Zeszyt nr



WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY **POLITECHNIKA ŚLĄSKA** PRACE INSTYTUTU MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZN

Struktura, stabilność termiczna, wskaźnik GFA i własności magnetyczne masywnego szkła metalicznego Fe43C022Ni7B19Si5Nb4

S. Lesz, R. Nowosielski

Politechnika Ślaska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych email: sabina.lesz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań struktury, stabilności termicznej, zdolności do zeszklenia (GFA) i właściwości magnetycznych masywnego szkła metalicznego (BMG) Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄. Próbki do badań stanowiły pręty o trzech różnych średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm wytworzone metodą odlewania ciśnieniowego (pressure die casting) do miedzianej formy. Stabilność termiczną i wskaźnik GFA masywnych szkieł metalicznych, związane odpowiednio z temperaturą zeszklenia (T_g) , temperaturą krystalizacji (T_x) i obszarem cieczy przechłodzonej ($\Delta T_x = T_x - T_g$) określono, opierając się na analizie krzywych uzyskanych z zastosowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC - ang. Differential Scanning Calorimetry). Temperaturę Curie badanych prętów określono na podstawie wyników otrzymanych metodą DSC. Badania struktury próbek w postaci prętów stopu Fe43Co22Ni7B19Si5Nb4 prowadzono metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz metodą obserwacji metalograficznej, przy użyciu mikroskopii świetlnej. Badania własności magnetycznych wykonano za pomoca magnetometru wibracyjnego VSM. Odlane masywne szkło metaliczne (BMG) wykazuje dobre własności magnetycznie miękkie.

Abstract: In the present paper the structure, thermal stability, glass forming ability (GFA) and magnetic properties of Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ bulk metallic glass (BMG) was investigated. The investigated samples was cast as rods with three different diameters ϕ 1.5, 2.5 and 3.0 mm were prepared by the pressure copper mould casting method. Thermal stability, GFA indicator associated with the glass transition temperature (T_{α}) , crystallization temperature (T_x) and supercooled liquid region $(\Delta T_x = T_x - T_g)$ was examined by differential scanning calorimetry (DSC). The Curie temperature of investigated glassy rods was determined from results obtained by DSC method. The structure study of the Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ samples in rod form, the Xray diffraction (XRD) methods and by metallographic observation with light microscopy were used. The magnetic properties of the rods were examined by the vibrating sample magnetometer (VSM). The cast BMG exhibit good soft magnetic properties.

Słowa kluczowe: masywne szkła metaliczne, struktura, stabilność termiczna, własności magnetyczne

1. WSTĘP

Masywne szkła metaliczne (BMGs – ang. Bulk Metallic Glasses) to metale lub stopy metali, które przy zastosowaniu odpowiedniej szybkości chłodzenia podczas odlewania przechodzą ze stanu ciekłego w stan stały o strukturze amorficznej. BMGs na osnowie Fe i Co w ostatnim 20-leciu stanowią obiekt licznych badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Szkła metaliczne znajdują zastosowania w wielu sektorach współczesnej gospodarki, m.in. w przemyśle elektrotechnicznym, elektronicznym, lotniczym i w coraz to nowszych segmentach rynku. O możliwości zastosowań szkieł metalicznych decydują ich własności, takie jak duża wytrzymałość, duża twardość i rezystywność, odporność na korozję i ścieranie. Szkła metaliczne na osnowie Fe i Co z uwagi na ich własności magnetycznie miękkie, znalazły zastosowanie m.in. jako rdzenie głowic magnetycznych, rdzenie transformatorów wysokiej mocy i częstotliwości, przetworniki i czujniki magnetostrykcyjne [1, 2], a także jako materiały cechujące się dużą twardością i wytrzymałością, m.in. jako elementy maszyn i urządzeń do obróbki powierzchni [1, 3].

Ważnym czynnikiem w badaniu i projektowaniu nowych szkieł metalicznych jest zdolność do zeszklenia (GFA - ang. Glass Forming Ability), czyli możliwość przeciwdziałania zarodkowaniu i wzrostowi kryształów. Do tej pory nie ustalono jednej definicji, opisującej GFA. Nadal stosuje się wiele wskaźników określających GFA [4,5]. Można wyróżnić cztery kryteria GFA: wskaźniki temperatur charakterystycznych, wskaźniki dotyczące czynników strukturalnych, wskaźniki oparte na modelu Miedema i wskaźniki bazujące na układach równowagi fazowej [5]. Do wskaźników temperatur charakterystycznych można m.in. zaliczyć: zakres cieczy przechłodzonej ΔT_x oraz zredukowaną temperaturę zeszklenia T_{rg} . Najlepsze wskaźniki GFA wykazują stopy na osnowie Zr oraz Pd. Stopy na osnowie Pd chłodzone z szybkością 10^{-1} K·s⁻¹ mogą uzyskiwać maksymalną krytyczną średnicę próbki φ_{max} rzędu 70 mm [6]. Gorszymi wskaźnikami GFA cechują się stopy na osnowie Fe, co niestety znacznie ogranicza możliwości zastosowania ich jako materiałów konstrukcyjnych. W związku z tym naukowcy, którzy analizują zachowanie szkieł metalicznych na osnowie Fe, koncentrują się na zbadaniu poszczególnych czynników, które mogą wpływać na poprawę wskaźników GFA przy zachowaniu zarówno dobrych własności wytrzymałościowych jak i własności magnetycznie miękkich.

Stopy na bazie Fe zawierające dodatek Y- oraz Er- wykazują dobre wskaźniki GFA. Wytrzymałość tych stopów sięga 3000 MPa [1]. Kolejne badania prowadzone były pod kątem poszukiwania ferromagnetycznego masywnego stopu szkła metalicznego na bazie Fe wykazującego dużą wytrzymałość, przy zachowaniu plastyczności, jak również dobrych własności magnetycznie miękkich. Udało się wytworzyć masywne szkło metaliczne (Fe, Co)-B-Si-Nb wykazujące bardzo dużą wytrzymałość na ściskanie, sięgającą 4000MPa [4]. W celu uzvskania lepszej plastyczności ostatnio prowadzone sa badania na stopach [(Fe_{1-x}- $_{v}Co_{x}Ni_{v})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_{4}$, które wykazują połączenie dobrej GFA, jak również dobrych własności magnetycznie miękkich oraz dużej wytrzymałości (Tablica 1). Wyniki badań prowadzonych przez Inoue wykazały, iż masywne szkło metaliczne [(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ charakteryzuje się bardzo wysoką wytrzymałościa, siegająca około 4000 MPa, rzeczywistym odkształceniem sprężystym wynoszącym 0,005% oraz z dobrymi własnościami magnetycznie miękkimi [7-9].

Ze względów natury poznawczej, jak również potencjału możliwości praktycznego zastosowania magnetycznie miękkich szkieł metalicznych, istnieje potrzeba badania i analizowania ich struktury i własności. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań

struktury, stabilności termicznej, wskaźnika GFA oraz własności magnetycznych masywnego szkła metalicznego Fe-Co-Ni-B-Si-Nb, którego prekursorem był stop I (ujęty w tablicy 1) wytworzony przez Inoue i jego współpracowników [7-9].

Tablica 1

Maksymalna średnica (ϕ_{max}), stabilność termiczna: (T_g), GFA: (ΔT_x), (T_g/T_m), własności magnetyczne: temperatura Curie (T_c), indukcja nasycenia (I_s), pole koercji (H_c) i własności mechaniczne: twardość Vickers'a (H_v), moduł Young'a (E), wytrzymałość na ściskanie (σ_f), rzeczywiste odkształcenie sprężyste ($\epsilon_{c,p}$) szkieł metalicznych: [($Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1}$]₉₆Nb₄ (I), [($Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}$)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ (II). [($Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.3}$)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ (IV), [($Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1}$)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ (V) [8] *Table 1*

Maximum diameter (ϕ_{max}), thermal stability: (T_g), GFA: (ΔT_x), (T_g/T_m), magnetic properties: Curie temperature (T_c) , saturation magnetization (I_s) , coercive force (H_c) and mechanical properties: Vickers hardness (H_{ν}) Young's modulus (E), compressive fracture strength (σ_{f}), $(\mathcal{E}_{c,p})$ strain of the compressive true elastic *cast* $(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1}]_{96}Nb_4$ (I), $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_{4}$ (II). $[(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.3})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ *(III)*, $[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ (IV), $[(Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ (V) glassy alloys prepared from high purity materials [8]

Stop	Średnica	Stabilność termiczna i GFA			Własności magnetyczne			Własności mechaniczne			
	ϕ_{max}	T_g	ΔT_x	T_g/T_m	T_C	I_s	H_c	H_{v}	Ε	σ_{f}	$\mathcal{E}_{c,p}$
	mm	K	K		K	Т	$A \cdot m^{-1}$		GPa	MPa	
Ι	1.5	832	45	0.611	593	1.20	3.7	1060	175	3250	0.001
II	2.5	818	55	0.606	613	1.10	3.0	1230	208	4225	0.005
III	3.0	792	60	0.608	554	0.80	2.5	1170	205	4070	0.004
IV	4.0	800	65	0.611	598	0.86	2.5	1210	210	4160	0.002
V	4.0	813	65	0.613	643	0.90	2.0	1240	210	4200	0.002

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

Badania eksperymentalne przeprowadzono na próbkach w postaci prętów odlanych ze stopów na osnowie żelaza i kobaltu o składzie chemicznym: Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ (% at.).

Otrzymanie materiału badawczego obejmowało dwa etapy: przygotowanie stopu wstępnego oraz wytworzenie prętów szkieł metalicznych. Stopy wstępne przygotowano przez naważenie składników stopowych oraz kilkukrotne przetapianie metodą indukcyjną w tyglu ceramicznym Al_2O_3 , w osłonie argonu. Stopy wstępne wybranych szkieł metalicznych wytworzono na bazie czystych pierwiastków. Pręty do badań wytworzono metodą odlewania ciśnieniowego (pressure die casting) do miedzianej formy [10]. Pręty uzyskane w tym procesie miały kształt zbliżony do walca. Przyjęto, że analizowany przekrój prętów jest kołowy o odpowiednich, ekwiwalentnych średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm.

Mikrostrukturę prętów stopu Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ zbadano metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz metodą obserwacji metalograficznej, przy użyciu mikroskopii świetlnej.

Rentgenowską analizę fazową jakościową badanych taśm i prętów wykonano w geometrii Bragg-Brentano. Badania rentgenograficzne analizowanych próbek przeprowadzono przy użyciu urządzenia FPM XRD 7 firmy Seifert, stosując filtrowane promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej, zasilanej napięciem 40 kV, przy natężeniu prądu żarzenia 30 mA.

Stabilność termiczną, wskaźnik GFA, a także temperaturę Curie badanych prętów określono na podstawie wyników otrzymanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – ang. Differential Scanning Calorimetry), przy szybkości nagrzewania 0,1 K·s⁻¹. Pomiary DSC zostały wykonane na urządzeniu STA 449 F3 Jupiter firmy NETZSCH. Proces odbywał się w atmosferze ochronnej argonu. Stabilność termiczna związana jest z temperaturą zeszklenia (T_g - początek endotermicznego piku poprzedzającego efekt krystalizacji) i temperaturą krystalizacji (T_x - początek egzotermicznego piku związanego z przejściem stopu w stan krystaliczny). Na podstawie tych wielkości określony został obszar cieczy przechłodzonej (Δ T_x=T_x-T_g) przyjmowany jako wskaźnik GFA.

Badania własności magnetycznych wykonano za pomocą magnetometru wibracyjnego VSM (ang. vibrating sample magnetometer) 7301 firmy LAKESHORE. Statyczne pętle histerezy magnetycznej mierzono w zakresie indukcji magnetycznej magnesującej (μ_0 H) od 0 do 2 T. Z analizy uzyskanych pętli histerezy wyznaczono polaryzację magnetyczną nasycenia – J_s.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań struktury próbek w postaci prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm stopu Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ wykonane przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej, jak również metodą obserwacji metalograficznej, przy użyciu mikroskopii świetlnej, przedstawiono odpowiednio na rys. 1 i 2. Uzyskane dyfraktogramy, na których występują szerokie maksima (rys. 1) potwierdzają stan amorficzny badanych próbek. Występowanie amorficznej struktury prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm ze stopu Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ potwierdzają wyniki badań mikroskopii świetlnej, ujawniające ich gładką, metalicznie lustrzaną powierzchnię (rys. 2a, b, c).

Wyniki badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dla próbek stopu $Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4$ przedstawiono na rys. 3a, b, c. Z przebiegu krzywych DSC określono charakterystyczne temperatury, związane ze stabilnością termiczną: zeszklenia T_g , początku krystalizacji T_{x1} stopu oraz wskaźnik związany ze zdolnością do zeszklenia GFA ($\Delta T_x = T_x - T_g - z$ akres występowania cieczy przechłodzonej).

Temperatury początku krystalizacji - T_x, próbek pobranych z prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm, wynoszą odpowiednio 828, 827 i 826 K (rys. 3a, b, c). Ze wzrostem średnicy prętów obserwuje się nieznaczny spadek temperatury T_x z wartości 828 do 826 K. Wartości temperatur zeszklenia T_g i zakresów występowania cieczy przechłodzonej - Δ T_x dla próbek w postaci prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm wynoszą odpowiednio: T_g = 794 K, Δ T_x = 34 K (rys. 3a), T_g = 790 K, Δ T_x = 37 K (rys. 3b), T_g = 797 K, Δ T_x = 29 K (rys. 3c).



Rysunek 1. Dyfraktogram stopu Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ w postaci prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm

Figure 1. X-ray diffraction patterns of the $Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4$ alloy in rod form with a diameter of 1.5, 2.5 and 3.0 mm



Rysunek 2. Obrazy struktury na przekroju poprzecznym prętów o średnicach ϕ 1,5 (a), 2,5 (b) i 3,0 mm (c) ze stopu Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4

Figure 2. Optical micrographs showing the transverse cross sections after etching the rods with a diameter of 1.5 (a), 2.5 (b) and 3.0 mm (c) of the $Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4$ alloy

Wartości temperatur Curie - T_C dla próbek ze stopu $Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4$ w postaci prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm wynoszą odpowiednio: 652K, 650K i 655K. Podobne wartości $T_g=813K$ i $T_C=$ 643K zaobserwowano dla stopu [($Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}$]₉₆Nb₄ w postaci pręta o średnicy ϕ 4 mm [8, 11].

Wyniki badań własności magnetycznych (polaryzacji magnetycznej nasycenia – J_s) uzyskane przy użyciu magnetometru wibracyjnego VSM przedstawiają pętle histerezy, zamieszczone na rys. 4. Wartości polaryzacji magnetycznej nasycenia – J_s badanych prętów wynoszą 1,07, 1,22 i 1,18 T dla prętów o średnicach 1,5, 2,5 i 3,0 mm.



Rysunek 4. Pętle histerezy zmierzone w temperaturze pokojowej przy maksymalnej indukcji magnetycznej μ_0 H=2 T dla próbek stopu Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ postaci prętów o średnicach 1,5, 2,5 i 3,0 mm

Figure 4. Room temperature magnetic hysteresis loops measured at a maximum magnetic induction of $\mu_0H=2$ T for samples of the Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ alloy in rod form with a diameter of 1.5, 2.5 and 3.0 mm

Wyniki badań stabilności termicznej, GFA oraz własności magnetycznych masywnego szkła metalicznego $Fe_{43}Co_{22}Ni_7B_{19}Si_5Nb_4$ zestawiono w tablicy 2. Uzyskane właściwości magnetyczne pozwalają zaklasyfikować badane szkło metaliczne do materiałów magnetycznie miękkich i prognozują o możliwości jego zastosowania na magnetowody dla wielu podzespołów elektronicznych i energetycznych.

Tablica 2. Wyniki badań stabilności termicznej (T_g - temperatura zeszklenia, T_x - temperatura krystalizacji), GFA (ΔT_x - obszar cieczy przechłodzonej) oraz własności magnetycznych (T_c – temperatura Curie, J_s – polaryzacja magnetyczna nasycenia) masywnego szkła metalicznego Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ w postaci prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm *Table 2. Results of thermal stability* (T_g - the glass transition temperature, T_x – the crystallization temperature), GFA (ΔT_x - the temperature interval of the supercooled liquid region) and magnetic properties (T_c – the Curie temperature, J_s - the saturation induction) of the bulk glassy Fe₄₃Co₂₂Ni₇B₁₉Si₅Nb₄ rods with diameter of 1.5, 2.5 and 3.0 mm

<u> </u>	/ 10 22 /	1, 6 1	J		
Średnica,	Stabilność	termiczna i wsk	Własności magnetyczne		
φ,	T_{g} ,	T_{x}	$\Delta T_x = T_x - T_g,$	Τ _С ,	J_s ,
mm	K	K	K	K	Т
1,5	794	828	34	652	1,07
2,5	790	827	37	650	1,22
3,0	797	826	29	655	1,18

4. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że badane masywne szkło metaliczne Fe $_{43}$ Co $_{22}$ Ni $_7B_{19}$ Si $_5$ Nb $_4$ wykazuje:

- Stabilność termiczną (temperatury początku krystalizacji T_x wynoszą odpowiednio 828, 827 i 826 K dla prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm. Ze wzrostem średnicy prętów obserwuje się nieznaczny spadek temperatury T_x . Wartości temperatur zeszklenia T_g dla prętów o średnicach ϕ 1,5, 2,5 i 3,0 mm wynoszą odpowiednio: $T_g = 794$, 790, 797 K.
- Korzystny wskaźnik ΔT_x , związany ze zdolnością do zeszklenia GFA, wynoszący od 29 do 37K;
- Dobre własności magnetycznie miękkie. Wartości polaryzacji magnetycznej nasycenia J_s i temperatur Curie T_C badanych prętów o średnicach 1,5, 2,5 i 3,0 mm wynoszą odpowiednio: 1,07 T i 652K, 1,22 T i 650K oraz 1,18 T i 655K.

LITERATURA

- 1. C. Suryanarayana, Bulk metallic glasses, CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton, London New York, 2011.
- A. Inoue, B. Shen, A. Takeuchi, Fabrication, properties and applications of bulk glassy alloys in late transition metal-based systems, Materials Science and Engineering A 441 (2006) 18–25.
- 3. C. Suryanarayana, A. Inoue, Iron-based bulk metallic glasses, International Materials Reviews 58, 3 (2013) 131–166.

- 4. B.L. Shen, A. Inoue, Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe, Co)– B–Si–Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability, Applied Physics Letters 85, 21 (2004) 4911–4913.
- 5. B. Yang, D. Yon, L. Yong, Recent progress in criterions for glass forming ability, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19 (2009) 78–84.
- 6. S.R. Prajapati, S. Kasyap, A. Pratap, A thermodynamic approach towards glass-forming ability of amorphous metallic alloys, Bulletin of Matrials Science 12 (2015) 1–6.
- 7. C. Chang, B. Shen, A. Inoue, Synthesis of bulk glassy alloys in the (Fe, Co, Ni)-B-Si-Nb system, Materials Science and Engineering A 449 451 (2007) 239 242.
- 8. B. Shen, C. Chang, A. Inoue, Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb bulk glassy alloys, Intermetallics 15 (2007) 9–16.
- C. Chang, B. Shen, A. Inoue, FeNi based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft – magnetic properties, Applied Physics Letters 89, 5 (2006) 051912.
- R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, Structure of Fe-based metallic glass after crystallization process, Diffusion and Defect Data Pt. B, Solid State Phenomena 163 (2010) 165-168.
- 11. A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang, Fe– and Co–based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa, Intermetallics 14 (2006) 936–944.