

Uticaj termičkog tretmana na strukturu i svojstva amorfne legure $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$

Dušan M. Minić¹, Vladimir A. Blagojević², Dragica M. Minić²

¹Vojnotehnički institut, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Srbija

Izvod

Ispitana je kristalizacija amorfne legure $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ i njen uticaj na mehanička i fizička svojstva legure. DSC merenja su pokazala da je amorfna legura stabilna do oko 500 °C, kada počinje stupnjeviti proces kristalizacije. Termomagnetna merenja su pokazala da, pored kristalizacije, legura prolazi i kroz druge procese transformacije pre i posle kristalizacije. Uticaj svih strukturnih transformacija na funkcionalna svojstva legure je ispitan merenjem magnetnog momenta, magnetne susceptibilnosti, električne otpornosti i mikrotvrdoće na uzorcima legure odgrevanim na različitim temperaturama, kao i, gde je bilo moguće, praćenjem promene ovih svojstava sa temperaturom. Mikrostrukturne promene su paralelno praćene Mössbauer-ovom spektroskopijom, SEM-om i difraktometrijom X-zraka.

Ključne reči: amorfne legure; kristalizacija; magnetna svojstva; električna svojstva; kinetika.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Amorfne legure na bazi gvožđa su, već duže vreme, predmet velikog naučnog interesovanja [1-10]. Njihovo najznačajnije svojstvo je fizička i mehanička izotropnost. Dodatkom elemenata kao što su bor, silicijum, fosfor ili ugljenik (metaloidnih amorfizera) i zamenom gvožđa niklom ili kobaltom, stvaraju se povoljni uslovi za formiranje amorfni legura [1,2]. Najnovija istraživanja su pokazala da je moguće napraviti magnetne amorfne legure gvožđa koje ne sadrže bor [3] čija su svojstva veoma slična poznatim legurama sa dobrim magnetnim svojstvima koje sadrže bor. Takođe, neki komercijalni magnetni materijali se prave kristalizacijom amornog prekursora [4,5] i njihova struktura se sastoji od nanokristala dispergovanih u amorfnoj matrici, što im obezbeđuje željena magnetna i mehanička svojstva [6-8]. Fizička svojstva ovih materijala značajno zavise od njihove mikrostrukture [9,10], uključujući stepen kristalčnosti i veličinu kristalita, pa se kontrolom procesa kristalizacije može omogućiti dobijanje materijala ciljanih svojstava. Zbog toga je poznavanje termičke stabilnosti, mehanizma i kinetike procesa kristalizacije ovih materijala neophodno, kako zbog njihove primene kao funkcionalnih materijala, tako i zbog njihove moguće primene kao prekursora za sintezu hibridnih kristalnih-amorfni materijala.

Zbog svojih izvanrednih fizičkih svojstava, feromagnetnih i električnih, predmet naših istraživanja je amorfna legura $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$. Sveobuhvatna ispitivanja pokazala su da ispitivana legura pod uticajem zagre-

vanja podleže promenama mehaničkih, magnetnih i električnih svojstava usled promena strukture [9,11,12]. U ovom radu će sistematski biti izloženi naši rezultati dobijeni ispitivanjem polazne legure ili uzoraka legure termički tretirane u širem temperaturskom intervalu 25–1000 °C, s ciljem povezivanja strukturnih promena izazvanih termičkim tretmanom i opaženih tehnološki važnih svojstava legure.

EKSPERIMENTALNI DEO

Amorfna legura $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ je dobijena u obliku trake, širine 2 cm i 35 μm debljine, korišćenjem postupka brzog hlađenja rastopa na bakarnom rotirajućem disku. Za dobijanje rastopa datog sastava korišćene su hemikalije p.a. čistoće. Uzorci trake su zagrevani na različitim temperaturama (do 1000 °C) tokom 30 min i zatim su ostavljeni da se ohlade na sobnu temperaturu. Da bi se sprečila oksidacija za vreme zagrevanja, uzorci legure su stavljeni u kvarcnu cev, pod vakuumom, zatapani i zagrevani.

Termička stabilnost legure ispitivana je pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), koristeći DSC-50 analizator (Shimadzu, Japan). Uzorci mase nekoliko miligrama su zagrevani u DSC ćeliji od sobne temperature do 700 °C u struji azota pri protoku od 20 ml min⁻¹ pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10, 20 i 40 °C min⁻¹). Za razlaganje složenih pikova DSC krive primenjen je PeakFit v4.12 software [13,14].

Difraktogrami X-zraka (XRD) dobijeni su korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja u Bragg-Bentano geometriji i X'Pert Pro MPD difraktometra (PANalytical). Sakupljanje podataka je realizovano sa korakom od 0.05° ugla difrakcije i vremenom sakupljanja od 30 s po koraku.

Prepiska: D. Minić, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: dminic@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 18. januar, 2012

Rad prihvaćen: 6. mart, 2012

STRUČNI RAD

UDK 539.213:669:620.1

Hem. Ind. 66 (5) 769–779 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND120118020M

Termomagnetna merenja su vršena pomoću EG&G Vibrating Sample magnetometra u evakuisanoj cevi. U ovom procesu uzorak je zagrevan i zatim hlađen u evakuisanoj cevi sa slabim magnetnim poljem od $4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ dok je praćen magnetni moment pri brzini zagrevanja $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Vreme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bilo je 30 min.

Mössbauer-ovi spektri snimani su, korišćenjem geometrije standardne transmisije i $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ izvora. Kalibracija je izvršena prema podacima za $\alpha\text{-Fe}$. Za fitovanje i razlaganje složenih traka spektara, korišćen je programski paket CONFIT [15].

Električna otpornost je merena koristeći metod 4 tačke u peći sa atmosferom vodonika radi sprečavanja oksidacije tokom zagrevanja. Otpornost je merena nezotermno tokom grejanja od 25 do $630 \text{ }^\circ\text{C}$ pri brzini grejanja od $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Za ispitivanje temperaturne zavisnosti relativne promene magnetne susceptibilnosti, u temperaturskom opsegu od 5 do $660 \text{ }^\circ\text{C}$, u atmosferi argona, u magnetnom polju od 8 kA/m , pri brzini zagrevanja od $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ korišćen je modifikovan Faradejev metod.

Merenja mikrotvrdoće po Vickers-u su izvršeni sa opterećenjima od $0,4 \text{ N}$ i vremenom opterećenja od 10 s , u temperaturskom opsegu $25\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Struktura polazne amorfne legure $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$

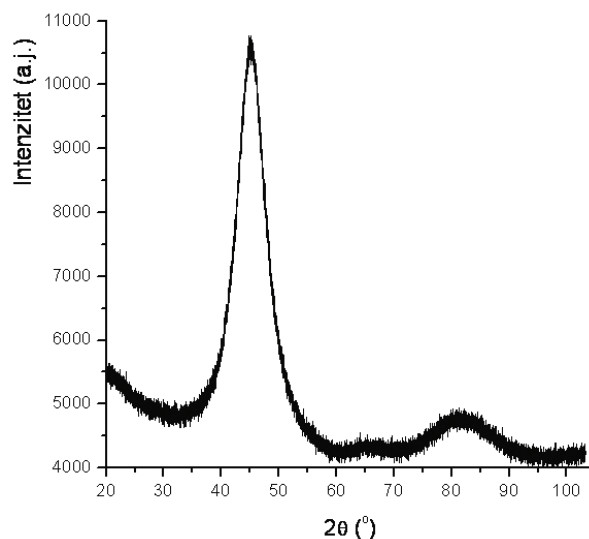
Amorfno stanje dobijene legure potvrđeno je rendgenskom strukturnom analizom. Difraktogrami X-zraka (XRD), slika 1, $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ amorfne legure pokazuju izražen halo pik u 2θ opsegu od $40\text{--}50^\circ$ i jedan slabiji u opsegu $75\text{--}85^\circ$. Pojava halo pikova na difraktogramu polazne legure pokazuje prisustvo uređanosti na blizinu bez značajnih difrakcionih pikova koji odgovaraju kristalnim fazama, ukazujući na odsustvo uređanosti na daljinu. Ovo stanje ostaje nepromenjeno posle zagrevanja do temperature od $425 \text{ }^\circ\text{C}$, slika 5. Korišćenjem Rietveld utičavanja i jednačine Debye–Scherrer, procenili smo da je veličina domena uređanosti na blizinu $1,3\text{--}1,5 \text{ nm}$ [16]. Struktura ovih domena, bazirana na položaju dva halo pika, odgovara fazama $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ i Fe_2B .

Termička stabilnost legure

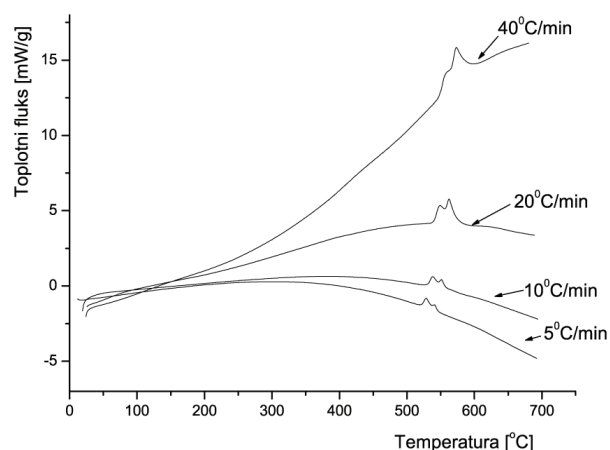
Kao što je poznato zagrevanje amorfne legure u temperaturnom opsegu od sobne temperature do $700 \text{ }^\circ\text{C}$ može da izazive više uzastopnih strukturnih transformacija uključujući strukturnu relaksaciju praćenu Kirijevom temperaturom, staklastim prelazom koji vodi u stanje pothlađene tečnosti i, konačno, višefaznu kristalizaciju praćenu rekristalizacijom.

Dobijene DSC krive dobijene pri raznim brzinama zagrevanja (slika 2) pokazuju da je legura termički stabilna do oko $500 \text{ }^\circ\text{C}$, posle čega počinje višestepeni proces

kristalizacije koji se manifestuje pojavom dva preklapajuća pika. Sa brzinom zagrevanja od $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, maksimumi pikova su 529 i $540 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 1. Difraktogram polazne legure.
Figure 1. XRD Pattern of as-prepared alloy



Slika 2. DSC krive dobijene pri raznim brzinama zagrevanja u atmosferi azota.
Figure 2. DSC Curves at different heating rates in nitrogen.

Mada su dva pika detektovana za sve brzine zagrevanja, njihov relativni razmak, intenziteti i karakteristične temperature menjaju se sa brzinom zagrevanja, ukazujući da brzina zagrevanja ima važan uticaj na proces kristalizacije. Sa povećanjem brzine zagrevanja, intenziteti oba pika rastu, ali intenzitet drugog pika brže raste. Porast temperature oba pika sa povećanjem brzine zagrevanja ukazuje na termičku aktivaciju procesa kristalizacije. Povećanje rastojanja između dva pika sa povećanjem brzine zagrevanja ukazuje da su energije aktivacije pojedinačnih stupnjeva kristalizacije različite.

Termomagnetna merenja obezbeđuju dodatne informacije o strukturnim transformacijama, pored kris-

talizacije, kojima legura podleže za vreme termičkog tretmana u temperaturnom opsegu 25–800 °C. Promena magnetnog momenta sa temperaturom, slika 3, pokazuje da legura ostaje feromagnetna, sa konstantnim magnetnim momentom, do oko 400 °C, koji počinje naglo da pada do Kirijeve temperature, T_c , na 420 °C. Legura ostaje paramagnetna do početka kristalizacije na oko 500 °C kada porast magnetnog momenta ukazuje na njenu ponovnu feromagnetičnost. Promena magnetnog momenta u temperaturskom opsegu između 500 and 600 °C pokazuje višestepenu strukturnu transformaciju, sa dva preklapajuća pika jasno vidljiva na diferencijalnoj termomagnetnoj krivoj (slika 3). Treći, manji pik, na oko 700 °C na termomagnetnoj krivi, pojavljuje se zbog rekristalizacije i transformacije $\alpha\text{-Fe(Si)}$ u Fe_2B [11].

Radi detaljnije analize, termomagnetna kriva je obliku izvoda po temperature prikazana zajedno sa DSC krivom (slika 3, desno). Najizrazitija promena magnetnog momenta predstavlja Kirijevu tačku ($T_c = 425$ °C), temperaturu gde magnetizacija odgovarajuće faze pada na nulu kako magnetna interakcija ne može dalje da se suprostavlja termalnom kretanju. U oblasti kristalizacije, iznad 500 °C, termomagnetna kriva je u dobroj korelaciji sa DSC podacima pokazujući stupnjevit proces kristalizacije sa maksimumima $T_{k1} = 528$ °C i $T_{k2} = 536$ °C, pri brzini zagrevanja od 4 °C min^{-1} .

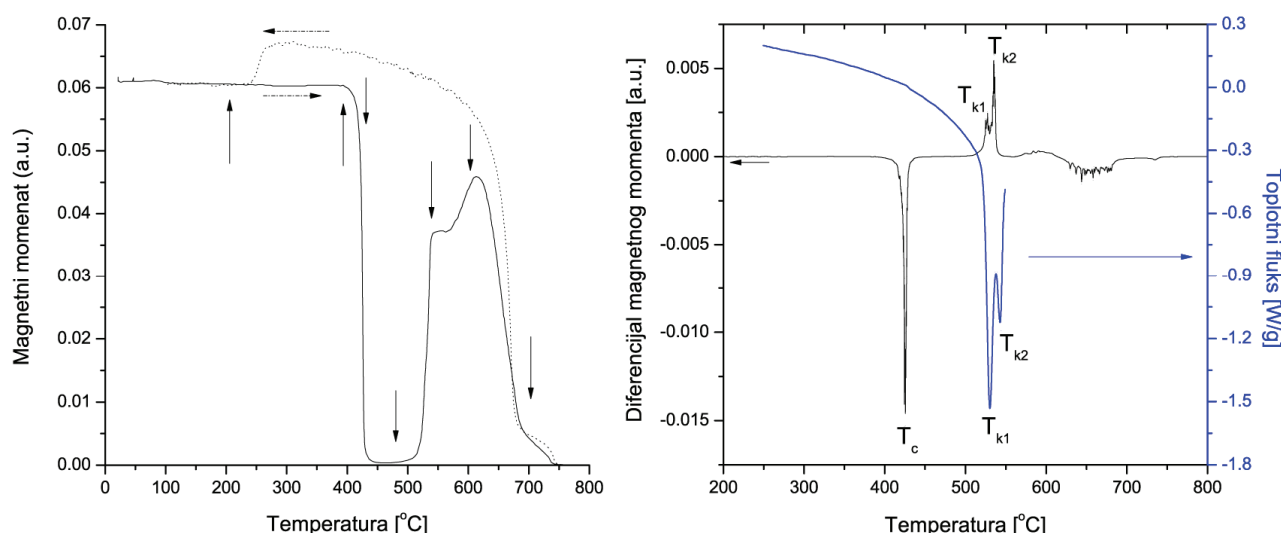
Strukturne transformacije izazvane zagrevanjem legure

Strukturne transformacije izazvane sa termičkim tretmanom polazne legure ispitivane su i primenom

Mössbauer-ove spektroskopije i difrakcije X-zraka. Mössbauer-ovi spektri polazne legure i legure zagrevane na 700 °C, slika 4, tipični su spektri amorfne, odnosno kristalne legure na bazi gvožđa. Ovo ilustruje sposobnost ove metode da pokaže razliku između amorfne strukture okarakterisane uređenošću na blizinu od strukture kristalnih faza koje sadrže gvožđe [17–19]. Uopšteno, široko-linijske komponente su tipične za amorfnu strukturu polazne legure, slika 4a, dok su oštre linije karakterične za kristalnu strukturu sa dobro definisanim položajima Fe-atoma, slike 4b. Polazna legura je amorfne strukture i poseduje komponente Mössbauer-ovog spektra niskog i visokog polja, dok iskristalisana legura (zagrevana na temperaturama iznad 425 °C) pokazuje prisustvo različitih kristalnih faza, tabela 1.

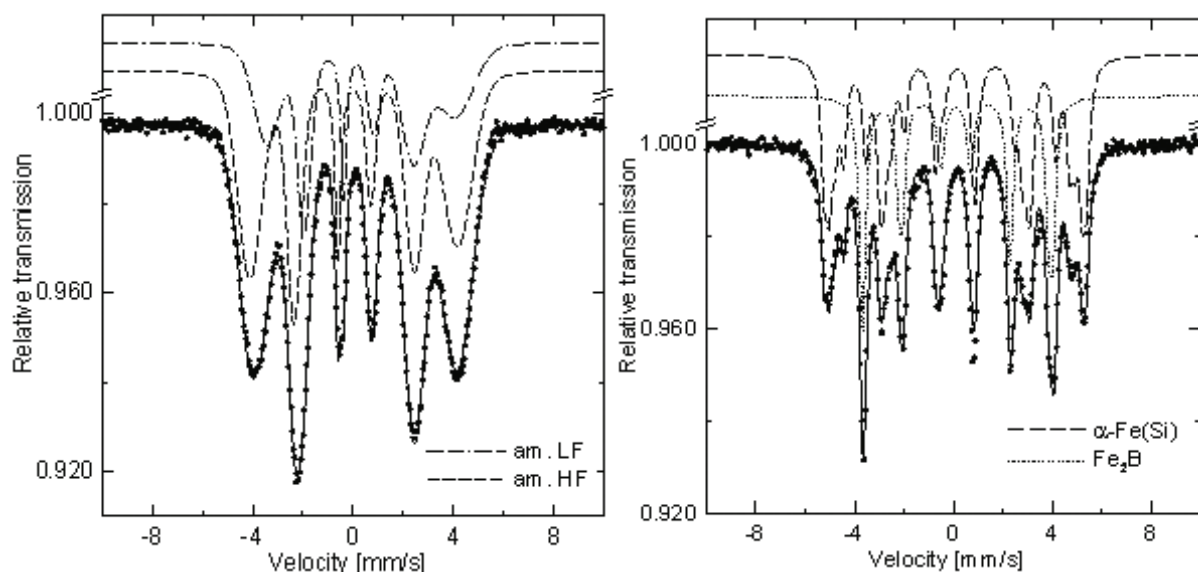
Podaci u tabeli 1 pokazuju da se relativni sadržaji pojedinačnih faza menjaju za vreme uzastopnog zagrevanja legure na različitim temperaturama. Sa povećanjem temperature zagrevanja amorfna struktura ostaje skoro nepromenjena, do pojave malih količina čvrstog rastvora $\alpha\text{-Fe(Si)}$ i faze FeB za vreme procesa kristalizacije posle tretmana na 425 °C. Sa daljim zagrevanjem, opažene su dve nove faze koje sadrže bor: intermedijerna faza Fe_3B , detektovana posle zagrevanja na temperaturama 475 i 550 °C, i stabilna faza Fe_2B , koja je prvo detektovana posle zagrevanja na 550 °C. Kao konačni proizvode kristalizacije na 700 °C, prisutan je samo čvrst rastvor dve faze, faza $\alpha\text{-Fe(Si)}$ i Fe_2B .

Na slici 5 predstavljeni su difraktogrami polazne amorfne legure kao i uzoraka legure posle zagrevanja na različitim temperaturama, uključujući indeksiranje



Slika 3. Levo: termomagnetne krive tokom zagrevanja (neprekidna linija) i hlađenja (isprekidana linija); vertikalne strelice pokazuju odabrane temperature zagrevanja uzoraka legura za snimanje Mössbauer i XRD spektara; desno: DSC kriva pri brzini zagrevanja od 5 °C min^{-1} i kriva prvog izvoda magnetnog momenta po temperaturi tokom zagrevanja pri brzini zagrevanja od 4 °C min^{-1} .

Figure 3. Left: Thermomagnetic curve during heating (solid line) and further analysis using Mössbauer and XRD measurements; right: DSC curve at heating rate of 5 °C min^{-1} and differential magnetic moment curve at heating rate of 4 °C min^{-1} .



Slika 4. Mössbauer-ovi spektri polazne legure (levo); legure zagrevane na 700 °C (desno); LF i HF oznake se odnose na komponente niskog, odnosno visokog polja.

Figure 4. Mössbauer spectra of as-prepared alloy (left) and alloy sample treated at 700 °C (right); LF and HF indicate high field and low field components, respectively.

Tabela 1. Mössbauer-ova distribucija atoma gvožđa u at. %

Table 1. Mössbauer distribution of iron atoms in at. %

Temperatura zagrevanja, °C	Amorfno	$\alpha\text{-Fe(Si)}$	$\alpha\text{-Fe}$	FeB	Fe_3B	Fe_2B	Fe para
Polazna legura	1,00	–	–	–	–	–	–
200	1,00	–	–	–	–	–	–
400	1,00	–	–	–	–	–	–
425	0,92	0,06	–	0,02	–	–	–
475	0,66	0,08	0,05	–	0,21	–	–
550	–	0,57	0,07	–	0,13	0,22	0,01
600	–	0,64	–	–	–	0,36	–
700	–	0,64	–	–	–	0,36	–

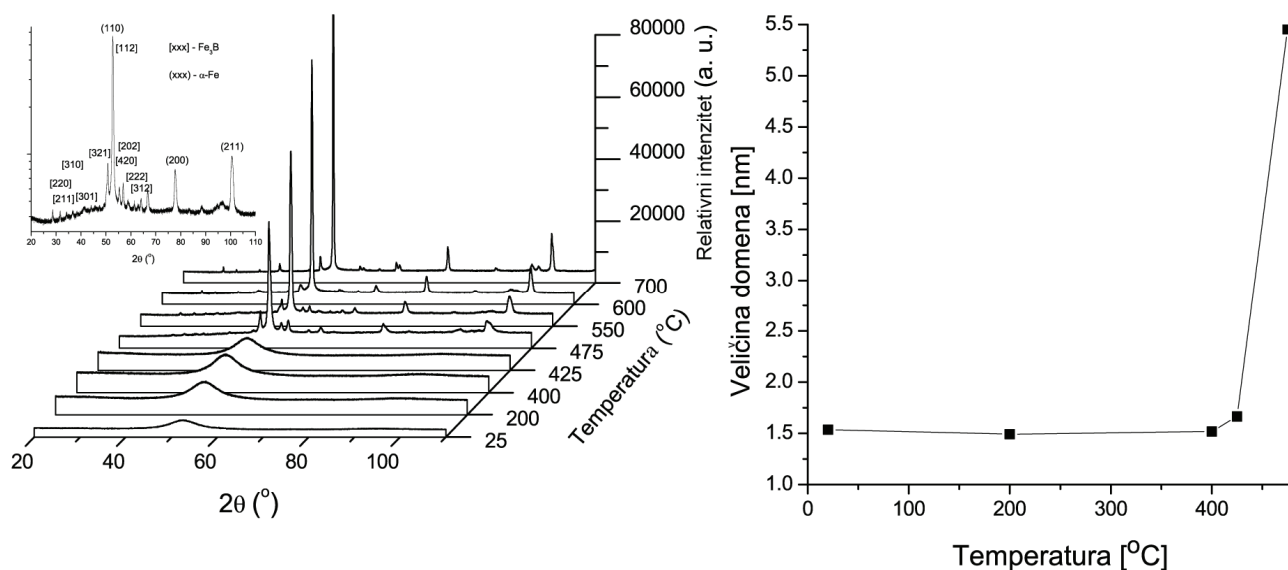
opaženih faza. Difraktogrami ilustruju transformaciju strukture posle uzastopnih zagrevanja na različitim temperaturama.

Prva zapažena promena difraktograma kao posledica zagrevanja je malo povećanje veličine domena posle zagrevanja na 425 °C, kao posledica kristalizacije, slika 5, što je takođe zapaženo kod Mössbauer-ovog spektara. Zagrevanje na 475 °C rezultira u pojavljivanju oštarih kristalnih pikova faza $\alpha\text{-Fe(Si)}$ i Fe_3B , ukazujući na prisustvo amorfne i kristalne faze. Primenom Rietveld-ove analize, pokazano je da veličina domena urednosti na blizinu amorfne faze naglo raste (oko 5,5 nm) posle zagrevanja legure na ovoj temperaturi, slika 6.

Difraktogrami legure koja je tretirana na višim temperaturama pokazuju da je legura počela da kristališe posle zagrevanja na 450 °C, pojavom prvog dobro definisanog difrakcionog pika koji se pojavljuje na vrhu širokog halo pika na oko 45°. Prva kristalna faza koja se pojavljuje je $\alpha\text{-Fe(Si)}$ [JCPDS-PDF 06-0696], praćena sa

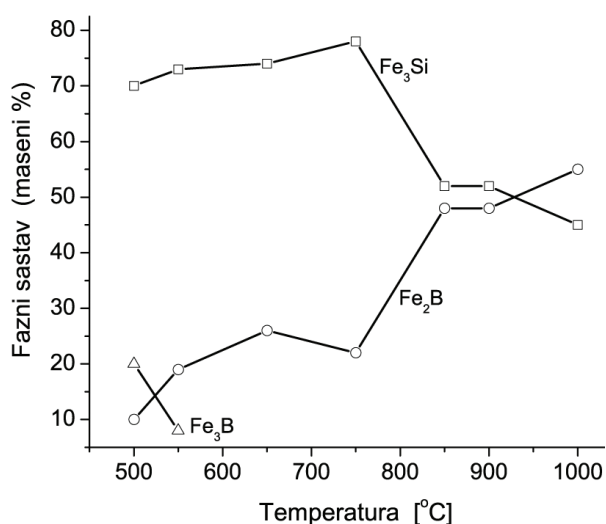
fazom Fe_3B [JCPDS-PDF 39-1316], a zatim Fe_2B [JCPDS-PDF 72-1301]. Posle tretmana na 550 °C, uzorak je uglavnom kristalan, pošto je široki halo potpuno nestao, a zapaženi su dobro formirani difrakcioni pikovi koji odgovaraju dvema kristalnim stabilnim fazama, $\alpha\text{-Fe(Si)}$ i Fe_2B , i jednoj metastabilnoj, Fe_3B . Fazni sastav kao funkcija temperature predstavljen je na slici 6.

Fazni sastav pokazuje da je $\alpha\text{-Fe(Si)}$ faza dominantna kristalna faza do 750 °C, ali posle tretmana na višim temperaturama sadržaj $\alpha\text{-Fe(Si)}$ faze se smanjuje. Maseni udeo druge stabilne kristalne faze, Fe_2B , raste sa porastom temperature zagrevanja; od vrednosti 25%, posle zagrevanja legure na 750 °C, dostiže vrednost od 48%, posle zagrevanja na 850 °C i 54%, posle zagrevanja na 1000 °C. Metastabilna faza Fe_3B bila je prisutna samo u uskom temperaturnom intervalu (500–550 °C). Njen sadržaj je oko 20% uzorka na 500 °C a zatim opada. Smanjenje sadržaja ove faze dovodi do povećanja sadržaja faza $\alpha\text{-Fe(Si)}$ i Fe_2B . Poslednja faza koja kris-



Slika 5. Levo: difraktogrami legure zagrevane na raznim temperaturama (umetak: uzorak zagrejan na 475 °C koji pokazuje pikove pripisane α -Fe i Fe_3B); desno: promena veličine domena uredanosti na blizinu sa temperaturom.

Figure 5. Left: XRD pattern of alloy samples annealed at different temperatures (inset: peak assignments for sample annealed at 475 °C); right: change in size of domains of short-range ordering.



Slika 6. Fazni sastav legure kao funkcija temperature zagrevanja.

Figure 6. Phase composition of alloy after thermal treatment at different temperatures.

tališe je Fe_2B i sadrži oko 8,8% bora, u poređenju sa 13% polazne legure. Iz tog razloga, verovatno je da veći sadržaj bora u amorfnoj matrici deluje kao inhibitor građenja Fe_2B faze. Fazni sastav, slika 6, pokazuje brzo povećanje sadržaja faze Fe_2B na nižim temperaturama što je saglasno sa brzim smanjenjem sadržaja faze Fe_3B , ukazujući da je favorizovan proces na nižim temperaturama formiranje faze Fe_3B , koja se zatim transformiše u stabilniju fazu Fe_2B . Pretpostavlja se da je Fe–Si vezivanje jače od vezivanja Fe–B [20], što znači da bi struktura kao što je čvrsti rastvor α -Fe(Si) trebalo lakše da nukleše iz amorfne matrice nego strukture kao što su

Fe_3B i Fe_2B , i objašnjava zašto faza α -Fe(Si) nukleše pre Fe_2B faze.

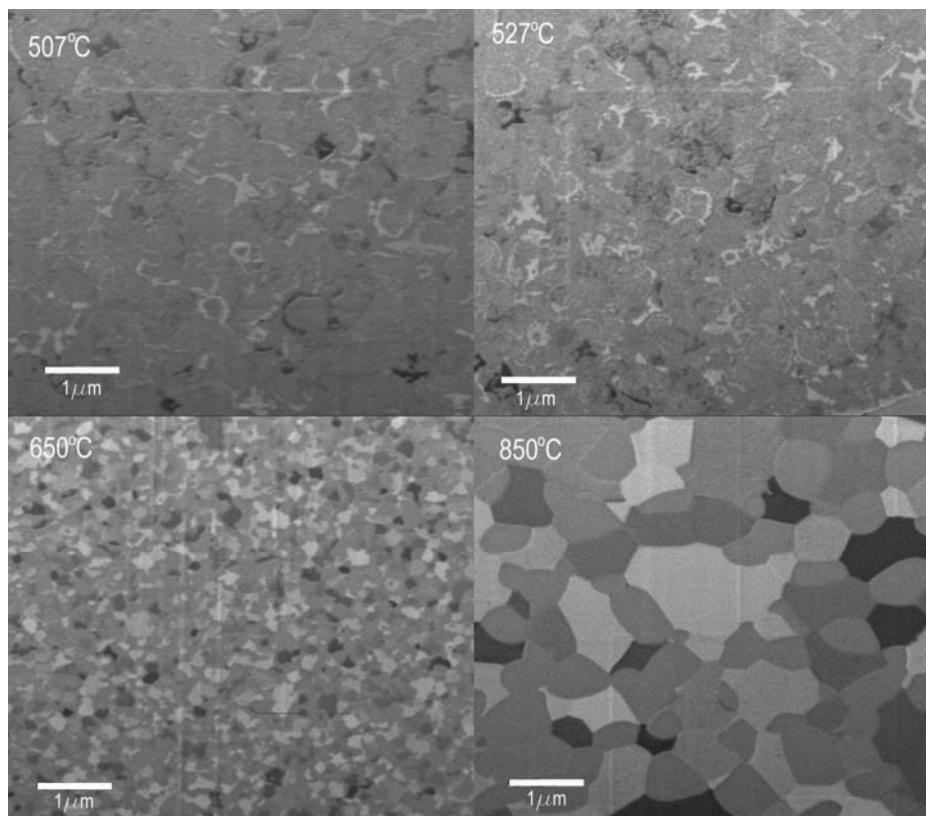
Uticaj termičkog tretmana na mikrostrukturu legure

Pored strukturnih transformacija, termički tretman izaziva promene u mikrostrukturi legure, što može da se vidi analizom XRD spektra, tabela 2, i FIB-SEM mikrofografija (slika 7).

Tabela 2. Mikrostrukturni parametri $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ amorfne legure (srednja veličina kristalita, nm) posle termičkog tretmana na različitim temperaturama
Table 2. Microstructural parameters of amorphous alloy samples (mean crystallite size, nm) after thermal treatment at different temperatures

Temperatura, °C	α -Fe(Si)	Fe_2B	Fe_3B
500	34	14	6
550	34	10	10
650	27	7	–
750	169	36	–
850	153	52	–
900	102	122	–
1000	87	108	–

Analiza FIB-SEM mikrofografija, slika 7, posle tretmana na 507 °C, pokazuje da je legura sastavljena uglavnom od malih nanokristala ugrađenih u amorfnu matricu. Povećanje temperature zagrevanja vodi ka povećanju veličine kristalnih domena uzorka. Posle tretmana na 650 °C, uzorak je sastavljen od nanokristalnih domena (100–150 nm) sa nešto vidljivih šupljina rasutih između nanokristala. Uzorak tretiran na 850 °C, daje poroznu zrnastu strukturu sa mnogim većim kristalima



Slika 7. FIB-SEM mikrografije $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ amorfne legure posle zagrevanja na različitim temperaturama.
Figure 7. FIB-SEM images of alloy samples after thermal treatment at different temperatures.

(100–1000 nm). Porozna struktura nastaje kao posledica nesavršenog pakovanja velikih kristalita, i kako se povećava veličina kristalita, tako raste i veličina pora i stepen poroznosti. Osim ovoga, manji nanokristali se ugrađuju na granicama većih zrna, što je i očekivano u slučaju nukleacije i rasta nanokristala Fe_2B nanokristala.

Prosečna veličina kristalita legure zagrevane na raznim temperaturama, tabela 2, pokazuje različite oblike promene pojedinačnih kristalnih faza. Što se tiče faze α -Fe(Si), mogu se razlikovati tri različita oblika kristalnog rasta: nukleacija ispod 650 °C koja je praćena sa brzim rastom kristalita u temperaturskom intervalu 650–750 °C i zatim transformacija u Fe_2B posle tretmana na temperaturama iznad 750 °C. Dodatno, pošto se atomi Fe ugrađuju u Fe_2B fazu, maseni udeo Si u α -Fe(Si) kristalitima se povećava. Posle tretmana na 650 °C, promena zapremine jedinične ćelije α -Fe(Si) faze (slika 8) ukazuje na promene u kristalnoj strukturi, gde se rešetka skuplja radi prilagođavanja povećanju koncentracije atoma metaloida. Fazni dijagram Fe–Si [21,22] pokazuje sadržaj Si, od oko 7% raste na oko 15% posle tretmana na 750 °C. Takođe, parametar rešetke Fe_xSi binarnog sistema menja se sa sadržajem Fe [12], na osnovu čega procenjujemo da se sadržaj Si u α -Fe(Si) fazi menja od oko 7%, na početku kristalizacije na oko 9,5% posle tretmana na 750 °C. Ovo pokazuje da je

promena sadržaja Si u α -Fe(Si) fazi odgovorna za zapaženu promenu u njenoj kristalnoj strukturi.

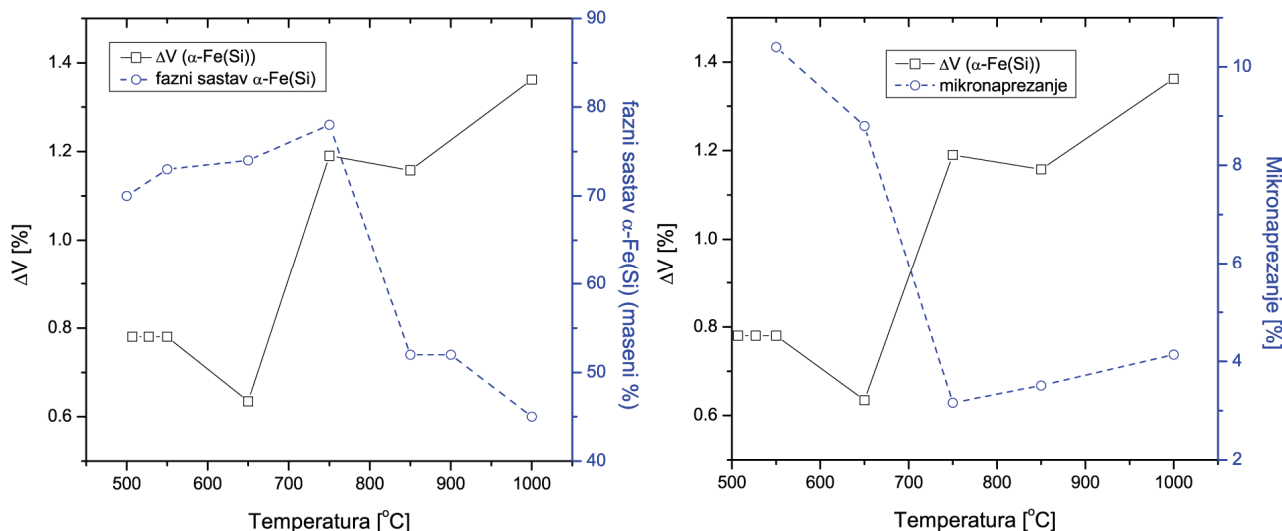
Posle stupnja nukleacije Fe_2B faze tokom grejanja ispod 650 °C sledi neprekidni rast kristalita ove faze u intervalu 650–750 °C. U intervalu 750–850 °C, faza Fe_2B pokazuje sekundarnu nukleaciju, usled razlaganja α -Fe(Si), koja se odvija paralelno sa rastom kristalita. Ovo je praćeno, u intervalu 850–900 °C, brzim rastom kristalita, dok termički tretman na 1000 °C uzrokuje dodatno razlaganje faze α -Fe(Si) i dalju nukleaciju Fe_2B . Stupnjevita priroda Fe_2B kristalizacije, gde njen fazni sadržaj raste naglo, posledica je visokog udela bora (13%) u polaznoj leguri. Kako je to veći sadržaj od masenog udela bora u kristalnoj fazi Fe_2B (8,8%), sadržaj bora u ostatku legure će rasti sa kristalizacijom Fe_2B , što može da inhibira nukleaciju Fe_2B faze koja tada kristališe samo tamo gde su lokalni uslovi odgovarajući.

Uticaj strukturnih transformacija na fizička svojstva legure

Da bi se odredio uticaj strukturnih promena na fizička svojstva, električna i magnetna merenja su izvedena u temperaturskom intervalu 25–600 °C.

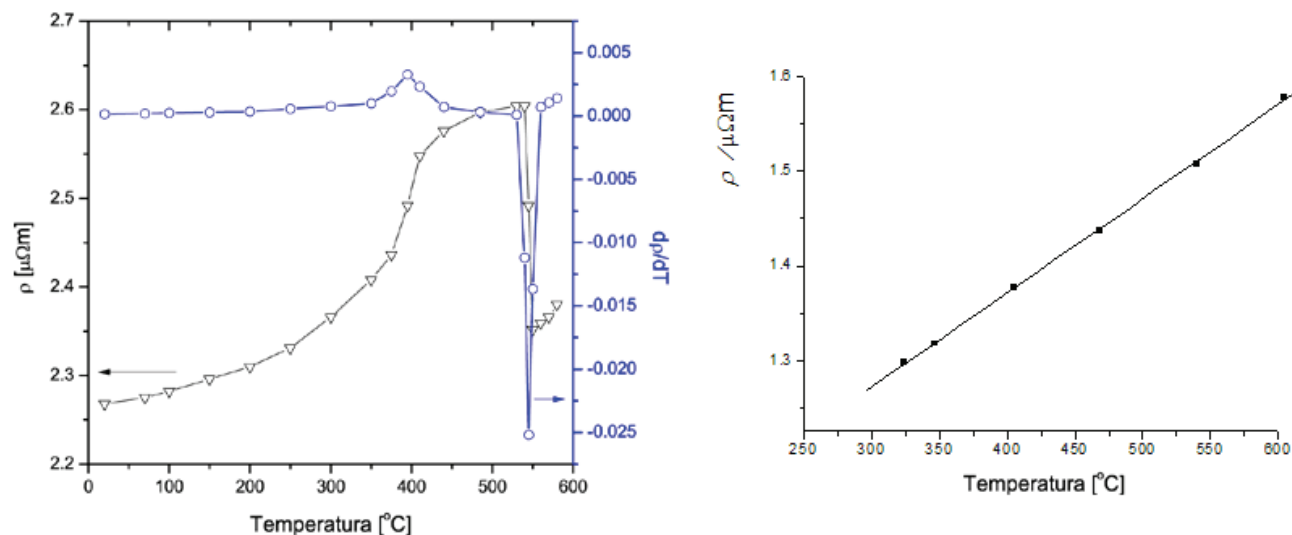
Električna otpornost

Električna otpornost legure (slika 9) pokazuje, u početku, spori porast sa porastom temperature karaktere-



Slika 8. Promena zapremine jedinične ćelije (ΔV) i sadržaja α -Fe(Si) faze sa temperaturom (levo); promena zapremine jedinične ćelije i mikronaprezanja α -Fe(Si) faze sa temperaturom (desno).

Figure 8. (left) Change in unit cell volume (ΔV) and phase content of α -Fe(Si) phase with annealing temperature (left); (right) change in unit cell volume and microstrain in α -Fe(Si) phase with annealing temperature (right).



Slika 9. Temperaturna zavisnost električne otpornosti u odnosu na temperaturu polazne legure (levo); iskristalisane legure (desno).

Figure 9. Dependence of electrical resistivity on temperature for as-prepared alloy (left) and crystallized alloy (right).

rističan za metalne provodnike, praćen naglim porastom između 350 i 400 °C, i dalje veoma sporim porastom do početka kristalizacije na oko 520 °C kada otpornost naglo opada.

Više detalja o strukturalnim transformacijama se može dobiti iz brzine promene električne otpornosti sa temperaturom, slika 9a, koja pokazuje dva jasno izdvojena pika; širok pik u oblasti 350–420 °C i oštar asimetrični pik na oko 540 °C. Prvi pik odgovara staklastom prelazu legure, T_g , iza koga sledi široka oblast potlađene tečnosti, dok drugi odgovara stupnjevitost kristalizaciji, T_k . Oblast strukturne relaksacije (200–400 °C) obuhvata oslobađanje stresa i eliminaciju defekata formiranih za vreme brzog hlađenja legure, smanjenje

stanja elektronske gustine na Fermi nivou i povećanje srednjeg slobodnog puta elektrona [23], što vodi ka povećanju uređenja sistema. Ovo vodi, početno, ka brzom povećanju električne otpornosti, sa povećanjem temperature, zato što je efekat smanjenja stanja gustine elektrona na Fermi nivou istaknutiji od suprotnog efekta povećanja srednjeg slobodnog puta elektrona. Oblast temperatura 400–520 °C odgovara oblasti superohlađene tečnosti legure kao posledica staklastog prelaza. Kristalizacija je označena naglim smanjenjem otpornosti uled formiranja nanokristala, što menja karakter provodnosti legure ponovo u metalni. Dalje povećanje temperature vodi ka povećanju otpornosti, kao što je očekivano za metalni provodnik.

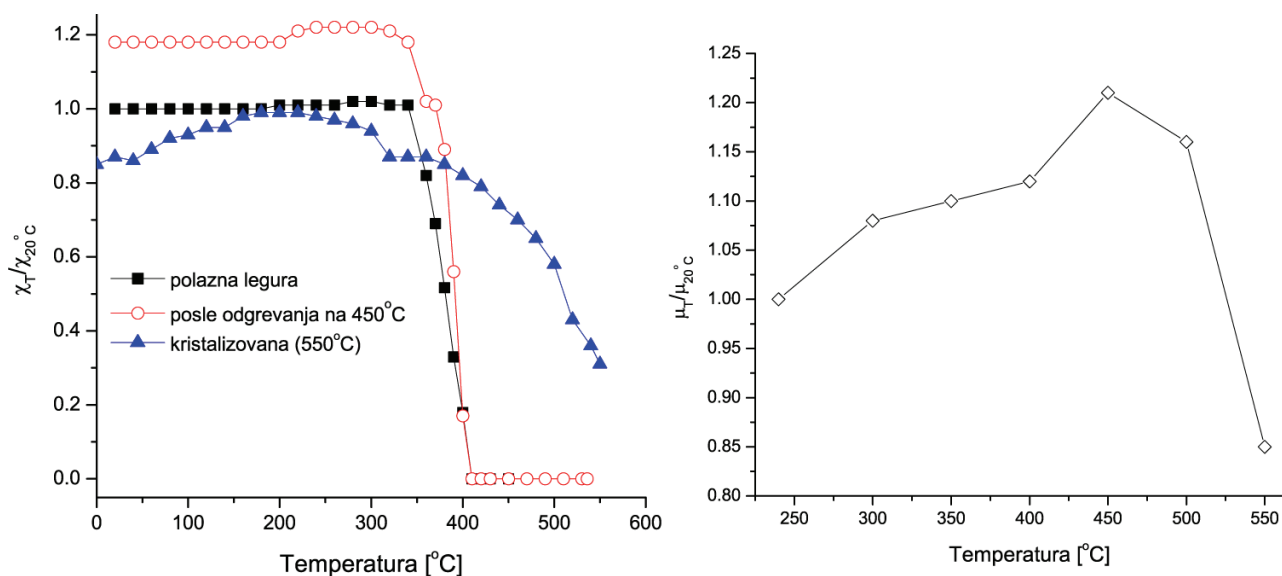
Magnetna susceptibilnost

Magnetna susceptibilnost početne legure (slika 10) merena tokom termičkog tretmana pokazuje tri oblasti ponašanja: oblast konstantne susceptibilnosti do 350 °C (feromagnetna oblast), praćenu smanjenjem susceptibilnosti do dostizanja vrednosti nula na Kirijevoj temperaturi, koja počinje da raste tek sa početkom kristalizacije (paramagnetna oblast). Da bi se ispitali uticaj zagrevanja na magnetnu susceptibilnost, konačna temperatura pojedinačnih ciklusa zagrevanja je povećavana tokom uzastopnih merenja. Zagrevanje legure na 450 °C, dovodi do povećanja magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperature od oko 20%, sa daljim blagim povećanjem pre prelaska u oblast pothlađene tečnosti. Ovo je uzrokovano smanjenjem broja defekata i povećanjem slobodne zapremine u uzorku legure, čime se omogućava veća mobilnost magnetnih domena. Oblast temperatura 200–350 °C odgovara oslobađanju stresa i eliminaciji defekata, zagrevanje na ovim temperaturama vodi ka poboljšanim magnetnim svojstvima amorfne materijala bez uticaja na mikrostrukturu legure. Na Kirijevoj temperaturi, oko 420 °C, legura postaje paramagnetna i zadržava stečeno stanje do kraja termičkog tretmana na oko 550 °C. Potpuno iskristalisala legura ponovo dobija feromagnetni karakter a njena magnetna susceptibilnost na sobnoj temperaturi je oko 15% niža od one za početnu leguru. Magnetna susceptibilnost se povećava sa zagrevanjem, i postaje skoro jednaka sa onom za početnu leguru na oko 250 °C, usled oslobađanja stresa. Na višim temperaturama, susceptibilnost se smanjuje zato što termičko kretanje deluje protiv magnetnih interakcija kada se temperatura približi Kirijevoj temperaturi kristalnih faza. Da bi se po-

kazalo koliko je važna termička istorija legure na njena fizička svojstva, na slici 10, prikazali smo promenu magnetne susceptibilnosti izmerene na sobnoj temperaturi posle termičkog tretmana legure. Uzorci legure su zagrevani na različitim temperaturama, zatim sporo ohlađeni do sobne kada je merena magnetna susceptibilnost. Efekat svih termički izazvanih strukturnih promena je jasan iz činjenice da promena magnetne susceptibilnosti sa temperaturom zagrevanja pokazuje nekoliko različitih oblasti. Povećanje praćeno zagrevanjem na temperaturama u opsegu 300–400 °C uzrokovano je strukturnom relaksacijom koja uključuje oslobađanje stresa i eliminaciju defekata. Termički tretman na temperaturama koje odgovaraju oblasti superohlađene tečnosti vodi ka daljem naglom povećanju susceptibilnosti. Delimična kristalizacija, uzrokovana zagrevanjem na višim temperaturama, vodi ka smanjenju susceptibilnosti, koje postaje izrazitije sa povećanjem stepena kristalizacije. Stabilizacija legure kroz kristalizaciju i dalji rast kristala vodi smanjenju vrednosti magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperature potpuno iskristalisale legure u odnosu na polaznu leguru kao posledica relativno male srednje veličine kristala, usled značajnog efekta međukristalnih površina zrnaste granulirane porozne strukture. Sve ovo pokazuje da su termalna kretanja atoma primarni faktor kod promena magnetnih i električnih svojstava ali i kod promena mikrostrukturnih parametara opaženih kod amorfne legure u ispitivanoj temperaturnoj oblasti.

Uticaj strukturnih promena na mikrotvrdoću

Mikrotvrdoća za svaki uzorak je izračunata kao srednja vrednost sedam pojedinačnih merenja. Promena



Slika 10. Promena magnetne susceptibilnosti tokom zagrevanja do različitih temperatura (levo); magnetna susceptibilnost na sobnoj temperature posle zagrevanja legure do različitih temperatura (desno).

Figure 10. Change in magnetic susceptibility during heating cycle to different temperatures (left); magnetic susceptibility measured at room temperature after thermal treatment at different temperatures (right).

mikrotvrdoće sa porastom temperature zagrevanja, slika 11, pokazuje tri različite oblasti: početni porast (do 503 °C), praćen oblašću stabilne mikrotvrdoće (503–650 °C) a zatim brzim opadanjem (iznad 650 °C). Porast mikrotvrdoće je verovatno posledica formiranja nanokompozita koji obuhvata nanokristale dispergovane u amorfnoj matrici. Dalji porast veličine kristalita po završetku kristalizacije vodi ka naglom padu mikrotvrdoće, usled formiranja zrnaste porozne strukture.

Kinetika kristalizacije

Ukupna energija aktivacije različitih stupnjeva kristalizacije, kao i predeksponencijalni faktori, pod uslovima linearnog zagrevanja, određeni su primenom metoda Kissinger-a i Ozawa-e, baziranih na zavisnosti egzotermnog pika kristalizacije T_k od brzine grejanja, β , tabela 3 [24,25].

Visoke vrednosti prividne energije aktivacije kristalizacije amorfne legure pokazuju, u prvom redu, veliku složenost ovih procesa. Greške su određene kao kvadratni koren devijacije pomnožen sa Studentovim koeficijentom za verovatnoću od 0,95.

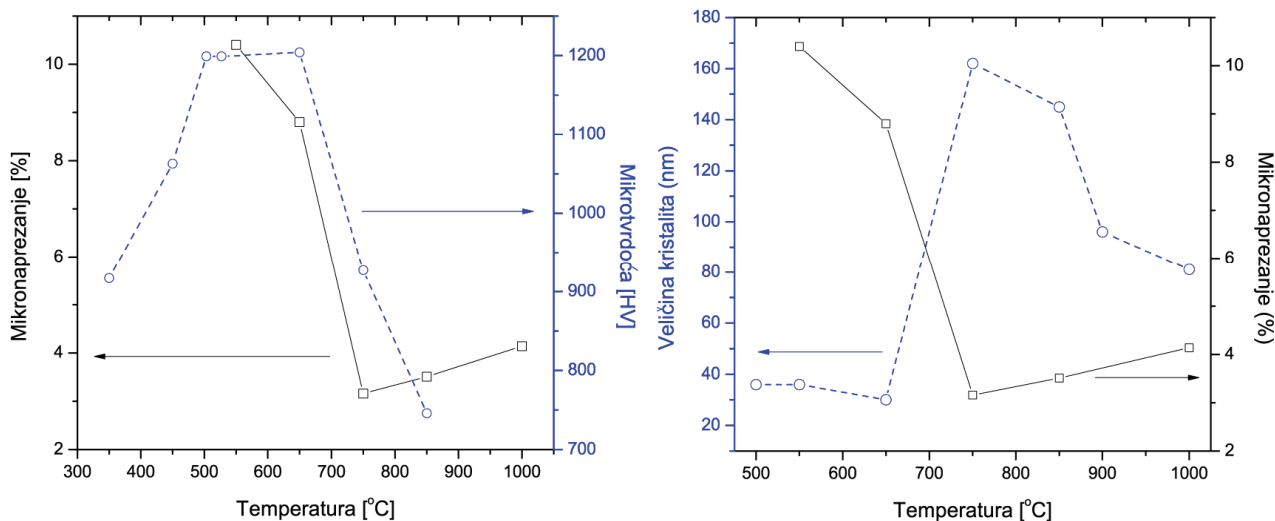
Primenom izokonverzije tehnike [26,27] ispitana je zavisnost promene prividne energije aktivacije od stepena konverzije, α , za sva tri kristalizaciona stupnja. Stepenn konverzija koji odgovara stepenu napredovanja procesa dobijen je iz odnosa $\alpha = S_T/S$, gde je S ukupna

površina egzotermnog pika između temperature T_i , gde kristalizacija tačno počinje i temperature T_f , gde se kristalizacija završava, a S_T je površina između početne temperature T_i i odabrane temperature, T , u opsegu između T_i i T_f .

Nezavisnost prividne energije aktivacije od stepena konverzije za prvi i drugi kristalizacioni stupanj pokazuje da se kristalizacija faza α -Fe(Si) i Fe₃B odvija u jednom stupnju. Za određivanje kinetičkih parametara ovih stupnjeva primenjen je metod testiranja nezavisnosti aktivacionih parametara od brzine grejanja [28]. Na taj način smo dobili konverzionu funkciju u obliku obliku $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ gde $n=3$ za oba ispitivana stupnja. Ovo znači da reakcije kristalizacije faza α -Fe(Si) i Fe₃B odgovaraju Avrami–Erofeev-om A3 mehanizmu, što je jedan od uobičajenih mehanizama reakcija kristalizacije i termalne degradacije u čvrstom stanju [29]. Treći pik, koji je složen, odgovara kristalizaciji Fe₂B, a njegova složenost proističe iz činjenice da se kristalizacije Fe₂B odvija istovremeno kroz dve paralelne reakcije: primarnu kristalizaciju iz amorfnog matriksa i kristalizaciju iz metastabilne Fe₃B faze.

ZAKLJUČAK

Amorfna legura Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ podleže promenama mehaničkih, magnetnih i električnih svojstava usled



Slika 11. Mikronaprezanje faze α -Fe(Si) posle termičkog tretmana, sa mikrotvrdoćom (levo) i srednjom veličinom kristalita (desno).
Figure 11. Microstrain in α -Fe(Si) phase after thermal treatment shown with microhardness (left) and average crystal size of the alloy (right).

Tabela 3. Arrhenius-ovi parametri pojedinačnih kristalizacionih stupnjeva
Table 3. Arrhenius parameters of individual crystallization steps

Arrhenius-ovi parametri	Stupanj 1, α -Fe(Si)		Stupanj 2, Fe ₃ B		Stupanj 3, Fe ₂ B	
	Kissinger	Ozawa	Kissinger	Ozawa	Kissinger	Ozawa
E_a / kJ mol ⁻¹	375,1±0,8	388,7±0,8	341,6±0,5	355,4±0,5	330±10	344,7±10
ln A	56,2±1,0	49,1±0,1	49,3±0,5	43,4±0,5	47±12	41±12
R	0,999	0,999	0,999	0,999	0,972	0,974

promena strukture izazvanih termičkim tretmanom. Tokom zagrevanja legure, opažene su strukturna relaksacija, potom Kirijeva temperatura praćena staklastim prelazom, iza koga sledi oblast pothlađene tečnosti, zatim prvo višestepena kristalizacija i, na kraju, rekristalizacija. Procesi strukturne relaksacije i staklasti prelaz uglavnom utiču na magnetna i električna svojstva, dok kristalizacija dovodi do značajnih promena i u mehaničkim svojstvima legure. Proces kristalizacije vodi do formiranja stabilnih kristalnih faza α -Fe(Si) i Fe₂B, kao i metastabilne Fe₃B faze. Analizom DSC krive, uspeli smo da izračunamo kinetičke parametre za kristalizacije α -Fe(Si) i Fe₃B faza, koje se odvijaju u jednom stupnju. Kristalizacija Fe₂B faze se odvija kroz dve istovremene i paralelne reakcije, što je onemogućilo određivanje njenih kinetičkih parametara. Fazna i mikrostrukturna analiza su ukazale da su ove dve reakcije primarna kristalizacija iz amorfne matrici i kristalizacija iz metastabilne Fe₃B faze.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Projekat broj 172015.

LITERATURA

- [1] M. Iqbal, J.I. Akhter, H.F. Zhang, Z.Q. Hu, Synthesis and characterization of a multicomponent Fe-based bulk amorphous alloy, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 5363–5367.
- [2] S.L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi, Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance, *Mater. Chem. Phys.* **113** (2009) 878–883.
- [3] M. Kopcewicz, A. Grabias, J. Latuch, M. Kowalczyk, Soft magnetic amorphous Fe–Zr–Si(Cu) boron-free alloys, *Mater. Chem. Phys.* **126** (2011) 669–675.
- [4] E.A. Perigo, S. Nakahara, Y. Pittini-Yamada, Y. de Hazan, T. Graule, Magnetic properties of soft magnetic composites prepared with crystalline and amorphous powders, *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 1938–1944.
- [5] M. Stoica, R. Li, S. Roth, J. Eckert, G. Vaughan, A.R. Yavari, [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ metallic glasses with small Cu additions, *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 1476–1480.
- [6] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty, Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.* **55** (2007) 4067–4109.
- [7] A. Shamimi Nouri, Y. Liu, J.J. Lewandowski, Effects of Thermal Exposure and Test Temperature on Structure Evolution and Hardness/Viscosity of an Iron-Based Metallic Glass, *Metall. Mater. Trans. A* **40A** (2009) 1314–1323.
- [8] P. Wesseling, B.C. Ko, L.O. Vatamanu, G.J. Shiflet, J.J. Lewandowski, Effects of Annealing and Pressure on Devitrification and Mechanical Properties of Amorphous Al₈₇Ni₇Gd₆, *Metall. Mater. Trans. A* **39A** (2008) 1935–1941.
- [9] D. M. Minić, V.A. Blagojević, A.M. Maričić, T. Žák, D.M. Minić, Influence of structural transformations on functional properties of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy, *Mat. Chem. Phys.* **134** (2012) 111–115.
- [10] D.V. Louzguine-Luzgin, A. Vinogradov, S. Li, A. Kawashima, G. Xie, A.R. Yavari, A. Inoue, Deformation and fracture behavior of metallic glassy alloys and glassy-crystal composites, *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 1504–1510.
- [11] V.A. Blagojević, D.M. Minić, T. Žák, D.M. Minić, Influence of thermal treatment on structure and microhardness of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy, *Intermetallics* **19** (2011) 1780–1785.
- [12] D. M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D. G. Minić, A. Maričić, Structural transformations of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy induced by thermal treatment, *J. Alloy Compd.* **476** (2009) 705.
- [13] R. Rundel, *PeakFit: Technical Guide*, Jandel Scientific, 1991.
- [14] T. Dergez, F. Konczol, N. Farkas, J. Belagyi, D. Lorinczy, DSC study of glycerol-extracted muscle fibers in intermediate states of ATP hydrolysis, *J. Therm. Anal. Cal.* **80** (2005) 445–449.
- [15] T. Žák, Y. Jirásková, CONFIT: Mössbauer spectra fitting program, *Surf. Interface Anal.* **38** (2006) 710–714.
- [16] K. Stahl, WINPOW Rietveld refinement framework
- [17] O. Schneeweiss, T. Žák, M. Svoboda, A study of interfaces in the microcrystalline alloy Fe₃Si by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions* **60** (1990) 1007–1010.
- [18] T. Hinomura, S. Nasu, H. Kanekizo, S. Hirose, Magnetic properties of Nd-Fe-B nanocrystalline composite magnets, *J. Japan Inst. Metals*, **61** (1997) 184–190.
- [19] J. Quispe Marcatoma, V.A. Peña Rodríguez, and E.M. Baggio-Saitovitch, Magnetic properties and crystallization of the Fe₇₅Si₁₅B₁₀ Amorphous alloy prepared by mechanical alloying, *Hyperfine Interactions* **148/149** (2003) 97–102.
- [20] M. Aykol, A.O. Mekhrabov, M.V. Akdeniz, Nano-scale phase separation in amorphous Fe–B alloys: Atomic and cluster ordering, *Acta Mater.* **57** (2009) 171–181.
- [21] W.J. Yuan, R. Li, Q. Shen, L.M. Zhang, Characterization of the evaluation of the solid solubility of Si in sintered Fe–Si alloys using DSC technique, *Mater. Charact.* **58** (2007) 376–379.
- [22] A. Zaluska, H. Matyja, Crystallization characteristics of amorphous Fe–Si–B alloys, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 2163–2172.
- [23] A. Maričić, D.M. Minić, V.A. Blagojević, A. Kalezić-Glišović, D. M. Minić, Effects of structural relaxation on functional properties of amorphous alloy Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B₇, *Intermetallics* **21** (2012) 45–49.
- [24] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702–1706.
- [25] T.J. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal.* **29** (1970) 301–324.

- [26] J. Flynn, L. Wall, General treatment of thermal gravimetry of polymers, *J. Res. Natl. Bur. Stand Sect A* **70** (1966) 487–523.
- [27] T.J. Ozawa, A New method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** (1965) 1881–1886.
- [28] A.L. Perez-Maqueda, M.J. Criado, J.F. Gotor, J. Malék, Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile *J. Phys. Chem., A* **106** (2002) 2862–2868.
- [29] D.G. Minić, V.A. Blagojević, Lj.E. Mihajlović, V.R. Ćosović, D.M. Minić, Kinetics and mechanism of structural transformations of $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ amorphous alloy induced by thermal treatment, *Thermochim. Acta* **519** (2011) 83–89.

SUMMARY

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ AMORPHOUS ALLOY

Dušan M. Minić¹, Vladimir A. Blagojević², Dragica M. Minić²

¹*Military Technical Institute, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia*

(Professional paper)

Iron-based amorphous alloys have been a focus of considerable scientific interest in recent years, both from a fundamental and practical point of view. A comprehensive study of $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ amorphous alloy investigated its thermal stability and thermally induced changes of the electrical, magnetic and mechanical properties and correlated them with microstructural changes. The alloy was investigated in 25–1000 °C temperature range. Thermally induced structural transformations were investigated using DSC and thermomagnetic measurements, revealing that the alloy exhibits the Curie temperature, glass transition, multi-step crystallization and recrystallization. The crystallization kinetics were determined, under non-isothermal conditions, to include three processes, corresponding to crystallization of α -Fe, Fe_3B and Fe_2B phases, respectively. Microstructural analysis using XRD and Mössbauer spectroscopy suggests that Fe_3B acts as an intermediate in the formation of Fe_2B . The microstructure was investigated on both the surface of the alloy ribbon and on the cross-section, using SEM to determine structural changes of the alloy after thermal treatment. Additionally, the XRD spectra were analyzed to determine the change in microstructural parameters of the alloy caused by the thermal treatment and the structural transformations. Mössbauer spectroscopy was used to determine the distribution of iron atoms between the individual crystalline phases and the amorphous matrix. The functional properties were investigated using measurements of the magnetic susceptibility, electrical resistivity and microhardness and these results were correlated with changes in the microstructural parameters (average crystalline size, micro-strain) and the phase composition. The measurements were performed, where possible, both during heating cycles to observe the change of these properties with temperature, and at room temperature, after individual heating cycles to determine the change in properties caused by annealing at different temperatures.

Keywords: Amorphous alloys • Crystallization • Magnetic properties • Electrical properties • Kinetics