

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 61.43.Dg, 62.20.Qp, 64.60.My, 75.50.Cc, 81.30.Bx, 81.40.Ef, 81.40.Rs

Метастабільні стани та властивості загартованих з рідкого стану стопів Fe–Be

В. Ф. Башев, С. І. Рябцев, О. І. Кушнеров,
Н. О. Кутцева, А. А. Костіна

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
просп. Гагаріна, 72,
49010 Дніпро, Україна*

Методом ґартування з рідкого стану (ГРС) у стопах Fe–Be забезпечено утворення метастабільної суміші фаз: сильно пересиченого (до 30,5 ат.% Be) твердого розчину заміщення на основі ОЦК-заліза та конгруентної фази FeBe₂. Застосовані у роботі швидкості охолодження розтопів евтектичного і навколовтектичного складів ($\sim 10^8$ K/c), які зазвичай є достатніми для формування у структурі швидкоохолоджених стопів твердого аморфного стану, в евтектичному стопі Fe–Be з глибокою за температурою евтектикою (крутість падіння ліній ліквідуса ~ 10 град./ат.%) були неспроможні відвернути процеси нерівноважної кристалізації розтопу. Показано позитивну роль методу ГРС у підвищенні рівня механічних і магнетожорстких характеристик швидкоохолоджених плівок.

Ключові слова: ґартування з розтопу, сильно пересичений твердий розчин, конгруентна фаза, мікротвердість, коерцитивна сила.

The nonequilibrium quenching from a melt during the process of splat cooling can be provide a practical solution for the formation of metastable structure with a necessary set of improved physical properties of films. The formation of metastable mixture phases, *i.e.* highly supersaturated substitution solid solution (up to 30.5 at.% beryllium) based on the Fe–Be alloy and ex-

Corresponding author: Valeriy Fedorovych Bashev
E-mail: bashev_vf@ukr.net

*Oles Honchar Dnipro National University,
72 Gagarin Ave., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

Citation: V. F. Bashev, S. I. Ryabtsev, O. I. Kushnerov, N. A. Kutseva, and A. A. Kostina, Metastable States and Properties of Fe–Be Alloys Quenched from Liquid State, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 2: 245–254 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.02.0245](https://doi.org/10.15407/mfint.43.02.0245).

tended congruent FeBe_2 phase, is revealed by the method of quenching from the liquid state (QLS). The used in the work cooling rate ($\sim 10^8$ K/s) of eutectic and near-eutectic compositions melts, which is usually sufficient to form a solid amorphous state in the structure of rapidly cooled alloys, in a case of Fe–Be eutectic alloy even with a deep temperature eutectic (the slope of the liquidus lines is ~ 10 deg./at.%) cannot prevent the processes of nonequilibrium crystallization of the melt. On the base of X-ray diffraction data it is experimentally confirmed that initial congruent FeBe_2 phase leads to eutectic crystallization: $\alpha\text{-Fe} + \text{FeBe}_2$. The diffraction profiles of lines of these phases indirectly certificate about this. As shown, the method QLS allows to widen region of existing metastable solid solution from 0.5 to 30.5 at.% Be. The grades of supercooling (a few hundred degrees) at this rate of cooling are sufficient for the nonequilibrium formation of the film structure. The positive role of the QLS method in increasing of the level of mechanical and hard-magnetic characteristics in rapidly quenched Fe–Be films is shown. For QLS-films Fe–36% Be the magnitude of microhardness is 5 times more than for casting ones.

Key words: splat quenching, highly supersaturated solid solution, congruent phase, eutectic reaction, microhardness, coercivity.

(Отримано 12 квітня 2019 р.; остаточн. варіант — 13 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

Застосування методики ґартування з рідкого стану (ГРС) зі швидкостями охолодження розтопу перед кристалізацією $10^5\text{--}10^8$ K/c дозволяє одержувати у стопах нові метастабільні стани, включаючи сильно перенасичені тверді розчини (СПТР), проміжні метастабільні фази, зокрема, твердий аморфний стан, з поліпшеними фізичними характеристиками (зокрема механічними та магнетними). Для реалізації метастабільних станів необхідно також враховувати і вид діаграм стану стопів. Стопи системи Fe–Be донині широко досліджено в умовах стандартного ґартування з твердого стану та у разі лиття у виливницю. Слід зазначити, що стопам систем з Берилієм нині приділяють особливу увагу, оскільки Берилій має перспективне поєднання фізичних характеристик, а саме високу міцність та досить низьку густину. Стопи Fe–Be у вигляді тонких плівок можуть знайти застосування у сучасних галузях техніки: мікроелектроніці, радіо- та рентгенівській техніці, зокрема, для виготовлення у рентгенівських трубках берилієвих вікон. Тому у роботі було поставлено задачу — дослідити вплив ультрашвидкого ґартування з розтопу на особливості формування метастабільних станів і фізичні властивості стопів (ат.%): Fe–36% Be, Fe–50% Be. Вибір зазначених складів обумовлений встановленням можливого зв'язку виду діаграми стану і методу ГРС зазначених складів стопів на схильність до формування у них метастабільних станів і поліп-

шенню деяких фізичних характеристик [1–3].

З діаграми стану Fe–Be випливає, що за температури 1165°C у стопі з 36 ат.% Берилію проходить евтектична реакція між твердим розчином на основі ОЦК-заліза і конгруентною фазою FeBe₂ з ГЦП-ґратницею типу MgZn₂ (температура та конгруентна точка топлення цієї фази відповідно становлять 1480°C та 66,6 ат.% Be), які мають широкі області гомогенності. Максимальна розчинність Берилію у ґратниці ОЦК-заліза за евтектичної температури становить: за даними [3] — 30 ат.% Берилію, а за пізнішими даними [4] — 33 ат.% . (рис. 1). Розчинність Берилію в ОЦК-залізі за евтектичної температури більше, ніж у 30 разів перевищує його рівноважну розчинність. Як видно з рис. 1, є невідповідності і в поведінці кривої солідусу з боку Феруму і розчинності Берилію у твердому розчині на основі ОЦК-заліза. Слід зазначити, що раніше у даній системі було досить точно встановлено залежності періодів кристалічних ґратниць ОЦК-заліза і конгруентної фази FeBe₂ від вмісту Берилію

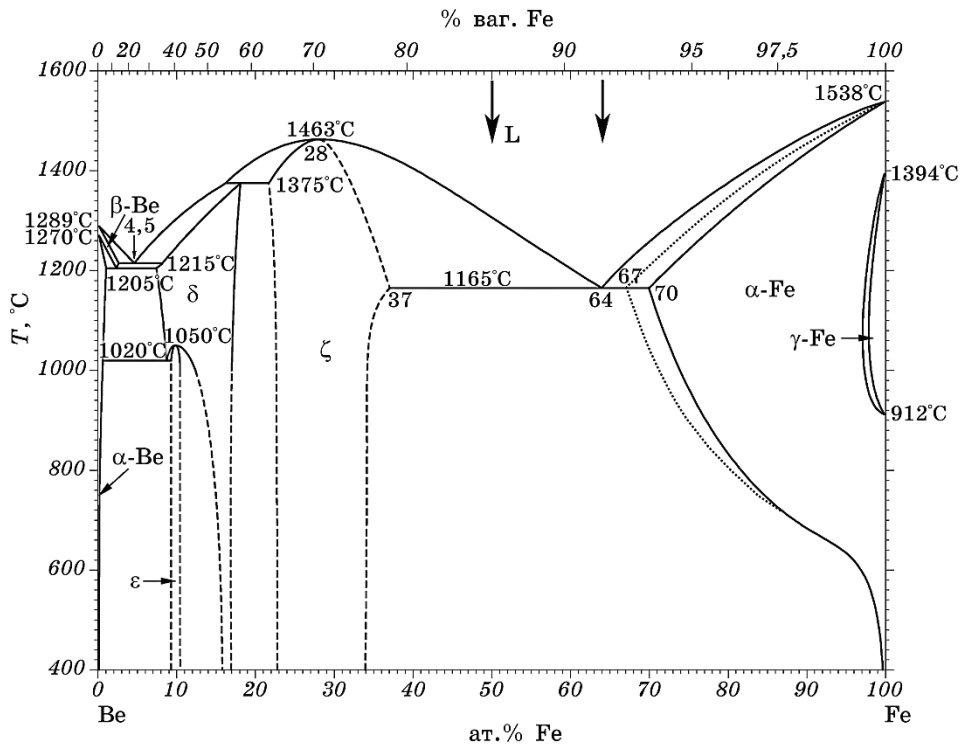


Рис. 1. Діаграма стану стопу Fe–Be за даними [3] та [4] (точковий пун­ктир). Досліджені склади вказано стрілками.

Fig. 1. A phase diagram of Fe–Be alloy according to Refs. [3] and [4] (dotted line). The investigated compositions indicated by arrows.

в [5], що дозволяє за рентгеноструктурними даними визначати вміст легувальних елементів в ґратницях зазначених фаз.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА

Високі швидкості охолодження у разі ГРС досягали за відомою методикою *splat*-охолодження шляхом розмазування краплі розтопу по внутрішній поверхні мідного циліндра із високою теплопровідністю, який обертався із великою (~ 8000 об/хв) швидкістю. Оцінені за товщиною фольги максимальні швидкості охолодження (МШО) становили $\sim 10^8$ К/с [6, 7]. Литі зразки одержували литтям розтопу у мідну виливницю із зазором у 2 мм, швидкість охолодження до того ж становила $\sim 10^4$ К/с. Рентгеноструктурний аналіз (РСА) проводили на установці УРС-2.0 у відфільтрованому CoK_α -випромінненні. Мікротвердість вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3 за навантаження 50 г з точністю ± 30 –50 МПа. Магнетні дослідження проводили на вібраційному магнетометрі з напруженістю магнетного поля до 500 кА/м шляхом порівняння сигналу від швидкоохолодженого (ШО) зразка Fe–Be зі зразком чистого нікелю, для якого експериментально встановлено питому намагнетченість. Точність визначення періоду кристалічної ґратниці фаз з урахуванням екстраполяції кута відображення на 90° становила в залежності від ширини вузької і розширеної дифракційних ліній відповідно: $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ та $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З наведених у табл. 1 експериментальних даних випливає, що зі збільшенням швидкості охолодження розтопу до 10^8 К/с в структурі плівок евтектичного складу Fe–36% Be (за даними РСА) фіксується метастабільна двофазна суміш α -Fe + FeBe₂ з істотно зміненими порівняно з литим станом періодами кристалічних ґратниць зазначених фаз.

Зафіксоване зменшення періоду ґратниці ОЦК-фази заліза до 0,2780 нм, виходячи з експериментальних даних залежності періоду кристалічної ґратниці ОЦК-заліза від вмісту Берилію, наведеної у роботі [5], свідчить про істотне збільшення за кімнатної температури області існування однорідного твердого розчину заміщення на основі α -Fe до 30,5% Be (рис. 2, а, пунктирна лінія) і про розширення до 38,6% Феруму області гомогенності конгруентної фази FeBe₂ (рис. 2, б, пунктирна лінія). Можна припускати, що за реалізованих у роботі максимальних швидкостей охолодження розтопу (10^8 К/с) одержані значення періодів ґратниць зазначених фаз ймовірно свідчать про граничні значення ступеню пересичення фаз

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив хімічного складу та швидкості охолодження на фазовий склад стопів Fe–Be.

TABLE 1. Effect of chemical composition and cooling rate on the phase composition of Fe–Be alloys.

Стоп, ат.% Be	Фазовий склад		Примітки
	Литий, 10 ⁴ К/с	Литий, 10 ⁸ К/с	
36%	$\alpha\text{-Fe}$ ($a = 0,2845$ нм) ^{**} + + FeBe_2 ($a = 4,218$ нм, $c/a = 1,626$) [*]	$\alpha\text{-Fe}$ ($a = 0,2780$ нм) ^{**} + + FeBe_2 ($a = 0,4236$ нм, $c/a = 1,626$) [*]	* вузькі ** розмиті
50%	$\alpha\text{-Fe}$ ($a = 0,2845$ нм) + + FeBe_2 ($a = 4,218$ нм, $c/a = 1,626$)	$\alpha\text{-Fe}$ ($a = 0,2780$ нм) ^{**} + + FeBe_2 ($a = 0,4236$ нм, $c/a = 1,626$) [*]	

другим компонентом в умовах застосованого методу ГРС.

Аналізуючи профілі ліній на дебаєграмі ГРС-стопу з 50 ат.% Берилію, можна стверджувати, що кристалізація пересиченої фази FeBe_2 у цьому стопі проходить безпосередньо з розтопу і відповідає складу вихідної рідини C_0 . На користь цього говорить те, що її дифракційні лінії виглядають дуже вузькими. Механізм появи цієї фази наступний: вище зазначалося, що в умовах ГРС спостерігається суттєве пересичення твердих розчинів (СПТР) та фаз, яке виражається у розмитті профілю ліній за рахунок різниці атомних радіусів елементів. Зі збільшенням швидкості охолодження на тлі розмитої лінії з'являється чітка лінія, що має у межах точності експеримен-

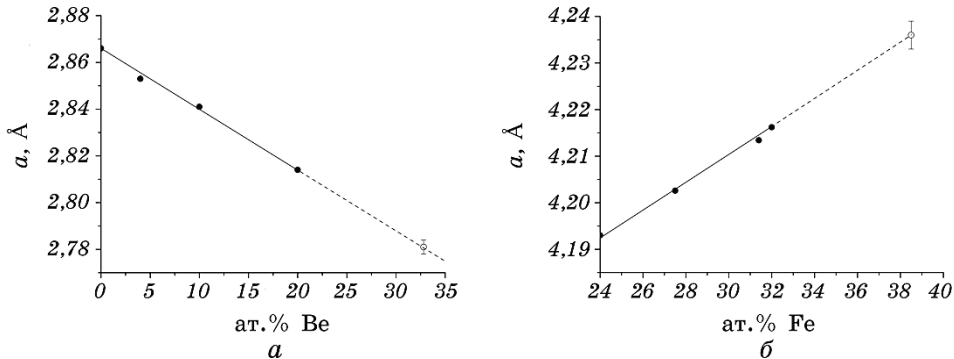


Рис. 2. Залежності періодів кристалічної ґратниці у стопі Fe–Be від вмісту Берилію (а) та Феруму (б): суцільна лінія — літературні дані, пунктирна — результати даної роботи.

Fig. 2. Dependences of the crystal lattice parameter of the Fe–Be alloy from the beryllium content (a) and the iron content (b): solid line—based on the literature data, dashed line—based on the results of present work.

ту, однаковий з рідиною склад.

Природньо, відповідальним за її появу є ефективний коефіцієнт розподілу біля фронту кристалізації, дуже близький до 1, що експериментально підтверджено у роботі [8]. У роботі [6] чітко встановлено, що утворення твердих розчинів складу C_0 , тобто без перерозподілу компонентів, проходить, по-перше, у випадку застосування великих швидкостей охолодження, а, по-друге, здійснюється в дуже вузькому інтервалі швидкостей охолодження. Сказане вище підтверджується профілем дифракційних ліній зразків, одержаних зі швидкістю охолодження $\sim 10^8$ К/с (рис. 3). Водночас розмитий профіль ліній пересиченої фази α -Fe є характерним для мікрокристалічної фази, яка формується в умовах наявності фази FeBe_2 заевтектичного складу стопу, що ініціює евтектичну кристалізацію суміші α -Fe + FeBe_2 [9]. ГРС супроводжується, як відомо, досягненням високих переохолоджень рідкого розтопу, які можуть досягати декількох сотень градусів [6] і супроводжуватися різким зменшенням коефіцієнта дифузії. Аналогічний ефект впливу великих швидкостей охолодження на утворення твердих розчинів складу вихідної рідини одержано у роботі [10].

Після застосування ГРС високий рівень мікронапружень (напружень 2-го роду): $\sim \Delta a/a = 2,86 \cdot 10^{-3}$, оцінено за методом апроксимації [11], відповідає високим значенням одержаної мікротвердості. Високі значення мікронапружень у плівках Fe-Be значною мірою підтверджуються розширенням дифракційних максимумів на

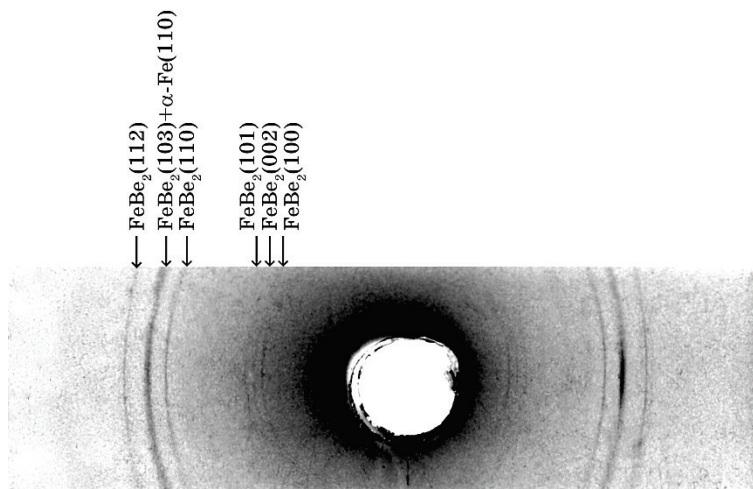


Рис. 3. Фрагмент дебаєграми швидкоохолодженої (10^8 К/с) плівки стопу Fe-36% Be.

Fig. 3. Fragment of X-ray diffraction pattern of a rapidly cooled (10^8 K/s) film of Fe-36% Be alloy.

великих кутах відображень ($> 62^\circ$).

Таким чином, в умовах істотного переохолодження розтопу і зменшення внаслідок цього коефіцієнта дифузії, з'являється можливість формування нерівноважної мікрокристалічної структури в α -Fe зі зміненими значеннями періоду ґратниці. Оскільки атомні радіуси Берилію і Феруму дорівнюють відповідно 0,113 і 0,127 нм, то під час формуванні СПТР заміщення на базі ґратниці ОЦК-заліза в ній істотно підвищується рівень викривлень, у даному випадку мікронапружень, що, природньо, повинно призводити до зростання і величини мікротвердості (H_μ). Дійсно, у швидкоохолоджених плівках Fe-36% Be величина мікротвердості порівняно з литим станом підвищується приблизно у 5 разів від 1600 МПа до 8100 МПа (у чистих елементів Феруму і Берилію значення мікротвердості складають відповідно 630 і 260 МПа). Звідси можна зробити висновок, що метод ГРС є для системи Fe-Be вельми привабливим у плані підвищення механічних характеристик стопів.

Одночасно, необхідно відзначити наступний факт: для стопів Fe-Be з підвищеним (> 20 ат.%) вмістом Берилію, одержаних традиційними методами лиття з подальшим ґартуванням їх у твердому стані, характерна надзвичайно висока крихкість. Водночас для ГРС-стопу (Fe-36% Be) поряд з високою мікротвердістю відзначається і деяка пластичність. Для якісної оцінки останньої через малість геометричних розмірів зразків розроблена методика за допомогою запропонованого у роботі «умовного» коефіцієнта пластичності (K), за який було прийнято вважати відношення числа 180-градусних перегинів до товщини плівок, яка у даному випадку становила у середньому ~ 10 мкм [12]. Коефіцієнт пластичності (K) ГРС-зразків у цьому випадку змінювався в межах двох-трьох 180-градусних перегинів, що дозволяє говорити про збільшену пластичність швидкозагартованих плівок Fe-36% Be порівняно з литим станом, висока крихкість якого не дозволяла проводити зазначені вище перегини.

Представляють також науковий і практичний інтерес одержані результати стосовно магнетожорстких характеристик ШО стопів цієї системи (табл. 2, рис. 4), з яких випливає, що підвищені швидкості охолодження які реалізуються за ГРС призводять до істотного збільшення величини коерцитивної сили (H_c) ШО плівок Fe-Be: так, зростання швидкості охолодження розтопу від 10^4 до 10^8 K/c призводило до зростання величини H_c у ~ 5 разів (до 10,3 кА/м) для евтектичного стопу Fe-36% Be у свіжоґартованому з розтопу стані.

Одержану величину коерцитивної сили у вихідному плівковому стопі евтектичного складу характерна для магнетотвердого стану, який у промислових магнетних литих стопах (АЛНІ, ЕХК9К11М) з високим вмістом Кобальту, Ніколу, Хрому, Молібдену досягають тільки за широкого використання дефіцитних металів і проведення

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив хімічного складу та швидкості охолодження на магнетні властивості стопів Fe–Be.

TABLE 2. Effect of chemical composition and cooling rate on the magnetic properties of Fe–Be alloys.

Стоп, ат.% Ве	Швидкість охолодження			
	10 ⁴ К/с		10 ⁸ К/с	
	Питома намагненість, А·м ² /кг	H _c , кА/м	Питома намагненість, А·м ² /кг	H _c , кА/м
36%	139 ± 10	0,08 ± 0,01	133 ± 10	10,3 ± 1

наступних складних термообробок.

До того ж одержаний у роботі магнетотвердий стоп у вигляді плівки має за рахунок наявності у ньому Берилію густину, на ~25–28% нижчу за зазначені вище промислові стопи на залізній основі. Причиною досить високих значень коерцитивної сили у ГРС-стопі Fe–36% Ве може бути як подрібнення розмірів ферромагнетних доменів заліза, так і гальмівний вплив діамagnetного Берилію на процеси перемагнетчування Fe-доменів. У будь-якому випадку зафіксовано зростання величини коерцитивної сили у разі збільшення швидкості охолодження до 10⁸ К/с у стопі Fe–36% Ве може свідчити про потенційні можливості методу ГРС у плані одержання високих магнетожорстких характеристик у швидкоохолоджених плівках систем ферромагнетик–діамagnetик. Стоп же еквіатомного складу Fe–50 ат.% Ве за своїми магнетними характеристиками як в литому, так і в ГРС-стані виявився близьким до парамагнетного стану. Для

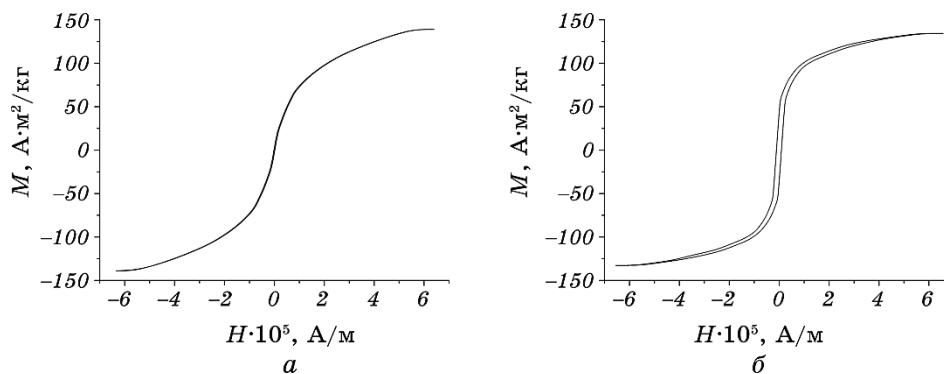


Рис. 4. Петлі магнетного гістерезису стопу Fe–36% Ве, охолодженого зі швидкостями 10⁴ К/с (а) та 10⁸ К/с (б).

Fig. 4. Hysteresis loops of the Fe–36% Be alloy cooled with the rates of 10⁴ K/s (a) and 10⁸ K/s (b).

встановлення причини появи парамагнетного стану у цьому стопі потрібні додаткові дослідження.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що в результаті ґартування з рідкого стану (ГРС) стопів Fe–Be істотно розширюється спектр метастабільних станів порівняно з традиційною методикою одержання і термообробки зазначених литих стопів.

Визначено інтервали концентрацій Берилію, в межах яких у заґартованому з рідкого стану стопі Fe–36% Be формується ОЦК сильнопересичений твердий розчин заміщення з розширеною порівняно з кімнатною температурою областю свого існування (від 0,5 до 30,5 ат.% Be). Останнє призводить до істотного підвищення (приблизно у 5 разів) механічних характеристик, зокрема мікротвердості, у швидкоохолоджених зразках. Показано, що за всіх використаних у роботі швидкостей нерівноважної кристалізації розтопу (до 10^8 K/с включно) не вдається придушити процеси кристалізації в евтектичному розтопі. На прикладі швидкоохолоджених фольг показано перспективність застосування методу швидкого ґартування з розтопу для підвищення рівня механічних і магнетожорстких характеристик у стопах Fe–Be.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Kenneth A. Walsh, *Beryllium Chemistry and Processing* (Ohio: ASM International: 2009).
2. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Издательство НТЛ: 1962).
3. Т. В. Massalskii, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ohio: ASM International: 1990).
4. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
5. W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press: 1958).
6. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Металлургия: 1982).
7. В. К. Носенко, А. Ю. Руденко, Т. Н. Моисеева, В. В. Максимов, М. С. Низамеев, А. И. Лимаковский, А. М. Семирга, В. И. Ткач, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 12: 1681(2015).
8. J. C. Baker and J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **17**, No. 5: 575 (1969).
9. Ю. Н. Таран, В. И. Мазур, *Структура эвтектических сплавов* (Москва: Металлургия: 1978).
10. В. Ф. Башев, А. И. Кушнерев, Е. В. Ильченко, С. И. Рябцев, Н. А. Куцева, А. А. Костина, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 9: 1231 (2018).

11. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 2002).
12. Г. М. Воробьев, В. Ф. Башев, В. И. Большаков, *Доповіди НАН України*, № 8: 115 (1998).

REFERENCES

1. Kenneth A. Walsh, *Beryllium Chemistry and Processing* (Ohio: ASM International: 2009).
2. M. Khansen and K. Anderko, *Struktury Dvoynnykh Splavov* [Structures of Binary Alloys] (Moscow: Izdatel'stvo NTL: 1962) (in Russian).
3. T. B. Massalskii, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ohio: ASM International: 1990).
4. O. M. Barabash and Yu. N. Koval', *Struktura i Svoystva Metallov i Splavov. Spravochnik. Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Structure and Properties of Metals and Alloys. Reference Book. Crystal Structure of Metals and Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
5. W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (London: Pergamon Press: 1958).
6. I. S. Miroshnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* [Quenching from a Liquid State] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
7. V. K. Nosenko, A. Yu. Rudenko, T. N. Moiseeva, V. V. Maksimov, M. S. Nizameev, A. I. Limanovskiy, A. M. Semirga, and V. I. Tkach, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1681(2015) (in Russian).
8. J. C. Baker and J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **17**, No. 5: 575 (1969).
9. Yu. N. Taran and V. I. Mazur, *Struktura Evtecticheskikh Splavov* [Structure of Eutectic Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
10. V. F. Bashev, O. I. Kushnerov, Ye. V. Il'chenko, S. I. Ryabtsev, N. O. Kutseva, and A. A. Kostina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 9: 1231 (2018) (in Russian).
11. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Optical Analysis] (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
12. G. M. Vorob'ev, V. F. Bashev, and V. I. Bol'shakov, *Dopovidi NAN Ukrayiny*, No. 8: 115 (1998) (in Russian).