

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 559

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Karel Zábranský

**Struktura,
vlastnosti a stabilita
perspektivních slitin**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Karel Zábranský

**STRUKTURA, VLASTNOSTI A STABILITA
PERSPEKTIVNÍCH SLITIN**

**STRUCTURE, PROPERTIES AND STABILITY OF ADVANCED
ALLOYS**

ZKRÁCENÁ VERZE Ph.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: Ing. Yvonna Jirásková, Ph.D.

Školitel specialista: prof. RNDr. Bohumil Vlach, CSc

Oponenti: Ing. Pter Švec, DrSc
doc. RNDr. Pavel Svoboda
prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc

Datum obhajoby: 16. 10. 2009

KLÍČOVÁ SLOVA

FINEMET, NANOPERM, amorfní, nanokrystalický, magnetické vlastnosti, pevnost v tahu, Youngův modul pružnosti, mikrotvrдость, korozní odolnost, hyperjemné parametry, fázová analýza, Curieova teplota.

KEYWORDS

FINEMET, NANOPERM, amorphous, nanocrystalline, magnetic properties, tensile strength, Young's modulus, microhardness, corrosion resistivity, hyperfine parameters, phase analysis, Curie temperature.

OBSAH

1 ÚVOD	5
2 CÍL PRÁCE.....	5
3 STRUKTURA A VLASTNOSTI NANOKRYSTALICKÝCH MATERIÁLŮ	6
3.1 Struktura.....	6
3.2 Magnetické vlastnosti.....	7
3.3 Mechanické vlastnosti.....	7
3.4 Chemické vlastnosti	8
4 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A METODY	9
4.1 Materiál	9
4.2 Tepelné zpracování	9
4.3 Experimentální metody	9
5 ZKOUMANÉ SYSTÉMY: FM1, FM2, FM3	11
5.1 Termická analýza	11
5.2 Rentgenová difrakce.....	12
5.3 Mössbauerova spektroskopie	13
5.3.1 Vliv tepelného zpracování na změny hyperjenných parametrů a fázové složení.....	13
5.3.2 Citlivost hyperjenných parametrů na tahové namáhání vzorku	15
5.4 Magnetické vlastnosti.....	17
5.4.1 Termomagnetické křivky	17
5.4.2 Vliv tepelného zpracování na změny magnetických parametrů.....	18
5.5 Mechanické vlastnosti	19
5.5.1 Tahové namáhání	19
5.5.2 Mikrotvrdość.....	20
5.6 Chemické vlastnosti	20
6 SHRUTÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	21
6.1 Vliv tepelného zpracování na fyzikální vlastnosti	22
6.2 Vliv mechanického namáhání na hyperjenné parametry	24
7 ZÁVĚR.....	26
8 VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY	27
9 PUBLIKACE AUTORA K TÉMATU DISERTACE	28
10 PUBLIKACE AUTORA NEVZTAHUJÍCÍ SE PŘÍMO K PRÁCI.....	29
CURRICULUM VITAE	30
ABSTRACT	31

1 ÚVOD

Nanomateriály a nanotechnologie jsou dnes jedním z nejrychleji se rozvíjejících oborů. Nanotechnologie zahrnuje soubor technik pro přípravu materiálů tvořených strukturními jednotkami, jejichž alespoň jeden rozměr je menší než 100 nm, tzv. **nanomateriálů**. Tyto materiály vykazují často odlišné vlastnosti od konvenčních materiálů vlivem vysokého podílu hranic zrn a také vysokého podílu povrchových atomů v nich obsažených. Pro jejich výrobu lze použít různý výchozí stav a technologii: • plyný (naprašování, plasmová technologie, napařování, kondenzace z inertních plynů), • kapalný (elektrolytické nanášení, rychlé tuhnutí taveniny), • pevný (elektrojiskrová eroze, mletí, velká plastická deformace). Těmito postupy lze připravit nanomateriály v jednom kroku (jednostupňové) nebo ve dvou i více krocích (vícestupňové). Typickou dvoustupňovou metodou je výroba amorfního prekursoru a jeho transformace do nanokrystalického stavu procesem řízeného tepelného zpracování. Patří sem např. nanokrystalické magneticky měkké slitiny typu **FINEMET** na bázi FeNbCuSiB [1], **NANOPERM** [2] na bázi FeMCuB (M = Nb, Mo, aj.) a **HITPERM** [3] (NANOPERM s částečnou náhradou Fe kobaltem pro vysokoteplotní aplikace).

Přestože výzkumu magneticky měkkých nanokrystalických materiálů je věnována pozornost už dlouhou dobu, celá řada světových pracovišť se jimi zabývá i dnes. Výzkum se ubírá různými cestami, např. modifikací chemického složení, zlepšováním strukturních a fyzikálních vlastností materiálů dodatečným tepelným, případně tepelně-magnetickým zpracováním apod. Velký význam ve výzkumu mají také zdokonalující se a nové experimentální metody umožňující proniknout až do „nitra“ mikrostruktury v atomovém měřítku. Značným přínosem je také současné použití širokého spektra experimentálních metod, což umožňuje poskytnout komplexnější pohled na daný materiál s ohledem na případné další aplikace.

2 CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce bylo studovat vybrané magneticky měkké materiály typu FINEMET a NANOPERM pomocí širokého spektra experimentálních metod, porovnat jejich fyzikální vlastnosti a chování po tepelném zpracování, což přispěje ke komplexnějšímu pohledu na tyto systémy.

Dílčím cílem této práce bylo posouzení vlivu mechanického namáhání na mikrostrukturu těchto materiálů s využitím in-situ Mössbauerovy spektroskopie.

Řešení bylo rozděleno do následujících kroků: • studium problematiky nanokrystalických magneticky měkkých materiálů a současný stav jejich poznání, • výběr a seznámení se s experimentálními technikami a studovanými materiály, • tepelné zpracování vzorků vybraných slitin na teplotách stanovených z DSC analýzy, • vlastní měření fyzikálních vlastností materiálů po různém tepelném zpracování, • sledování vlivu mechanického namáhání vzorků na změny hyperjenných parametrů, • komplexní vyhodnocení výsledků.

3 STRUKTURA A VLASTNOSTI NANOKRYSTALICKÝCH MATERIÁLŮ

3.1 STRUKTURA

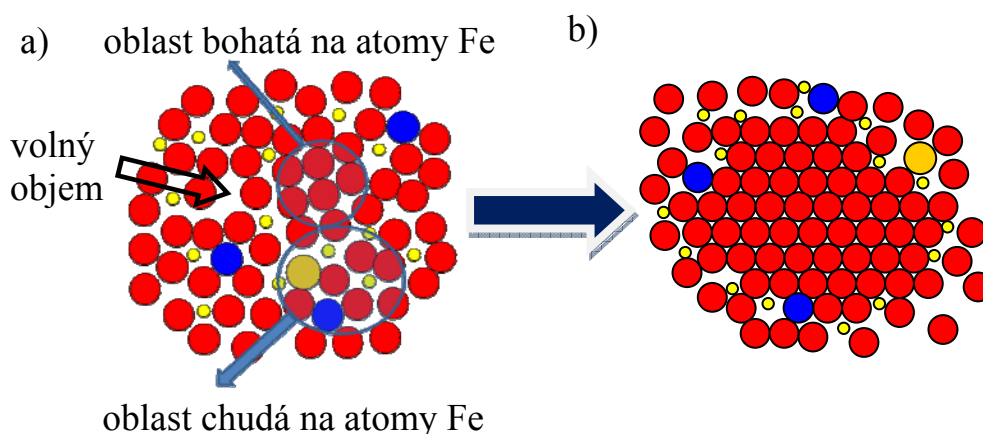
Studované magneticky měkké materiály na bázi Fe obsahují prvky, které lze rozdělit do tří základních skupin skupin:

- nositele magnetického momentu (např. Fe, Ni, Co),
- prvky ovlivňující tvorbu a růst nanokystalů (např. Nb, Zr, Hf, Ta, Cu),
- sklotvorné prvky, které ovlivňují tvorbu amorfni matrice (Si, B, P).

Vedle těchto prvků se v uvedených materiálech používají i prvky jiné, např. Al, Ga, C, W, V, Ge, Cr, Ti, Mo, kterými se prvky výše zmíněných skupin nahrazují částečně nebo i úplně. To podmiňuje vznik široké škály nanokystalických materiálů různého chemického složení a tím také různých strukturních, fyzikálních a chemických vlastností.

Vzájemné zastoupení prvků má velmi důležitou úlohu již při samotné výrobě amorfniho prekursoru tím, že určuje teplotu tavení materiálu, viskozitu taveniny a hlavně kritickou rychlost ochlazování, při které je dosaženo amorfniho stavu.

Po rychlém ochlazení taveniny je materiál v tzv. „as-prepared nebo as-quenched“ (AQ) metastabilním stavu. Struktura je z makroskopického hlediska podobná kapalinám. V atomovém měřítku pak lze najít určitý stupeň uspořádání na krátkou vzdálenost SRO (short range ordering). V pracích některých autorů byla prokázána přítomnost shluků atomů tzv. klastrů, které v následujícím procesu tepelného zpracování slouží jako nukleační centra. Shluky atomů jsou studovány např. pomocí pozitronové anihilace [4].



Obr. 3.1 2D model amorfni a) a nanokystalické b) struktury materiálu $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{16}$.

Zjednodušenou představu o struktuře amorfniho materiálu a změnách vyvolaných následným tepelným zpracováním si lze vytvořit na základě obr. 3.1, kde je v 2D zobrazení 100 atomů slitiny $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{16}$ náhodně uspořádaných v původním as-quenched stavu (obr. 3.1 a) a po tepelném zpracování vedoucím k počátečnímu stádiu nanokystalizace (obr. 3.1 b). V původním stavu lze vidět shluky s různým obsazením atomů i volné objemy, které vznikají následkem rychlého tuhnutí taveniny. Tepelným zpracováním při nízkých teplotách dochází k odžihání volných objemů a topologickému přeuspořádání atomů (relaxace amorfni struktury a tvorba dalších

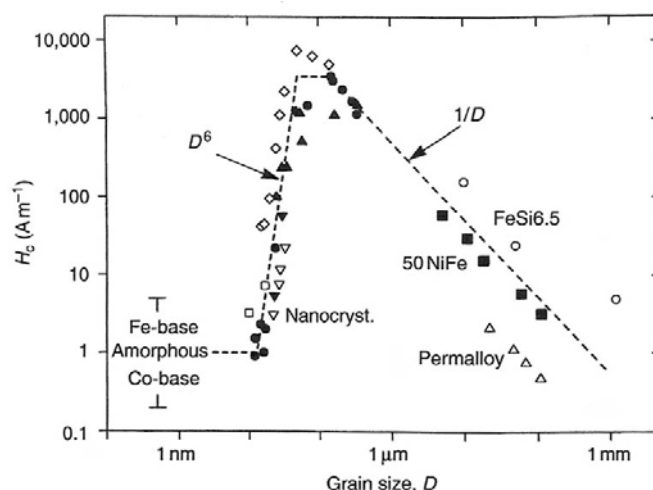
klastrů), čímž se vytváří vhodné podmínky pro tvorbu nanokrystalů. V pracích [5 - 8] byl studován vliv těchto shluků na průběh a tvorbu nanokrystalů.

3.2 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI

Přítomnost nanokrystalů o velikosti $10 \div 20$ nm rozptýlených v amorfni matrici způsobuje výrazně odlišné fyzikální vlastnosti vzhledem k jejich polykrystalickým protějškům. Jednou z nejvíce používaných a studovaných vlastností je magneticky měkké chování takto připravených materiálů.

Jako magneticky měkký materiál označujeme takový, u něhož probíhají magnetizační procesy (pohyb doménových stěn, rotace vektorů spontánní magnetizace) i v relativně slabých polích < 1000 A/m. Takovýto materiál se vyznačuje vysokou permeabilitou, nasycenou magnetickou polarizací, nízkou hodnotou koercivity a tím malými hysterezními ztrátami. Materiálová konstanta – relativní permeabilita μ_r v kombinaci s permeabilitou vakua μ_0 a intenzitou magnetického pole H kvantifikuje magnetickou indukci B .

Pro extrémně magneticky měkké slitiny nabývá hodnota $\mu_r \sim 10^6$. Koercivita se u magneticky měkkých materiálů pohybuje $H_c < 1000$ A/m, kdežto u magneticky tvrdých materiálů $H_c > 10$ kA/m [9].



Obr. 3.2 Závislost koercivity na velikosti zrna [10].

Velikost koercivity, H_c , a magnetické chování krystalických materiálů jsou obecně silně závislé na velikosti zrna D (obr. 3.2). V rozsahu $\sim 0,1 \mu m - 1$ mm je to vztah nepřímé úměry. V této oblasti koercivita s klesající velikostí zrna roste. Důvodem je rostoucí podíl hranic zrn, které slouží jako překážka při pohybu doménových stěn. Pro velmi malá zrna s $D < \sim 50$ nm je situace odlišná – H_c prudce klesá s klesající hodnotou D .

Vysvětlením tohoto jevu je snížení magnetokrystalových a magnetoelastických anizotropií způsobené vlivem struktury, která je tvořena nanokrystalami a amorfni matricí [10].

3.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Mechanické vlastnosti slitin typu NANOPERM a FINEMET ve tvaru tenkých pásků jsou závislé na jejich struktuře a to jak v objemu, tak na povrchu. Jednou z často sledovaných mechanických vlastností amorfniích a nanokrystalických materiálů je jejich tvrdost. Ve většině případů se používá měření mikrotvrdosti podle Vickerse nebo Knoop, které dávají poměrně dobře

reprodukovatelné výsledky. Na základě řady experimentů bylo zjištěno, že mikrotvrdoost materiálu v nanokrystalickém (nk) stavu je vyšší než u téhož materiálu ve stavu amorfním.

Tyto slitiny vykazují v největší míře pouze elastické chování. Plastická deformace v okamžiku lomu je u nanokrystalických slitin velmi malá v porovnání s jejich polykrystalickými protějšky [11 - 13]. Toto chování je často připisováno plastické nestabilitě, způsobené vlivem chybějícího mechanismu zpevňování. Rovněž dislokace, přítomné v krystalech hrubozrnných materiálů, které hrají důležitou roli v procesech plastické deformace, nebyly u nk materiálů experimentálně prokázány.

Informace o mechanických vlastnostech nk materiálů jsou publikovány v literatuře častěji pro čisté kovy nebo jednodušší slitiny. Naopak velmi málo údajů lze nalézt pro složitější systémy, kterými jsou i slitiny typu FINEMET a NANOPERM.

Většina nk materiálů připravených z amorfních prekursorů se vyznačuje křehkostí, což znesnadňuje manipulaci s těmito materiály při měření.

Obecně lze říci, že mechanické vlastnosti nk materiálů jsou oblastí, která není dosud dostatečně probádaná a především je závislá na vývoji nových testovacích přístupů, které by byly pro tento typ materiálů použitelné a dávaly spolehlivé a reprodukovatelné výsledky.

3.4 CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Další důležitou vlastností je odolnost studovaných materiálů vůči korozi a ostatním vlivům okolního prostředí, která je důležitá především z hlediska jejich použití. Tvorba korozních produktů může negativně ovlivnit užité vlastnosti studovaných materiálů. Podobně jako u polykrystalických materiálů, stabilitu nanokrystalických slitin lze ovlivnit především chemickým složením a jejich strukturou. Z výsledků různých experimentů je známo, že použití některých prvků ve slitině (např. Ni, Co, Si apod.) přispívá k výraznému zvýšení korozní odolnosti. Na druhé straně však tyto prvky mohou mít i nežádoucí vliv na jiné fyzikální vlastnosti, např. magnetické nebo mechanické. V práci [14] byl studován vliv zředěného roztoku kyseliny sírové na různé typy nanokrystalických materiálů a bylo zjištěno, že korozní odolnost roste od: $Fe_{80}Nb_{3,5}Zr_{3,5}B_{12}Cu_1 < Fe_{38,5}Co_{38,5}Zr_7Cu_1B_{15} < Fe_{73}Nb_3Si_{13,5}B_{9,5}Cu_1 < Fe_{38}Co_{34}Nb_6Cu_1Si_{10}B_{11}$.

Vyšší korozní odolnost byla pozorovaná u materiálů obsahujících křemík. V práci [15] bylo zjištěno, že rostoucí obsah křemíku v materiálech typu FeNbCuSiB vede k vyšší korozní odolnosti. To se projevuje také u materiálů v nk stavu, kdy vyšší korozní odolnost vykazoval materiál s obsahem 16,5 at. % Si vzhledem k materiálu, který obsahoval pouze 2,5 at. % Si. Vyšší korozní odolnost u materiálu s 16,5 at. % Si je připisována obohacení povrchu vzorku křemíkem a tvorbou pasivačních oxidických povlaků.

4 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A METODY

4.1 MATERIÁL

Technologie výroby; lité taveniny na rotující Cu válec; tvar materiálu - pásek

Tab. 4.1 Chemické složení studovaných slitin a rozměr dodaných pásků.

Označení vzorku	Typ	Nominální složení [at. %]	Rozměr pásku š [mm] x t [μm]
FM1	NANOPERM	$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$	$9,80 \pm 0,01 \times 28,5 \pm 2,0$
FM2	FINEMET	$\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$	$9,50 \pm 0,01 \times 28,5 \pm 1,5$
FM3		$\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$	$9,70 \pm 0,01 \times 22,2 \pm 1,2$

4.2 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ

Žihání v odporové vakuové peci; vakuum $>10^{-3}$ Pa.

4.3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

DSC: Diferenciální skenovací kalorimetrie - zařízení NETZCH DSC 404 C; teplotní rozsah $20\text{ }^\circ\text{C} \div 1000\text{ }^\circ\text{C}$; rychlost ohřevu $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; ochranná atmosféra: argon. Naměřené závislosti byly zpracovány v programu Proteus Analysis a vykresleny pomocí Grapher 6.0 (Golden Software).

SEM: Skenovací elektronová mikroskopie - zařízení Jeol JSM 6460 vybavené analyzátozem EDAX.

TEM: Transmisní elektronová mikroskopie - transmisní elektronový mikroskop CM12 TEM/STEM Philips s ultra tenkým oknem EDAX Phoenix.

AFM: Mikroskopie atomárních sil - zařízení NTEGRA, NT-MDT, Rusko. Pro zpracování naměřených snímků a vyhodnocení drsností povrchu byl využit program Image Analysis 2. 2. 0.

XRD: Rentgenová difrakce - zařízení Philips X'Pert MPD Panaytical; rentgenka: Co, $\lambda = 0,17890\text{ nm}$; rozsah: 20° až 135° , krok $0,008^\circ$. Pro analýzu naměřených spekter byl využit program X'Pert High Score Plus a X'Pert Data Viewer.

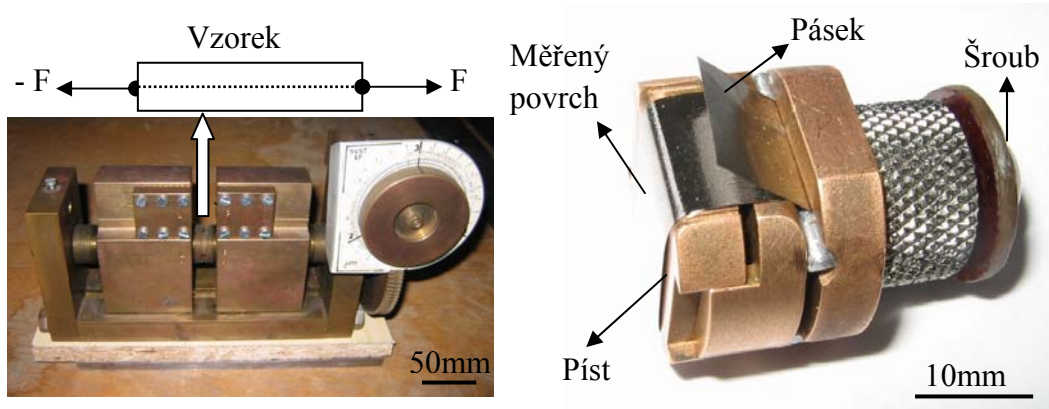
Mössbauerova spektroskopie: uspořádání na průchod pomocí γ -záření (TMS) – objemové vlastnosti; uspořádání na odraz pomocí konverzních elektronů (CEMS) povrchové oblasti o tloušťce $\sim 200\text{ nm}$; teplota měření: pokojová; zdroj: $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$; rozsah rychlostní stupnice $\pm 12\text{ mm/s}$; kalibrace: fólie čistého α – Fe. Naměřená spektra byla analyzována pomocí programového balíku CONFIT [16].

Mössbauerova spektroskopie a in-situ tahové namáhání: měření v módu TMS a CEMS; tahové namáhání vzorku pomocí přípravků znázorněných na obr. 4.1:

- vlevo pro geometrii TMS: vzorek upnutý do tahového přípravku měl délku 60 mm, efektivní délka mezi čelistmi byla $l_0 = 10\text{ mm}$, jedné otáčce ovládacího kola odpovídalo zvětšení vzdálenosti mezi čelistmi o $l_1 = 3\text{ }\mu\text{m}$. Změny hyperjemných parametrů byly vztaženy k deformaci vyjádřené $\Delta l/l_0$, kde $\Delta l = n l_1$ a n značí počet otáček. Spektra byla snímána při pokojové teplotě nejdříve bez mechanického namáhání a potom při jednotlivých stupních tahového zatížení až do přetržení vzorků. Z důvodů časové náročnosti byly měřeny vzorky pouze v původním, AQ, stavu.

- vpravo pro geometrii CEMS: vzorek v přípravku je veden přes píst a na obou koncích zafixován. Délka vzorku mezi fixačními body (efektivní) je $x_0 = 32\text{ mm}$. Vzorek je zatěžován postupným vytlačováním pístu pomocí šroubu. Ze stoupání závitu byla stanovena délka $\Delta x = 600\text{ }\mu\text{m}$ protažení vzorku při jedné otáčce šroubu. Deformace je tedy vyjádřena podobným způsobem

jako v předešlém případě: $2\Delta x_n/x_0$ kde n značí počet otáček. Vnější tahově namáhaný povrch je vystaven γ - záření z mösbauerovského izotopu. Přípravek pro tahové namáhání vzorků a sledování změn hyperjemných parametrů v módu CEMS byl navržen a vyroben během řešení disertační práce a pokud je známo, takové měření nebylo dosud realizováno. Základní myšlenka vychází ze skutečnosti, že při namáhání vždy dochází nejvíce k zatěžování povrchu. Z tohoto důvodu, by měla CEMS měření ukázat větší odezvu na mechanické namáhání vzorku než měření TMS.



Obr. 4.1 Vlevo: přípravek pro měření v geometrii TMS; vpravo: přípravek pro měření v geometrii CEMS.

Magnetická měření: zařízení - vibrační magnetometr EG&G model No. 4500 Princeton Applied Research Corporation; **hysterezní smyčky** byly měřeny při pokojové teplotě v maximálním přiloženém magnetickém poli cca $\pm 1,2$ MA/m. Z hysterezních smyček byly získány následující parametry: koercivita H_c , nasycená magnetická polarizace J_s , remanentní magnetická polarizace J_r a pravouhlost.

Termomagnetická měření: měření v konstantním magnetickém poli 4 kA/m; teplotní cyklus: $20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min} \rightarrow 100\text{ }^\circ\text{C}$; rychlost ohřevu $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, rychlost chladnutí: setrvačností pece; vakuum lepší jak 10^{-5} Pa.

Mechanické vlastnosti: tahová zkouška – zařízení: elektromechanický zkušební stroj INSTRON 8862; rychlost posuvu příčnicku: 1 mm/min; délka vzorků: 60 mm. Z naměřených hodnot byla vypočítána mez pevnosti materiálu σ_m . Výsledná hodnota uvedená v práci je aritmetickým průměrem z deseti měření.

Skutečná deformace byla stanovena pomocí metody optické digitální korelace. Fotografie byly vyhodnocovány v programu Corelli q4. Z hodnoty skutečné deformace byl stanoven modul pružnosti daného materiálu pomocí Hookova zákona.

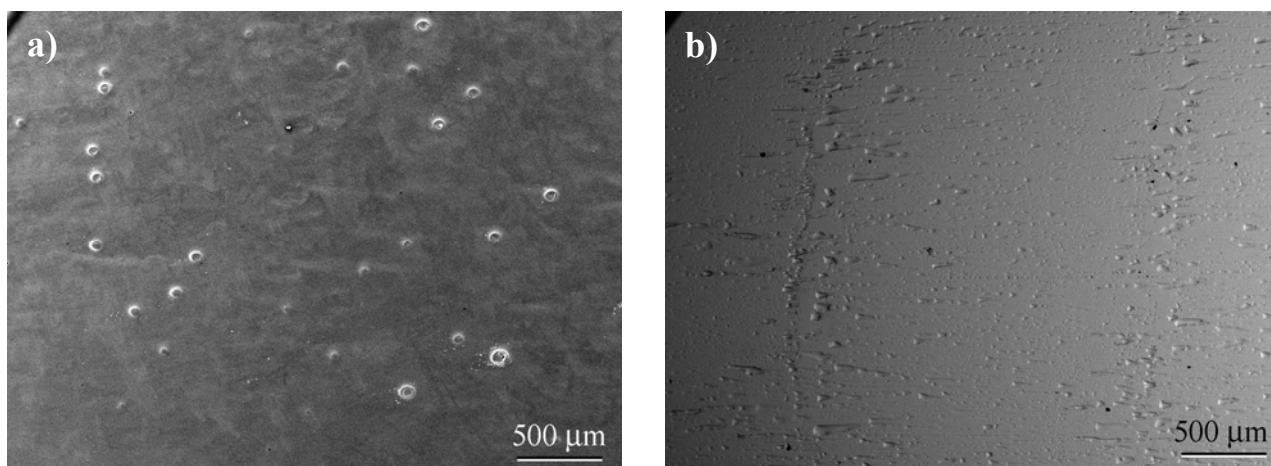
Mikrotvrdost - zařízení: mikrotvrdoměr LECO LM 247AT a Vickersův indentor; optimální zatížení: 25 g ($\sim 0,25$ N); vzorky byly zalisovány do prskyřice, povrch průřezu vzorku byl před měřením vybroušen a vyleštěn.

Chemické vlastnosti: polarizační test; zařízení: potenciostat Gill AC firmy ACM ovládaný programem ACM – Instruments 5.0; třielektrodové zapojení: vzorek (pracovní elektroda) - Ag/AgCl (referenční elektroda) – Pt (měřicí elektroda); roztok: 3,5 % NaCl (pH 6,5); objem komůrky: 300 ml, pokojová teplota; velikost exponované plochy: $0,5\text{ cm}^2$. Po stanovení volného korozního potenciálu, cca po 30 min, bylo zahájeno polarizační měření od - 250 mV (vzhledem

k volnému koroznímu potenciálu) rychlostí 0,2 mV/s. Z naměřených závislostí byly určeny korozní rychlosti pomocí Tafelových přímk.

5 ZKOUMANÉ SYSTÉMY: FM1, FM2, FM3

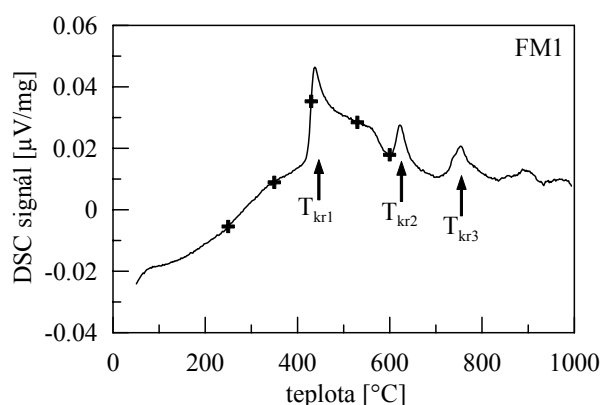
Na lesklém povrchu vzorků materiálu FM1 byla pomocí SEM zjištěna přítomnost bublin (obr. 5.1 a), kdežto u ostatních dvou slitin nebyly nalezeny povrchové vady tohoto typu. Na matné straně byly pozorovány prohlubně „kavity“ (obr. 5.1 b) ve shlcích, které se pravidelně opakovaly. Mechanismus jejich tvorby spočívá v zachytávání plynu mezi povrchem pásku a chladicího válce při jeho výrobě.



Obr. 5.1 Lesklý a), a matný b) povrch pásku vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$.

Rychlost tuhnutí taveniny je odlišná na lesklé a matné straně a s tím jsou spojené rozdílné strukturní vlastnosti povrchů pásku, což společně s povrchovými reliéfy ovlivňuje některé fyzikální vlastnosti.

5.1 TERMICKÁ ANALÝZA



Slitina	T_{kr1}	T_{kr2}	T_{kr3}
	[°C]	[°C]	[°C]
FM1	426	613	735
FM2	428	613	739
FM3	491	535	973

Tab. 5.1 Krystalizační teploty stanovené z DSC křivky.

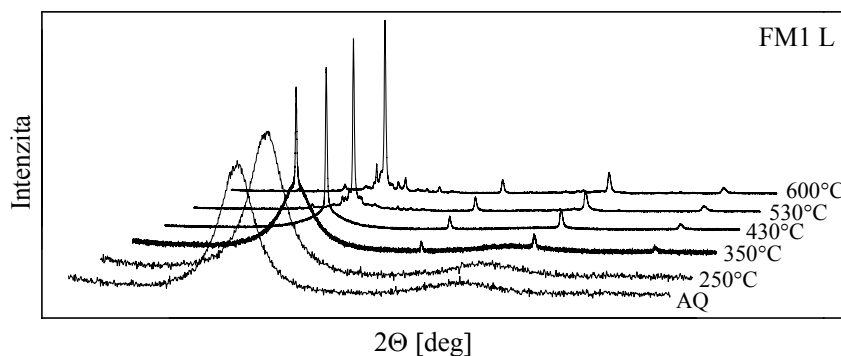
Obr. 5.2 DSC křivka vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$; T_{kr} – teplota krystalizace, + – teploty žhání (T_a).

Na obr. 5.2 je příklad DSC křivky pro materiál FM1, v tab. 5.1 jsou uvedeny hodnoty pro kritické teploty všech zkoumaných vzorků. Výrazné exotermické píky odpovídají krystalizačnímu procesu, kdy při teplotě T_{kr1} dochází k tvorbě nanokrystalů $\alpha - \text{Fe}$ u vzorku FM1, $\alpha - \text{FeSi}$ u vzorku FM2 a $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ u vzorku FM3. Další teploty T_{kr2} a T_{kr3} odpovídají

tvorbě boridů (Fe_3B a Fe_2B) a krystalizaci zbytkové amorfni fáze. Na základě termické analýzy byly stanoveny teploty, T_a , pro následné tepelné zpracování vzorků vyznačené v obr. 5.2 křížkem.

5.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Na obr. 5.3 je příklad rentgenogramů vzorku FM1 v jednotlivých strukturních stavech naměřených z lesklé strany. Tato měření reprezentují strukturu povrchu a část objemu vzorku, neboť penetrační hloubka rentgenového záření je u těchto typů materiálů ~ 10 až $12 \mu\text{m}$. Spektra vzorků v původním amorfni stavu pro FM1 a FM3 představují typická spektra amorfniho materiálu.



Obr. 5.3 Rentgenová spektra vzorku $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ snímaná z lesklé strany vzorku v původním stavu (AQ) a po žíhání při uvedených teplotách.

První náznak tvorby nanokrystalů se objevuje pro materiál FM1 po žíhání při $T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ a pro FM3 při $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$. V případě materiálu FM2 byla jak z lesklé, tak z matné strany vzorku v původním stavu detekována krystalická fáze, reprezentovaná ostrými píky superponovanými na širokých amorfniích čarách. Této fáze bylo přítomno více ve spektrech snímaných z lesklé strany. Analýza XRD spekter potvrdila tvorbu nanokrystalických fází $\alpha - \text{Fe}$ (FM1), $\alpha - \text{FeSi}$ (FM2) a $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ (FM3). Po žíhání při vyšších teplotách byla analýzou určena přítomnost Fe_3B a Fe_2B .

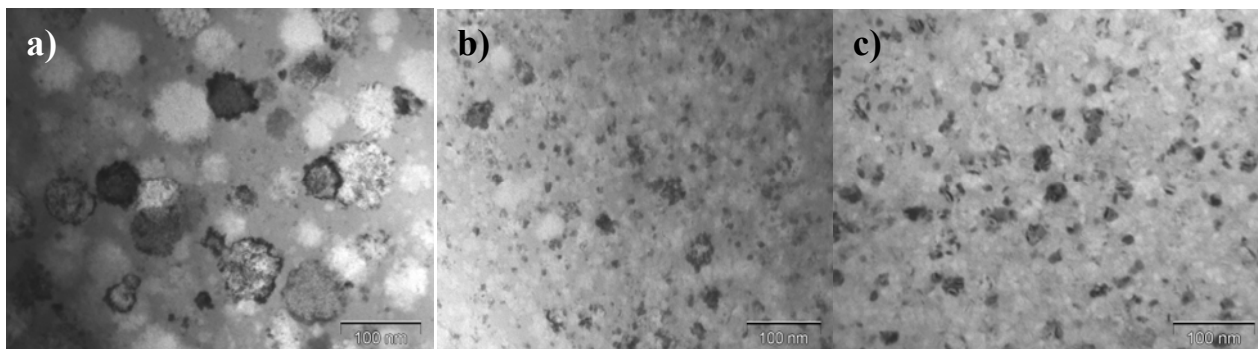
Z parametrů prvních (110) píků XRD spekter vzorků FM1, FM2 a FM3 byly pomocí programu X'Pert Data Viewer (Scherrerova rovnice) určeny průměrné hodnoty velikosti zrn. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5.2.

Tab. 5.2 Průměrná velikost zrn, D_L (lesklá strana) D_M (matná strana), v závislosti na tepelném zpracování vzorků FM1, FM2 a FM3.

	Průměr	AQ	250°C	350°C	430°C	530°C	600°C
FM1	D_L [nm]	-	-	16,1	30,9	32,8	32,0
	D_M [nm]	-	-	17,8	29,8	30,7	31,7
FM2	D_L [nm]	36,7	38,1	37,4	24,6	32,0	31,0
	D_M [nm]	29,4	35,5	36,9	14,1	13,6	15,4
FM3	D_L [nm]	-	-	-	-	19,0	28,4
	D_M [nm]	-	-	-	-	19,0	29,4

Na obr. 5.4 jsou snímky pořízené transmisní elektronovou mikroskopií vzorků FM1, FM2 a FM3 po žíhání při teplotě $530 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obrázcích jsou patrné nanokrystal, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí $10 - 80 \text{ nm}$. Analýzou všech pořízených fotografií bylo zjištěno, že největší zastoupení mají nanokrystal o velikosti $\sim 40 \text{ nm}$ (FM1), $\sim 20 \text{ nm}$ (FM2) a $\sim 15 \text{ nm}$ (FM3). Tento

výsledek je v dobré shodě s průměrnou velikostí nanokrystalů určenou z rentgenových spekter (tab. 5.2).

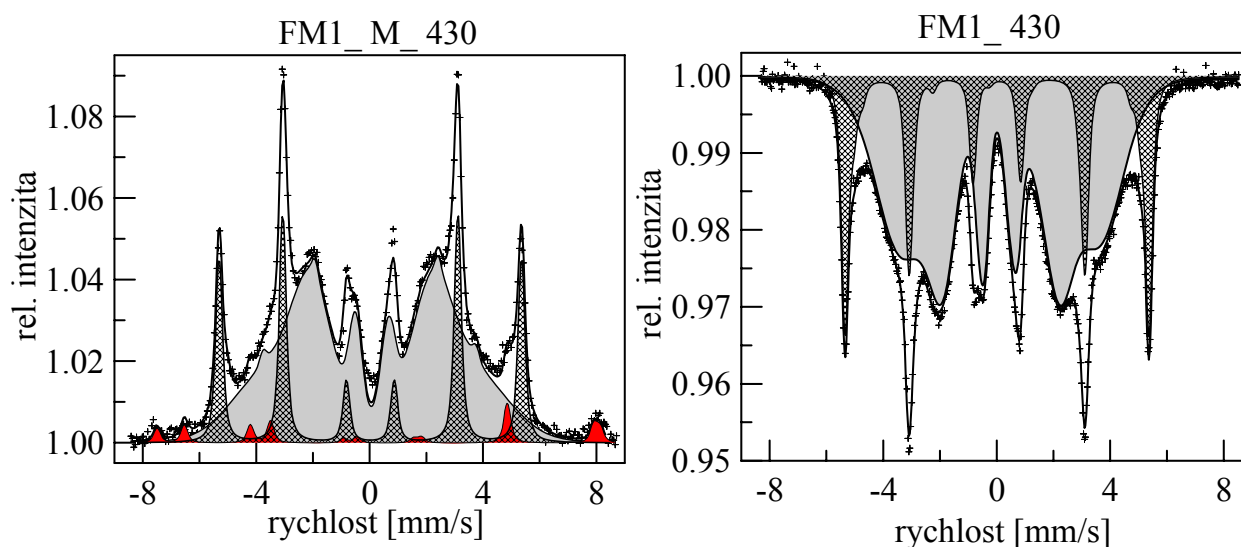


Obr. 5.4 TEM vzorků a) FM1, b) FM2 a c) FM3 žíháných při teplotě 530°C, zvětšení: 140 000x.

5.3 MÖSSBAUEROVA SPEKTROSKOPIE

5.3.1 Vliv tepelného zpracování na změny hyperjemných parametrů a fázové složení.

Pro dosažení spolehlivého proložení experimentálních bodů všech vzorků v amorfním a relaxovaném amorfním stavu bylo použito dvou gaussovských distribucí hyperjemné indukce. Tento strukturní model, podrobněji popsany v kapitole 3.1, odpovídá představě o uspořádání amorfni struktury do náhodně uspořádaných oblastí s různým zastoupením atomů uspořádaných na krátkou vzdálenost. Distribuci s vyšší hodnotou hyperjemné indukce (C_{hf}) byly přiřazeny oblasti s převažujícími magnetickými atomy (Fe, Ni), druhá distribuce (C_{lf}) reprezentuje oblasti, v nichž dominují atomy Nb, Cu, B. Tvar mössbauerovských spekter se mění se vznikajícími krystalickými fázemi. Spektra feromagnetických (fm) krystalických fází jsou zastoupena jedním nebo více sextety (šesticí úzkých čar) s přibližně lorentzovským tvarem čáry, paramagnetické (pm) fáze jsou reprezentovány singletem (jednou čarou), nebo dubletem (dvojicí čar). Mössbauerovská fázová analýza spekter vzorku FM1 ukázala, že v AQ stavu byl vzorek plně amorfni.



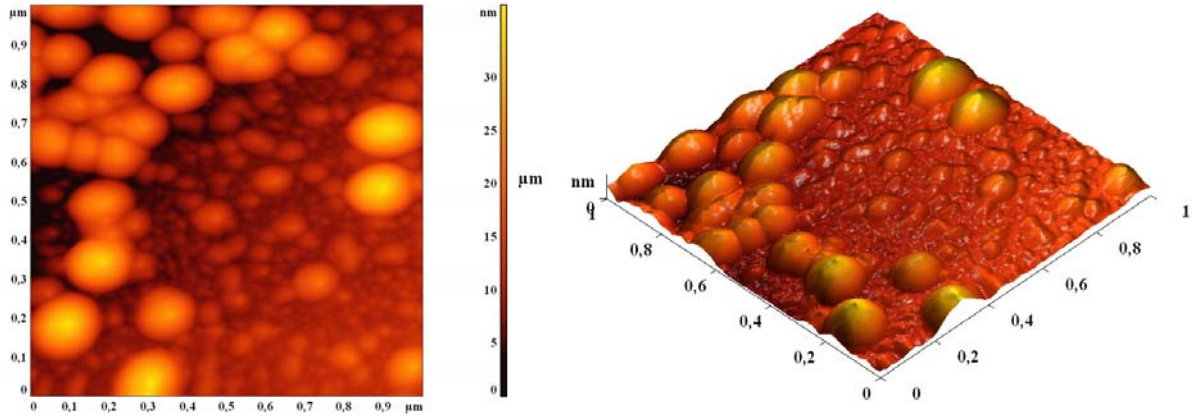
Obr. 5.5 Mössbauerovská spektra vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$ žíháném při 430 °C; vlevo spektrum matného povrchu CEMS, napravo spektrum TMS.

Po žíhání při $T_a = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ byl vzorek stále amorfni, ale na obou povrchích byl detekován oxid Fe_3O_4 (~ 4 %). Komponenta reprezentující krystalickou fází $\alpha - \text{Fe}$ se objevila po žíhání při $T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ a to ~ 10 % na povrchu a 4 % v objemu vzorku. Rovněž byla na povrchu opět přítomná vrstva oxidu Fe_3O_4 (~ 10 %). Po žíhání při $T_a = 430 \text{ }^\circ\text{C}$ (obr. 5.5) byl obsah krystalické fáze přibližně 30 % a to jak v povrchu, tak v objemu vzorku. Tato fáze je na obrázku reprezentována šrafovaným spektrem. Zbytkové amorfni fázi odpovídá šedá komponenta a červená pak reprezentuje oxidickou fází (Fe_3O_4), která byla detekována v povrchové vrstvě vzorku a jejíž obsah byl asi 4 %. Po žíhání při $T_a = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ fázová analýza ukázala navíc přítomnost boridů železa Fe_2B , Fe_3B s podílem 12 % v objemu, 14 % na lesklém a 15 % na matném povrchu. Vzorek FM2 vykazoval už v původním AQ stavu přítomnost krystalické fáze $\alpha - \text{FeSi}$ na obou povrchích (lesklý povrch ~ 29 % a matný povrch ~ 3 %), zatímco měření objemu neprokázalo žádné známky krystalizace. Dalším tepelným zpracováním rostl obsah krystalické fáze na úkor amorfni a to jak na lesklém a matném povrchu. Tento stav se změnil po žíhání při $T_a = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy byla detekována krystalická fáze $\alpha - \text{FeSi}$ také v objemu vzorku. Její obsah byl ~ 29 %. Žíháním při $600 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo ve vzorku k tvorbě boridů Fe_3B a Fe_2B o obsahu 12 % v objemu a přibližně 25 % v povrchu.

Vzorky materiálu FM3 vykazovaly amorfni strukturu až do $T_a = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy se na matném povrchu objevuje komponenta příslušející krystalické fází $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ (~ 13 %). Při $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ je přítomnost fáze $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ detekována jak na matném (55 %) a lesklém (60 %) povrchu, tak v objemu vzorku (30 %). Dále byla na obou povrchích zjištěna přítomnost fáze boridů železa Fe_2B a Fe_3B (~ 5 %). Zvýšením žíhací teploty na $T_a = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k precipitaci boridické fáze i v objemu vzorku (3 %) a zvýšení podílu $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ o 8 % v objemu a o 14 % (lesklá) a o 15 % (matná) v povrchových vrstvách. U žádného vzorku materiálu FM3 nebyla detekována oxidická fáze.

Na základě výsledků Mössbauerovy spektroskopie a XRD měření byla vypočítána tloušťka, Λ , mezizrnne amorfni fáze. Pro $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ je $\Lambda = 13,4 \text{ nm}$ (FM1), $\Lambda = 4,5 \text{ nm}$ (FM2), $\Lambda = 19 \text{ nm}$ (FM3).

Průběh krystalizace povrchů vzorků sledovaný Mössbauerovou spektroskopií byl doplněn pozorováním povrchů pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Tato pozorování ukázala, že povrchy vzorků FM1 a FM3 v původním stavu neobsahovaly nanokrystaly, zatímco u vzorku FM2 byla zřejmá přítomnost nanokrystalické fáze již v AQ stavu, což odpovídalo výsledkům XRD a mössbauerovské fázové analýzy CEMS spekter. Stav povrchu vzorku FM3 po nanokrystalizaci je zřejmý z obr. 5.6, kde je zachycen lesklý povrch vzorku po žíhání při $T_a = 530 \text{ }^\circ\text{C}$. Pomocí AFM byla změřena u všech stavů vzorků FM1 ÷ FM3 také drsnost povrchu. Výsledky u vzorku v AQ stavu jasně ukázaly na větší drsnost matného povrchu v porovnání s lesklým.



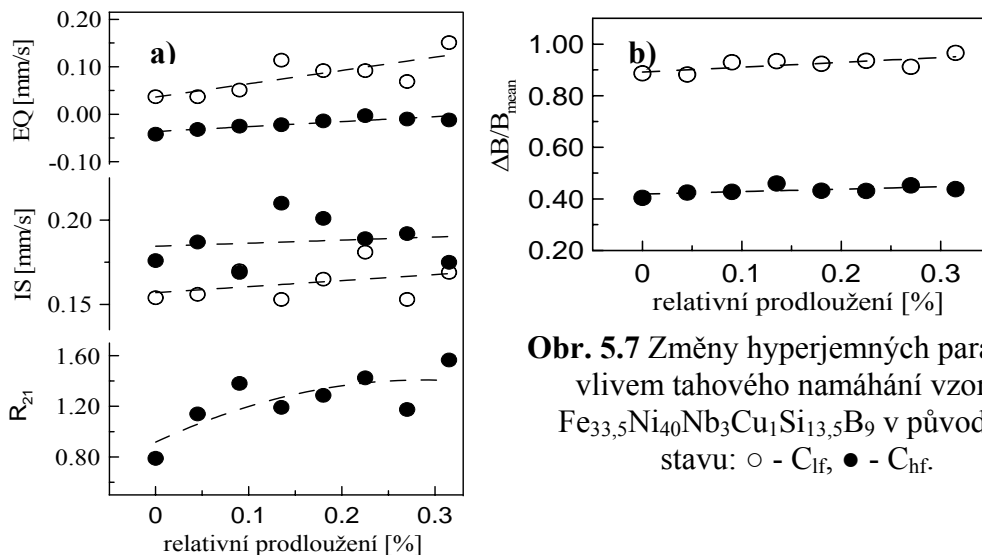
Obr. 5.6 Povrch lesklé strany vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ žíhaného při 530 °C; 2D zobrazení vlevo a 3D vpravo (1 μm x 1 μm).

5.3.2 Citlivost hyperjenných parametrů na tahové namáhání vzorku

Hyperjenné interakce mohou být ovlivněny také mechanickým namáháním. Použití Mössbauerovy spektroskopie s určitým omezením je známo z experimentů, kdy jsou změny ve struktuře indukované působením vysokých tlaků [17 - 21]. Mnohem méně informací existuje v literatuře o vlivu tahového namáhání na změny mikrostruktury a odezvu hyperjenných parametrů na tyto změny.

K namáhání vzorků FM1 ÷ FM3 v původním AQ stavu při současném snímání mössbauerovských spekter a to jak v transmisním uspořádání, tak v uspořádání na odraz byla využita zařízení popsána v podkapitole 4.3. Vzhledem k tomu, že v současném stavu ani jedno z použitých zařízení neumožňovalo stanovit skutečnou velikost tahového napětí ve vzorku, byly parametry vztaženy k deformaci vyjádřené relativní změnou délky vzorku (viz podkap. 4.3). Naměřená spektra byla analyzována pomocí dvou distribucí hyperjenné indukce souvisejících se strukturním modelem popsaným v kap. 3.1.

U všech vzorků byly sledovány změny izomerního posuvu (IS), kvadrupólového (EQ) štěpení, poměr šířky distribuce a střední hodnoty hyperjenné indukce ($\Delta B/B_{\text{mean}}$) a poměr 2. a 1. čáry mössbauerovského spektra (R_{21}) v závislosti na stupni mechanického namáhání. Tyto parametry byly získány jak analýzou TMS (objem vzorku), tak CEMS (povrch vzorku) spekter.

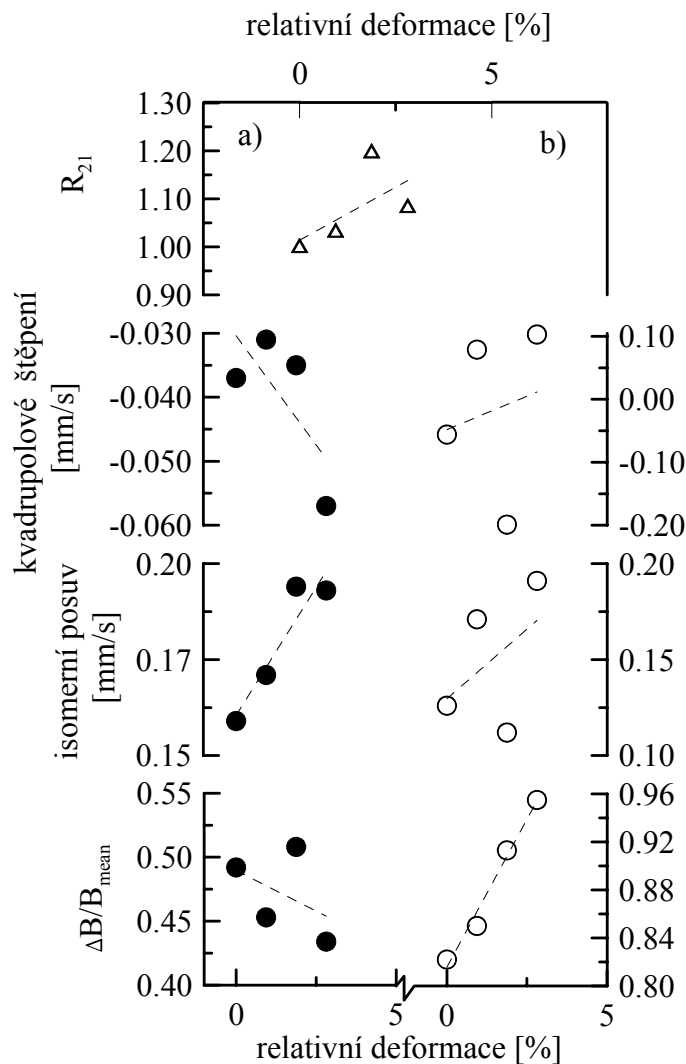


Obr. 5.7 Změny hyperjenných parametrů vlivem tahového namáhání vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu: \circ - C_{lf}, \bullet - C_{hf}.

Na obr. 5.7 a 5.8 jsou jako příklad uvedeny změny zmíněných parametrů na stupni deformace pro vzorek FM3 a to jak pro vysokopolní (●) tak nízkopolní (○) komponentu.

Z těchto závislostí (podobně i pro vzorky FM1 a FM2) je zřejmé, že odezva hyperjerných parametrů na tahové namáhání je většinou lineární a v případě vzorku FM3 se izomerní posuv obou komponent výrazně neměnil, což nasvědčovalo tomu, že během deformace nedocházelo k výraznému chemickému přeuspořádání atomů. Ze změn kvadrupolového štěpení lze vyvodit závěr, že oblasti (klastry) s dominujícími magnetickými atomy se deformují s přiloženým tahovým namáháním méně, než oblasti s převažujícími atomy Nb, Cu a B. Ze závislostí $\Delta B/B_{\text{mean}}$ bylo vidět, že ΔB se přiloženým namáháním měnila výrazně více, než B_{mean} . Změny hyperjerných parametrů vlivem mechanického namáhání jsou menší v objemu vzorku, než na povrchu vzorku. To lze vysvětlit volnějšími vazbami mezi povrchovými atomy. Tento výsledek je v souladu s předpokládanou větší odezvou změn ve struktuře povrchu na mechanické namáhání.

Hodnoty R_{21} odpovídají náhodnému uspořádání magnetických momentů vzorku v nezátíženém stavu a postupnému uspořádávání magnetických momentů do směru přiloženého tahového namáhání.

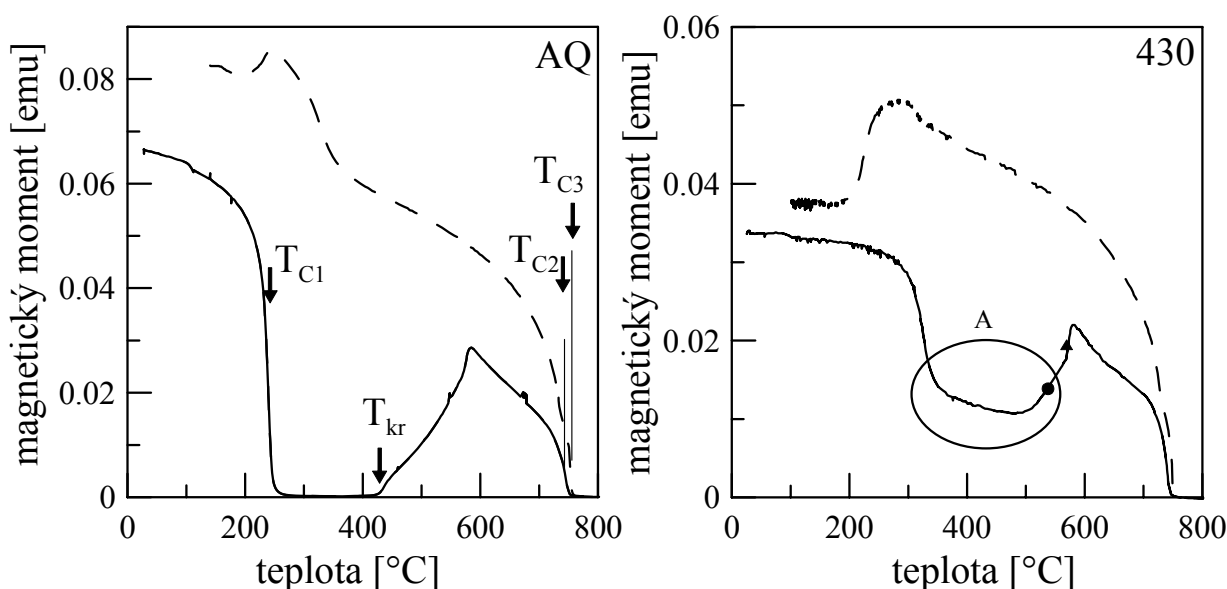


Obr. 5.8 Závislost změn hyperjerných parametrů vlivem mechanického namáhání lesklého povrchu vzorku $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ v původním stavu: ○ - C_{lf} , ● - C_{hf} , Δ – platí pro obě komponenty.

5.4 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI

5.4.1 Termomagnetické křivky

Příklad termomagnetických křivek pro vzorek FM1 v původním, AQ, stavu a po žíhání při $T_a = 430$ °C je na obr. 5.9. Na křivce pro AQ stav vzorku (vlevo) jsou vyznačeny kritické teploty T_{C1} - Curieova teplota amorfni fáze, T_{C2} - Curieova teplota boridů železa a T_{C3} - Curieova teplota α -Fe nanokrystalů. Teplota vzniku nanokrystalů α -Fe v původní amorfni matrici je označena T_{kr} . Na obr. 5.9 vpravo jsou vyznačeny teploty vzniku metastabilní fáze Fe_3B (●) 503 °C a fáze Fe_2B (▲) 560 °C. Hodnoty krystalizačních teplot získané z křivek v AQ stavu jsou u všech slitin ve velmi dobré shodě s teplotou T_{kr1} určenou z DSC křivek (tab. 5.1 a tab. 5.3). Z termomagnetických křivek je dále zřejmé, že u vzorků žíhaných v intervalu relaxačních teplot (tj. do ~ 350 °C) se zvyšuje teplota přechodu amorfni fáze z feromagnetického do paramagnetického stavu (T_{C1}), i když nedochází ke změně jejího chemického složení. Podobné zvýšení Curieovy teploty amorfni fáze bylo pozorováno u slitiny FeMoCuB [22]. To lze připsat změně v uspořádání atomů.



Obr. 5.9 Termomagnetické křivky vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$ v původním stavu (AQ) a po tepelném zpracování při 430 °C; T_C - Curieova teplota, T_{kr} - teplota krystalizace.

K výraznějším změnám T_C amorfni fáze dochází u vzorků žíhaných při vyšších teplotách vlivem tvorby nanokrystalické fáze a tím změně v chemickém složení zbytkové amorfni fáze. Přítomnost nanokrystalické fáze ve vzorku způsobí, že magnetický moment po překročení teploty T_{C1} neklesne na nulovou hodnotu. Pro materiál FM1 je to patrné u vzorku žíhaného při $T_a = 350$ °C, a výrazněji pak pro vzorek vyžíhaný při $T_a = 430$ °C (viz obr. 5.9 vpravo).

Tab. 5.3 Kritické teploty získané extrapolací z naměřených termomagnetických křivek materiálů FM1, FM2 a FM3 (T_{kr} - krystalizační teplota, T_{tr} - teplota transformace $Fe_3B \rightarrow Fe_2B$).

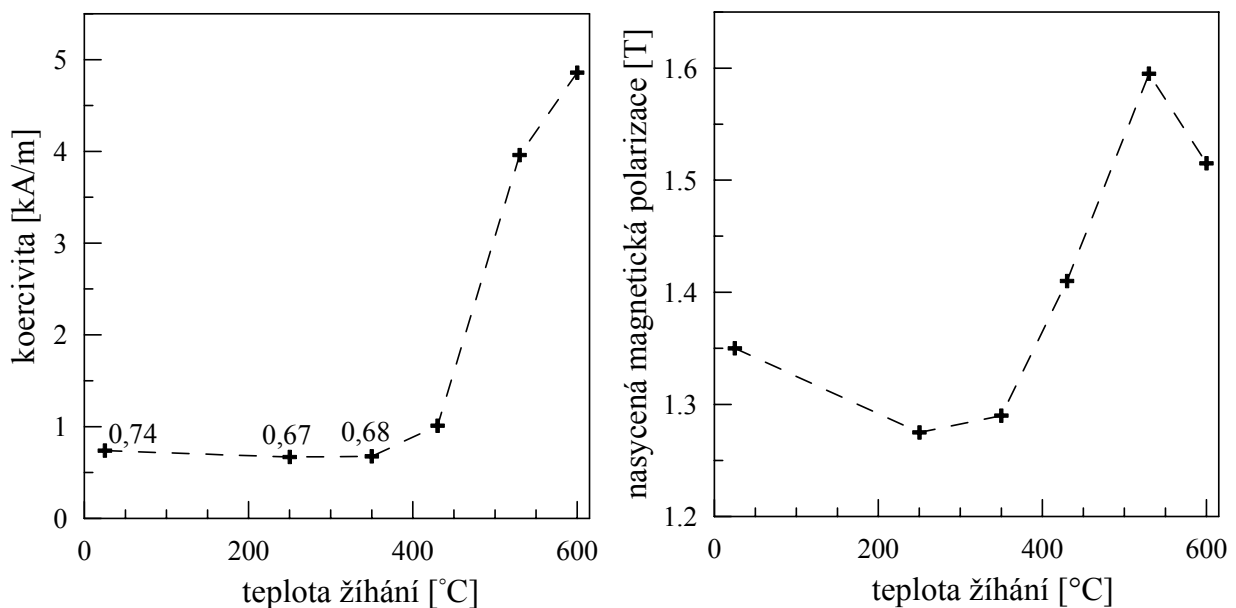
	fáze	T_{kr}	$T_{kr} Fe_3B$	$T_{tr} Fe_2B$	$T_{C2} Fe_2B$	fáze	T_{C3}
	typ	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	typ	[°C]
FM1	α -Fe	424	568	583	740	α -Fe	760
FM2	α -FeSi	431		589	720	α -FeSi	685
FM3	α -(FeNi)Si	495	538		758	α -(FeNi)Si	658

Hodnoty T_{C2} a T_{C3} , které odpovídají teplotám magnetických transformací fáze Fe_2B a krystalických fází $\alpha - Fe$ (FM1), $\alpha - FeSi$ (FM2) a $\alpha - (FeNi)Si$ (FM3) nejsou tepelným zpracováním vzorků ovlivněny. Hodnoty se ale liší v závislosti na chemickém složení vzorků. Jak je zřejmé z tab. 5.3 hodnota T_{C2} je v souladu s literaturou pouze pro vzorek FM1 (AQ), tj. 740 °C. Pro vzorky FM2 (AQ) a FM3 (AQ) se liší a lze tedy předpokládat, že se netvoří čistý Fe_2B , ale že tato fáze u vzorku FM2 obsahovala navíc pravděpodobně Si a u vzorku FM3 Si a Ni.

5.4.2 Vliv tepelného zpracování na změny magnetických parametrů

Hodnoty koercivity, H_c , a nasycené magnetické polarizace, J_s , získané měřením hysterezních smyček za pokojové teploty v závislosti na teplotě žíhání jsou vyneseny pro vzorek FM1 na obr. 5.10. S podobnými průběhy těchto parametrů se setkáváme i v případě vzorků FM2 a FM3.

Závislosti lze rozdělit do dvou částí. Pro nižší teploty žíhání vzorku (do ~ 350 °C) dochází k mírnému poklesu jednotlivých magnetických charakteristik. Je to způsobeno strukturální relaxací, při níž dochází k poklesu vnitřních pnutí odžiháním části volných objemů [23]. Hodnoty H_c a J_s pro relaxovaný amorfni jsou uvedeny v levé části tab. 5.4. V pravé části tabulky jsou tytéž parametry, které reprezentují vzorky z hlediska magnetických vlastností v optimálním nanokrystalickém stavu.



Obr. 5.10 Závislosti koercivity a nasycené magnetické polarizace v závislosti na teplotě žíhání vzorku $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$.

Tvorbou nanokrystalů se výrazněji projevují magnetické anizotropie, což má za následek zvýšení H_c . Současně však dochází ke zvýšení J_s a to o 10 % u vzorků FM1 a FM3 a 18 % u vzorku FM2. Při vyšších teplotách žíhání (~ 600 °C) nedochází k výrazným změnám hodnot J_s , avšak vlivem tvorby magneticky tvrdých fází Fe_3B a Fe_2B dochází k prudkému zvýšení H_c .

Tab. 5.4 Hodnoty nasycené magnetické polarizace a koercivity v relaxovaném amorfním a optimálním nanokrystalickém stavu.

	relaxovaný stav			optimum		
	T _a [°C]	J _s [T]	H _c [kA/m]	T _a [°C]	J _s [T]	H _c [kA/m]
FM1	250	1,27	0,66	430	1,41	1,01
FM2	250	1,31	0,51	430	1,60	0,89
FM3	350	0,55	0,51	530	0,61	11,80

5.5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

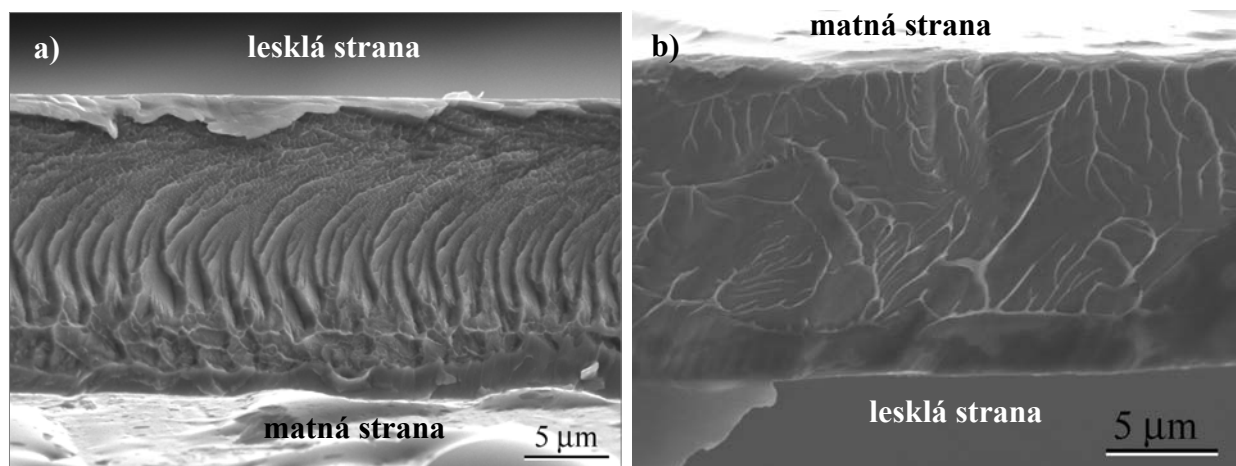
5.5.1 Tahové namáhání

Záznam z tahové zkoušky se vyznačoval pro všechny tři slitiny (FM1, FM2, FM3) lineárním průběhem, který svědčil o převládající elastické deformaci. Průměrné meze pevnosti stanovené z tahových křivek pro vzorky FM1 $\sigma_m = 1303 \pm 191$ MPa, FM2 $\sigma_m = 1316 \pm 198$ MPa a FM3 $\sigma_m = 1247 \pm 136$ MPa jsou v dobré shodě s výsledky jiných autorů, např v práci [24].

Z hodnot skutečné deformace byl pomocí metody digitální optické korelace určen modul pružnosti $E_{FM1} = 212,4$ GPa, $E_{FM2} = 240$ GPa, $E_{FM3} = 190$ GPa. Tyto hodnoty jsou velmi blízké modulu pružnosti uhlíkových ocelí (~ 220 GPa).

Ve směru tahového namáhání nebylo pozorováno žádné zúžení vzorku v blízkosti lomu, které by svědčilo o plastické deformaci, což je zřejmé i z lineárního průběhu tahové křivky.

Studium lomových ploch ukázalo v první řadě rozdílné mechanismy porušování u materiálů FM1, FM2 a FM3. Zatímco u slitin FM1 a FM2 je vzhled lomové plochy velmi podobný a vypovídá o převažujícím křehkém porušování materiálu, u slitiny FM3 se jedná především o tvárný mechanismus lomu. Společným rysem pro všechny tři materiály je, že vlivem chybějícího mechanismu zpevňování se ve všech případech jedná o lom nestabilní. Lom tedy probíhá po vytvoření prvního



Obr. 5.11 Lomové plochy vzorků FM1 (a), a FM3 (b) v původním AQ stavu pozorované SEM. skluzového pásu v rovině s maximálním smykovým napětím.

Na obr. 5.11 jsou jako příklad uvedeny fotografie lomové plochy vzorků FM1 a FM3. Na místech, kde se trhlinka šířila pomaleji (reliéfní povrch u vzorků FM1 a FM2) lze najít v blízkosti

obou povrchů stopy tzv. říčkové kresby (vein pattern) - obr. 5.1 a, která je charakteristická pro tvárný lom. U slitiny FM3 se vyskytuje tato kresba na celé lomové ploše (obr. 5.15 b).

Výdutě na matné straně pásku u všech tří materiálů často zasahovaly do 1/3 až 1/2 průřezu pásku. Trhlina v těchto místech potřebovala k šíření menší energii a na zeslabeném průřezu akcelerovala. Ve směru jejího šíření je za takovýmto defektem lomová plocha velmi často úplně hladká bez zřetelných nerovností.

Na lomové ploše vzorku FM1 bylo nalezeno několik vměstků. Jedná se patrně o neroztavenou předslitinu přítomnou ve vzorku z výroby.

Na lesklé straně přetržených vzorků FM1 a FM2 byla jasně patrná tenká vrstva materiálu, která je vzhledově odlišná od objemových částí vzorku. Na matné straně tato vrstva nebyla tak výrazná. Na lesklém ani matném povrchu vzorku FM3 se tyto strukturně odlišné povrchové vrstvy nevyskytovaly.

Vzorky se ve většině případů po přetržení rozpadly na velké množství kousků. Pouze v několika případech bylo možno pozorovat lomovou plochu. U těchto vzorků byl patrný sklon lomové plochy cca 45°, který odpovídá rovině maximálního smykového napětí.

5.5.2 Mikrotvrdot

Výsledky měření mikrotvrdoti pro všechny materiály a stavy vzorku jsou uvedeny v tab. 5.5. Uvedené hodnoty jsou průměrem vždy z deseti měření.

Tab. 5.5 Hodnoty mikrotvrdoti vzorků FM1, FM2 a FM3 s přiřazenými teplotami žíhání T_a , směrodatná odchylka $\epsilon \pm 33\text{HV} \div \pm 86\text{HV}$.

T_a	AQ	250[°C]	350[°C]	430[°C]	530[°C]	600[°C]
	HV	HV	HV	HV	HV	HV
FM1	932	926	851	918	1838	1238
FM2	897	1015	767	1399	1355	1670
FM3	952	872	723	1099	844	1408

Hodnoty mikrotvrdoti vypovídají o strukturních změnách vlivem tepelného zpracování vzorků. Při nižších teplotách žíhání (do T_{kr}) dochází u všech materiálů k mírnému kolísání hodnot mikrotvrdoti, což může být způsobeno probíhajícími relaxačními procesy.

Po přechodu do nanokrystalického stavu, po žíhání nad T_{kr} daného materiálu, dochází k výraznému zvýšení mikrotvrdoti. Tato změna je způsobena precipitací nanokrystalů a jimi indukovanými vnitřními pnutími. Zároveň dochází k výraznému zkřehnutí vzorků. Toto se nejméně projevilo u slitiny FM3 v důsledku přítomnosti niklu. Po žíhání vzorků při teplotě 600 °C je mikrotvrdot určena komplexním působením struktury tvořené nanokrystalami, amorfni matricí a boridů železa.

5.6 CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Korozní rychlosti lesklé (L) a matné (M) strany studovaných materiálů měřené pomocí polarizačního testu jsou uvedeny v tab. 5.6. U slitin FM1(AQ) a FM3(AQ) vykazoval matný povrch horší korozní odolnost. Členitý povrch matné strany vzorku pozorovaný pomocí SEM (obr. 5.1) výrazně zvětšuje reaktivní plochu vzorku, což vede ke zvýšení korozní rychlosti. U materiálu FM2(AQ) vykazoval horší korozní odolnost naopak povrch lesklý, což bylo způsobeno vyšším obsahem krystalické fáze na lesklém povrchu (viz kap. 5.3.1). Tepelné zpracování při nižších

teplotách vedlo u všech vzorků ke kolísání hodnot, avšak celkový trend ukazoval zvyšování korozní rychlosti a tedy zhoršování korozní odolnosti. Žíhání při vyšších teplotách (nad T_{kr}) vedlo k výraznému zhoršení korozní odolnosti a to jak u lesklého, tak u matného povrchu všech studovaných vzorků. Je to způsobeno přítomností nanokrystalů, které jednak narušují celistvost povrchu a jednak může také docházet k vytváření korozních článků mezi amorfni matricí a nanokrystaly. Navíc vzniká strukturně a chemicky odlišné rozhraní – nanokrystal **x** amorfni matrice, což může rovněž negativně ovlivnit korozní odolnost. Postupující nanokrystalizace zmenšuje rozdíly mezi lesklou a matnou stranou a to se projevuje vyrovnáním jejich korozní odolnosti. Přítomnost oxidů na povrchu některých vzorků způsobovala mírné snížení korozní rychlosti. U slitiny FM3, která má v důsledku přítomnosti vysokého podílu niklu v materiálu velmi dobré korozní vlastnosti, byl zaznamenán největší rozdíl mezi korozními rychlostmi lesklého a matného povrchu.

Tab. 5.6 Korozní rychlost z matné a z lesklé strany přiřazená jednotlivým strukturním stavům slitin FM1, FM2 a FM3.

T_a	AQ	250[°C]	350[°C]	430[°C]	530[°C]	600[°C]
	[mm/rok]	[mm/rok]	[mm/rok]	[mm/rok]	[mm/rok]	[mm/rok]
FM1L	0,17	0,61	0,66	0,78	0,95	1,03
FM1M	0,43	0,76	0,77	0,86	0,92	0,91
FM2L	0,93	0,51	1,34	0,91	1,15	1,42
FM2M	0,67	0,60	0,95	0,90	1,42	1,18
FM3L	0,0018	0,003	0,0001	0,0082	0,0081	0,0036
FM3M	0,0052	0,0403	0,0038	0,0566	0,0626	0,0083

6 SHRUTÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

Tato práce se zabývá experimentálním studiem tří materiálů na bázi železa připravených metodou rychlého tuhnutí taveniny do amorfniho stavu. Cílem následného tepelného zpracování v režimu, který byl pro všechny materiály shodný, bylo získat různé stavy vzorků a porovnat jejich strukturní, fyzikální a okrajově i chemické vlastnosti. K tomuto účelu byla použita řada experimentálních metod. Termickou analýzou byly určeny teploty krystalizace, rentgenovou difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií fázové složení, magnetickými měřeními magnetické a fázové transformace a základní magnetické parametry při pokojové teplotě, mechanickým namáháním pevnost v tahu a modul pružnosti a chemickým testem byla zjištěna korozivzdornost. Mössbauerovou spektroskopií byly sledovány strukturní změny vyvolané mechanickou deformací. Struktura povrchu pásků byla sledována pomocí mikroskopie atomárních sil a rastrovací elektronové mikroskopie. Nanokrystaly v objemu vzorku byly pozorovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

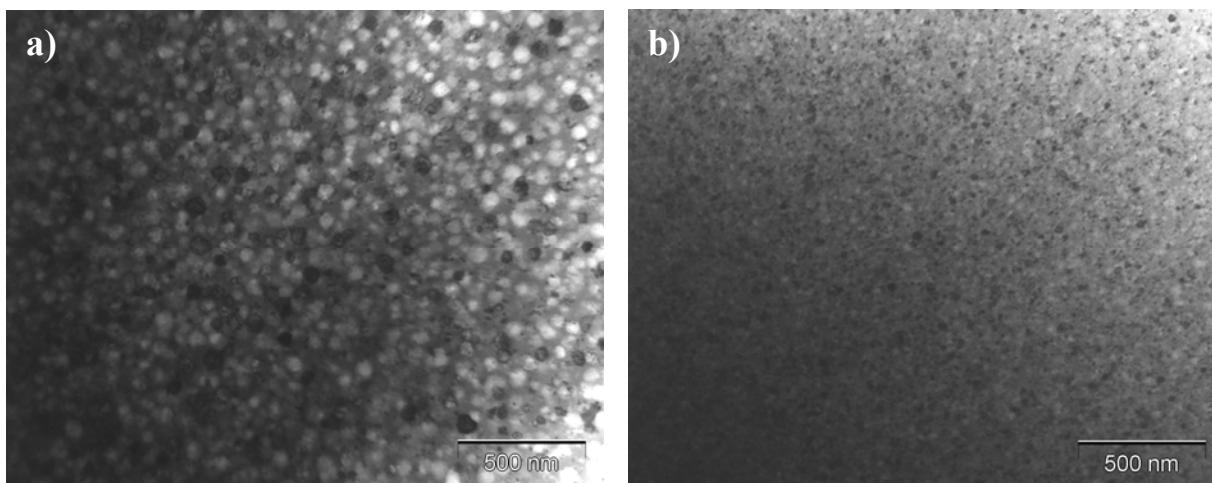
Zvolené materiály byly studovány ve formě tenkých pásků, jejichž šířka byla přibližně 10 mm a tloušťka od 22 μm do 28 μm . Nominální složení bylo [at. %]: $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1), $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) a $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3).

Na základě termické analýzy byly stanoveny teploty žíhání 250 °C, 350 °C, 430 °C, 530 °C a 600 °C. Žíhání se uskutečnilo ve vakuu po dobu 1 hodiny.

6.1 VLIV TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Z pozorování povrchů pásků skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil lze říci, že na strukturu lesklé a matné strany nemá výrazný vliv chemické složení, což bylo potvrzeno EDS analýzou. Projevuje se především vliv technologie výroby. Lesklá strana pásků (při výrobě ve styku s okolní atmosférou) má menší drsnost bez výrazného povrchového reliéfu. Naopak na straně pásků, která je při výrobě ve styku s chladícím válcem, je výrazný povrchový reliéf tvořený v převažující míře prohlubněmi (obr. 5.1 b). Vzhledem k tomu, že se pásky odlévají v běžné atmosféře laboratoře, může být příčinou velkých a často se opakujících výdutí tvorba plynových bublin mezi povrchem pásku a válce, prachové částice, vzdušná vlhkost a také drsnost povrchu válce. Drsnost matné strany je v průměru o 30 % větší ve srovnání s lesklou stranou, což ovlivňuje její vlastnosti. Na rozdíl od FM2 a FM3 byly u materiálu FM1 na lesklém povrchu nalezeny bubliny a v objemu vzorku se vyskytovaly vměstky. Přesto všechny tři slitiny vykazovaly velmi dobrou pevnost v tahu.

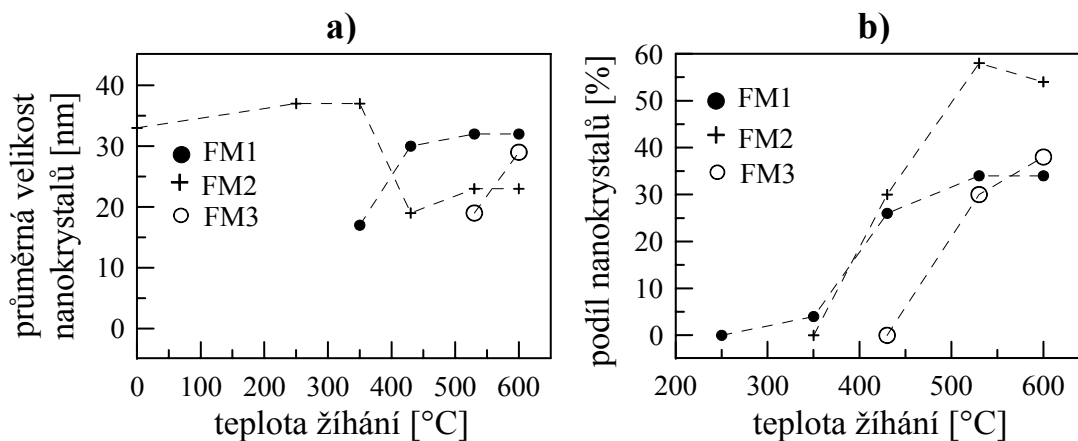
- Transmisní elektronová mikroskopie vzorků v nanokrystalickém stavu ukázala zajímavý rozdíl v zrnech mezi vzorkem FM1 a vzorky FM2, FM3. Většina zrn (nanokrystalů) u vzorku FM1 je „obalena“ tmavou povrchovou vrstvou. Jedná se pravděpodobně o atomy těžších kovů Nb, Cu. Tytéž atomy jsou však obsaženy i ve zbývajících vzorcích, ale podobná vrstva na zrnech pozorována nebyla. Jiné vysvětlení by mohlo spočívat v tom, že se jedná o oxid železa na povrchu α - Fe nanokrystalů, který se vytvořil během přípravy vzorků pro TEM pozorování. Nanokrystal α - FeSi (FM2), příp. α - (FeNi)Si (FM3) jsou méně citlivé na oxidaci. TEM EDS analýza neprokázala žádné výrazné změny v chemickém složení, což je způsobeno jednak penetrací záření do hloubky a také nenulovou velikostí analyzované plochy, tj. dochází k vzájemnému ovlivnění chemického složení nanokrystalů a okolní amorfni matrice.
- Dalším výrazným rozdílem mezi slitinami je tvar nanokrystalů (viz obr. 5.4 a, b, c). U slitiny FM1 jde o typické globulární částice na rozdíl od slitin FM2 a FM3 které mají kulovou symetrii narušenou. Z pozorování TEM vzorků FM1 a FM2 po žíhání při 530 °C (obr. 6.1) je patrné, že nanokrystalu u slitiny FM1 jsou větší, než u materiálu FM2. To není zdánlivě v souladu s výsledky, které jsou uvedeny v tab. 5.2, kde rozdíl v průměrné velikosti zrn mezi vzorky je velmi malý. Pravděpodobné vysvětlení spočívá v tom, že velikosti zrn počítaných z XRD spekter jsou průměrnými hodnotami velikostí objemových a povrchových nanokrystalů, zatímco TEM zobrazuje nanokrystalu v objemu.



Obr. 6.1 TEM fotografie a) FM1, b) FM2 vzorků žíháných při 530 °C.

U vzorku FM2 jsou pak velikosti zrn (tab. 5.2) ovlivněny povrchovou nanokrytalizací již v původním, AQ, stavu. Materiál FM3 s těmito výsledky srovnat nelze z důvodu odlišné krystalizační teploty této slitiny.

- Termickou analýzou (DSC) určené teploty první krystalizace jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami určenými z termomagnetických křivek (TMK). Částečná náhrada bóru křemíkem ve vzorku FM2 vede k mírnému zvýšení hodnoty Curieovy teploty původní amorfní fáze a první krystalizační teploty, při níž vznikají ve vzorku FM1 nanokrystaly $\alpha - \text{Fe}$ a ve vzorku FM2 nanokrystaly $\alpha - \text{FeSi}$ o obsahu ~ 9 at. % Si (XRD). Curieova teplota této fáze určená z termomagnetických křivek se pohybuje kolem 680°C , což odpovídá koncentraci Si v $\alpha - \text{FeSi}$ zrnech ~ 7 at. % [25] a je také v dobré shodě s prací [26]. Obsah Si v nanokrystalech $\alpha - \text{FeSi}$ je podle [27] v relaci s obsahem Si v původní slitině (X_{Si}) podle vztahu $Y_{\text{Si}}(\alpha - \text{FeSi}) \sim X_{\text{Si}}/A_{\text{cr}}$, kde A_{cr} je podíl krystalické fáze. V našem případě, pro vzorek žíhaný při 530°C je $A_{\text{cr}} \sim 58\%$ (z TMS) a tomu odpovídá $Y_{\text{Si}} = 10,3$ at. %.
- Částečná náhrada železa niklem ve vzorku FM3 vede k výraznému snížení Curieovy teploty a zvýšení první krystalizační teploty vzhledem ke vzorkům FM1 a FM2.
- Nanokrytalizací vzorků FM1 a FM2 došlo ke zvýšení nasycené magnetické polarizace v prvním případě o 16 % a u druhého materiálu o 13 % vzhledem k původnímu stavu, zatímco u vzorku FM3 pouze o 4,4 %. Tyto hodnoty jsou v dobré korelaci také se středními hodnotami hyperjemné indukce zjištěnými Mössbauerovou spektroskopií. U materiálů typu NANOPERM v nk stavu (FM1) se běžně hodnoty J_s pohybují kolem 1,6 T, což je dáno tvorbou $\alpha - \text{Fe}$ nanokrytalů a železo, jak je známo, má nejvyšší magnetický moment ($2,22 \mu_B$). Přítomnost Si (případně dalších prvků) v nanokrystalech materiálů typu FINEMET snižuje hodnoty J_s . Jak je uvedeno v práci [25], jsou hodnoty J_s ovlivněny vzájemným poměrem obsahu Fe a sklotvorných prvků (B + Si). Pro slitinu uvedenou ve zmíněné práci $\text{Fe}_{96-z}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_x\text{B}_{z-x}$, $X \sim 6$ at. % a $Z = 18,5$ at. % je poměr $\text{Fe}/(\text{Si} + \text{B}) \sim 4,2$ a uvedená hodnota tomu odpovídající $J_s \sim 1,45$ T. V našem případě pro stejný obsah Si, kdy $(\text{Si} + \text{B}) = 16$ at. % je poměr $\text{Fe}/(\text{Si} + \text{B}) = 5$, kterému odpovídá hodnota $J_s \sim 1,7$ T. Tento odhad velmi dobře koresponduje s naměřenou hodnotou $J_s = 1,60$ T pro materiál FM2.
- V případě vzorku FM3 se nepodařilo jednoznačně určit složení nanokrytalické fáze. Dochází pravděpodobně k částečné substituci atomů Fe v $\alpha - \text{FeSi}$ niklem a část Ni zůstává v amorfní matici. K tomu závěru vedou výsledky mössbauerovské fázové analýzy. Zatímco u vzorků FM1 a FM2 je zřejmý rozdíl mezi střední hodnotou hyperjemné indukce nanokrytalické fáze a zbytkové amorfní matrice, u vzorku FM3 jsou tyto hodnoty pro obě komponenty srovnatelné. Je to také zřejmé z termomagnetických křivek, kdy příspěvek amorfní matrice u vzorků FM1 a FM2 k celkovému magnetickému momentu nanokrytalické slitiny je výrazně menší, než u vzorku FM3. Podrobnější analýza složení jak nanokrytalické, tak amorfní fáze u vzorku FM3 vyžaduje další studium této slitiny.
- Na obr. 6.2 je vynesena závislost průměrné velikosti nanokrytalů, určené z rentgenových spekter (a) a podílu nanokrytalické fáze zjištěného mössbauerovskou fázovou analýzou (b) na teplotě žíhání vzorků FM1, FM2 a FM3. U vzorku FM2 je průměrná velikost nanokrytalů ovlivněna přítomností krystalické fáze (29 % na lesklém a 3 % na matném povrchu vzorku) již v AQ stavu. Chemické složení nanokrytalů $\alpha - \text{FeSi}$ v povrchové vrstvě je velmi blízké krystalům vznikajícím v objemu vzorku po překročení první krystalizační teploty. V rámci chyby stejná střední hodnota hyperjemné indukce $\alpha - \text{FeSi}$ fáze stanovená analýzou CEMS spekter v AQ stavu a pomocí TMS v objemu vzorku pro žíhaný vzorek potvrzuje, že se jedná o totožnou fázi. Průměrná velikost nanokrytalů, vzniklých po překročení první krystalizační teploty, se pohybuje u všech vzorků v rozmezí $18 \div 20$ nm a roste s dalším žíháním až na ~ 30 nm. Toto neplatí pro vzorek FM2, kde se nanokrystaly vyskytovaly již v AQ stavu.



Obr. 6.2 a) průměrná velikost nanokrystalů (XRD), b) podíl krystalické fáze (TMS) v závislosti na teplotě žíhání vzorků $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1), $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) a $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3).

Thoušťka amorfni vrstvy mezi krystality se u všech vzorků pohybuje přibližně mezi 5 až 10 nm v závislosti na jejich velikosti a podílu [28]. Podíl nanokrystalické fáze, A, byl stanoven Mössbauerovou fázovou analýzou. Zjištěné hodnoty lze na základě práce [29] pro tento typ slitin brát jako objemový podíl, V_{cr} , neboť jsou srovnatelné s výsledky jiných metod např. XRD či stanovení objemového podílu z termomagnetických křivek.

- Teploty druhé krystalizace, při níž vznikají nežádoucí magneticky tvrdé boridy a to u vzorku FM1 – Fe_3B a u dalších vzorků FM2 a FM3 - Fe_2B stanovené z termomagnetických křivek jsou o něco nižší než teploty určené termickou analýzou. Důvodem je z největší pravděpodobnosti rozdíl v citlivosti snímaných fyzikálních veličin. U DSC měření odpovídá měřený signál teplotě potřebné pro tvorbu určité fáze. U TMK je měřený signál odezvou na magnetické chování nové vznikající fáze, které je současně ovlivněno magnetickým stavem, v němž nová fáze vzniká.
- U vzorků FM1 a FM2 jsou druhé krystalizační teploty stanovené z DSC křivek $\sim 613^\circ\text{C}$. Na TMK vzorku FM1 lze rozlišit dva stupně, v nichž probíhá druhá krystalizace. Při $\sim 570^\circ\text{C}$ vzniká nestabilní fáze t - Fe_3B , která kolem teploty 584°C přechází do stabilního boridu Fe_2B , jehož Curieova teplota $T_C = 740^\circ\text{C}$ určená z TMK je v dobré shodě s literaturou. U vzorku FM2 se při 589°C tvoří borid typu Fe_2B , ale v tomto případě je T_C nižší $\sim 720^\circ\text{C}$, z čehož lze usoudit, že se nejedná o čistou fázi Fe_2B , ale např. o $(\text{FeNb})_2\text{B}$. Přesnější identifikace složení této by vyžadovalo podrobnější studium. V případě vzorku FM3 je druhá krystalizační teplota určená z DSC křivky (535°C) v dobré shodě s teplotou stanovenou z TMK (539°C). Ale i zde se pravděpodobně jedná o směsný borid na bázi Fe_2B s $T_C \sim 755^\circ\text{C}$ (TMK). Tvorbou magneticky tvrdých boridů dochází u všech vzorků ke zvýšení koercivity.

6.2 VLIV MECHANICKÉHO NAMÁHÁNÍ NA HYPERJEMNÉ PARAMETRY

- Mössbauerovy spektroskopie v transmisní geometrii i v uspořádání na odraz bylo použito pro in-situ sledování změn hyperjemných parametrů vlivem mechanického namáhání vzorků FM1, FM2 a FM3 v původním AQ amorfním stavu. Spektra, tvořená šesticí širokých čar, byla prokládána pomocí dvou gaussovských distribucí hyperjemných indukci. Přesto, že hyperjemné parametry distribucí jsou do jisté míry vzájemně závislé, bylo možné je dle uvažovaného strukturního modelu přiřadit dvěma různým typům lokálního uspořádání atomů (tzv. klastrům), které se vyskytují v amorfních materiálech [30 - 32]. Hyperjemné parametry, isomerní posuv, IS, kvadrupólové štěpení, EQ, a poměr intenzit druhé a první čáry sextetu, R_{21} , společně pro sextety dané distribuce hyperjemné indukce se střední hodnotou, B_{mean} , a směrodatnou odchylkou, ΔB , byly vyneseny v závislosti na deformaci vzorku a to v obou typech uspořádání mössbauerovských měření.

- S ohledem na podobné chemické složení všech vzorků byla distribuce s vyšší hodnotou B_{mean} přiřazena klastrům bohatým na Fe, z nichž po nanokrystalizaci vznikly fáze $\alpha - \text{Fe}$ (FM1), $\alpha - \text{FeSi}$ (FM2) a $\alpha - (\text{FeNi})\text{Si}$ (FM3). Distribuce s nižší hodnotou B_{mean} pak reprezentuje oblasti s dominantním obsahem atomů Cu, Nb, B a minoritním obsahem Fe, Si, Ni v závislosti na chemickém složení slitiny.
- Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že byly naměřeny změny hyperjemných parametrů u všech vzorků vyvolané mechanickým namáháním a to jak v objemu, tak v povrchových vrstvách. Některé hyperjemné parametry se chovají u studovaných materiálů velmi podobně, u některých se pravděpodobně částečně projevuje vliv chemického složení klastrů.
- S rostoucím mechanickým namáháním dochází ke zvětšení meziatomových vzdáleností a současně změnám v distribuci náboje v okolí rezonujícího atomu Fe, což má vliv na hodnoty izomerního posuvu.
- Hodnoty kvadrupolového štěpení EQ jsou ovlivněny chemickým složením klastrů. Klastry s dominujícími velkými atomy (Cu, Nb) se vyznačují větší asymetrií (nenulová hodnota EQ), která je dále zvětšována přiloženým mechanickým namáháním.
- Citlivost na tahové namáhání se projevila i na parametru R_{21} , který vypovídá o vztahu mezi směrem magnetických momentů ve vzorku a směrem γ - záření. Lze říci, že magnetické momenty se orientují ve směru působení tahové síly.
- Šířky jednotlivých distribucí (směrodatné odchylky ΔB) se vlivem mechanického namáhání měnily více než střední hodnoty hyperjemných indukcí. To odráží zvětšující se strukturní neuspořádanost klastrů.
- V deformovaných vzorcích, ať po zatěžování v Mössbauerově spektrometru, nebo při zkoušce tahem nebyla nalezena žádná stopa krystalické fáze, k jejímuž vytvoření by aktivační energie mohlo být právě mechanické namáhání.
- Z hlediska mechanických vlastností měřených v původním AQ stavu nebyly mezi vzorky výraznější rozdíly. Hodnoty meze pevnosti se pohybovaly, podobně jako u jiných amorfních materiálů [33], kolem 1300 MPa a hodnoty modulu pružnosti u jednotlivých vzorků - FM1 (212 GPa), FM2 (240 GPa) a FM3 (190 GPa) jsou blízké hodnotám pro železo (210 GPa) nebo uhlíkové oceli (220 GPa).
- Mikrotvrdost u všech tří studovaných materiálů vykazovala silnou závislost na tepelném zpracování, kdy tvorba nanokrystalů vede v objemu vzorku k výraznému zvýšení její hodnoty. Tento prudký nárůst je způsoben indukovaním vysokých pnutí na rozhraní amorfni matrice/nanokrystal. Z tohoto důvodu vzorky vykazují také vysokou křehkost při žíhání nad krystalizační teplotou.
- Korozní odolnost je závislá na chemickém složení studovaných materiálů. Z hlediska vlivu povrchu lze říci, že výrazný povrchový reliéf na matné straně působí jako urychlovač korozních procesů. Dalším faktorem ovlivňujícím korozi je tvorba nanokrystalů, které vytvářejí výše zmíněná pnutí (koroze pod napětím), chemické heterogenity (vznik korozního článku) a v neposlední řadě také povrchový reliéf (větší aktivní plocha).

7 ZÁVĚR

Studované slitiny v různých modifikacích chemického složení jsou a budou i nadále důležitou součástí technické praxe a vylepšování jejich vlastností je stále v popředí zájmu. Aby mohlo být dosaženo tohoto cíle, je třeba získávat stále nové informace o jejich strukturních, fyzikálních a chemických vlastnostech, což bylo cílem i této práce. Některé výsledky získané studiem jednotlivých materiálů FM1, FM2 a FM3 potvrdily výsledky již presentované jinými autory. Komplexní studium všech materiálů současně s využitím širokého spektra metod však přineslo i řadu nových poznatků a dalo možnost srovnání fyzikálních vlastností těchto materiálů a jejich změn vlivem tepelného a mechanického namáhání.

Studované materiály vykazují velmi dobré magnetické vlastnosti. Na základě naměřených hodnot J_s a H_c je možno seřadit následujícím způsobem: FM1 ~ FM2 > FM3. Z hlediska chemické stability je pořadí materiálů opačné: FM3 >> FM1 ~ FM2, z hlediska mechanických vlastností jsou materiály rovnocenné.

Zcela nové je v této práci sledování změn hyperjemných parametrů získaných analýzou mössbauerovských spekter snímaných za současného tahového namáhání vzorku jak v uspořádání na průchod (TMS – změny v objemu vzorku), tak v uspořádání na odraz (CEMS – změny v povrchu vzorku). Pro měření CEMS byl zkonstruován přípravek. Jeho použití přineslo výsledky, které mohly být dobře korelovány např. s magnetooptickými měřeními povrchu. Drobné nedostatky technického rázu zůstávají k řešení pro další výzkum.

Přestože práce přinesla řadu nových poznatků, vyvstaly některé další nezodpovězené otázky, které zůstávají k řešení. Např.:

- Přesnější analýza chemického složení nanokrystalů a amorfni matrice u materiálu $Fe_{33,5}Ni_{40}Nb_3Cu_1Si_{13,5}B_9$ (FM3).
- Studium rozdílu rozhraní nanokrystal/amorfni matrice (interfaciální fáze) mezi vzorky $Fe_{80}Nb_3Cu_1B_{16}$ (FM1) a $Fe_{80}Nb_3Cu_1Si_6B_{10}$ (FM2), $Fe_{33,5}Ni_{40}Nb_3Cu_1Si_{13,5}B_9$ (FM3).
- Odezva hyperjemných parametrů na mechanické namáhání studovaných materiálů v nanokrystalickém stavu.

8 VÝBĚR Z POUŽITÉ LITERATURY

- [1] YOSHIZAWA Y., et al. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*. 1988, Vol. 64, p. 6044.
- [2] SUZUKI K., et al. Formation of nanocrystalline structures by crystallization of amorphous Fe-M-B (M = IVa to VIa group metal) alloys. *Science Report RITU*. 1994, Vol. A 39, p. 133.
- [3] WILLARD M.A., et al. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics*. 1998, Vol. 84, p. 6773.
- [4] KŘIŠŤIAKOVÁ K., et al. Origin of cluster and void structure in melt-quenched Fe-Co-B metallic glasses determined by positron annihilation at low temperatures. *Physical Review B: Condens. Matter*. 2001, Vol. 64, p. 1.
- [5] AYERS J.D., et al. On the formation of nanocrystals in soft magnetic alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$. *Acta Materialia*. 1998, Vol. 46, p. 1861.
- [6] HONO K., et al. The microstructure evolution of a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992, Vol. 40, p. 2137.
- [7] HONO K., et al. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy. *Acta materialia*. 1999, Vol. 47, p. 997.
- [8] HONO K., et al. Solute partitioning in partially crystallized Al-Ni-Ce(-Cu) metallic glasses. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995, Vol. 32, p. 131.
- [9] JILES D.C. Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia*. 2003, Vol. 51, p. 5907.
- [10] HERZER G. Nanocrystalline soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 157, p. 133.
- [11] PADMANABHAN K.A., et al. Inverse Hall-Petch effect and grain boundary sliding controlled flow in nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A*. 2007, Vol. 452, p. 462.
- [12] DALLA TORRE, F., et al. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*. 2002, Vol. 50, p. 3957.
- [13] KUMAR K.S., et al. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*. 2003, Vol. 51, p. 5743.
- [14] MAY J.E., et al. Magnetic and corrosion properties comparison of FeSi-based, FeZr-based and FeCo-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, Vol. 390, p. 106.
- [15] MAY J.E., et al. Corrosion processes and their influence on the magnetic flux density of FeNbCuSiB alloys. *Corrosion Science*. 2006, Vol. 48, p. 1721.
- [16] ZAK T., et al. CONFIT: Mössbauer spectra fitting program. *Surface and Interface Analysis*. 2006, Vol. 38, p. 710.
- [17] WOONG K., et al. The Distances of Magnetic Hyperfine Fields Associated with Structurally Unique Iron Sites in Fe_3B . *Metallurgical Transactions A*. 1976, Vol. 29, p. 417.
- [18] ABD-ELMEGUID M. M., et al. High-pressure Mössbauer studies of amorphous and crystalline Fe_3B and $(\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75})_3\text{B}$. *Physical Review B*. 1982, Vol. 25, p. 1.
- [19] EICKELMANN H. J., et al. $(\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75})_{75}\text{B}_{25}$: A model system to study the local structure in metal-metalloid glasses by means of Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B*. 1984, Vol. 29, p. 2443.
- [20] ADLER P., et al. Structural Properties, Mössbauer Spectra, and Magnetism of Perovskite-Type Oxides $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-y}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2000, Vol. 626, p. 118.
- [21] YANG C.L., et al. Pressure effects on the electronic properties and the magnetic ground state of $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995, Vol. 151, p. L19.
- [22] IDZIKOWSKI B., et al. Microstructure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{80}\text{M}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ (M - Nb, Ti or Mo) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998, Vol. 177, p. 941.

- [23] **LU W.**, et al. Structural relaxation and nanocrystallization of amorphous Finemet alloy investigated by positron annihilation techniques. *Materials Science and Engineering B*. 2006, Vol. 128, p. 179.
- [24] **LI X. F.**, et al. Plastic deformation behavior of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy at elevated temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, Vol. 354, p. 1061.
- [25] **HERZER G.** *Handbook of Magnetic Materials*. [ed.] K. H. J. BUSHOW. Amsterdam : Elsevier Science, 1997. p. 427. Vol. 10. ISBN 0444825991.
- [26] **YOSHIZAWA Y.**, et al. Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1991, Vol. 133, p. 176.
- [27] **HERZER G.** On 3d Transition-Semi Metal Thin Films. *Magnetism and Processing, Japan Society for the Promotion of Science, Committee, Sendai, Japan*. Vol. 131, p. 130.
- [28] **HERZER G.**, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1989, Vol. 25, p. 3327.
- [29] **HECZKO O.**, et al. Magnetic properties of the crystalline and amorphous components of a nanocrystalline FeNbB alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, Vol. 160, p 259.
- [30] **HONO K.**, et al. APFIM studies on nanocrystallization of amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1997, Vol. 226, p. 498.
- [31] **OHNUMA M.**, et al. Cu clustering stage before the crystallization in Fe-Si-B-Nb-Cu amorphous alloys. *Nanostructured Materials*. 1999, Vol. 12, p. 693.
- [32] **OHNUMA M.**, et al. Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*. 2000, Vol. 48, p. 4783.
- [33] **TABACHNIKOVA E.D.**, et al. Mechanical properties of amorphous alloys ribbons prepared by rapid quenching of the melt after different thermal treatments before quenching. *Materials Science and Engineering/A*. 1997, Vol. 226, p. 887.

9 PUBLIKACE AUTORA K TÉMATU DISERTACE

- [1] Zábanský K., Jirásková Y. An influence of thermal treatment on the mechanical properties of FeNiB amorphous alloy. Ve sborníku konference „*Juniormat '05*“. Brno: University of Technology, 2005. s. 27-30. ISBN 80-214-2984-4
- [2] Zábanský K., Jirásková Y. An influence of thermal treatment on the mechanical and magnetical properties of Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ amorphous alloy. Ve sborníku konference „*Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2005*“. Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2005. s. 103-108. ISBN: 80-239-6145-4
- [3] Zábanský K., Jirásková Y. Changes in structure and magnetic properties of Fe-Ni-B amorphous alloy induced by thermal and mechanical loading. In proceedings of the conference “*Nano '05*“. Brno University of Technology, 2005. s 298-301. ISBN 80-214-3085-0
- [4] Zábanský K, Jirásková Y.: Physical and chemical properties of FINEMET-type amorphous alloys, In proceedings of the conference „*13th Czech and Slovak Conference on Magnetism CSMAG07*“, Acta Physica Polonica A, Vol. 113, pp. 123 – 126, 2007.
- [5] Zábanský K. A comparison of physical and chemical properties of Fe₈₀Nb₃Cu₁B₁₆ and Fe_{33.5}Ni₄₀Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ alloys, In proceedings of the conference “*Juniormat 07*“. Praha: ČSNMT 2007, s. 141-144. ISBN 978-80-214-3459-2.

- [6] Zábranský K.: Chemické a fyzikální vlastnosti slitin typu finemet. Ve sborníku konference „*Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2007*“, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2007. s. 143-148. ISBN 978-80-254-0793-6.
- [7] Zábranský K, Jirásková Y.: Contribution of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Tensile Stressed FINEMET-Type Amorphous Alloys. In proceedings of the conference „*Mössbauer Spectroscopy in Materials Science MSMS '08*“, American Institut of Physics, 2008, vol 1070, pp. 10-18, ISBN: 978-0-7354-0601-8.
- [8] Zábranský K. Changes of hyperfine parameters in amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ alloy under tensile stress. Ve sborníku konference „*Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2008*“, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR. 2008. s. 143-148. ISBN 978-80-254-0793-6.
- [9] Jiraskova Y., Zabransky K., Vujtek M., Zivotsky O. Hyperfine interaction changes in the $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass under tensile loading. J. Magn. Magn. Mat. (odesláno k publikaci).

10 PUBLIKACE AUTORA NEVZTAHUJÍCÍ SE PŘÍMO K PRÁCI

- [1] Buršík J., Zábranský K., Jirásková Y., Abu Leil T., Blawert C., Huang Y., Kainer K.U., Dietzl W., Hort N., Rao K.P.: Effect of heat-treatment on the microstructure, microhardness and corrosion of cast Mg-3Sn-2Ca alloy. In Proceedings of the conference “*7th International Conference on Magnesium Alloys and their applications*“. Weiheim SRN, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2006. pp. 49-54. ISBN: 978-3-527-31764-6
- [2] Jiraskova Y., Zabransky K., Turek I., Bursik J., Jancik D.: Microstructure and physical properties of mechanically alloyed Fe-Mo powder. J. Alloys. Comp. 2009, 477, pp. 55–61.
- [3] Zábranský K., Jirásková Y.: Lokální atomové uspořádání v Fe-Mo slitině připravené mechanickým slitinováním. Ve sborníku konference „*Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2006*“, Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR, 2006. s. 69-76. ISBN: 80-239-8271-0.

CURRICULUM VITAE

Osobní údaje

Jméno: Karel ZÁBRANSKÝ
Datum a místo narození: 05.01.1980 v Brně
Adresa trvalého bydliště: Františkánská 1, 602 00 Brno
E-mail: zabransky@ipm.cz

Vzdělání

2005 – 2009 - doktorské studium, Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, ÚMVI, obor Fyzikální a materiálové inženýrství.

1999 – 2005 - magisterské studium, Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, obor Materiálové inženýrství.

1994 – 1999 - Střední integrovaná škola, ISŠ Purkyňova 97, Brno, obor mechanik elektronických zařízení a nástavba na maturitu v oboru provozní elektrotechnika.

Zaměstnání a pedagogická činnost

2006 – 2008 - vedení cvičení z předmětů:

- Úvod do materiálových věd a inženýrství
- Struktura a vlastnosti materiálů

Projekty

2005-2006, člen řešitelského týmu projektu česko-německé spolupráce D-C7 13/05-06

2006 – 2008, člen doktorského projektu GA 106/05/H008, Víceúrovňový design pokrokových materiálů.

2006-2007, řešitel doktorandského grantového projektu BD 1363023, Vlastnosti nanočástic na bázi Fe-Mo.

2006-2007, člen řešitelského týmu projektu 202/05/2111 (GAČR)

ABSTRACT

Presented work is devoted to investigations of three materials in the form of thin ribbons of nominal compositions (in at. %) $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ (FM1), $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_6\text{B}_{10}$ (FM2) and $\text{Fe}_{33,5}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (FM3) prepared by planar flow casting of the melt into an amorphous state. Experimental results were obtained by DSC, XRD, Mössbauer spectroscopy, Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, and Atomic force microscopy completed by measurements of the magnetic, mechanical and chemical properties. All materials were studied in the as prepared amorphous state, in the amorphous state after relaxation and in the nanocrystalline state. The temperature treatment was done in a furnace at temperatures: 250 °C - 350 °C - 430 °C - 530 °C a 600 °C, in vacuum better than 10^{-5} Pa for 1 h.

From the magnetic point of view the studied materials can be ordered in the following way FM1 ~ FM2 > FM3. On the other hand, the best chemical stability was found for the FM3 material. The tensile strength of all samples was ~ 1300 MPa and the Young's modulus was very close to that of carbon steels ~ 220 GPa. From the point of view of microhardness the best value HV 0.25 ~ 1800 was obtained for FM1 in the optimal nanocrystalline state. The SEM observations were useful in the characterization of the fracture mechanism. The samples FM1 and FM2 have shown an unstable cleavage fracture, whereas an unstable ductile fracture was observed for the FM3 sample.

The novelty of the present work is a usage of the Mössbauer spectroscopy of γ -rays in transmission geometry and of conversion electrons in backscattering geometry for in-situ following the hyperfine parameter changes in dependence on a sample deformation. These investigations were done for FM1, FM2 and FM3 samples in the as prepared amorphous state. The specific model has facilitated to obtain dependences of hyperfine parameters on the degree of deformation and, in a certain level, also their physical interpretation.