

Л.М. Бойчишин, М.-О.М. Даниляк, Б.Я. Котур, Т.М. Міка¹

Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2V_{14}$, легованих рідкісноземельними металами

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів,
Україна, lboichyshyn@yahoo.com

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського 36, 03142 Київ,
Україна, mikat@ukr.net

Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) вивчено термічну стабільність і кристалізацію аморфних металевих сплавів (АМС) $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ ($RE = Y, Gd, Tb, Dy$). Методом рентгенівської дифракції (XRD) встановлено, що вихідні АМС є аморфними. Легування базового АМС $Fe_{84}Nb_2V_{14}$ рідкоземельним металом (RE) спричинило збільшення температури їх нанокристалізації на ~ 110 К та енергії активації кристалізації на ~ 330 кДж/моль. Показник Аврамі для $Fe_{84}Nb_2V_{14}$ становить 1,86 при 703 К, для $Fe_{82}Nb_2V_{14}Y_2$ – 1,17 при 813 К, для $Fe_{82}Nb_2V_{14}Gd_2$ – 1,36 при 808 К, для $Fe_{82}Nb_2V_{14}Tb_2$ – 1,76 при 808 К і 1,92 для $Fe_{82}Nb_2V_{14}Dy_2$ при 808 К. Для досліджених АМС характерним є двовимірний механізм росту кристалічних фаз, зумовлений дифузиею атомів зі зменшенням швидкості нуклеації фаз.

Ключові слова: аморфні металеві сплави; кристалізація; кінетичні моделі; енергія активації.

Стаття постуила до редакції 24.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Унаслідок відсутності кристалічної структури, аморфні металеві сплави (АМС) володіють високою міцністю та еластичністю, відмінною корозійною тривкістю та зносостійкістю [1]. Аморфні та нанокристалічні сплави на основі заліза, отримані методом спінінгування розплаву, широко використовують як м'які магнітні матеріали [2, 3]. АМС також використовують як прекурсори наноструктурованих матеріалів. Використовуючи відповідну термічну обробку при температурі, близькій до температури кристалізації, можна отримати мікроструктуру АМС з нанозернами заліза, збудованими в аморфну матрицю [4].

Можна контролювати утворення нанокристалітів в АМС певного хімічного складу змінюючи температуру і час відпалу АМС. Таким чином, можна забезпечити відносно високу швидкість нуклеації кристалічної фази (фаз) і невелику швидкість росту наноструктур. Відомо, що кінетика кристалізації (нанокристалізації) залежить від хімічного складу сплаву [2, 4]. Наприклад, додавання перехідного металу (Nb, Zr, Hf і т.д.) до зразка стабілізує аморфну фазу і пригнічує ріст зерен у процесі їх кристалізації. Перехідні елементи у складі зразка мають також

визначальний вплив на магнітні властивості аморфних і нанокристалізованих сплавів на основі заліза [5, 6].

На даний час проведено велику кількість досліджень термічної стабільності та кінетики кристалізації аморфних сплавів на основі заліза, які містять рідкісноземельні елементи. Наприклад, у роботі [7] досліджено термічну стабільність та кристалізацію АМС $(Fe_{0.75-x}Dy_xV_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ ($x = 0 - 0,07$). Термічну стабільність АМС $(Fe_{0.75-x}Dy_xV_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ та енергію активації процесу нанокристалізації збільшували шляхом додавання невеликої кількості Dy ($x = 0-0,07$). Проте, додаючи більшу кількість Dy, можна обмежити кристалізацію α -Fe і змінити первинну кристалічну фазу з $Fe_{23}V_6$ на фази $DyFe_{11}Si$ і $DyFe_3$.

Досліджено також вплив складу сплаву на процес кристалізації АМС $Fe_{75-x}Nb_{10}V_{15+x}$ [8]. На першому етапі кристалізації сплавів $Fe_{65}Nb_{10}V_{25}$ і $Fe_{70}Nb_{10}V_{20}$ отримують $Fe_{23}V_6$, тоді як для сплаву $Fe_{75}Nb_{10}V_{15}$ першою кристалічною фазою є α -Fe. Крім того, для сплаву $Fe_{75}Nb_{10}V_{15}$ процес відбувається у два етапи без отримання значної кількості $Fe_{23}V_6$. Ці явища гальмують осадження наступної фази Fe_3V до більш високих температур у сплаві $Fe_{75}Nb_{10}V_{15}$. В двох інших сплавах $Fe_{65}Nb_{10}V_{25}$ і $Fe_{70}Nb_{10}V_{20}$, цей вплив

зберігається, але виражений слабше.

Механізми кристалізації можна кількісно оцінити

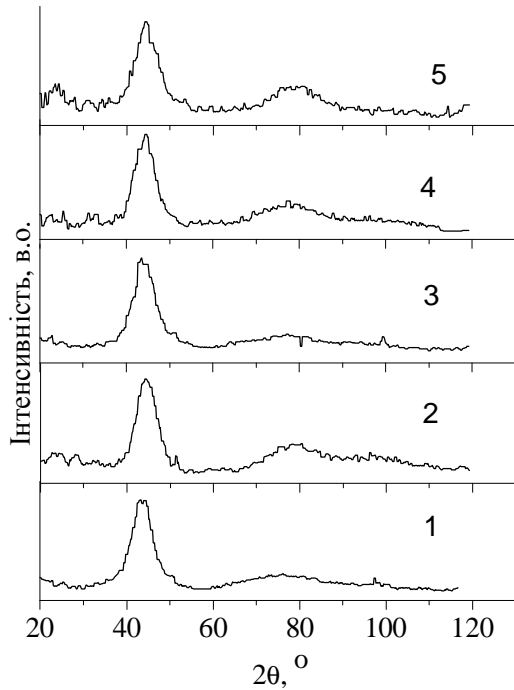


Рис. 1. Дифрактограми вихідних АМС: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$.

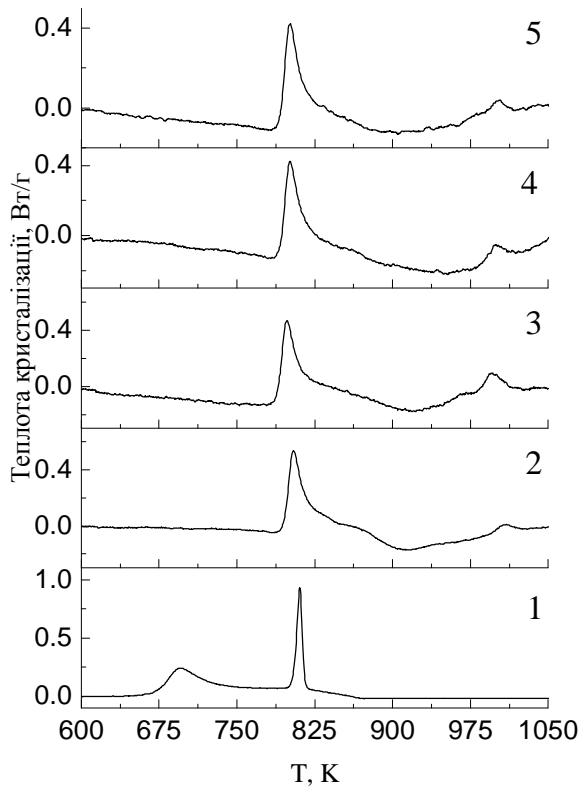


Рис. 2. ДСК-криві для сплавів Fe-Nb-B-RE з різними рідкоземельними легуючими добавками: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (швидкість нагріву 10 К/хв).

використовуючи кінетичні моделі (Кіссінджера, Озави і Матусіта) та метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Крім того, за допомогою зазначених моделей можна визначити енергії активації кристалізації, експоненти Аврамі та механізми росту [9]. Метод Кіссінджера широко використовується для визначення енергії активації реакції, коли температура піків не може бути точно визначена через накладання теплових ефектів. З іншого боку, показник Аврамі і механізми росту можна визначити за допомогою моделі Матусіти. Наприклад, кристалізація магнітних АМС, таких як $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{73.5}\text{Ag}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, і $\text{Fe}_{75}\text{Si}_9\text{B}_{16}$ проходить у дві стадії, а механізм росту контролюється дифузією [6].

У нашому попередньому дослідженні [10] було показано, що кристалізація АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$ та Dy) проходить у дві стадії. Легування рідкоземельним елементом викликає уповільнення процесів дифузії і веде до підвищення температури первинної кристалізації на ~ 110 К у порівнянні з базовим сплавом $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і прискорює нуклеацію наноструктур $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_{23}B_6 із середнім розміром кристалітів 15 – 19 нм.

У даній роботі ми досліджували кінетику кристалізації та вплив легуючих компонентів RE ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) на зародження кристалічних фаз в АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Також сплав $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ досліджено в якості базового (еталонного).

I. Матеріали та методи дослідження

Аморфні металеві сплави: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ у вигляді стрічок з товщиною і шириною 20 – 25 мкм і 3 мм, відповідно, були отримані методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на масивному мідному барабані, що обертався зі швидкістю ~ 30 м/с. Розплав отримували з чистих Fe і B та бінарних сполук REFe_2 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$, та Dy) і NbFe_2 . Чистота (мас. %) вихідних компонентів була наступною: Fe – 99,99, B – 99,96, Y – 99,96, Gd – 99,96, Tb – 99,96 та Dy – 99,96.

Кристалізацію отриманих сплавів досліджували, методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою калориметра NETZSCH DSC 404. Зразки нагрівали до 1050 К з різною сталою швидкістю нагріву (β) 5, 10, 20 і 40 К/хв. Дифракційні картини вихідних АМС отримано на рентгенівському дифрактометрі X'Pert Philips PW 3040/60 на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні і лічильником X'Cellerator.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені дифрактограми вихідних сплавів, які вказують на присутність широких дифракційних піків. На дифрактограмах не виявлено піків, які відповідають кристалічним фазам, що підтверджує аморфну структуру вихідних зразків.

АМС були досліджені методом ДСК при

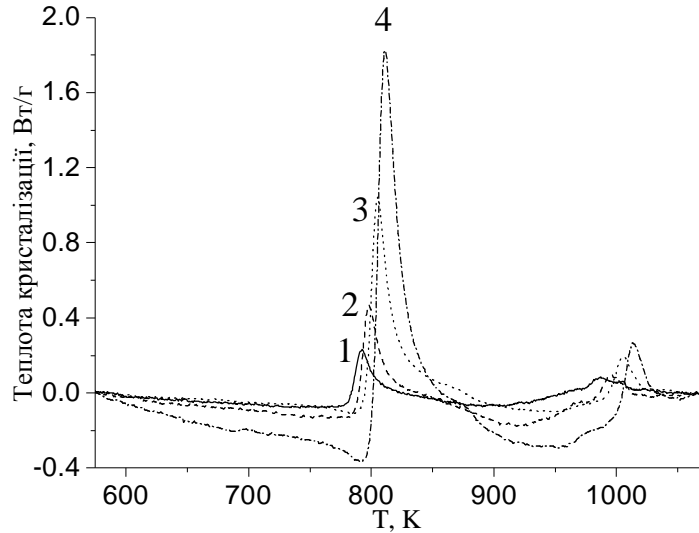


Рис. 3. ДСК-криві для АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ при чотирьох різних швидкостях нагріву: 1 – 5 К/хв.; 2 – 10 К/хв.; 3 – 20 К/хв.; 4 – 40 К/хв.

Таблиця 1

Значення температур першого (T_{X1} , К) і другого (T_{X2} , К) етапів кристалізації при чотирьох різних швидкостях нагріву (β , К/хв) зразків

Сплав	T_{X1}				T_{X2}			
	β							
	5	10	20	40	5	10	20	40
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	684	696	708	719	802	811	821	830
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	798	804	811	818	995	1008	1016	1023
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	793	798	806	811	986	995	1006	1013
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	795	801	808	815	1000	1000	1008	1016
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	794	801	808	814	991	1000	1007	1017

швидкостях нагріву 5, 10, 20 і 40 К/хв. На рис. 2 показані ДСК-криві для досліджених сплавів. Два піки, які спостерігаються на всіх термограмах, засвідчують дві стадії (X_1 і X_2) процесу кристалізації сплавів. ДСК-криві АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ при чотирьох різних швидкостях нагріву представлені на рис. 3. З рисунка видно, що температури піків (T_{X1} , T_{X2}) зростають зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів, яка змінюється зі зміною швидкості нагріву. У таблиці 1 показані зміни в першому (T_{X1}) і другому (T_{X2}) піках кристалізації при збільшенні швидкості нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. Температури кристалізації T_{X1} і T_{X2} значно зростають унаслідок легування RE вихідного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Із табл. 1 видно, що температури піків кристалізації для АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ є вищими у порівнянні з іншими сплавами.

Для визначення енергії активації E_a , першої стадії кристалізації сплавів, використані метод Кіссінджера і модель Озави. Відповідно до моделі Кіссінджера (рівняння (1)):

$$\ln \frac{T^2}{b} = \frac{E_a}{T_X R} + A \quad (1)$$

де β – швидкість нагріву, E_a – енергія активації, R – газова стала, T_X температура піку і A – стала, графік залежності $\ln(T_X^2/\beta)$ від $1000/T_X$ є прямою лінією нахил якої дорівнює $-E_a/R$ [11]. Криві Кіссінджера для досліджених АМС представлені на рис. 4.

Енергія активації для першої стадії кристалізації для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ дорівнює 232, 567, 581, 561, 543 кДж/моль, відповідно.

Для розрахунку енергії активації для першого піку кристалізації сплавів була також використана модель Озави (рівняння (2)):

$$\ln b = -\frac{E_a}{RT_X} + B, \quad (2)$$

де B – стала для досліджуваних сплавів. У цій моделі, залежність $\ln b$ від $1/T_X$ також є прямою лінією, нахил якої дорівнює $-E_a/R$ [12].

Криві в координатах $\ln b$ від $1000/T_X$ для досліджених сплавів для процесу нанокристалізації наведені на рис. 5. Енергія активації виділення нанокристалічних фаз для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$,

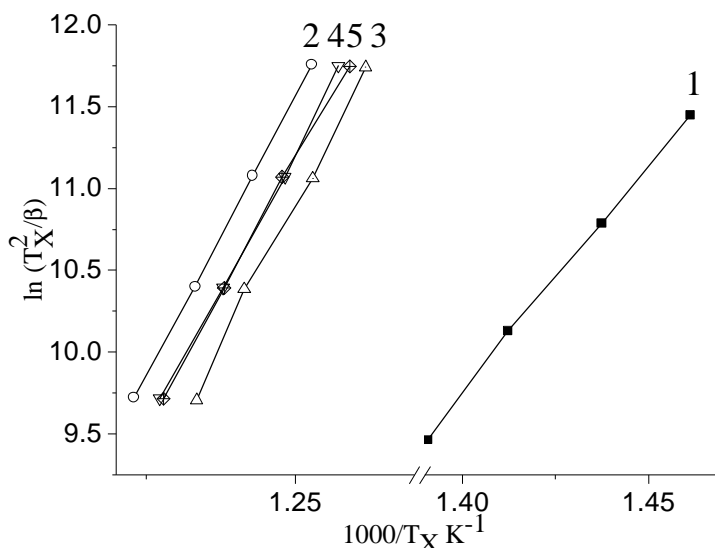


Рис. 4. Криві Кіссінджера для досліджених АМС: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$.

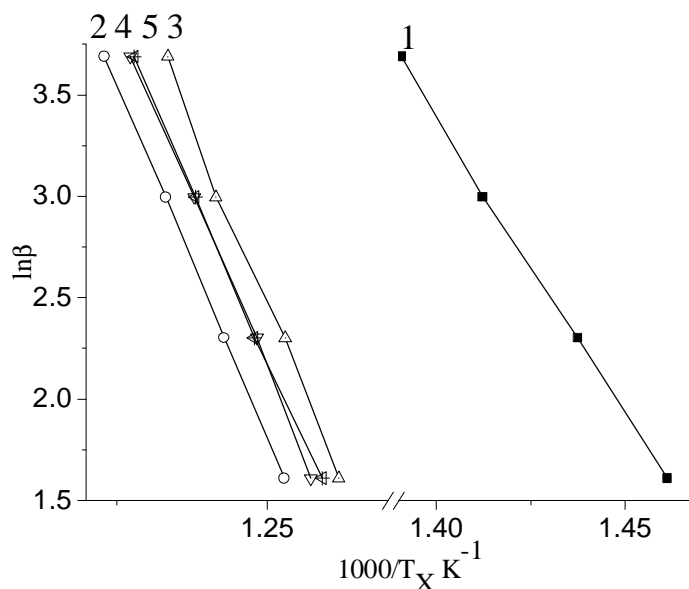


Рис. 5. Залежність $\ln\beta$ від $1000/T_X$ для першого піку кристалізації АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ відповідно до моделі Озави.

$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ дорівнює 245, 580, 595, 575, 557 кДж/моль, відповідно. Значення E_a , отримані за методом Кіссінджера дещо менші при порівнянні для одних і тих же даних, розрахованих за методом Озави. Відмінності між значеннями, одержаними двома методами, складають $\sim 3-6\%$. Подібні результати отримали автори робіт [13–15] при дослідженні кінетики кристалізації АМС $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$, $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$ і $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_{3}\text{C}_{0.5}$.

Отже, легування лише 2 ат. % рідкісноземельного елемента базового АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ викликає значне підвищення температури нанокристалізації та енергії активації нанокристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$.

Об'ємна частка трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний може бути отримана з ДСК-кривих. При кожній конкретній температурі, об'ємна частка кристалічних фаз (α) визначається

відповідно до рівняння (3):

$$a = \frac{S_i}{S_T}, \quad (3)$$

де S_T – загальна площа екзотермічного піка, S_i – площа між початковою точкою піку і точкою при будь-якій іншій температурі в межах піку [12].

На рис. 6 показані графік залежності α від T при різних швидкостях нагріву для першої стадії кристалізації для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$.

Усі криві мають сигмоїдальну форму. Мініч та ін. [16] інтерпретували цей вид кривих як дифузійно контрольовані під час процесу кристалізації.

Для того, щоб вказати точні механізми зростання кристалічної фази в сплавах, була використана модель Матусіта (рівняння (4), [9]):

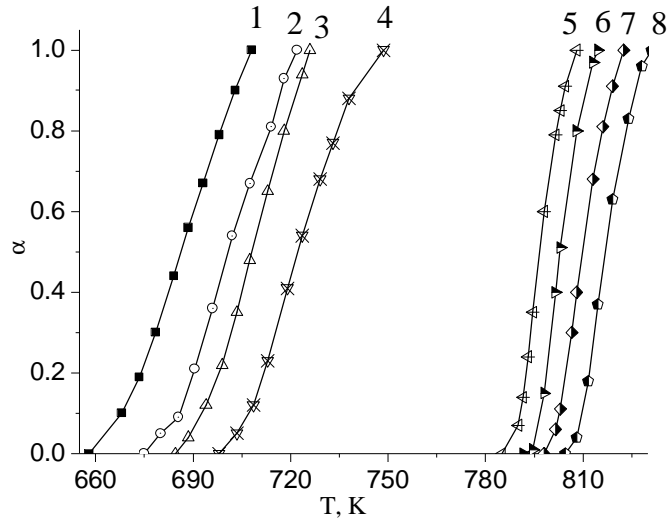


Рис. 6. Ступінь кристалізації (α) як функція температури при чотирьох різних швидкостях нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв).

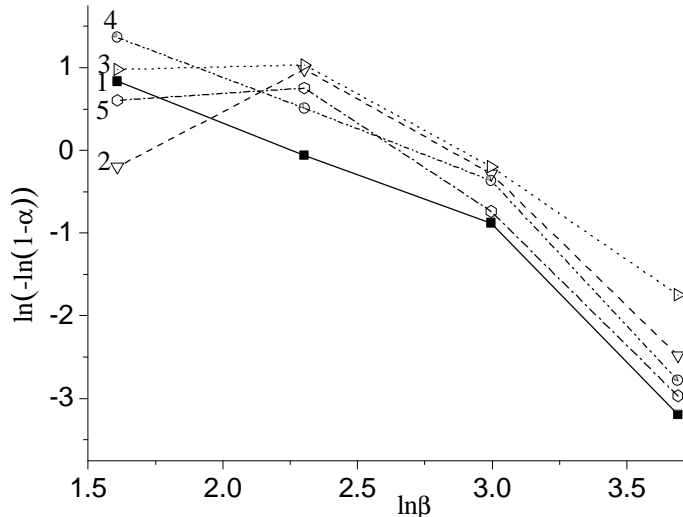


Рис. 7. Залежність $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при сталій температурі для АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ при 703 К, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ при 813 К, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ при 808 К, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ при 808 К, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при 808 К.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln(b) - 1.052 \frac{mE_a}{RT} + C, \quad (4)$$

де α – об'ємна частка кристалічних фаз, n – показник Аврамі, m – розмірність зростання, T – температура і C – стала. У цьому дослідженні показник Аврамі обчислений шляхом побудови графіка залежності $[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при постійній температурі. Крім того, шляхом побудови графіка залежності $[-\ln(1-\alpha)]$ від оберненої температури ($1/T$) при постійній швидкості нагріву (β), отримано значення параметра m . На рис. 7 показані залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при постійній температурі для всіх досліджених сплавів. Залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $1/T$ при постійній швидкості нагріву (β) для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ наведені на рис. 8.

Модель Матусіта відрізняється від методу Кіссінджера і дає корисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС. На додаток до енергії активації, цим методом

можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Показник Аврамі (n) можна визначити за формулою (5) [17]:

$$n = b + pm, \quad (5)$$

де b – параметр, який показує швидкість нуклеації, і p – параметр, що показує тип трансформації, наприклад, дифузійно контрольовані перетворення.

У таблиці 2 представлені пояснення значень цих параметрів. Значення показника Аврамі (n) для досліджених АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ становить 1,86 при 703 К, 1,17 при 813 К, 1,36 при 808 К, 1,76 при 808 К і 1,92 при 808 К, відповідно.

Середнє значення параметра росту розмірності ($m = 2$) можна знайти з нахилів прямих, наведених на рис. 8. Отже, процес кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ймовірно відбувається за 2-вимірним механізмом. Кількість p вважається рівним 0,5, тобто параболічний ріст кристала (табл. 2), оскільки

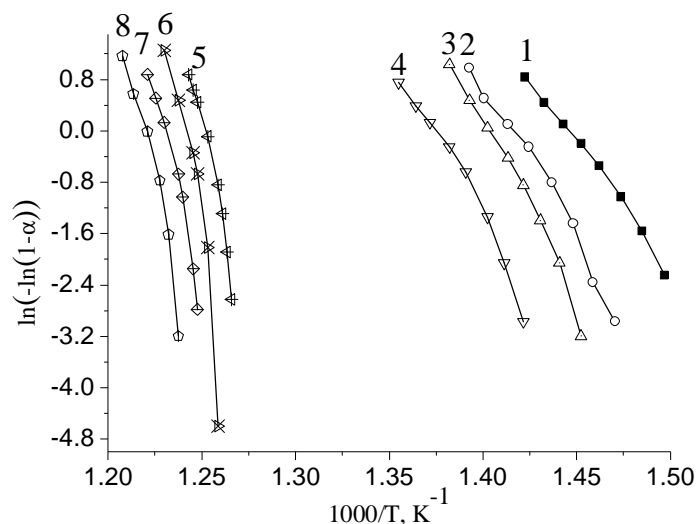


Рис. 8. Криві Матусіта при різних температурах та швидкостях нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв).

Таблиця 2

Пояснення значень параметрів зародження і росту кристалічних фаз з аморфної матриці (рівняння 5 [8, 16]).

Параметр	Значення	Пояснення
m	1	Механізм 1-вимірного росту
	2	Механізм 2-вимірного росту
	3	Механізм 3-вимірного росту
p	1	Лінійний ріст (міжфазовий контроль)
	0,5	Параболічний ріст (дифузійний контроль)
b	>1	Збільшення швидкості нуклеації
	0	Немає зародження в процесі кристалізації (тобто, всі ядра можуть бути присутніми до кристалізації)
	<1	Зменшення швидкості нуклеації

кристалізація сплавів контролюється дифузією атомів. Унаслідок розв'язку рівняння (5) і одержаних значень параметрів росту встановлено, що під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Висновки

При нагріванні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) процес їх кристалізації відбувається у два етапи. Перший етап для базового аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відбувається за температури 696 К ($\beta = 10$ К/хв). Термічна стабільність ($\Delta E_a \approx 330$ кДж/моль, $\Delta T \approx 110$ К) сплавів може бути значно збільшена шляхом додавання лише 2 ат. % RE до базового АМС.

Енергія активації для процесу кристалізації нанофаз ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6$) за методом Кіссінджера дорівнює 232, 567, 581, 561, 543 кДж/моль для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, відповідно. Значення E_a , обчислені за допомогою моделі Озави, становлять

245, 580, 595, 575, 557 кДж/моль для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, відповідно.

Показник Аврамі для першої стадії кристалізації становить 1,86 для $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ при 703 К, 1,17 для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ при 813 К, 1,36 для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ при 808 К, 1,76 для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ при 808 К і 1,92 для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при 808 К.

На основі одержаних кінетичних характеристик можна зробити висновок, що кристалізація АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відбувається за двовимірним механізмом росту, контрольованим дифузією зі зменшенням швидкості нуклеації кристалічних фаз.

Бойчишин Л.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Даниляк М.-О.М. - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Котур Б.Я. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

Міка Т.М. - кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник.

- [1] G. Wang, Zh. Huang, P. Xiao, X. Zhu, J. Manuf. Process 22, 34 (2016).
- [2] M. Karolus, P. Kwapuliński, D. Chrobak, G. Haneczok, A. Chrobak, J. Mater. Process. Tech. 162-163, 203 (2005).
- [3] M. Hasiak, W.H. Ciurzyńska, Y. Yamashiro, Mater. Sci. Eng. 261-266, A 293 (2000).
- [4] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus, Mater. Sci. Eng. A 382, 401 (2004).
- [5] J. Torrens-Serra, S. Roth, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, J. Non-Cryst. Solids 354, 5110 (2008).
- [6] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, M. Afsari, A. Abdollah-zadeh, J. Non-Cryst. Solids 365, 47 (2013).
- [7] J. Li, W. Yang, M. Zhang, G. Chen, B. Shen, J. Non-Cryst. Solids 365, 42 (2013).
- [8] J. Torrens-Serra, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, J. Non-Cryst. Solids 353, 842 (2007).
- [9] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, J. Mater. Sci. Technol. 27(8), 735 (2011).
- [10] A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur, J. Non-Cryst. Solids 357, 4 (2011).
- [11] I.C. Rho, C.S. Yoon, C.K. Kim, T.Y. Byun, K.S. Hong, Mater. Sci. Eng. B96, 48 (2002).
- [12] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, J. Mater. Sci. Technol. 27(6), 497 (2011).
- [13] A. Frączyk, Techn. Sc. 14(1), 93 (2011).
- [14] H.R. Wang, Y.L. Gao, Y.F. Ye, G.H. Min, Y. Chen, X.Y. Teng, J. Alloys Compd. 353, 200 (2003).
- [15] D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D.G. Minić, A. Maričić, J. Alloys Compd. 482, 502 (2009).
- [16] D.M. Minić, A. Maričić, B. Adnadević, J. Alloys Compd. 473, 363 (2009).
- [17] S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi, Iran. J. Mater. Sci. Eng. 7(4), 25 (2010).

L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika¹

The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys Fe₈₄Nb₂B₁₄, which are Doped by Rare Earth Metals

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia St. 6, 79005 Lviv, Ukraine, lboichyshyn@yahoo.com
¹Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine, 36 Vernadsky St., Kyiv 03142, Ukraine

The thermal stability and crystallization of the Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys were investigated by differential scanning calorimetric (DSC) method. By X-ray diffraction (XRD) method has been established that the initial AMA have amorphous structure. The RE alloying of Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ amorphous alloys increase the nanocrystallization temperatures for ~ 110 K and activation energies of crystallization for ~ 330 kJ/mol. The Avrami constant was found to be 1.86 for Fe₈₄Nb₂B₁₄ at 703 K, 1.17 for Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ at 813 K, 1.36 for Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ at 808 K, 1.76 for Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ at 808 K and 1.92 for Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ at 808 K. Two-dimensional diffusion controlled growth mechanism with decreasing nucleation rate was observed in the alloys.

Keywords: Amorphous alloys; Crystallization; Kinetics models; Activation energy.