних аналогів. Саме тому у роботі вимірюванню електроопору отриманих сплавів (особливо економнолегованих – перших трьох груп) було приділено значну увагу. Серед стрічок АМС $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{B}_{12}\text{Si}_5$ (HB-3) та $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ (NHRS-(Co-1)), що характеризувалися найвищими значеннями $\rho > 140$ мкОм*см, саме легований Ni, Co, Mo і Cr сплав мав, як результат, істотне зменшення у порівнянні з базовим (MG-1) температурного коефіцієнту опору (ТКО) у інтервалі 300–600 К з $1,6 \cdot 10^{-4}$ Ом/К до $4,4 \cdot 10^{-5}$ Ом/К.

Яскравим прикладом успішної співпраці академічного Інституту та приватної компанії ТОВ «МЕЛТА» стала надшвидка промислова реалізація (трансфер) розроблених технологій та нових енергоефективних сплавів. Укладено Ліцензійний договір між ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Ліцензіар) та ТОВ «МЕЛТА» (Ліцензіат) на право використання деклараційного патенту України на корисну модель «Резистивний корозійностійкий аморфний сплав на основі заліза» (Деклараційний патент на корисну модель № 86157. Опубл. 10.12.2013 р. Бюл. № 23). При цьому, саме спеціалістами ТОВ «МЕЛТА» крім розробки Технологічної інструкції на технологію виготовлення стрічкових і об'ємних аморфно-нанокристалічних сплавів, Технічних умов (ТУ У 25.9-21466665-012:2013) на Стрічки аморфні ХКБРС (це - промислова марка сплаву NHRS-(Co-1)) було показано, що цей сплав дуже вдало поєднує характеристики

міцності і пластичності з високим рівнем електроопору, і доведено високу ефективність його використання як високоміцних корозійностійких стрічкових низькотемпературних нагрівачів в побутовому та промисловому обладнанні замість ніхромових, фехрелевих та вуглеволоконних матеріалів, які імпортуються в Україну. Саме стабільна та мінімальна величина ТКО забезпечує новим нагрівачам сталість температури та мінімальне споживання електроенергії.

Перша промислова партія стрічки, отримана ТОВ «МЕЛТА», використана для виготовлення тонкоплівкових інфрачервоних низько-температурних нагрівачів нової конструкції (рис. 5.12 а), котрі за домовленістю з дирекцією були змонтовані в автоматизовану енергоощадну систему локального обігріву Актового залу Інституту металофізики (рис. 5.12 б).



а



б

Рисунок 5.12. Тонкоплівкові низькотемпературні нагрівачі нової конструкції (а); автоматизована система локального обігріву Актового залу Інституту металофізики (під час проведення міжнародної конференції НАНСІС – 2013).

Отриману ТОВ «МЕЛТА» дослідно-промислову партію (близько 8 кг) аморфних стрічок шириною 3, 4, 6,5, 8 та 10 мм, товщиною 18-22 мкм із сплаву

ХКБРС (NHRS-(Co1) було передано на вітчизняні підприємства машинобудівної галузі для перевірки її працездатності в складі резистивних низькотемпературних нагрівачів. Зокрема, випробування запатентованого стрічкового сплаву ХКБРС вже проведені на ВАТ «ИНДУКТОР», м. Івано-Франківськ та ТОВ «НБК «САПРО», м. Дніпропетровськ, зроблено висновок про високу ефективність застосування нових аморфних нагрівачів в порівнянні з вуглеволоконними та ніхромовими.

Таким чином, результати отримані в роботі вже фактично впроваджені на підприємстві ТОВ «МЕЛТА» у вигляді організації дослідно-промислового виробництва аморфних та наноструктурованих сплавів та низькотемпературних плівкових нагрівачів.

5.7 Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що значення мікротвердості аморфних фаз лежать у межах від 8,85 ГПа (NHRP-6) до 11,95 ГПа (HBCY-2-1). Із зіставлення цих даних з хімічними складами сплавів можна зробити висновок, що рівень H_u зростає з підвищенням загального вмісту легуючих елементів в АМС. Найбільшою міцністю характеризуються повністю кристалічні структури, які містять наномасштабні кристаліти метастабільних бориду Fe_3B та карбідів $Cr_{23}C_6$ і Fe_7C_3 (2 мм зразки сплавів HBCY-1 та HBCY-2), в той час як твердість зразків з аморфною структурою (пруток сплаву HBCY-2-1) є мінімальною серед всіх досліджених сплавів, що не містять $\gamma-Fe$ і навіть дещо нижчою, ніж стрічки цього сплаву.

2. Проведений аналіз показав, що значення мікротвердості досліджених зразків добре корелюють з відносним вмістом в їх структурі наномасштабних кристалів рівноважного бориду Fe_2B , що дає підстави стверджувати про головний внесок у зміцнення сплаву HBRM-4 саме цієї фази.

3. Для стрічок сплаву $Fe_{43,6}Co_{5,4}Cr_{15,9}W_{3,9}Mo_{7,9}Mn_{0,6}B_{9,8}C_{9,8}Si_{0,1}Al_1Y_2$ (HBCY-2-1) зафіксовані рекордні значення мікротвердості після нагріву до 1120 К та,

відповідно, протікання всіх стадій кристалізації, про що свідчать ДСК та рентгеноструктурні дослідження. Його мікротвердість є максимальною (22 ГПа) і при збільшенні температури майже не зменшується.

4. Принциповою відмінністю руйнування нанокристалічного сплаву $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{C}_2\text{Si}_1\text{B}_{15}$ (НВ-2) від руйнування крихких матеріалів типу керамік є те, що це руйнування контролювалось дією дотичних, а не розтягувальних напружень.

5. За результатами структурних досліджень серії нових аморфних сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{Y(P)})$ встановлено, що основний внесок у зростання міцнісних характеристик частково і повністю закристалізованих аморфних сплавів до рекордних 15–20 ГПа обумовлений головним чином наномасштабним характером кристалічних фаз, а не їх природою. Показано, що перетворення $\alpha\text{-Fe} - \gamma\text{-Fe}$ призводить до зменшення мікротвердості та підвищення пластичності нанокристалічних сплавів.

6. Висока корозійна стійкість зразків АМС забезпечується енергетичною і структурною однорідністю поверхні, що зумовлено наявністю в сплавах ніобію, фосфору та хрому. Останні елементи, введені в сплав у співвідношенні 2:10 ат. % (сплави НВРС-4 та NHRP-6) забезпечують формування особливо щільних захисних шарів, які є стійкими у контакті з агресивним середовищем і під час циклічного сканування потенціалу, тобто в примусових окисдно-відновних процесах не руйнуються. У сплаві NHRP-3 збільшення кількості Cr порівняно до Р (4:0,8 ат. %) зменшує його протикорозійну тривкість під час примусових окисдно-відновних процесів.

7. Наявність у сплавах НВ-4 ніобію та хрому (1:4 ат. %) підвищує протикорозійну тривкість вихідних сплавів, але під час довготривалого циклічного сканування потенціалу сформовані поверхневі шари не захищають зразки від руйнування.

8. Електрохімічні параметри корозії визначені для відпалених протягом 1 год. при температурах нанокристалізації зразків вказують на їх високий

антикорозійний опір, зокрема потенціали корозії зсуваються в анодний бік та лежать в межах $-0,6 \dots -0,3$ В, а густини струмів корозії набувають мінімальних значень 10^{-7} А/см².

9. Витримування (96 год) стрічкових зразків АМС у агресивних середовищах з метою гравіметричної оцінки їх корозійної стійкості показало, що в середньому втрати маси зразків у середовищі 0,5М водного розчину NaCl є невисокими і становлять (0,02-0,06) г/м².

10. Попередній одногодинний відпал як стрічкових, так і об'ємних зразків АМС при температурах їх першої стадії кристалізації приводить до зниження втрати маси після витримування у 0,5 М водному розчині NaCl, порівняно з вихідними зразками, на 5-10%.

11. Складнолеговані АМС на основі заліза дуже вдало поєднують характеристики міцності і пластичності з високим рівнем електроопору (>130 мкОм*см), доведено високу ефективність їх використання як високоміцних корозійностійких стрічкових низькотемпературних нагрівачів в побутовому та промисловому обладнанні замість ніхромових, фехралевих та вуглеволоконних матеріалів, які імпортуються в Україну.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в одержаних безпосередньо із розплаву швидкоохолоджених об'ємних зразках (пластини та прутки товщиною/діаметром від 2 до 5,6 мм) серії нових складнолегованих сплавів Fe-(ПМ,Al)-(Si,B,C,P/Y) формується широкий спектр нерівноважних структурних станів: аморфний, нанокompatитний (нанокристали α -Fe та/або борокарбідів в аморфній матриці) та 100% нанокристаличний (суміш нанокристалів α -Fe та хімічних сполук ізоморфних бородам Fe_3B , Fe_{23}B_6 та Fe_2B) з розмірами кристалів від 16 до 50 нм. Температури початку кристалізації аморфних структур в об'ємних зразках досліджених сплавів (874–896 K) знаходяться на рівні кращих зарубіжних аналогів.

2. Показано, що основним чинником, що визначає високу схильність сплавів на основі заліза до об'ємної аморфізації, є близькість до евтектичних складів сплавів. За результатами проведених оцінок найвищу СА мають сплави, леговані ітрієм та алюмінієм: $\text{Fe}_{40-45}\text{Co}_{5,3-7,1}\text{Mn}_{0,05-0,6}\text{Cr}_{15,3-16,6}\text{W}_{0-3,9}\text{Mo}_{7,9-12,8}\text{B}_{4-9,8}\text{C}_{9,8-14,9}\text{Si}_{0,1-1,7}\text{Al}_{0,1-1}\text{Y}_{1,8-2}$, критичні товщини злитків яких складають 2,5–2,6 мм. Показано, що аморфна стрічка евтектичного сплаву з максимальним вмістом бору (9,8 ат.%) і мінімальним вмістом - вуглецю (9,8 ат.%) характеризується максимальною серед сплавів цієї групи мікротвердістю після завершення всіх стадій нанокристалізації (>20 ГПа).

3. Мікротвердість об'ємних швидкоохолоджених пластинок та прутків лежить у відносно широкому діапазоні значень від 9.55 ГПа до 16.24 ГПа, що обумовлено широким спектром наддрібних структурно-фазових станів в них. Встановлено, що найвищою мікротвердістю у вихідному стані характеризувалися загартовані пластинки товщиною 2 мм сплаву без ітрію і вольфраму з підвищеним вмістом молібдену та кремнію $\text{Fe}_{50,4}\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{14,8}\text{Mo}_{9,3}\text{Mn}_{0,4}\text{B}_9\text{C}_9\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{0,1}$, що склалися із однорідної суміші нанорозмірних фаз: $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{B}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6+\text{Fe}_7\text{C}_3$.

4. Показано, що часткова заміна Fe у відомому сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ низкою перехідних металів призводить до збільшення мікротвердості від 8,9 до 9,4 ГПа в аморфному стані та формування нанокристаличної структури на першій стадії

двостадійного процесу кристалізації АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ зі зменшенням, більш ніж у двічі, розмірів нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$ та збільшенням їх об'ємної частки майже на порядок. Збільшена швидкість зародкоутворення та знижена швидкість росту у цьому сплаві зумовлені меншою поверхневою енергією на межі фаз скло – кристал внаслідок збільшення об'ємної частки кластерів на основі $\alpha\text{-Fe}$ та обмеження росту за рахунок легування хромом та молібденом з низькою розчинністю в $\alpha\text{-Fe}$ при температурах відпалу, відповідно.

5. Досягнуті надвисокі показники механічних властивостей та корозійної стійкості нових сплавів системи $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb})-(\text{Si}, \text{B}, \text{C}, \text{P}/\text{Y})$. Зокрема, сформована в процесі нанокристалізації аморфної стрічки економно легованого сплаву $\text{Fe}_{60,6}\text{Cr}_{13,8}\text{Mn}_{0,3}\text{Mo}_{1,9}\text{Nb}_2\text{Al}_{0,2}\text{Cu}_{0,5}\text{B}_{16,2}\text{C}_2\text{Si}_{2,5}$ багатофазна структура характеризується значеннями мікротвердості 17,7 ГПа після нагріву до 1100 К та, відповідно, після протікання всіх стадій кристалізації, що є однією серед найкращих досягнутих у світі показників.

6. Встановлено, що швидкість корозії залежить від елементного складу та структурного стану АМС. Найвищий корозійний опір спостерігається в АМС $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$. Висока корозійна стійкість об'ємних зразків забезпечується енергетичною і структурною однорідністю поверхні, а також наявністю в сплавах, нікелю, ніобію, хрому та фосфору. Останні елементи, введені в сплав у співвідношенні 2:10 ат.% (сплави НВРС-4 та NHRP-6), забезпечують формування особливо щільних захисних шарів, які є стійкими у контакті з агресивним середовищем і під час циклічного сканування потенціалу, тобто в примусових окисно-відновних процесах вони не руйнуються.

7. Легування відомого сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ слаботорозчинними у залізі металами Ni, Mo, Cr, а також Co, призводить до різкого підвищення корозійної стійкості, підвищення величина питомого електроопору від 125 до 145 мкОм*см та істотного зменшення температурного коефіцієнту опору (ТКО) в інтервалі 300-600 К з $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ стрічок сплаву $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$, що важливо для ряду практичних застосувань, зокрема, для виготовлення інфрачервоних плівкових нагрівачів та прецизійних резисторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Processing of bulk metallic glasses / J. Shroers. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1566 – 1597.
2. Recent development and application products of bulk glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi. *Acta. Mater.* 2011. Vol. 59. P. 2243 – 2267.
3. FePBNbCr soft magnetic glassy alloys "SENNTIX" with low loss characteristics for commercial inductor cores / H. Matsumoto, A. Urata, Y. Yamada, A. Inoue. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654 – 656. P. 1098 – 1101.
4. Towards the development of a new iron age / D.J. Branagan, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee. *Adv. Eng. Mater.* 2006. Vol. 8, No 10. P. 940 – 943.
5. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content / Y.H. Zhao, C.Y. Luo, X.K. Xi, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang. *Intermetallics.* 2006. Vol. 14. P. 1107 – 1111.
6. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure / X.J. Gu, S. J. Poon, G.J. Shiflet, M. Widom. *Acta. Mater.* 2008. Vol. 56. P. 88 – 94.
7. Fe-based bulk metallic glass composite with large plasticity / S.F. Guo, L. Liu, N. Li, Y. Li. *Scr. Mater.* 2010. Vol. 62. P. 329 – 332.
8. The effect of Cu on the plasticity of Fe-Si-B-P-based bulk metallic glass / A. Makino, X. Li, K. Yubuta, C. Chang, T. Kubota, A. Inoue. *Scr. Mater.* 2009. Vol. 60. P. 277 – 280.
9. Bendable bulk metallic glass: Effects of a thin, adhesive, strong, and ductile coating / Chu J.P., Greene J.E., Jang J.S.C., Huang J.C. et. al. *Acta. Mater.* 2012. Vol. 60. P. 3226 – 3238.
10. Competition driven nanocrystallization in high Bs and low coreloss Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic alloys / P. Sharma, X. Zhang, Y. Zhang, A. Makino. *Scr. Mater.* 2015. Vol. 95. P. 3 – 6.
11. Nanocrystalline soft magnetic Fe-Si-B-P-Cu alloys with high B of 1.8–1.9 T contributable to energy saving / A. Makino. *IEEE Trans. Magn.* 2012. Vol. 48,

- No. 4. P. 1331 – 1335.
12. Role of Si in high Bs and low core-loss $\text{Fe}_{82.5}\text{B}_{10-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}\text{Si}_x$ nano-crystalline alloys / Z. Zhang, P. Sharma, A. Makino. J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112. art. 103902. P.8.
 13. Low core losses and magnetic properties of $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys with high B for power applications (invited) / A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue et. al. J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. art. 07A302. P. 5.
 14. FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high Bs of 1.9 Tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase / A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta et. al. Mater. Trans. 2009. Vol. 50, No. 1. P. 204 – 209.
 15. Our thoughts are ours, their ends none of our own: Are there ways to synthesize materials beyond the limitations of today? / H. Gleiter. Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 5875 – 5893.
 16. Metallic glasses as structural materials / M.F. Ashby, A.L. Greer. Scr. Mater. 2006. Vol. 54. P. 321 – 326.
 17. Noncrystalline structure in solidified gold silicon alloys / W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez. Nature. 1960. Vol. 187. P. 869 – 870.
 18. Amorphous metals driving materials and process innovations / H. Warlimont. Mater.Sci. Eng.: A. 2001. Vol. 304 – 306. P. 61 – 67.
 19. Raskin D. and Smith C.H. Amorphous Metallic Alloys/ ed. F.E. Luborsky. Butterworths, London, 1983. 381 p.
 20. Baozeng Li, Junjie Gu, Qing Wang, Chunjun Ji, Yingmin Wang, Jianbing Qiang, Chuang Dong. Cluster formula of Fe-containing Monel alloys with high corrosion-resistance. Mater. Charact. 2012. Vol. 68. P. 94 – 101.
 21. P.H. Tsai, A.C. Xiao, J.B. Li, J.S.C. Jang, J.P. Chu, J.C. Huang. Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance. J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586, №15. P. 94 – 98.
 22. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова. М.: Наука, 1983. – 145 с.
 23. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue. Acta. Mater. 2000. Vol. 48(1). P. 279 – 306.

24. Processing of bulk metallic glass / J. Schroers. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1566 – 1597.
25. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting / A. Inoue, Y. Shinohara, J.S. Gook. *Mater. Trans. JIM.* 1995. Vol. 36 (12). P.1427 – 1433.
26. Synthesis, structure and properties of iron-based bulk glass-forming metallic alloys prepared by different processing / T.D. Shen, R.B. Schwartz. *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol.75. P. 49 – 56.
27. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as non-ferromagnetic amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, V.M. Keppens et. al. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. P. 1131 – 1133.
28. Structural Amorphous Steels / Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter. *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92. P. 245503 (1 – 4).
29. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultra high strength of over 4000 MPa / A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang. *Intermetallics.* 2006. Vol. 14. P. 936 – 944.
30. Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B–P bulk metallic glasses with high corrosion resistance / S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 489 – 497.
31. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter / V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. P. 1320 – 1323.
32. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy/ J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan et. al. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 151907 (1 – 3).
33. Effects of alloying elements on glass formation, mechanical and soft-magnetic properties of Fe-based metallic glasses / Z.B. Jiao, H.X. Li, J.E. Gao, Y.Wu et. al. *Intermet.* 2011. Vol. 19. P. 1502 – 1508.
34. Glass formation and magnetic properties of Fe–C–Si–B–P–(Cr–Al–Co) bulk metallic glasses fabricated using industrial raw materials / H.X. Li, S.L. Wang, S. Yi, Z.B. Jiao et. al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. Vol. 321. P. 2833 – 2837.
35. Li H. Fe-based bulk metallic glasses $\text{Fe}_{73.8-x}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_x\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$ ($x = 3-9$)

- prepared using hot metal and industrial raw materials / H. Li, S. Yi, H.S. Sohn. J. Mater. Res. 2007. Vol. 22. P. 164 – 168.
36. Enhanced glass-forming ability of Fe-based bulk metallic glasses prepared using hot metal and commercial raw materials through the optimization of Mo content / H.X. Li, K.B. Kim, S. Yi. Scripta Mater. 2007. Vol. 56 (12). P. 1035 – 1038.
 37. Glass forming ability and magnetic properties of bulk metallic glasses $\text{Fe}_{68.7-x}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 10$) / H.X. Li, H.Y. Jung, S. Yi. J. Magn. Mater. 2008. Vol. 320 (3 – 4). P. 241 – 245.
 38. Formation of coating and tribological behavior of kinetic sprayed Fe-based bulk metallic glass / S. Yoon, J. Kim, G. Bae, B. Kim, Ch. Lee. J. Alloys Compds. 2011. Vol. 509. P. 347 – 353.
 39. Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel / P.F. Gostin, A. Gebert, L. Schultz. Corros. Sci. 2010. Vol. 52. P. 273 – 281.
 40. Dense random packing of hard spheres as a structural model for noncrystalline metallic solids / G.S. Cargill. J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. P. 2248 – 2250.
 41. Statistics and stability of small assemblies of atoms / M.R. Hoare, P. Pal. J. Cryst. Growth. 1972. Vol. 17. P. 77 – 96.
 42. Geometry of the structure of monoatomic liquids / J.D. Bernal. Nature. 1960. Vol. 185. P. 68 – 70.
 43. A possible structural unit in amorphous metals / C.L. Briant, J.J. Burton. Phys. St. Sol.(b). 1978. Vol. 85. P. 393 – 402.
 44. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. М.: Энергоатомиздат. 1987. 192 с.
 45. Structure and properties of transition-metal —metalloid glasses based on refractory metals. / Johnson W.L., Williams A.R. Phys. Rev. 1979. Vol. 20, № 4. P. 1640 – 1655.
 46. Геометрический анализ структуры молекулярно- динамической модели аморфного алюминия / В.А. Полухин, М.М. Дзугутов. Металлофизика. 1981. Т. 3, № 3. С. 82 – 89.
 47. Структура аморфных металлических сплавов / А.В. Романова, А.Г.

- Ильинский. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наукова думка. 1987. С. 7 – 51.
48. Исследование строения металлических стекол железо-бор / А.В. Романова, В.В.Немошкаленко, Г.М.Зелинская и др. Металлофизика. 1983. Т.5, №4. С.49 – 56.
49. High resolution neutron diffraction study of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ metallic glass / E. Svab, N. Kroo, N. Ischmaev et al. Solid State Commun. 1982. Vol. 44. P. 1151 –1155.
50. High resolution electron microscopy observation of microcrystalline domains in amorphous $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ alloy / Y. Hirotsu, R. Akada. Jap. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23, No 7. P. 479 – 481.
51. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия. 1986. 176 с.
52. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю.А. Куницкий, В.Н. Коржик, Ю.С. Борисов. К.: Техника. 1988.–198 с.
53. Wear behavior of an amorphous alloy / C.J. Wong, J.C.M. Li. Wear. 1984. Vol. 98. P. 45 – 61.
54. Аморфные ферро- и ферритмагнетики / К. Хандрих, С. Кобе. М.: Мир. 1982. 296 с.
55. Коррозионная стойкость и электрохимические свойства аморфных сплавов / В.М. Княжева, Е.А. Ульянин, Л.А. Янов. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1982. Т.9. С. 225 – 254.
56. Коррозия аморфных сплавов / К. Хашимото, Ц. Масумото. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. Под ред. Германа Г. М.: Металлургия. 1986. 375 с.
57. Surface structure and catalytic activity of rapidly quenched amorphous iron based alloys / G. Kisfaludi, Z. Schay, L. Gucci. Appl.Surface Sci. 1987. Vol. 29. P. 367 – 379.
58. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 84, No 10. P. 6044 – 6046.
59. Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M=Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys /

- Y. Yoshizawa, K. Yamauchi. Mater. Sci. Eng. 1991. Vol. A113. P. 176 – 179.
60. Structural relaxation in amorphous alloys / T. Egami. Solid State Phys. 1985. Vol. 20, No 8. P. 610 – 615.
 61. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах / И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин. М.: Металлургия, 1991. 158 с.
 62. Structural relaxation and atomic transport in amorphous alloys / A.L. Greer. Rapidly Solidified Alloys, ed. H.H.Lieberman. – N.Y.: Marcel Decker. 1993. P. 269 – 301.
 63. Кристаллизация / М.Г. Скотт. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия. 1987. С. 137 – 164.
 64. Метастабильные и неравновесные материалы и их устойчивость. Метастабильные и неравновесные сплавы. М.: Металлургия. 1998. С. 205 – 260.
 65. Кестер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол. Металлические стекла: ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. М.: Мир. 1983. С. 325 – 371.
 66. Under what conditions can a glass be formed? / D. Turnbull. Contemp. Phys. 1969. Vol. 10. P.473.
 67. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses / Z.P. Lu, C.T. Liu. Acta Mater. 2002. Vol. 50. P. 3501 – 3512.
 68. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys / M. Marcus, D. Turnbull. Mater. Sci. Eng. 1976. Vol. 23. P. 211 – 214.
 69. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue. Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 279 – 306.
 70. Thermodynamics of $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$, $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ and $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$ bulk metallic glass forming alloys / S.C. Glade, R. Busch, D.S. Lee, R.K Wunderlich et. al. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87, No 10. P. 7242 – 7248.
 71. Universal criterion for metallic glass formation / T. Egami. Mater. Sci. Eng. 1997.

- Vol. A 226 – 228. P. 261 – 267.
72. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue. *Prog. Mater. Sci.* . 1998. Vol. 43. P. 365 – 520.
 73. Evaluation of the optimum solute concentration for good glass forming ability in multicomponent metallic glasses / Z.J. Yan, J.F. Li, S.R. He, Y.H. Zhou. *Mater. Res. Bull.* 2003. Vol. 38. P. 681 – 689.
 74. A topological model for metallic glass formation / O.N. Senkov, D.B. Miracle. *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. Vol. 317. P. 34 – 39.
 75. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys / O.N. Senkov, D.B. Miracle. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. P. 2183 – 2198.
 76. Glass formability of ferrous- and aluminium-based structural metallic alloys / S.J. Poon, G.J. Shiflet, F.Q. Guo, V. Ponnambalam. *J. Non-Cryst. Sol.* 2003. Vol. 317. P. 1 – 9.
 77. Glass forming ranges of Al-rare earth metal alloys: thermodynamic and kinetic analysis / A. Zhu, G.J. Shiflet, D.B. Miracle. *Scr. Mater.* 2004. Vol. 50. P. 987 – 991.
 78. Köster U., Herold U. *Glassy Metals I, Topics in Applied Physics.* H. J. Günterodt and H. Beck, eds. 1981. Vol. 46. P. 225.
 79. Formation of nanocrystalline materials by crystallization of metallic glasses / U. Köster, T. Meinhardt, H. Alres. *Mater. Sci. Forum.* 1995. Vol. 179 – 181. P. 533 – 538.
 80. X-ray scattering by the liquid silicon–nickel / O. Snezhko, B. Baum, P. Gel'd. *Fiz. Met. Metalloved.* 1973. Vol. 35, No 3. P. 664 – 667.
 81. Developing aluminum-based bulk metallic glasses / B.J. Yang, J.H. Yao, Y.S. Chao, J.Q. Wang et. al. *Philosophical Magazine.* 2010. Vol. 90. P. 3215 – 3231.
 82. Formation of ductile Al-based metallic glasses without rare-earth elements / F.Q. Guo, S.J. Enouf, S.J. Poon, G.J. Shiflet // *Phil. Mag. Lett.* – 2001. – Vol. 81. – P. 203.
 83. Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B

- bulk glassy alloys / A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshiba, H. Kato et. al. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 1631 – 1637.
84. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system / A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71, No 4. P. 464 – 466.
 85. Synthesis and characterization of bulk amorphous steels / M. Iqbal, J.I. Akhtar, H.F. Zhang, Z.Q. Hu. *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. Vol. 354. P. 3284 – 3290.
 86. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия. 1986. 176 с.
 87. Preparation of amorphous Fe-Si-B and Co-Si-B alloy wires by a melt extraction method and their mechanical and magnetic properties / A. Inoue, A. Katsuya, K. Amiya, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM.* 1995. Vol. 36, No 7. P. 802 – 809.
 88. Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass / J. Fornell, S. Gonzalez, E. Rossinyol, S. Surinach, M.D. Baro et. al. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 6256 – 6266.
 89. Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability / B. Shen, A. Inoue, C. Chang. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, No 21. P. 4911 – 4913.
 90. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.5}]_{96}\text{Nb}_4$ system / A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 4093 – 4099.
 91. Greer A.L. Metallic glasses. *Science.* 1995. Vol. 267. P. 1947 – 1953.
 92. New class of plastic bulk metallic glass / L.Y. Chen, Z.D. Fu, G.Q. Zhang, X.P. Hao, Q.K. Jiang et. al. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 075501 (1 – 4).
 93. "Work-hardenable" ductile bulk metallic glass / J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann et. al. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 205501 (1 – 4).
 94. Tough Fe-based bulk metallic glass / J.J. Lewandowski, X.J. Gu, A. Shamimi Nouri, S.J. Poon et. al. *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. P. 091918 (1 – 3).
 95. Enhancement of plastic deformability in the Fe-Ni-Nb-B bulk glassy alloys by

- controlling the Ni-to-Fe concentration ratio / J.M. Park, G. Wang, R. Li, N. Mattern et. al. Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 031905 (1 – 3).
96. Phase morphology effect on elevated temperature mechanical behavior of nanostructures / A.V. Sergueeva, N.A. Mara, D.J. Branagan, A.K. Mukherjee. Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1465 – 1468.
 97. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue. Progr. Mater. Sci. 1998. Vol. 43. P. 365 – 520.
 98. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / A. Takeuchi, A. Inoue. Mater. Trans. JIM 41. 2000. P. 1372 – 1378.
 99. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue. Mater. Trans. JIM 46. 2005. P. 2817 – 2829.
 100. Effect of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance / S.L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi. Mater. Chem. Phys. 2009. Vol. 113. P. 878 – 883.
 101. Маслов В.В. Структура и термическая стабильность аморфных сплавов базовой системы Fe-Si-B / Маслов В.В., Носенко В.К., Бровко и др. Металлофиз. новейшие технол. 2002. Т. 24, № 11. С. 1509 – 1523.
 102. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. М. : МИСИС. 2002. 360 с.
 103. X-ray diffraction study of amorphous alloys Al-Ni-Ce-Sc with using Ehrenfest's formula / O.P. Rachek. J. Non-Cryst. Sol. 2006. Vol. 352. P. 3781 – 3786.
 104. Quantitative evaluation of α -Al nano-particles in amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Gd}_6$ – comparison of XRD, DSC, and TEM / P. Wesseling, B. C. Ko, J. J. Lewandowski. Scr. Mater. 2003. Vol. 48. P. 1537 – 1541.
 105. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment / J. Pan, Q. Chen, N. Li, L. Liu. J. Alloys Compd. 2008. Vol. 463. P. 246 – 249.
 106. Stability of amorphous metallic alloys / F.E. Luborsky, J.L. Walter. J Appl. Phys.

1976. Vol. 47, No 8. P. 3648 – 3650.
107. Preparation and properties of Mg-Cu-Y-Al bulk amorphous alloys / N.H. Pryds, M. Eldrup, M. Ohnuma, A.S. Pedersen et. al. Mater. Trans. JIM – 2000. Vol. 41, No. 11. P. 1435 – 1442.
 108. Bulk Mg-Cu-Y-Al alloys in the amorphous, supercooled liquid and crystalline states / S. Linderöth, N. Pryds, M. Eldrup, A.S. Pedersen et. al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. Vol. 644. P. 1 – 12.
 109. Analysis of solidification microstructures during wedge-casting / J.H. Perepezko, K. Hidal. Phil. Mag. 2006. Vol. 86, No. 24. P. 3681 – 3701.
 110. Critical cooling rate for $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ bulk metallic glass formation / K. Hidal, N. Sekido, J.H. Perepezko. Intermetallics. 2006. Vol. 14. P. 898 – 902.
 111. Cooling rates in splat cooling / R.C. Ruhl. Mater. Sci. and Eng. 1967. Vol. 1. P. 313 – 320.
 112. Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique / V.I. Tkatch, S.N. Denisenko, O.N. Beloshov. Acta Mater. 1997. Vol. 45, No 7. P. 2821 – 2826.
 113. The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling / V.I. Tkatch, A.L. Limanovskii, S.N. Denisenko, S.G. Rassolov. Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. A323. P. 91 – 96.
 114. $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$ BMGs: Sample preparation, thermal stability and mechanical properties / M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, A.R. Yavari et. al. J. Alloys Compn. 2007. Vols. 434 – 435. P. 171 – 175.
 115. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products / N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue. J. Non-Cryst. Sol. 2007. Vol. 353. P. 3615 – 3621.
 116. Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец. Физика и техника высоких давлений. 2007. Т.14, № 1. С.44 – 53.
 117. A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses / Zh. Long, H. Wei, Y. Ding et al. J. Alloys Comp. 2009. Vol. 475. P. 207 – 219.
 118. Recent progress in bulk glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi. Mater. Trans. 2002.

Vol. 43, No 8. P. 1892 – 1906.

119. Формирование аморфного состояния в объёмных образцах многокомпонентных сплавов на основе железа / В.К. Носенко, А.Ю. Руденко, Т.Н. Моисеева, М.С. Низамеев и др. Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 12. С. 1681 – 1701.
120. The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling / V.I. Tkatch, A.L. Limanovskii, S.N. Denisenko, S.G. Rassolov. Mater. Sci. Eng. A. 2002. Vol. 323. P. 91 – 96.
121. Effect of crystal fraction on hardness in FINEMET and NANOPERM nanocomposite alloys / C.-Y. Um, F. Johnson, M. Simone, J. Barrow, M.E. McHenry. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 10F504.
122. Tkatch V.I., Nosenko V.K., Moiseeva T.N., Rassolov S.G., Kovalenko O.V., Nizameev M.S., Svyrydova K.F. Nanocrystallization and thermal stability of the $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$ amorphous alloy/ J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 430. P. 108 – 114.
123. Luo C.Y., Zhao Y.H., Xi X.K., Wang G., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Kou S.Z. Making amorphous steel in air by rare earth microalloying. J. Non-Cryst. Solids. 2006. – 352. P. 185 – 188.
124. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Matveev D.V., Molokanov V.V., Zver'kova I.I. Crystalline layer on the surface of Zr-based bulk metallic glasses. J. Non-Cryst. Solids 2001. Vol. 288. P. 121 – 126.
125. V. A. Barinova and V. T. Surikov. Short-Range Atomic Order in the Metastable Fe_{23}B_6 Phase. The Physics of Metals and Metallography. 2008. Vol. 105, No. 3. P. 245 – 253.
126. Khan Y., Kneller E., Sostarich M. The Phase Fe_3B . Zeitschrift für Metallkunde. 1982. P. 73, 624 – 626.
127. Ganglberger E., Nowotny H., Benesovsky F. Der Dreistoff: Re-Fe-B Monatshefte für Chemie. 1966. P 97, 718 – 721.
128. Pinsker Z.G., Kaverin S.V. Electron-diffraction determination of the structure of iron carbide Fe_4C . Soviet Physics Crystallography, translated from

- Kristallografiya. 1956. P. 1, 48 – 53.
129. Borlera M.L., Pradelli G. Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio. Metallurgia Italiana. 1967. P. 59, 907 – 916.
 130. Senateur J.P. Contribution a l'etude magnetique et structurale du carbure de Hägg. Annales de Chimie. Paris. 1967. P. 2, 103 – 122.
 131. Herbstein F.H., Snyman J.A. Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as Fe_7C_3 . Inorganic Chemistry. 1964. P. 3, 894 – 896.
 132. Fruchart R., Rouault A. Sur l'existence de macles dans les carbures orthorhombiques isomorphes Cr_7C_3 , Mn_7C_3 , Fe_7C_3 . Annales de Chimie. Paris. 1969. P. 4, 143 – 145.
 133. Senateur J.P., Rouault A., Fruchart R., Capponi J.J., Perroux M. Etude par spectrometrie mossbauer des transformations cristallographiques sous hautes pressions de MnFeAs et Fe_2P . Materials Research Bulletin. 1976. P. 11, 631 – 635.
 134. Rundqvist S. X-Ray Investigations of the Ternary System Fe-P-B. Some Features of the Systems Cr-P-B, Mn-P-B, Co-P-B and Ni-P-B. Acta Chemica Scandinavica. 1947-1973. 1962. P. 16, 1 – 19.
 135. Correlations between apparent activation energy and thermostability and glass forming ability for Fe based metallic glasses / B. Yao, K. Zhang, H. Tan, Y. Li. J. Non-Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. P. 970 – 974.
 136. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64, No 10. P. 6044 – 6046.
 137. L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M. Karolus, Nanocrystallization and structure of $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ amorphous alloy. J. Non-Cryst. Solids. Vol. 354. 2008. P. 4359 – 4362.
 138. H.J. Ma, W.M. Wang, J.T. Zhang, G.H. Li, L.N. Hu, Y.C. Niu, Effect of Ni on the microstructure and precipitate phases of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ glassy alloy. J. Alloys Compd. 2009. Vol. 485. P. 255 – 260.
 139. S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk, Nanocrystallization in $\text{Fe}_{75}\text{Mn}_{2.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorphous alloy. J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. S126 – S129.

140. Tkatch V.I., Rassolov G.S., Nosenko N.K., Maksimov V.V., Moiseeva T.N., Svyrydova K.F. / Estimation of diffusivity governing primary nanocrystallization and its relation to thermal stability of amorphous phases. *J. Non-Cryst. Solids*. 2012. Vol. 358. P. 2727–2733.
141. D.G. Morris, Crystallization of the Metglas 2826 amorphous alloy, *Acta Metall.* 1981. Vol. 29. P. 1213 – 1220.
142. K. Sato, H. Murakami, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, Y. Kobayashi, Nanocrystallization mechanism of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. art. 171904.
143. D. Louzguine-Luzgin, A.I. Bazlov, S.V. Ketov, A.L. Greer, A. Inoue, Crystal growth limitation as a critical factor for formation of Fe-based bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 2015. Vol. 82. P. 396–402.
144. McHenry M. E, Willard M A, Laughlin D. E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in Materials Science*. 1999. Vol. 44. P. 291 – 433.
145. C. Zhang and K. Yao. *Materials*. 2007. Vol. 14. P. 68.
146. Kotrechko S., Filatov O., Ovsjannikov O. *Materials Science Forum*. 200. Vol. 567-568. P. 65 – 68.
147. Котречко С.А., Мешков Ю.Я. Предельная прочность. Кристаллы, металлы, элементы конструкций. Киев: Наук. Думка. 2008. 295 с.

Подяки:

Висловлюю щирю вдячність співавторам публікацій Ткачу В.І., Свиридовій К.А., Моїсєєвій Т.Н., Костирі С.А., Максимову В.В. - співробітникам відділу електронних властивостей металів ДонФТІ ім. О.О.Галкіна НАН України, Бойчишин Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О., Переверзєвій Т.Х. – співробітникам кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка за допомогу у проведенні досліджень (наданні обладнання, навчанні методів роботи), обробці та обговоренні результатів досліджень та написанні статей.

Крім того дякую Міці Т.М., Бошку О.І., Загорулько І.В. та іншим співробітникам відділу кристалізації ІМФ ім. Г.В. Курдюмова за плідне обговорення результатів та допомогу при оформленні дисертації.