PACS numbers: 61.43.Dq, 62.20.-x, 81.05.Bx, 81.70.Jb

Механічні властивості складнолегованих аморфних стопів на основі заліза за різної форми зразків

О. М. Герцик, Т. Г. Гула, М. О. Ковбuz,
Л. М. Бойчишин, Н. Л. Пандяк*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1,
79000 Львів, Україна*
**Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103,
79057 Львів, Україна*

Досліджено вплив елементного складу аморфного стопу, форми його кінцевого виробу, а також умов одержання (швидкості охолодження) за стандартною технологією, на міцнісні характеристики стрічкових та об'ємних зразків стопів, виготовлених з однакової шихти.

Ключові слова: об'ємні та стрічкові аморфні стопи, механічні властивості стопів.

An influence of the elemental composition of the amorphous alloy, the shape of its final product, as well as the preparation conditions (cooling rate) according standard technology, on the strength characteristics of tape and bulk samples of alloys made from the same feedstock is investigated. A lower cooling rate in the process of obtaining bulk alloys (10^3 K/s) increases structuring of bulk samples, in comparison with tape samples (10^6 K/s), and causes higher divergence of surface elemental composition from the original feed-

Corresponding author: Tetyana Heorgiyivna Hula
E-mail: djunjer1@gmail.com

*Ivan Franko National University of Lviv,
1 Universytets'ka Str., UA-79000 Lviv, Ukraine*
**Ukrainian National Forestry University,
103 Heneral Chuprynka Str., UA-79057 Lviv, Ukraine*

Citation: O. M. Hertsyk, T. H. Hula, M. O. Kovbuz, L. M. Boichyshyn, and N. L. Pandiak, Mechanical Properties of Multialloyed Iron Based Amorphous Alloys at Various Shapes of Samples, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 9: 1247–1255 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.09.1247](https://doi.org/10.15407/mfint.43.09.1247).

stock. Microhardness of the bulk samples is higher than one of tape alloys.

Key words: tape and bulk amorphous alloys, mechanical properties of alloys.

(Отримано 26 квітня 2019 р.; остаточн. варіант — 10 липня 2021 р.)

1. ВСТУП

Особливості атомної структури аморфних металевих стопів (АМС) полягають у відсутності в них дислокації межі зерен та інших дефектів, що зумовлює, своєю чергою, їхню високу механічну, корозійну, електронно-транспортну стабільність. Наприклад, межа стійкості аморфних стопів на основі заліза суттєво перевищує стійкість високоякісних сталей. Аморфні стопи під час випробувань на розтяг здатні видовжуватися, тобто вони пластичні, а в момент розриву проявляють ознаки в'язкої течії [1, 2]. З діаграми (рис. 1) в координатах: межа пружності–міцність [3] видно, що аморфні стопи займають провідну позицію за міцністю відносно сталей та титанових стопів. За значенням межі пружності вони близькі до полімерів [4, 5]. За даними авторів [6] високоентропійні стопи, незважаючи на високі характеристики пружності у литому стані, схильні до деформації за кімнатної температури до 90%.

Нами досліджено залежність мікротвердості, відношення аморфної/кристалічної фаз від елементного складу металевих стопів на основі заліза і форми їх кінцевого продукту.

2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкти дослідження — складнолеговані аморфні стопи на основі Fe різної форми. Стрічка товщиною 20–30 мкм і шириною 10 мм, для

Рис. 1. Межі міцності та пружності різних матеріалів [6].

Fig. 1. Tensile strength and elasticity of various materials [6].

якої розрізняли контактний (к) та зовнішній (з) бік, і брусок товщиною 2 мм. Елементний склад вихідної шихти для синтезу досліджуваних зразків АМС: $\text{Fe}_{65,58}\text{Mo}_{4,69}\text{Cr}_{7,92}\text{P}_{6,93}\text{Si}_{2,85}\text{B}_{5,94}$ (НВРС-2), $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{20,28}\text{Cr}_{7,04}\text{Mo}_{1,61}\text{V}_{1,07}\text{B}_{6,56}\text{Al}_{2,67}\text{Si}_{1,07}$ (NHRP-1).

Дифрактограми зразків АМС знімали на дифрактометрі ДРОН-3,0М (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) в неперервному режимі θ – 2θ -сканування з відміткою кута через 1 градус [7].

Мікроскопічні дослідження проводили на скануючому (растровому) електронному мікроскопі JSM-6480 фірми JEOL, в якому зображення досліджуваного об'єкту формується під час сканування його поверхні точно сфокусованим (5–10 нм) пучком електронів. Енергодисперсійний мікроаналіз (ЕДМ) проводили за допомогою спектрометра Oxford INCAEnergy 51-ADD0098, який є приставкою до електронного мікроскопа JEOL 7000F [8]. Для визначення мікротвердості за Вікерсом застосовували прилад ПМТ-3. Алмазну пірамідку під дією навантаження втискували у досліджуваний зразок. Діагональ утвореного відбитку вимірювали окулярним мікрометром. Число твердості H_v обчислювали за формулою [9]:

$$H_v = 1854P/d^2, \text{ кг/мм}^2,$$

де $P = 165$ — маса навантаження, г, d — діагональ відбитка, мкм.

Пластичність зразків (δ) оцінена за одержаними значеннями H_v :

$$\delta = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2)H_v/E,$$

де ν — коефіцієнт Пуассона, E — модуль Юнга.

Коефіцієнти Ламе (K , λ) — характеристики пружних властивостей ізотропних твердих тіл [10]:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)},$$

де K — модуль всебічного стиску, λ — модуль пружності.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Унікальні властивості аморфних стопів залежать як від їх елементного складу, так і структурного стану. Формування особливостей хімічного складу та структури пов'язане з технологічним режимом охолодження розтопу. Зниження швидкості охолодження розтопу від 10^6 К/с для виготовлення стрічкової форми зразків до 10^3 К/с для об'ємних зразків приводить до значних структурних змін. Зміна форми зразків також суттєво впливає на склад та морфологію поверхні (табл. 1).

ТАБЛИЦЯ 1. Елементний склад вихідної шихти та уточнений методом ЕДМ склад поверхні стрічкових та об'ємних зразків АМС на основі Fe.**TABLE 1.** The elemental composition of the initial feedstock and refined by EDM method surface composition of tape and bulk samples of AMA based on Fe.

Зразок	Форма	Fe	Mo	Cr	Ni	V	Al	P	Si	C + B
НВРС-2	Шихта	65,58	4,69	7,92	–	–	–	6,93	2,85	5,94
	Стрічка	64,59	6,06	10,47	–	–	–	9,69	0,99	8,18
	Брусок	70,43	5,71	9,63	–	–	–	8,49	1,29	4,44
NHRP-1	Шихта	55,00	1,61	7,04	20,28	1,07	2,67	–	1,07	6,56
	Стрічка	52,90	2,87	7,49	20,18	0,58	3,37	–	2,88	9,71
	Брусок	54,41	3,06	7,87	22,20	0,82	1,55	–	3,00	7,09

Як видно з мікрофотографій (рис. 2, *а, б*) поверхня об'ємного зразка НВРС-2 вкрита розвинутими поверхневими шарами, які утворилися під час синтезу. Поверхня стрічкового зразка НВРС-2 також досить розвинута (рис. 2, *в, г*), рельєф поверхні частково відображає рельєф мідного охолоджуючого барабану і раковин, що виникають

Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні об'ємного (*а, б*) та стрічкового (*в, г*) зразків стопу НВРС-2 із збільшенням: 600 (*а, в*), 1500 (*б, г*) разів.**Fig. 2.** SEM-images of surface of bulk (*a, b*) and tape (*v, g*) samples of HBPC-2 with an enlargement: 600 (*a, v*), 1500 (*б, г*) times.

внаслідок миттєвого охолодження розтопу. Поверхня рівномірно вкрита тонкою оксидною плівкою.

Рельєф об'ємного стопу NHRP-1 є більш гомогенним, поверхня вкрита оксидним шаром різної товщини, що відображається на зміні кольору від темно-сірого до світло-сірого (рис. 3, *а, б*). Поверхня як стрічкового стопу, так і об'ємного вкрита пасивувальною плівкою (рис. 3) оксидної природи. Порівняно з поверхнею зразків НВРС-2 оксидні шари на NHRP-1 щільніші за наявності 3,5–1,5 ат.% Al, який легко окислюється.

Згідно розподілу Гауса аналіз за інтенсивністю забарвлення в шкалі від 0 до 255 показав, що розбіжність відношення двох виділених на мікрофотографіях (СЕМ) ділянок (умовно темна і світла) внаслідок різних виливів об'ємних зразків з однакової шихти, практично, не відрізняється. Основний елементний склад ділянок у випадку зразків НВРС-2 залишається сталим $\approx 50/50$. Змінюється дещо вміст металоїдів Р і Si (табл. 2). У стопі NHRP-1, збагаченому металевими елементами (V, Mn, Al, Ni), відношення темної ділянки до світлої $\approx 61/39$, водночас простежується більша різниця вмісту елементів ділянок. У світлій ділянці завжди вищий вміст Мо, що

Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні об'ємного (*а, б*) та стрічкового (*в, г*) зразків стопу NHRP-1 із збільшенням: 600 (*а, в*), 1500 (*б, г*) разів.

Fig. 3. SEM-images of surface of bulk (*a, б*) and tape (*в, г*) samples of NHRP-1 with an enlargement: 600 (*a, в*), 1500 (*б, г*) times.

ТАБЛИЦЯ 2. Вміст хімічних елементів ділянок поверхневих шарів об'ємних зразків.**TABLE 2.** Chemical elements content in regions on surface layers of bulk samples.

Зразок	Вилив	Ділянка, %	Вміст елементів, %								
			Fe	Cr	V	Mo	Mn	Al	Ni	P	Si
НВРС-2	15	Темна, 51	68,89	14,6	—	4,30	—	—	—	11,7	0,48
		Світла, 49	67,91	14,0	—	10,4	—	—	—	5,97	1,70
	16	Темна, 52	68,75	14,5	—	4,05	—	—	—	11,6	1,01
		Світла, 48	68,22	12,8	—	9,25	—	—	—	7,56	2,20
NHRP-1	5	Темна, 61	67,67	21,1	1,61	2,21	0,87	0,51	5,74	0,26	—
		Світла, 39	54,66	10,7	2,00	10,0	0,54	0,60	12,6	0,38	—

ще раз підтверджує міграцію атомів Мо до поверхні під час охолодження зливку [11].

Рис. 4. Дифрактограми стрічкового (а) та об'ємного (б) зразків сплаву НВРС-2.**Fig. 4.** Diffractograms of tape (a) and bulk (b) samples of alloys НВРС-2.

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні характеристики стрічкових та об'ємних зразків НВРС-2 і NHRP-1 (* — літературні дані [14]).**TABLE 3.** Mechanical characteristics of tape and bulk samples of НВРС-2 і NHRP-1 (* — literature data [14]).

№	Стоп	Форма	P , Н	H_v , ГПа	E , ГПа	ν	K , ГПа	H_v/E	δ , ГПа	λ
1*	ОЦК-Fe	—	2,0	1,40	211	0,28	159	0,007	0,95	105,5
2*	Fe ₄₀ Ni ₅₆ Mo ₄ B ₁₈	—	1,0	7,40	152	0,30	127	0,049	0,64	87,7
3	НВРС-2	Стрічка	0,5	12,8	147	0,32	136	0,087	0,41	98,9
4	НВРС-2	Об'ємний	0,5	14,7	153	0,32	142	0,096	0,35	103,0
5	NHRP-1	Стрічка	0,5	9,76	154	0,30	128	0,063	0,57	88,9
6	NHRP-1	Об'ємний	0,5	13,6	157	0,30	131	0,087	0,36	90,6

Структурний стан зразків стопів НВРС-2 та NHRP-1 досліджували з використанням рентгенодифракційного методу.

Зразок НВРС-2 характеризується нанокристалічною структурою. На дифрактограмі (рис. 4, б) присутні дві системи дифракційних ліній. Найбільш інтенсивні лінії належать фазі на основі кубічного бориду заліза Fe₂₃B₆ (ГЦК-ґратниця, просторова група *Fm3m*). Друга система більш слабких максимумів належить твердому розчину на основі α -Fe [12].

Відсутність, чи наддисперсність кристалічної фази сприяє розвитку пружно ізотропних характеристик [13] і надає аморфним та нанокристалічним стрічковим та об'ємним зразкам стопів на основі заліза (> 50 ат.%) особливих механічних властивостей.

Величина мікротвердості H_v зразка кристалічного заліза, яка становить 1,4 ГПа, є значно нижчою від стрічкових та об'ємних зразків НВРС-2 та NHRP-1 (табл. 3).

У випадку стрічкових і об'ємних зразків основна відмінність мікротвердості пов'язана із швидкістю охолодження їхніх зливків, а також у відмінностях елементного складу поверхневих шарів.

Вища мікротвердість поверхні об'ємних зразків порівняно із стрічковими зумовлює відповідно їхню нижчу пластичність (δ). Розраховані значення модуля всебічного стиску (K), що характеризує пружність ізотропних матеріалів, є вищими у випадку об'ємних зразків. Окрім цього, модуль K і λ явно залежать від елементного складу зразків НВРС-2 та NHRP-1.

4. ВИСНОВКИ

Нижча швидкість охолодження розтопу в процесі одержання об'ємних зливків (10³ К/с) порівняно із стрічковими (10⁶ К/с) викликає часткову наноструктуризацію об'ємних зразків, а також

зумовлює більше відхилення елементного складу поверхні, порівно із вихідною шихтою.

За рахунок більшої кількості можливих нанокристалічних фаз мікротвердість об'ємних зразків є вищою від стрічкових. Значення модуля всебічного стиску об'ємних зразків вище від стрічкових аналогів і знаходиться в межах між кристалічними і аморфними зразками, тобто на його збільшення впливає часткова нанокристалічність зразка. Така ж закономірність простежується і у інших характеристиках пружності (λ , μ).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Спицын, О. А. Троцкий, *Электропластическая деформация металлов* (Москва: Наука: 1985).
2. А. В. Яковлев, В. А. Федоров, *Вектор науки ТГУ*, 3, № 25: 99 (2013).
3. Ю. Стародубцев, В. Белозеров, *Силовая электроника. Технологии*, 2: 86 (2009).
4. A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, 217–218: 401 (1996).
5. А. Ю. Сезоненко, В. І. Коломийцев, О. Ю. Пасько, Ю. М. Коваль, *Металлофиз. новейшие технол.*, 8: 75 (2005).
6. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Н. И. Даниленко, В. Н. Назаренко, *Вопросы атомной науки и техники*, 2: 178 (2015).
7. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 2002).
8. *Рентгеноспектральный микроанализ с использованием энергодисперсионного спектрометра* (Санкт-Петербург: ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях»: 2010).
9. B. A. Galanov, Y. V. Milman, S. I. Chugunova, and I. V. Goncharova, *J. Superhard Materials*, 21: 23 (1999).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Теория упругости* (Москва: Наука: 1987).
11. О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Л. М. Бойчишин, Т. Г. Переверзева, В. К. Носенко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 14, № 2: 259 (2016).
12. О. М. Герцик, Т. Г. Переверзева, М. О. Ковбуз, Л. М. Бойчишин, В. К. Носенко, А. К. Борисюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, 39, № 8: 1023 (2017).
13. O. M. Hertsyk, M. A. Kovbuz, T. G. Pereverzeva, L. M. Boichyshyn, and B. Ya. Kotur, *Rus. J. Appl. Chem.*, 86, No. 6: 802 (2013).
14. A.-P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7: 805 (1988).

REFERENCES

1. V. I. Spitsyn and O. A. Trotskiy, *Elektroplasticheskaya Deformatsiya Metallov* [Electroplastic deformation of metals] (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
2. A. V. Yakovlev and V. A. Fedorov, *Vektor Nauki TGU*, 3, No. 25: 99 (2013)

- (in Russian).
3. Yu. Starodubtsev and V. Belozero, *Silovaya Elektronika. Tekhnologii*, **2**: 86 (2009) (in Russian).
4. A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, **217–218**: 401 (1996).
5. A. Yu. Sezonenko, V. I. Kolomiychuk, O. Yu. Pas'ko, and Yu. M. Koval', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **8**: 75 (2005) (in Russian).
6. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, N. I. Danilenko, and V. N. Nazarenko, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **2**: 178 (2015) (in Russian).
7. 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).
8. *Rentgenospektral'nyy Mikroanaliz s Ispol'zovaniem Energodispersionnogo Spektrometra* [X-Ray Microanalysis with Energy-Dispersion Spectrometer] (Saint-Petersburg: TsKP 'Materialovedenie i diagnostika v peredovykh tekhnologiyakh': 2010) (in Russian).
9. B. A. Galanov, Y. V. Milman, S. I. Chugunova, and I. V. Goncharova, *J. Superhard Materials*, **21**: 23 (1999).
10. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Teoreticheskaya Fizika. Teoriya Uprugosti* [Theoretical Physics. Elasticity Theory] (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
11. O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, L. M. Boychyshyn, T. H. Pereverzeva, and V. K. Nosenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **14**, No. 2: 259 (2016) (in Russian).
12. O. M. Hertsyk, T. G. Pereverzeva, M. O. Kovbuz, L. M. Boichyshyn, V. K. Nosenko, and A. K. Borysiuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1023 (2017) (in Ukrainian).
13. O. M. Hertsyk, M. A. Kovbuz, T. G. Pereverzeva, L. M. Boichyshyn, and B. Ya. Kotur, *Rus. J. Appl. Chem.*, **86**, No. 6: 802 (2013).
14. A.-P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**: 805 (1988).