

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА**

**НІЗАМЕЄВ МАКСИМ СЕРГІЙОВИЧ**

УДК 669.178:620.192.41:539.213

**ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
АМОРФНИХ І НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ**

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

01.04.13 – фізика металів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Носенко Віктор Костянтинович,**  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
м. Київ,  
завідувач відділу кристалізації

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Семенко Михайло Петрович,**  
Київський Національний Університет ім. Т.Г. Шевченка,  
м. Київ,  
професор кафедри фізики металів

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Башев Валерій Федорович,**  
Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара,  
м. Дніпро,  
професор кафедри експериментальної фізики та фізики металів.

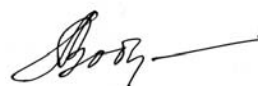
Захист дисертації відбудеться «3» липня 2019 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 при Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського 36.

Відгуки на автореферат, завірені печаткою організації, у двох примірниках, просимо надсилати за адресою: 03680, МСП, Київ-142, бульвар Академіка Вернадського 36, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Вченому секретарю Спец. вченої ради Д 26.168.01 д.т.н., проф. Лободюку В.А., тел. +38(044)422-95-57.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського, 36

Автореферат розіслано «    » травня 2019 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01  
доктор технічних наук, професор



В.А. Лободюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### 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 стекл (ОМС), 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  $\text{Fe}_{42-71}(\text{PM,Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si,C,B,P})_{17-24}$ , були спрямовані на з'ясування механізмів формування багатозфазної 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 НАН України ім.Г.В.Курдюмова 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 і 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 формування аморфних фаз.

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

- Розробити методику та отримати якісні аморфні стрічки товщиною 20-50 мкм шляхом надшвидкого ( $10^5 - 10^6$  К/с) охолодження розплаву (НШОР) та об'ємні аморфні та аморфно-кристалічні зразки при швидкостях охолодження розплаву від 80 до 3200 К/с 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 у нерівноважних умовах швидкісного охолодження розплавів, а також – нанофазних композитів в процесі термічної обробки аморфних стрічкових та об'ємних складнолегованих сплавів системи 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, методів та умов одержання на фазовий склад, структуру, кінетику кристалізації, фізико-хімічні 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 і методик експериментальних досліджень, неодноразова перевірка відтворюваності та статистична обробка даних забезпечили достовірність отриманих наукових результатів.

**Наукова новизна отриманих 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 слаботорозчинними 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 слаботорозчинні 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  $1,6 \times 10^{-4}$  до  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  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 НАН України ім. Г.В.Курдюмова (Лицензіар) та ТОВ «МЕЛТА» (Лицензіат) 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 симпозиумах:

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 входять до наукометричної бази SCOPUS, 1 патенті України на винахід, 2 матеріалах та тезах міжнародних конференцій.

**Структура та об'єм 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про загальну кількість публікацій та апробацію матеріалів дисертаційної роботи.

**У першому розділі** (огляд літератури) проведено детальний огляд вітчизняної та зарубіжної літератури, охарактеризовано особливості структури та фізико-механічних властивостей аморфних металевих сплавів (АМС). Проаналізовано головні критерії, що визначають схильність розплавів до некристалічного твердіння в умовах швидкісного охолодження, в тому числі умови об'ємної аморфізації та нанокристалізації металевих сплавів на основі заліза. Відмічається, що схильність розплавів до об'ємної аморфізації визначається не лише структурою розплаву, але і будовою відповідних кристалічних сплавів, в яких повинні бути утруднені процеси не тільки поліморфної, але і евтектичної кристалізації, в результаті яких утворюються кристалічні фази з складами, співпадаючими зі складом вихідного розплаву.

Природньо, що остання вимога, умови реалізації якої практично не аналізувалися, накладає додаткові обмеження на вибір складів сплавів, схильних до аморфізації.

Проаналізовано вплив легуючих (перехідних і рідкісноземельних) елементів із різною розчинністю в залізі на термічну стійкість АМС, що залежить від ступеня легування та механізму першої стадії кристалізації. У заключних підрозділах огляду прослідковано взаємозв'язок між структурно-фазовим станом нанокристалічних сплавів та рівнем їх фізико-механічних властивостей. Попри великий обсяг проведених досліджень, проблема прогнозування умов об'ємної аморфізації та досягнення високого рівня міцнісних характеристик залишається значною мірою не вирішеною. За результатами огляду літературних джерел сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

**У другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів досліджень - аморфних та нанокристалічних сплавів системи Fe-(Cr,Ni,Co,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu,Al)-(Si,B,C,P/Y). Для забезпечення полегшених умов склоутворення легуючі компоненти сплавів обирали, ґрунтуючись на відомих принципах фізико-хімічного підходу [1].

Структурні дослідження швидкоохолоджених зразків (стрічок та злитків) у вихідному та термообробленому станах проводилися з використанням рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії. Дифракційні картини реєстрували за допомогою автоматизованого стандартного дифрактометра ДРОН-3М у фільтрованому  $\text{CoK}_\alpha$ - та монохроматизованому  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінюванні. Термічна стійкість нерівноважних (аморфних або нанокристалічних) структур, а також характер та кінетику їх переходу до рівноважного стану досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на калориметрі NETZSCH 404 в умовах безперервного нагріву зі швидкостями 5, 10, 20 та 40 К/хв. За ДСК-термограмами зразків з аморфною структурою визначали температури склоподібного переходу ( $T_g$ ), початку кристалізації ( $T_{\text{ons}}$ ), максимуми швидкості процесу кристалізації ( $T_x$ ), початку ( $T_m$ ) та завершення ( $T_l$ ) плавлення.

Вимірювання мікротвердості  $H_\mu$  швидкозагартованих зразків проводили за допомогою стандартного мікротвердоміру ПМТ-3 при навантаженні 0,69 Н і витримці 10 с. Визначення напруження руйнування для об'ємних швидкозагартованих зразків проводили шляхом випробовування на триточковий згин. Електричний опір та термічний коефіцієнт опору (ТКО) аморфних стрічок вимірювали *in situ* чотиризондовим методом на постійному струмі при швидкостях нагріву 5 – 10 К/хв. Електронномікроскопічні дослідження проводились на мікроскопах BS-540 і JEM 2000 FX-11 з прискорюючою напругою 200 кВ. Мікро- та наноструктуру швидкозагартованих стрічок та сколів об'ємних зразків досліджували методом растрової електронної мікроскопії на мікроскопі Tescan Mira 3 LMU.

Сплави системи Fe-(Cr,Ni,Co,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu,Al)-(Si,B,C,P/Y) виплавляли в індукційній печі у кварцових тиглях в захисній атмосфері Ar із

суміші хімічно чистих металів ( $\geq 99,8\%$ ), полікристалічного кремнію (99,9%) і лігатур  $\text{Fe}_3\text{C}$  (попередньо синтезованої з армко-заліза і графіту),  $\text{Fe}_2\text{B}$  (синтезованої з армко-заліза і феробору ФБ-20) і ферофосфору ФФ-16 (Fe – 16 мас.% P). Для отримання аморфних та наноструктурованих стрічок та об'ємних швидкозагартованих зразків у вигляді прутків та пластинок різного діаметру та товщини у рамках даної роботи було розроблено та виготовлено дослідний зразок гартувального блоку для надшвидкого охолодження розплаву (НШОР) –  $(5 - 10) \times 10^5$  К/с та установку закритого типу для лиття розплаву у мідну форму.

Позначення та хімічний склад найбільш характерних з досліджених сплавів, розділених на чотири групи, наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

## Маркування та хімічний склад досліджених сплавів

№ п/п	Марка сплаву	Хімічний склад, ат.%	Сумарний вміст металоїдів, ат.%
		<b>Група 1:</b>	
1	HB-2	$\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{B}_{15}\text{C}_2\text{Si}_1$	18
2	HB-3	$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{B}_{12}\text{Si}_5$	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	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
		<b>Група 2:</b>	
6	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
7	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
		<b>Група 3:</b>	
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-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
11	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
		<b>Група 4:</b>	
12	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
13	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
14	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
15	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
16	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
17	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

Для порівняння кінетики нанокристалізації та властивостей були також виготовлені відомі з літератури сплави  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$  та  $\text{Fe}_{64.8}\text{Cr}_{16.2}\text{W}_2\text{B}_{17}$  (HB-1).

Наближення сумарного вмісту металоїдів до 22-24,5 ат. % в 1, 2 і 3 групах сплавів та встановлення впливу легування сплавів P замість Y (групи 2 і 3), було характерною ознакою досліджень, пов'язаною з прагненням забезпечити високу термічну стабільність АМС та здатність до багатозафазної нанокристалізації розплаву в умовах його гартування з відносно невеликими R.

Швидкість охолодження  $R$  отриманих швидкозагартованих стрічок, пластин та прутків оцінювали за їх товщиною  $D$ , використовуючи емпіричні рівняння [2]:  $\lg R = 10,8 - 3,1 \times \lg D$  – для стрічкових зразків;  $\lg R = 8,06 - 1,69 \times \lg D$  – для пластинок товщиною 0,1 – 1 мм та  $R = 10,58 + 989,05/D$  для об'ємних злитків завтовшки 1 – 75 мм. Показано, що швидкості охолодження, які були досягнуті в розроблених у роботі методах гартування розплавів, лежать в межах від  $1 \times 10^2$  до  $5,4 \times 10^6$  К/с.

У третьому розділі розглянуто особливості формування аморфного та аморфно-нанокристалічного структурного стану в залежності від хімічного складу та умов нерівноважного твердіння сплавів; наведені результати дослідження схильності до склоутворення та термічної стійкості аморфних 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, ітрію та металоїдів.

За результатами рентгенофазового аналізу швидкозагартованих стрічок досліджуваних сплавів було встановлено, що у вихідному стані їх атомна будова є достатньо близькою. Розміри ОКР ( $L$ ) лежать у межах 1.11-1.61 нм, що також є типовим для металевих стекл. Показано, що величини  $L$  вихідних аморфних стрічок для різних груп сплавів не корелюють з хімічним складом та їх схильністю до аморфізації.

Відомі [3] емпіричні кореляції між критичною швидкістю охолодження ( $R_c$ ), критичною товщиною зливків ( $D_c$ ) та низкою термодинамічних критеріїв, які характеризують схильність розплавів до склоутворення, зокрема, приведеною температурою склування  $T_{rg} = T_g/T_L$ , температурним діапазоном існування переохолодженого розплаву  $T_{ons} - T_g$ , а також відношенням  $\gamma = T_{ons}/(T_g + T_l)$ . В даній роботі було проведено аналіз СА (табл. 2) досліджених сплавів з порівнянням ефективності прогнозування  $D_c$  та  $R_c$  із застосуванням двох критеріїв  $\gamma$  та  $\gamma_m = (2T_{ons} - T_g)/T_l$ , для яких у роботі [4] наведені емпіричні залежності швидкостей охолодження (К/с) у вигляді  $R_c(\gamma) = 1,333 \times 10^{21} \exp(-113,138\gamma)$  та  $R_c(\gamma_m) = 3,947 \times 10^{14} \exp(-43,802\gamma_m)$ .

Окрім температури  $T_{ons}$ , значення якої оцінювалось при швидкості нагріву 10 К/хв, термограми ДСК, кілька з яких наведені на рис. 1, містять непряму інформацію відносно структури швидкоохолоджених стрічок і характеру переходу аморфних фаз у рівноважний кристалічний стан.

Окрім температур  $T_g$  та  $T_{ons}$  критерії оцінки СА ( $\gamma$  та  $\gamma_m$ ) залежать також від  $T_l$ , яка є важливою технологічною характеристикою процесу лиття, оскільки у значній мірі визначає в'язкість розплаву. Загальною рисою термограм плавлення досліджених сплавів є помітний ендотермічний ефект, з якого починається плавлення і який при підвищенні температури супроводжується (за винятком евтектичного сплаву НВСУ-2-1) низкою більш слабких ендотермічних реакцій, які відповідають плавленню карбідних та боридних фаз, яке завершується при температурі ліквідусу. 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; ННРР-6 – 0,614 і ННРР-4 – 0,509), яке представляє собою кількісний вираз

відомого принципу «глибокої евтектики» для апіорного пошуку сплавів, що аморфізуються. Показано, що найбільш близькі до експериментально виміряних значень критичних швидкостей охолодження дає використання критерію:  $\gamma_m = (2T_{\text{onset}} - T_g)/T_L$ .

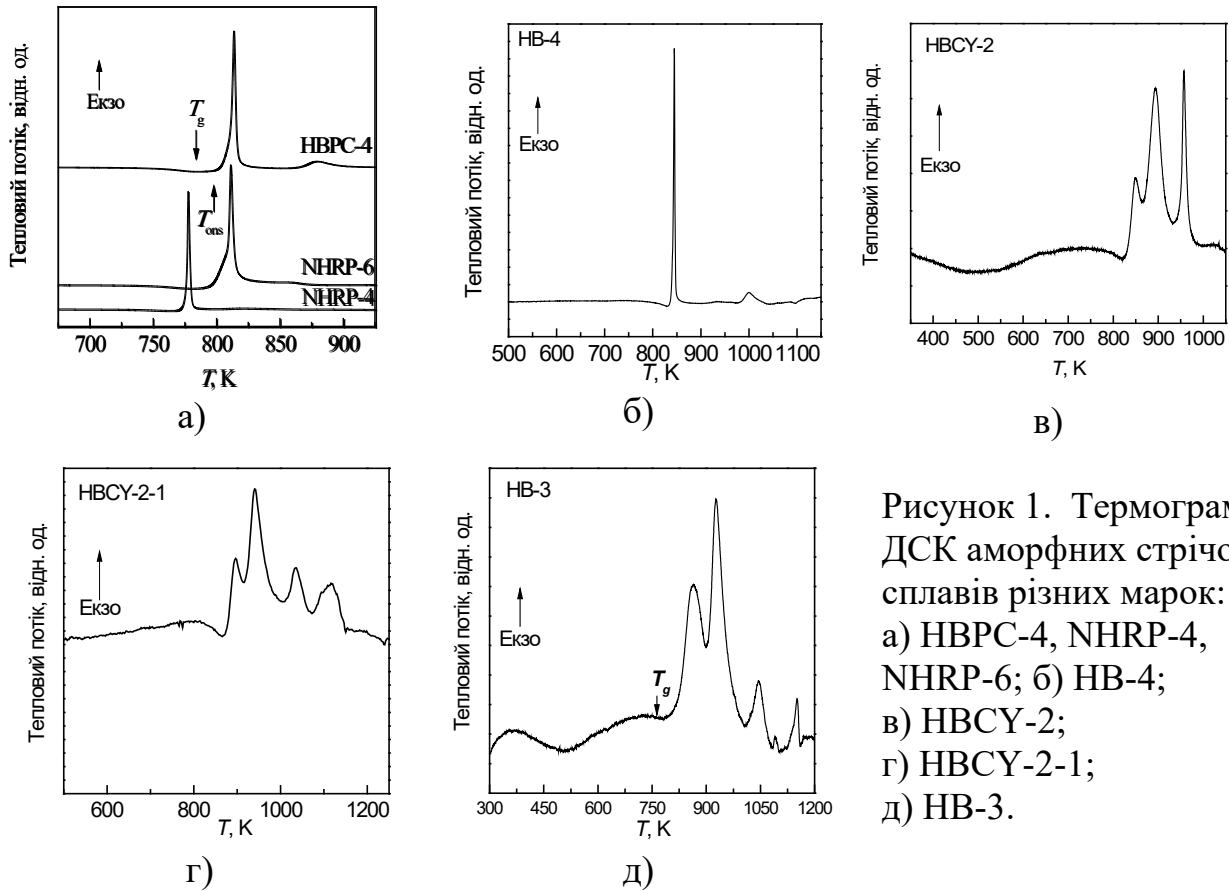


Рисунок 1. Термограми ДСК аморфних стрічок сплавів різних марок: а) HBPC-4, NHRP-4, NHRP-6; б) HB-4; в) HBCY-2; г) HBCY-2-1; д) HB-3.

Таблиця 2.

Термодинамічні критерії, що характеризують СА досліджених сплавів, критичні швидкості охолодження та критичні товщини

Марка сплаву	$T_l$ , К	$T_g$ , К	$T_{\text{ons}}$ , К	$T_g/T_l$	$\gamma$	$R_c(\gamma)$ , К/с	$D_c(\gamma)$ , мм	$\gamma_m$	$R_c(\gamma_m)$ , К/с	$D_c(\gamma_m)$ , мм
HB-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
HB-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
HBPC-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

За результатами рентгенографічних досліджень (рис. 2) сформована у відливках товщиною 2 і 3 мм сплаву HBRM-4 структура складається з нанокристалів розмірами 16–43 нм твердого розчину на основі  $\alpha$ -Fe, бориду  $\text{Me}_2\text{B}$  (Me - перехідний метал) та незначної кількості карбіду  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Видно, що відносні кількості нанокристалів  $\alpha$ -Fe, бориду і карбіду залежать від швидкості охолодження. Кристалізація цих фаз у переохолодженому розплаві відбувається роздільно і зі збільшенням швидкості охолодження істотніше пригнічується кристалізація боридної фази.

Встановлено, що кристалізація аморфної стрічки відбувається у дві чітко розділені стадії, на першій з котрих утворюються нанокристали твердого розчину на основі  $\alpha$ -Fe, а на другій – наномасштабні кристали бориду  $\text{Me}_2\text{B}$  (карбід  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  виявити в стрічці не вдалося) (рис. 3).

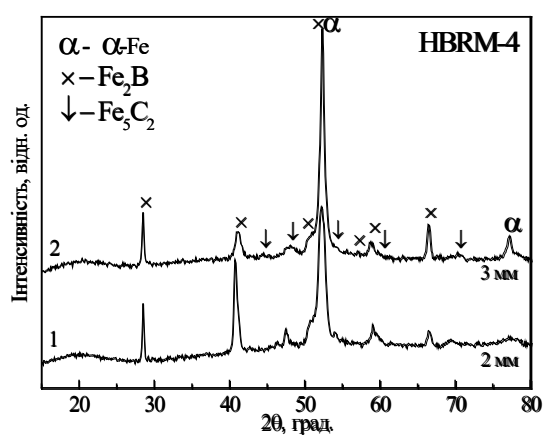


Рисунок 2. Дифрактограми зразків швидкоохолоджених відливок сплаву HBRM-4 товщиною 3 мм (1) і 2 мм (2).  $\alpha$  –  $\alpha$ -Fe,  $\times$  – фаза ізоструктурна бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а  $\downarrow$  – фаза ізоструктурна  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , відповідно.

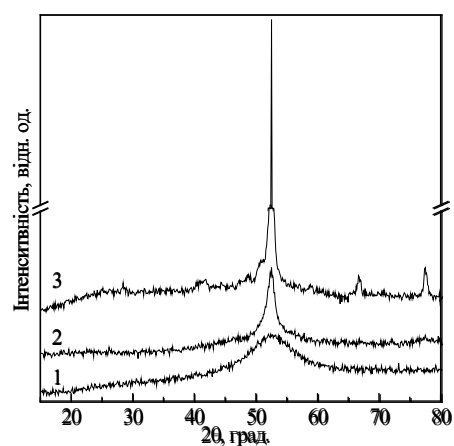


Рисунок 3. Дифрактограми стрічок сплаву HBRM-4 у вихідному стані (1) та після нагріву з швидкістю 10 К/хв. до температур завершення першої (2) та другої (3) стадій кристалізації.

Аналіз профілю дифракційної лінії зразка після першої стадії кристалізації показав, що середні розміри нанокристалів твердого розчину на основі  $\alpha$ -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  $\text{Fe}_2\text{B}$ , та укрупнюються первинні кристаліти з ОЦК-структурою (рис. 3). Об'ємна густина нанокристалів  $\alpha$ -Fe,  $N=6X/(\pi L^3)$ , сформованих на першій стадії кристалізації аморфної фази сплаву HBRM-4, складає приблизно  $6,7 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ .

Отримані значення  $R_c$  та  $D_c$  для сплавів HBCY-1, HBCY-2 та HBCY-3 є помітно нижчими, ніж для сплавів HBCY-1-1, HBCY-2-1 та HBCY-3-1, легованих ітрієм (табл. 2). Оцінки швидкості охолодження прутку товщиною 3,5 мм та пластини товщиною 3.6 мм, які 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  $\gamma$  (табл. 2). Таким чином, критерій  $\gamma$  є корисним для попередньої оцінки схильності сплавів до аморфізації.

У четвертому розділі встановлено закономірності структуро- та фазоутворення при термічних обробках стрічкових та об'ємно аморфізованих сплавів, у т.ч. одного хімічного складу, описано кінетику перетворення при багатофазній нанокристалізації аморфних фаз та визначено головні чинники, що обумовлюють їх термічну стійкість, схильність до нанокристалізації та структурні параметри нанофазних композитів.

Термічна стійкість аморфних фаз у досліджених зразках з частково або повністю аморфною структурою характеризується температурою початку кристалізації,  $T_{ons}$  (табл. 3). Найвищу термічну стійкість мають аморфні фази у сплавах НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1, кристалізація яких починається при температурах 861 та 896 К, відповідно.

**Таблиця 3.**

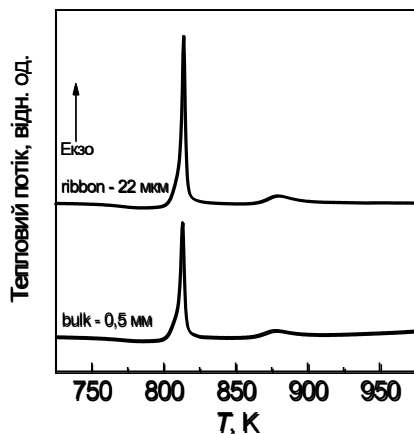
Параметри термічної стійкості стрічок та об'ємних зразків з аморфною і частково кристалічною структурою

Зразок	Кількість стадій кристалізації	$T_{ons}$ , К	$T_{x1}$ , К	$T_{x2}$ , К	$T_{x3}$ , К	$T_{x4}$ , К	$T_{x5}$ , К	$T_{end}$ , К	$T_{end-T_{ons}}$ , К
НВСУ-1-1, стрічка	4	861	908	974	1075	1152	-	1237	376
НВСУ-1-1, пластина	4	896	948	1040	1078	1171	-	1257	361
НВСУ-2-1, стрічка	5	896	919	966	986	1093	1131	1271	375
НВСУ-2-1, прутки	3	873	903	972			1097	1190	317
НВСУ-3-1, пластина	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

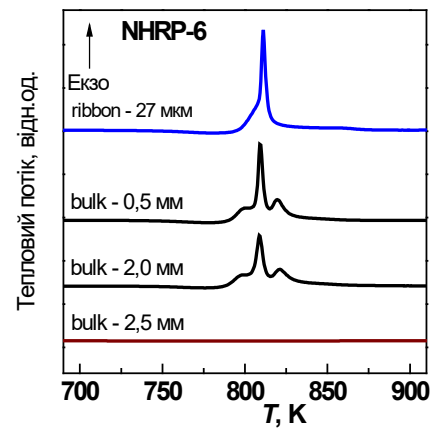
При проведенні порівняльного аналізу термограм ДСК об'ємних зразків і стрічок показано, що форми профілю максимумів тепловиділення стрічки товщиною 22 мкм і пластинки товщиною 0,5 мм найбільш фосформісткого сплаву  $Fe_{69}Cr_2Mn_1Mo_4B_5C_7P_{10}Si_2$  (НВРС-4) близькі, що свідчить про ідентичність механізму кристалізації аморфної фази, а  $T_g$  і  $T_{ons}$  збігаються (рис. 4 а). Ідентичність  $T_{ons}$  зразків з різною термічною передісторією вказує на те, що процес кристалізації цього скла відбувається за класичним механізмом

зародження і росту. На відміну від сплаву НВРС-4, характер кристалізації аморфної фази у 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) та її термічна стійкість залежать від швидкості охолодження. Це проявляється в розщепленні максимуму тепловиділення на термограмах ДСК пластинок (рис. 4 б), яке вказує на роздільне формування кристалічних фаз  $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  та  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Зниження термічної стійкості аморфного стану в зразках, охолоджених з меншими швидкостями, найімовірніше, обумовлено істотною роллю «гартівних» зародків, об'ємна щільність яких зростає при зменшенні швидкості охолодження у процесі кристалізації.



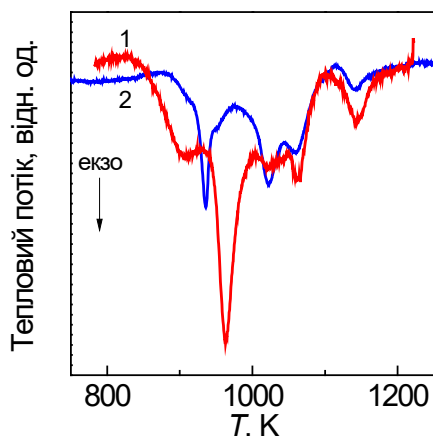
а)



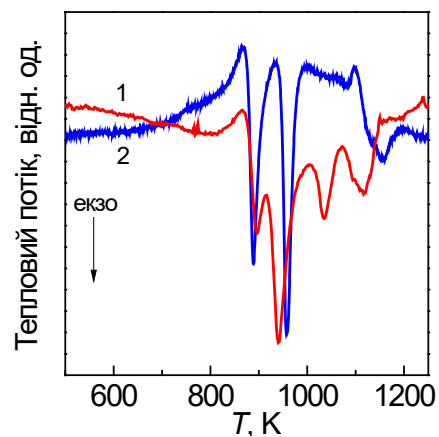
б)

Рисунок 4. ДСК стрічкових та об'ємних зразків різної товщини:  
а) сплаву НВРС-4, б) сплаву NHRP-6.

ДСК-термограми стрічок та пластинок з аморфною структурою сплавів НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1, які наведені на рис. 5, характеризуються суттєвими відмінностями, пов'язаними з різною атомною (чи нанокластерною) структурою вихідного нерівноважного стану цих зразків.



а)



б)

Рисунок 5. Порівняння термограм ДСК аморфних стрічок (червоні криві - 1) та пластинок (сині криві - 2) сплавів: НВСУ-1-1 (а) та НВСУ-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 таблиці 4.

**Таблиця 4.**

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	-	-
HBPC-3, стрічка	487	380	-	-	-
NHRP-6, стрічка	629	-	-	-	-

Одержані значення енергії активації ( $E_{a1}$ ) першої стадії кристалізації досліджених сплавів лежать у відносно широкому діапазоні значень (від 380 до 629 кДж/моль). При цьому, як видно з даних, наведених в таблицях 3 і 4, 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  $Fe_{40}Co_{5.3}Cr_{16.6}W_{3.9}Mo_{10.5}Mn_{0.2}B_4C_{14.9}Si_{1.7}Al_1Y_{1.9}$  (HBCY-1-1) є на 18, 20, 34 та 47 % меншими за відповідні величини для аморфних стрічок однакового хімічного складу. Для об'ємних зразків сплаву  $Fe_{43.6}Co_{5.4}Cr_{15.9}W_{3.9}Mo_{7.9}Mn_{0.6}B_{9.8}C_{9.8}Si_{0.1}Al_1Y_2$  (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. Збільшення різниці енергій активації на різних 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.

Детальний аналіз дифрактограм стрічок сплаву HBCY-1-1, підданих нагріву до температури 929 К, показав, що фазове перетворення в цьому сплаві починається з процесу фазового розшарування початкового аморфного стану на дві аморфних фази з середніми розмірами областей когерентного розсіювання 1 і 2,2 нм. (відносні долі 0,23 і 0,77), відповідно. Аналогічний нагрів аморфної стрічки сплаву HBCY-2-1 призводив до початку її кристалізації з формуванням нанокристалів неідентифікованої інтерметалідної фази, які наприкінці першої

стадії перетворення мають середній розмір  $\sim 4$  нм, а їх відносна доля складає  $\sim 0,3$ , що відповідає об'ємній густині нанокристалів  $\sim 9 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ .

Найбільш детально у роботі було проаналізовано кінетику кристалізації аморфних стрічок нового сплаву  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  (NHRSCo-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 [5]. 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 ( $T_{\text{ons}} = 741 \text{ К}$ ) у поєднанні з ускладненням процесу кристалізації аморфної фази, але не до зміни механізму первинної кристалізації АМС. Середній розмір зерна бсс  $\alpha$ -Fe нанокристалів та об'єм закристалізованої фази помітно менші (22 нм та 0,38, відповідно), а об'ємна щільність вища ( $6,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ), ніж значення цих параметрів структури частково закристалізованих зразків у потрійному сплаві. Під час другої стадії кристалізації у залишковій аморфній фазі утворюється суміш фаз  $\alpha$ -Fe,  $\text{Me}_3\text{B}$  та  $\text{Me}_2\text{B}$  (рис. 6). Подальший нагрів вище температури третього екзотермічного піку ДСК (1038 К) веде до появи fcc  $\gamma$ -Fe твердого розчину замість  $\alpha$ -Fe і до зникнення бориду  $\text{Me}_3\text{B}$  (рис. 6).

Встановлено, що для ізотермічно відпалених при різних температурах зразків стрічок розмір нанокристалів  $\alpha$ -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. 7).

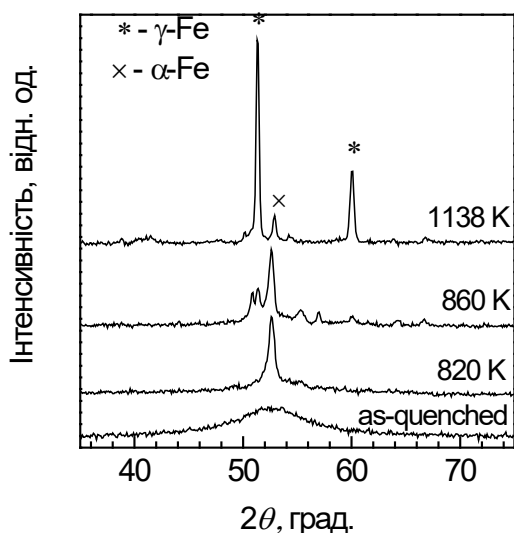


Рисунок 6. Дифрактограми зразків сплаву  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  у вихідному стані після надшвидкого гартування, нагрітих при 10 К/хв. до завершення всіх стадій перетворення при вказаних температурах.

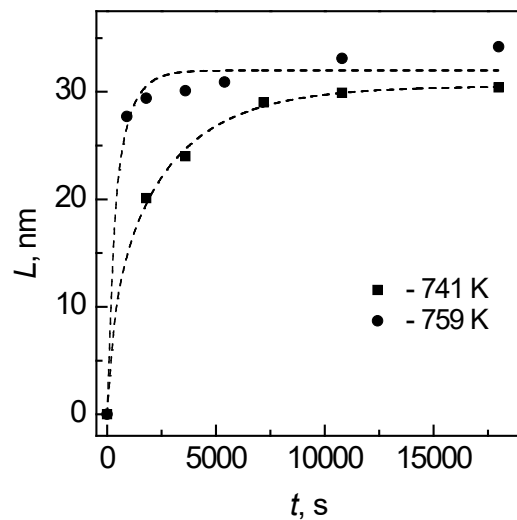


Рисунок 7. Зміна середнього розміру зерна нанокристалів  $\alpha$ -Fe в АМС  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  як функція часу при різних температурах відпалу. Штрихові лінії розраховані за допомогою рівнянь, наведених в [6]

В той же час, форми кривих  $X(t)$ , що показують об'єм закристалізованої частки обох сплавів подібні, демонструючи сповільнення швидкості нанокристалізації з часом (рис. 8). Сповільнення і подальше зупинення обмеженого дифузійного росту нанокристалів може бути описане приблизною аналітичною моделлю пружного зіткнення [6].

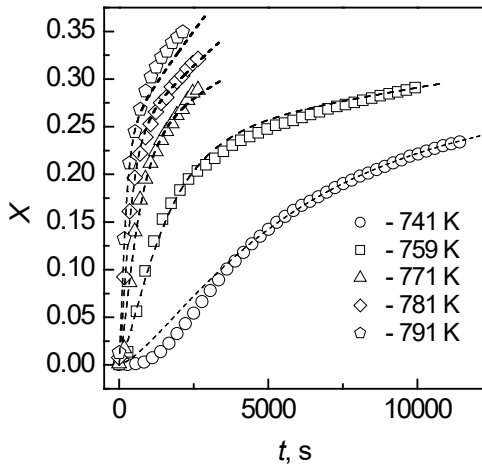


Рисунок 8. Об'ємні частки кристалів  $X$  в сплаві  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  як функція часу при різних температурах відпалу (на графіку). Штрихові криві розраховані за рівнянням з [6].

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 [5]. З огляду на те, що приведені температури кристалізації ( $T_{\text{ons}}/T_l$ ), 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.

У п'ятому розділі наведені результати досліджень механічних, корозійних та електричних властивостей стрічкових і об'ємних аморфних сплавів та нанофазних композитів різного хімічного складу з урахуванням температурно-концентраційних умов нерівноважного твердіння розплавів та кристалізації аморфних фаз.

Аналізуючи дані вимірювань мікротвердості аморфних стрічок досліджених сплавів, зроблено наступний висновок, що рівень  $H_u$  (9,29 – 11,95 ГПа) зростає з підвищенням загального вмісту легуючих елементів в АМС. На відміну від стрічок, мікротвердість об'ємних швидкоохолоджених зразків лежить у більш широкому діапазоні значень від 9,55 ГПа (HBRM-4) до 16,24 ГПа (HVCY-2). Це обумовлено широким спектром структурних станів, що формуються в процесі охолодження у прутках та пластинах товщиною від 2 до 5,6 мм. Найбільшою міцністю характеризуються повністю кристалічні структури, які містять наномасштабні кристаліти метастабільних бориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  та карбідів  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  і  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . (зразки сплавів HVCY-1 та HVCY-2 товщиною 2 мм).

Для оцінки впливу нанокристалізації на механічні властивості одержаних стрічкових АМС системи  $\text{Fe}-(\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Al})-\text{Y}-(\text{Si}, \text{B}, \text{C})$  були проведені дослідження впливу нагріву з постійною швидкістю до різних температур на

мікротвердість сплавів, легованих ітрієм і алюмінієм. З наведених на рис. 9 а даних випливає, що твердість НВСУ-1-1 починає знижуватись лише після нагріву до температури 1100 К. Для стрічок сплаву НВСУ-2-1 зафіксовані рекордні значення мікротвердості після нагріву до 1120 К та, відповідно, після протікання всіх стадій кристалізації. Його мікротвердість є максимальною і при подальшому збільшенні температури майже не зменшується (рис. 9 б).

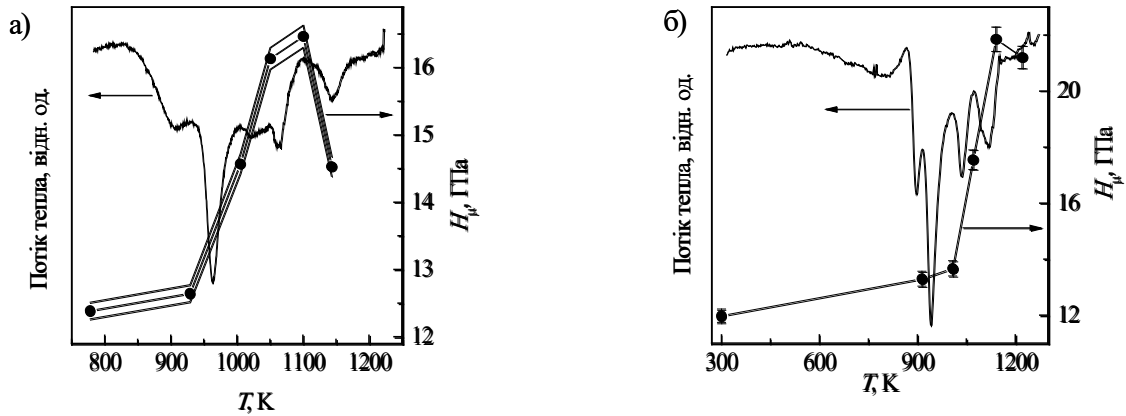


Рисунок 9 – Зміни мікротвердості аморфних стрічок сплавів НВСУ-1-1 (а) та НВСУ-2-1 (б), які обумовлені процесами кристалізації (за даними ДСК).

Аномально високі значення твердості (17,7 ГПа) мають зразки відповідно з нанокompозитною та повністю закristалізованою з аморфної фази структурами відносно простого 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). Ефекти зміцнення, які 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 бориди.

Встановлено кореляцію між мікротвердістю аморфних сплавів та їх термічною стійкістю (температурою початку кристалізації). Внаслідок того, що термічна стійкість визначається дифузійною рухливістю, в основі відміченої кореляції лежить характер сил міжатомного зв'язку і густина атомного упакування в аморфній фазі.

Додатково до вимірювань мікротвердості були проведені механічні випробування пластин на триточковий згин. Як свідчать діаграми навантаження, руйнування мало крихкий характер, проте принципова відмінність руйнування нанокристалічної пластинки сплаву 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. 10 а). Виявлений характер руйнування (рис. 10 б) притаманний об'ємному металевому склу. Цю особливість руйнування нанокристалічних об'ємних сплавів можна пояснити в рамках відомої моделі руйнування, згідно якої досягнення граничного стану

нанорозмірного кристалу пов'язано з локальною зсувною нестабільністю решітки, розвиток якої в об'ємі кристалу призводить до втрати його міцності.

Помітна частина роботи була присвячена електрохімічним дослідженням корозійної стійкості аморфних та нанокристалічних стрічкових та об'ємних сплавів. Зокрема, показано, що збільшення вмісту Cr та Nb до 13-17 ат.% в АМС сприяє їх високій корозійній стійкості, а добавки вуглецю знижують антикорозійну стійкість сплавів.

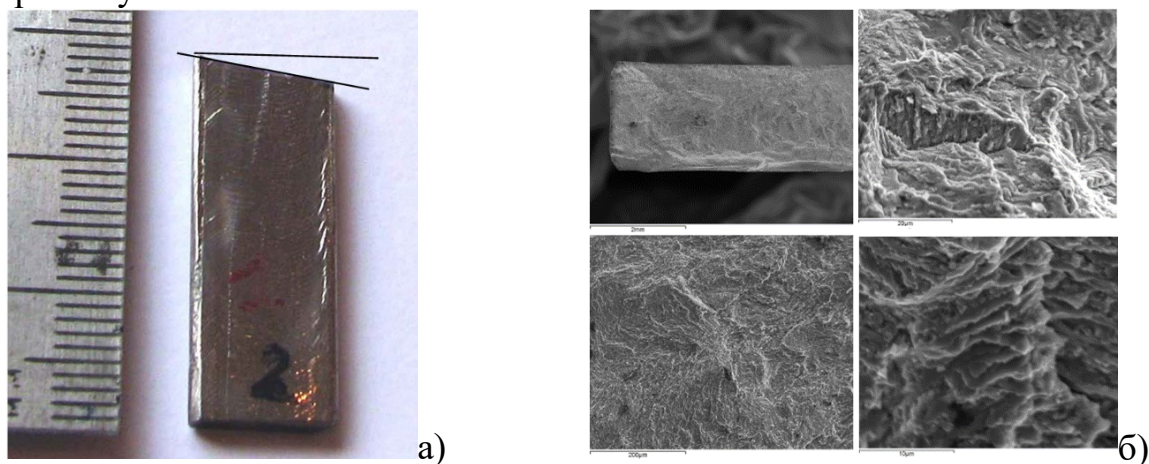


Рисунок 10. – Фотографія половинки зруйнованого зразка сплаву НВ-2 – а), фрактографії поверхні зламу – б).

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. Після відпалу аморфних стрічок при 700° С протягом 0,5 год. відбуваються істотні зміни корозійних властивостей, - найстійкішим до корозії у 3 % розчині NaCl є НВСУ-1. 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.

Для практичного застосування АМС та НКС важливим є не лише підвищення внаслідок легування мікротвердості та корозійної стійкості. Зокрема, відомо, що аморфні сплави під час випробувань на розтяг здатні видовжуватися, тобто вони пластичні, а в момент розриву проявляють ознаки в'язкої течії. Електропровідність АМС близька до цієї характеристики розплаву; їх питомий електроопір ( $\rho$ ) в 2-3 рази перевищує опір кристалічних аналогів. Саме тому у роботі вимірюванню електроопору отриманих сплавів (особливо економно легованих – перших трьох груп) було приділено значну увагу. Серед стрічок АМС  $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_6\text{Nb}_6\text{B}_{12}\text{Si}_5$  (НВ-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  $1,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  до  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , що важливо для ряду практичних застосувань.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА 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-(PM,Al)-(Si,B,C,P/Y) формується широкий спектр нерівноважних структурних станів: аморфний, нанокомпозитний (нанокристали  $\alpha$ -Fe та/або борокарбідів в аморфній матриці) та 100% нанокристалічний (суміш нанокристалів  $\alpha$ -Fe та хімічних сполук ізоморфних боридам  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  та  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) з розмірами кристалів від 16 до 50 нм. Температури початку кристалізації аморфних структур в об'ємних зразках досліджених сплавів (874–896 К) 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, легovanі 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 нанокристалічної 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Fe та обмеження росту за рахунок легування хромом та молібденом з низькою розчинністю в  $\alpha$ -Fe при температурах відпалу, відповідно.

5. Досягнуті надвисокі показники механічних властивостей та корозійної стійкості нових сплавів системи Fe-(Ni,Cr,Mn,Mo,W,Nb)-(Si,B,C,P/Y). Зокрема, сформована в процесі нанокристалізації аморфної стрічки економно легованого сплаву  $\text{Fe}_{60.6}\text{Cr}_{13.8}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_{1.9}\text{Nb}_{2}\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.5}\text{B}_{16.2}\text{C}_{2}\text{Si}_{2.5}$  багатозональна 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  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$  слабозчінними 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  $1,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  до  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  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 низькотемпературних інфрачервоних плівкових нагрівачів та прецизійних резисторів.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. / Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов // Москва: Наука. – 1983.
2. Лысенко А.Б., Борисова Г.В., Кравец О.Л. / Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т.14, № 1. – С.44 – 53.
3. Lu Z.P., Liu C.T. / A new glass-forming ability for bulk metallic glasses // Acta Mater. – 2002. – Vol. 50. – P. 3501–3512.
4. Long Zh., Wei H., Ding Y. et al. / A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses // J. Alloys Comp. – 2009. – Vol. 475. – P. 207-219.
5. Tkatch V.I., Nosenko V.K., Moiseeva T.N., Rassolov S.G., Kovalenko O.V., Nizameev M.S., Svyrydova K.A. / 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 // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 430. – P. 108 –114.
6. 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. Sol. 358 (2012) 2727–2733.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях:

1. Руденко А.Ю., Носенко В. К., Ткач В.И., **Низамеев М.С.** и др. /Формирование наноразмерных кристаллических структур в процессе скоростного охлаждения расплава и кристаллизации аморфной ленты сложнолегированного сплава на основе железа // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2012. – Т. 34, № 6. – С. 771 – 785.
2. Tkatch V.I., Nosenko V.K., Moiseeva T.N., **Nizameev M.S.** et. al. / 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 // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2015. – Vol. 430. – P. 108 – 114.
3. Носенко В.К., Руденко А.Ю., Моисеева Т.Н., **Низамеев М.С.** и др. / Формирование аморфного состояния в объёмных образцах многокомпонентных сплавов на основе железа // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. – Т. 37, № 12. – С. 1681 – 1701.
4. Бойчишин Л., Герцик О., Ковбуз М., **Нізамеєв М.**, Переверзева Т., Руденко О./ Фізико-механічні властивості стрічкових та об'ємних зразків аморфних сплавів на основі Fe // *Хімія металів і сплавів.* – 2016. – Т.9, №1 – 2. – С. 48 – 53.
5. Boichyshyn L.M., Kulyk Yu.O., Hertsyk O.M., **Nizameev M.S.** et al. / Corrosion Resistance of Ribbon and Bulk Amorphous Alloys Based on Iron // *Materials Science.* – 2017.– Vol. 52, No. 6. – P. 854 – 860.
6. Дмитрієва Г.П., Черепова Т.С., **Нізамеєв М.С.**/ Жаростійкість ливарного сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію // *Металознавство та обробка металів.* – 2016. – № 1. – С. 44 – 49.

### Патенти України:

7. Резистивний корозійностійкий аморфний сплав на основі заліза / Ю.М. Литвиненко, О.Ю. Руденко, **М.С. Нізамеєв**, Д.Ю. Падерно, В.К. Носенко, О.П. Кочкубей, В.З. Балан // Патент на винахід № 104983, Опубл.: 25.03.2014.

### Публікації у міжнародних науково-технічних збірниках та матеріалах наукових конференцій:

8. Comparison of corrosion resistance of bulk and tape amorphous  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Cr}_4\text{V}_2\text{W}_1\text{Mo}_1\text{Nb}_1\text{B}_{20}\text{C}_2\text{Si}_2$  alloy in different aggressive environments / Tetiana Pereverzieva, Oksana Hertsyk, Myroslava Kovbuz, Lidia Boichykhyn, Oleksandr Rudenko, Maksym Nizameev / *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки.* – 2016. – Т. 44. – С. 86 – 95.
9. Correlation between glass forming ability, structure, thermal stability and properties of amorphous Fe-based alloys / Nosenko V.K., Tkatch V.I., Moiseeva T.N., Nizameev M.S., Rudenko O.Yu. / *Abstracts of International Conference «Functional Materials ICFM-2013», September 29 – October 5, 2013, Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra.* – P. 111.

10. Mechanisms of structure- and phase forming during heat treatment of ribbons and bulk amorphous alloys of system (Fe, Ni, Co)-(Cr, Mo, W, V, Al)-(Si, B, C, P) / Nosenko V.K., Tkatch V.I., Moiseeva T.N., Mika T.M., Nizameev M.S., Rudenko O.Yu. / Збірник тез Міжнародної наукової конференції “Нанотехнології та наноматеріали”, 26 – 29 серпня, Львів, 2015. – С. 159.

## АНОТАЦІЇ

**Нізамєєв М.С. Фазовий склад, структура та фізико-механічні властивості аморфних і нанокристалічних сплавів  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ .** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 2019.

Методами рентгенографії, електронної мікроскопії, диференційної скануючої калориметрії, резистометрії, дюриметрії, випробування на корозійну стійкість та вимірювання міцності на триточковий згин вивчені структура, фізико-механічні властивості та особливості нанокристалізації низки стрічкових та об’ємних аморфних металевих сплавів (АМС) на основі системи  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ .

Розроблено методику та отримані об’ємні зразки аморфних, аморфно-нанокристалічних та 100% нанокристалічних сплавів, близьких до евтектичних складів, із різним ступенем легування при швидкостях охолодження розплаву від 80 до 3200 К/с з розмірами кристалів від 10 до 50 нм. Експериментально встановлено, що найвищою схильністю до аморфізації та термічною стійкістю характеризуються сплави, найбільш леговані слаботорозчинними у залізі металами Cr, W, Mo (в сумі  $\approx 30$  ат.%), вуглецем (9,8-15 ат.%), з невеликим вмістом Y (1,8...2 ат.%) та Al (0,1...1 ат.%). Структура цих сплавів після кристалізації складається із суміші нанокристалів твердого розчину на основі  $\alpha$ -Fe, метастабільного бориду  $\text{Fe}_3\text{B}$  та карбідів  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  і  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

Вперше експериментально встановлені закономірності нанокристалізації при термічних обробках об’ємноаморфізованих сплавів різного хімічного складу, з’ясовано схожості та відмінності від процесу нанокристалізації аморфних стрічок, отриманих із цих же сплавів (однакового хімічного складу). Зокрема, показано, що енергії активації кожної стадії процесу нанокристалізації для об’ємних зразків є на 18...50% менші від відповідних величин для аморфних стрічок.

Вперше показано, що часткова заміна Fe у відомому сплаві  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$  низкою перехідних металів, серед яких слаботорозчинні в залізі хром і молібден (на прикладі сплаву  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ ), призводить до формування нанокристалічної структури на першій стадії двостадійного процесу кристалізації АМС зі зменшенням більш ніж у двічі розмірів нанокристалів  $\alpha$ -Fe та збільшенням їх об’ємної частки майже на порядок.

Для практичного застосування важливим є підвищення мікротвердості, корозійної стійкості, питомого електроопору та істотне зниження термічного

коефіцієнту опору (ТКО) від  $1,6 \times 10^{-4}$  до  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  у вихідному аморфному стані.

Встановлено, що сформована у вихідних об'ємних зразках, а також у процесі нанокристалізації (після нагріву до 1120 К та, відповідно, після протікання всіх стадій кристалізації) аморфних стрічок нових сплавів  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni,Co,Cr,Mo,W,Nb,V,Mn,Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si,C,B,P})_{17-24}$  багатофазна структура характеризується рекордними значеннями мікротвердості 17-22 ГПа.

**Ключові слова:** аморфні сплави на основі Fe, термічна стійкість, нанокомпозитна структура, кінетика та механізми нанокристалізації, мікротвердість.

**Nizameev M.S. Phase composition, structure and physicomechanical properties of amorphous and nanocrystalline alloys  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni,Co,Cr,Mo,W,Nb,V,Mn,Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si,C,B,P})_{17-24}$ . – Qualifying scientific paper printed as manuscript.**

Thesis for acquiring PhD. in Physics and Mathematics on speciality 01.04.13 “Metal Physics”. – G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2019.

The structure, physical and mechanical properties and peculiarities of nanocrystallization of a number of ribbon and bulk amorphous metallic alloys (AMAs) on the basis of the  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni,Co,Cr,Mo,W,Nb,V,Mn,Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si,C,B,P})_{17-24}$  system were studied by X-ray diffraction, electron microscopy, differential scanning calorimetry, resistometry, durometry, corrosion resistance test and three-point bending strength measurements.

The technique of preparation was developed and ribbon and bulk samples of amorphous, amorphous-nanocrystalline and 100% nanocrystalline alloys close to eutectic compositions with different degree of doping at ultrahigh (up to  $10^6 \text{ K/s}$ ) and moderate (from 90 to 1000 K/s) cooling rates of the melt, respectively, were obtained. The sizes of crystals in the initial amorphous crystalline or completely nanocrystalline, predominantly multiphase samples, ranged from 10 to 32 nm.

It has been experimentally established that alloys most doped with weakly soluble in iron Cr, W, Mo (about 30 at.% in total), carbon (9,8-15 at.%), with a low content of Y (1.8...2 at.%) and Al (0,1 ... 1 at.%) are characterized by the highest tendency to amorphization and thermal stability. The structure of these alloys after crystallization consists of a mixture of  $\alpha$ -Fe solid solution nanocrystals metastable borides  $\text{Me}_3(\text{B})$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  and  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  carbon compounds.

The analysis of the process of crystallization of the AMA  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni,Co,Cr,Mo,W,Nb,V,Mn,Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si,C,B,P})_{17-24}$  showed that the presence of copper and niobium in its composition contributes to increase of nucleation rate and inhibit growth of nanocrystals based on  $\alpha$ -Fe solid solution. These factors are as a precondition for the formation of nanoscale  $\alpha$ -Fe crystals not only during heating the amorphous phase, but also during cooling the melt. In turn, the dispersion nature of  $\text{Me}_2\text{B}$  boride crystals in high speed cooled castings is due to their low growth rate, which is connected to the low (~18%) concentration of boron (and

carbon) atoms in relation to the stoichiometry of this phase occurs with a significant redistribution of elements in the supercooled melt.

Experimentally established regularities of nanocrystallization during thermal treatment of bulk amorphous alloys of different chemical composition, the similarities and differences from the process of nanocrystallization of amorphous ribbons obtained from the same alloys (with the same chemical composition) were determined. In particular, it has been shown that the activation energy of each stage of the nanocrystallization process for bulk samples is 18...50% lower than the corresponding values for amorphous ribbons. The increase in the difference in activation energies on the late stages of nanocrystallization shows a significantly higher content of cluster (frozen nuclei) of borocarbide compounds in bulk amorphous samples, which is a consequence of smaller by 4 orders of their cooling rate compared to amorphous ribbons.

It has been shown for the first time that partial replacement of Fe in a known  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$  alloy by a number of transition metals, among which the chromium and molybdenum that are weakly soluble in iron (on the example of  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  alloy), leads to the formation of a nanocrystalline structure at the first stage of the two-stage process crystallization of AMA with a decrease of more than twice the size of  $\alpha$ -Fe nanocrystals and an increase in their volume fraction by almost an order of magnitude. The enhanced nucleation in a multicomponent amorphous alloy is due to a lower value of activation energy for the formation of critical nuclei size. A possible reason for the increased rate of nucleation in the amorphous  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  alloy is less liquid-solid phase interface energy. This, in turn, may be due to an increase in the volume fraction of clusters based on  $\alpha$ -Fe in multicomponent alloys.

It was first established that formed in the initial bulk samples, as well as during nanocrystallization process (after heating to 1120 K and, consequently, after finishing of all stages of crystallization) of amorphous ribbons of new  $\text{Fe}_{42-71}(\text{TM}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$  alloys, multiphase structure is characterized by record values of microhardness of 15-20 GPa.

For the practical application of  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$  amorphous ribbons is important an obtained, due to doping, increase of microhardness, corrosion resistance, specific electrical resistance, and a significant reduction in the thermal coefficient of resistance (TCR) from  $1,6 \times 10^{-4}$  to  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  in the initial amorphous state. In particular. the high efficiency of using this alloy as a high-strength corrosion-resistant low temperature tape heater in household and industrial equipment has been proved. This material may be an alternative of non-chrome, kanthal and carbon fiber materials imported into Ukraine.

**Keywords:** amorphous Fe-based alloys, thermal stability, nanocomposite structure, kinetics and mechanisms of nanocrystallization, microhardness.

**Низамеев М.С. Фазовый состав, структура и физико-механические свойства аморфных и нанокристаллических сплавов  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ .**

Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов. - Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2019.

Методами рентгенографии, электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, резистометрии, дюрометрии, испытания на коррозионную стойкость и измерения прочности на трехточечный изгиб изучены структура, физико-механические свойства и особенности нанокристаллизации ряда ленточных и объемных аморфных металлических сплавов (АМС) на основе системы  $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ .

Разработана методика и получены объемные образцы аморфных, аморфно-нанокристаллических и 100% нанокристаллических сплавов, близких к эвтектическим составам, с разной степенью легирования при скоростях охлаждения расплава от 80 до 3200 К/с с размерами кристаллов от 10 до 32 нм. Экспериментально установлено, что самой высокой склонностью к аморфизации и термической стабильностью характеризуются сплавы наиболее легированные слаборастворимыми в железе Cr, W, Mo (в сумме около 30 ат.%), углеродом (9,8-15 ат.%), с небольшим содержанием Y (1,8...2 ат.%) и Al (0,1...1 ат.%). Структура этих сплавов после кристаллизации состоит из смеси нанокристаллов твердого раствора на основе на основі  $\alpha\text{-Fe}$ , метастабильного борида  $\text{Fe}_3\text{B}$  и карбидов  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

Впервые экспериментально установлены закономерности нанокристаллизации при термических обработках объемноаморфизованных сплавов различного химического состава, выяснены сходства и отличия от процесса нанокристаллизации аморфных лент, полученных из идентичных по составу сплавов.

Впервые показано, что частичная замена Fe в модельном сплаве  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$  рядом переходных металлов, среди которых слаборастворимые в железе хром и молибден (на примере сплава  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ ), приводит к формированию нанокристаллической структуры на первой стадии двухстадийного процесса кристаллизации АМС с уменьшением более чем в два раза размеров нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и увеличением их объемной доли почти на порядок. Для практического применения важно повышение микротвердости, коррозионной стойкости, удельного электросопротивления и существенное снижение термического коэффициента сопротивления (ТКС) от  $1,6 \times 10^{-4}$  до  $4,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в исходном аморфном состоянии.

Впервые установлено, что сложившаяся в исходных объемных образцах, а также в процессе нанокристаллизации (после нагрева до 1120 К и, соответственно, протекания всех стадий кристаллизации) аморфных лент новых сплавов  $\text{Fe}_{42-71}(\text{ПМ}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$  многофазная структура характеризуется рекордными значениями микротвердости 17-22 ГПа.

**Ключевые слова:** аморфные сплавы на основе Fe, термическая устойчивость, нанокompозитная структура, кинетика и механизмы нанокристаллизации, микротвердость.

**Підп. до друку 20.05.2019** Формат 60х90/16. Папір офс. № 1. Гарн. Тип. Таймс.  
Друк ризографічний. Ум.друк.арк. 0,9. Ум.фарбо-відб. 0,9. Обл.-вид.арк. 0,9.  
Тираж 100 прим. Зам. № \_\_\_\_

**Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
Україна, 03680, Київ-142, МСП, бульвар Вернадського, 36**