

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta elektrotechniky a informatiky

Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied



Ing. Jozef Hoško

Autoreferát dizertačnej práce

**PSEUDOOBJEMOVÉ KOVOVÉ SKLÁ PRIPRAVENÉ
RÝCHLYM OCHLADENÍM TAVENINY**

na získanie akademického titulu doktor (Philosophiae Doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe:

Fyzikálne inžinierstvo

v študijnom odbore:

5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo

Bratislava, 2013

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na **Fyzikálnom ústave Slovenskej akadémie vied v Bratislave**.

Predkladateľ: **Ing. Jozef Hoško**
Fyzikálny ústav SAV,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Školiteľ: **Ing. Peter Švec, DrSc.**
Fyzikálny ústav SAV,
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Oponenti: **Prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.**
Fakulta elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Ing. Ivo Vávra, CSc.
Elektrotechnický ústav SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa:.....o.....hodine pred komisiou pre obhajoby dizertačných prác v odbore doktorandského štúdia **5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo** vymenovanou predsedom odborovej komisie.

Predseda spoločnej odborovej komisie: Prof. Ing. Jozef Sitek, DrSc.
FEI STU, Bratislava

.....
prof. Ing. Julius Cirák, CSc.
garant

ABSTRAKT

Dizertačná práca sa zaoberá pseudoobjemovými kovovými sklami pripravenými pomocou rovinného a podtlakového liatia. Teoretická časť písomnej práce obsahuje teoretický prehľad amorfných materiálov so zreteľom na objemové kovové sklá. Tieto boli popísané z hľadiska ich vzniku, sklotvornosti, štruktúry a technológie prípravy pri nízkych ochladzovacích rýchlostiach v porovnaní s konvenčnými amorfnými páskami. Experimentálna časť je zameraná na selekciu chemického zloženia pre systém pseudoobjemových kovových skiel na báze feromagnetických prvkov Co a Fe so zvýšenou sklotvornosťou a prípravu kovových skiel s klasickou hrúbkou, ako aj so zvýšenou hrúbkou vo forme viacvrstvových pások a valčekov. Tieto vzorky pripravené hneď po odliatí s rozdielnymi hrúbkami boli preskúmané z hľadiska ich štruktúry, stability amorfnej fázy a magnetických vlastností pomocou rtg. difrakcie (XRD), transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM), diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC), termogravimetrickej analýzy (TGA) a magnetostrikčných meraní.

Kľúčové slová: Amorfné pásy, dvojvrstvy, objemové kovové sklá, technológia rovinného liatia, podtlakové liatie

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with pseudobulk metallic glasses prepared by planar flow casting and suction casting methods, respectively. The theoretical part of the thesis contains theoretical background of amorphous materials including bulk metallic glasses from point of view of their origin, glass forming ability, structure and synthesis of these materials at low cooling rates in comparison with conventional amorphous ribbons. The experimental procedure is focused on selection of chemical composition for a system of pseudobulk metallic glasses derived from Co- and Fe-based system with enhanced glass forming ability and preparation of metallic glasses with classical and enhanced thickness in form of multilayer ribbons and rods. These as-cast samples with various thicknesses were investigated with respect to their structure, stability of amorphous phase and magnetic properties by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA) and magnetostriction measurements.

Keywords: Amorphous ribbons, bilayers, bulk metallic glasses, planar flow casting, suction casting

1. SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Amorfne zliatiny tzv. kovové sklá známe už od roku 1960 [1,2] predstavujú veľmi zaujímavú skupinu materiálov, pretože sa vyznačujú veľmi dobrými magnetickými a mechanickými vlastnosťami spojenými s výbornou koróziivzdornosťou. Sú to materiály s nepravidelne usporiadanou atómovou štruktúrou a pripravujú sa veľmi rýchlym ochladením taveniny. Ochladzovacie rýchlosti dosahujú hodnotu $\sim 10^6 \text{ Ks}^{-1}$. Nevýhodou takýchto vysokých ochladzovacích rýchlostí je, že sa tieto materiály dajú pripravovať len vo forme tenkých pásov s hrúbkou $\sim 25 \mu\text{m}$, čo limituje ich aplikačné možnosti. Súčasná aktivita výskumu amorfných zliatin sa sústreďuje na nové typy kovových skiel, ktoré by sa dali pripravovať aj s použitím nižších ochladzovacích rýchlostí v porovnaní s technológiou rovinného liatia, kde rýchlosti ochladzovania dosahujú už spomínanú hodnotu $\sim 10^6 \text{ Ks}^{-1}$. To v sebe obnáša selekciu perspektívneho chemického zloženia a vývoj nových technológií na produkciu kovových skiel rôznych tvarov. Pri selekcii chemického zloženia sa vychádza z tzv. Inoueho kritérií [3, 4] pre zliatiny so zvýšenou sklotornosťou:

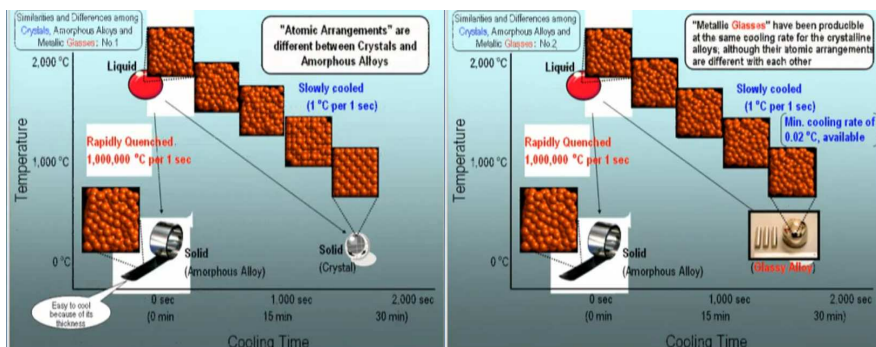
- Zliatina musí byť multikomponentná pozostávajúca min. z 3 elementov, čo zaručuje zložitosť elementárnej bunky a tým aj zníženie tvorit' usporiadanie na dlhú vzdialenosť,
- Rozdiel v pomere veľkosti atómových polomerov hlavných elementov je min. 12 %, dosiahne sa tým vyššia hustota usporiadania atómov a pokles voľného objemu v kvapalnej fáze,
- Záporná entalpia zmiešavania hlavných zložiek vedie k zvýšeniu energetickej bariéry na rozhraní kvapalina-pevná fáza, k zníženiu difúzie, nárastu viskozity roztavenej zliatiny, ktorá zabraňuje atomárnemu preusporiadaniu a nukleácii kryštalickej fázy.

Kovové sklá s hrúbkou alebo priemerom nad 1 mm sa nazývajú tzv. objemové kovové sklá.

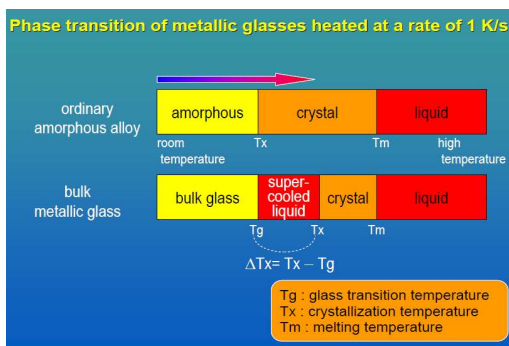
Objemové kovové sklá sa dajú charakterizovať 4 základnými vlastnosťami [1]:

- Sú to multikomponentné zliatinové systémy zložené z min. 3 komponentov,
- Pri ich príprave nie sú potrebné vysoké ochladzovacie rýchlosti, pripravujú sa typicky pri rýchlostiach 10^3 Ks^{-1} alebo nižších,
- Vyznačujú sa väčšími rozmermi,
- Vykazujú veľkú oblasť podchladenej taveniny. Ide o teplotný interval medzi teplotou skelného prechodu (T_g) a začiatkom kryštalizácie (T_x) (Obr. 2).

Na obr. 1 je zobrazený vývoj štruktúry konvenčnej pásky, kryštallického materiálu a objemového kovového skla v závislosti od ochladzovacej rýchlosti. Z obr. je zrejmé, že s použitím rovnakej ochladzovacej rýchlosti ako pre kryštallický materiál s pravidelným usporiadaním atómov sa dá pripraviť tzv. objemové kovové sklo s nepravidelným usporiadaním atómov. Výskum a vývoj týchto relatívne nových materiálov výrazne rozšíri ich aplikačné možnosti v praxi. Dizertačná práca je zameraná na selekciu vhodného chemického zloženia, prípravu a skúmanie vlastností tejto skupiny materiálov.



Obr. 1 Podobnosti a rozdiely medzi amorfnou páskou, kryštallickým materiálom a objemovým kovovým sklom [5]



Obr. 2 Fázové prechody konvenčných amorfných zliatin a objemových kovových skiel [6]

2. CIELE PRÁCE

- Výber perspektívneho chemického zloženia pre systém pseudoobjemových kovových skiel odvodeného zo systémov na báze Co a Fe so zvýšenou sklotvornosťou,
- Vývoj metódy prípravy kovových skiel so zvýšenou hrúbkou,
- Príprava vzoriek,
- Overenie uskutočniteľnosti prípravy amorfných vzoriek na báze Co-Fe-B-Si-Nb rôznych tvarov a hrúbok. Ťažiskom práce je príprava zliatin vo forme objemových kovových skiel, viacvrstvových pások so zvýšenou hrúbkou a konvenčných pások s použitím podtlakového liatia do chladenej formy a rovinného liatia s cieľom pozorovať vplyv rôznych technológií prípravy na amorfnú štruktúru, stabilitu amorfnej fázy a vybrané magnetické vlastnosti vzoriek v stave po ich príprave.
- Preskúvanie vplyvu malého prídavku Ga (2 at. %) do základného systému (Co-Fe-B-Si-Nb) na zmenu mikroštruktúry a teplotnej stability vzoriek vo forme pásy a objemového kovového skla,
- Štruktúrna analýza systému Co-Fe-B-Si-Nb-(Ga) po prechode z metastabilného stavu,
- Preskúvanie vplyvu substitúcie Nb prvkami Mo and Ta na stabilitu amorfnej fázy, štruktúru a magnetické vlastnosti pseudoobjemových kovových skiel (vo forme trilayerov).

3. DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY

3.1 Výber perspektívneho chemického zloženia pre systém pseudoobjemových kovových skiel

- **Základné chemické zloženie: $\text{Co}_{46}\text{Fe}_{20}\text{B}_{23}\text{Si}_5\text{Nb}_6$ (at. %)**

Pre prípravu pseudoobjemých kovových skiel a ich ďalšie skúmanie vlastností bola zvolená základná zliatina s chemickým zložením $\text{Co}_{46}\text{Fe}_{20}\text{B}_{23}\text{Si}_5\text{Nb}_6$ (at. %), pretože vykazuje zvýšenú sklotvornosť [7]. Toto chemické zloženie spĺňa 3 Inoueho pravidlá pre zvýšenú sklotvornosť multikomponentných zliatin [3]:

- obsahuje viac ako 3 elementy, je to multikomponentná zliatina
- je tu výrazný rozdiel v pomere atómových polomerov (atómové polomery Co, Fe, Nb, Si a B sú 0.125, 0.124, 0.143, 0.115 and 0.082 nm [8], pomery atómových polomerov sú 1.144 pre Nb/Co, 1.153 pre Nb/Fe a 1.243 – 1.744 pre Nb/Si, B),
- záporné entalpie zmiešavania atómových párov, (hodnoty entalpie zmiešavania: -25 kJ/mol pre pár Nb-Co, -16 kJ/mol pre pár Nb-Fe, -39 kJ/mol pre pár Nb-B, -39 kJ/mol pre pár Nb-Si, -9 kJ/mol pre pár Co-B, -21 kJ/mol pre pár Co-Si, -11 kJ/mol pre pár Fe-B a -18 kJ/mol pre pár Fe-Si [9]).

Základné chemické zloženie bolo na základe týchto kritérií ďalej modifikované malým prídavkom Ga (2 at.%) a Nb bolo substituované prvkami Mo a Ta.

- **S malým prídavkom Ga (2 at. %) do základného zloženia:**



- **Substitúcia Nb prvkami Mo and Ta v základnom zložení:**



3.2 Príprava predzliatin

Predzliatiny, ktoré slúžia na prípravu kovových skiel boli pripravované v indukčnej vákuovej peci Leybold-Heraeus IS01/III po odliatí roztavených zliatin s navrhnutými chemickými zloženiami do predohriatej kokily približne na teplotu 200 °C. Pre zlepšenie sklotvornosti pripravených predzliatin bola využitá technológia fluxovania [10] pomocou B_2O_3 z dôvodu odstránenia vnútorných inklúzií a tým aj minimalizácie heterogénnej nukleácie kryštalizačných zárodkov. Z praktického hľadiska ide o časovo a energeticky náročný proces, pretože je potrebné cyklovanie ohrevu a ochladzovania zmesi príslušnej predzliatiny s B_2O_3 .

3.3 Príprava vzoriek

Vzorky rôznych tvarov a hrúbok boli pripravované pomocou týchto technológií:

- **PFC (Rovinné liatie)** – príprava konvenčných pások,
- **MPFC (Modifikované rovinné liatie)** – príprava pseudoobjemových vzoriek (multivrstiev) so zvýšenou hrúbkou,
- **SC (Podtlakové liatie)** – príprava objemových vzoriek vo forme valčekov, max. priemer 5 mm.

V tab. 1 sú zhrnuté všetky pripravené vzorky s danými chemickými zloženiami.

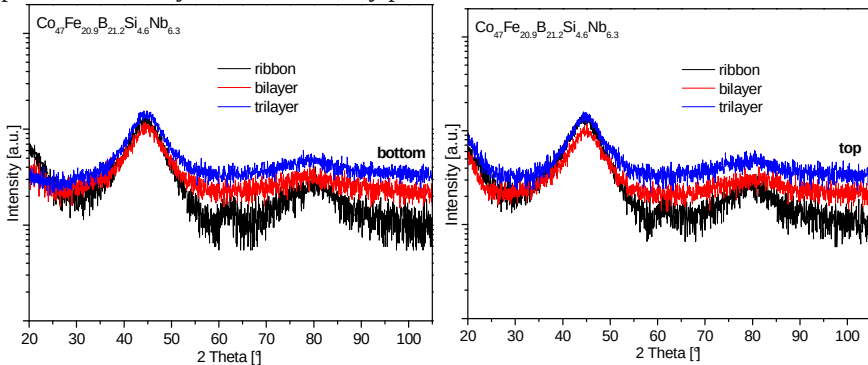
Tab. 1 Pripravené vzorky

Tvar vzorky	páska	bilayer	trilayer	valček	valček
Hrúbka/priemer	~ 25 μm	~ 50 μm	~ 70 μm	Φ 4 mm	Φ 5 mm
Chemické zloženie	PFC	MPFC	MPFC	SC	SC
$\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$	x	x	x	x	x
$[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$	x			x	
$\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Mo}_{6.3}$	x		x		
$\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Ta}_{6.3}$	x		x		

x – pripravená vzorka, PFC – Rovinné liatie, MPFC – Modifikované rovinné liatie, SC – Podtlakové liatie

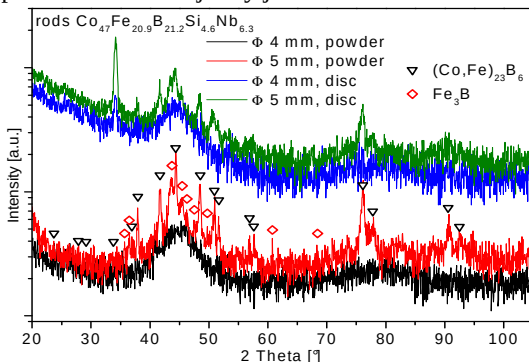
3.4 Analýza štruktúry a vlastností systémov Co-Fe-B-Si-Nb-(Ga) v stave po príprave

Difraktogramy na obr. 3 znázorňujú, že pásiky a pseudoobjemové vzorky (bilayer a trilayer) pripravené metódou rovinného liatia so základným chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ obsahujú v stave po príprave len amorfnú fázu, pričom boli analyzované obe strany pások.



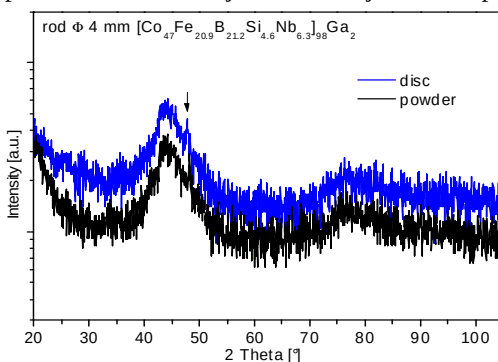
Obr. 3 Difrakčné záznamy $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ pásiky a pseudoobjemových vzoriek v stave po príprave

Objemové vzorky boli skúmané vo forme diskov po predchádzajúcom mechanickom delení a v práškovej forme. Z difraktogramov na obr. 4 jednoznačne vyplýva, že pre valčeky s priemerom 4 mm pri chemickom zložení bez Ga mali amorfnú štruktúru, zatiaľ čo valčeky s priemerom 5 mm mali difraktogramy kryštalizačné píky. Preto sa dá konštatovať, že kritický priemer valčekov s daným chem. zložením pre vznik amorfnej fázy je 4 mm.



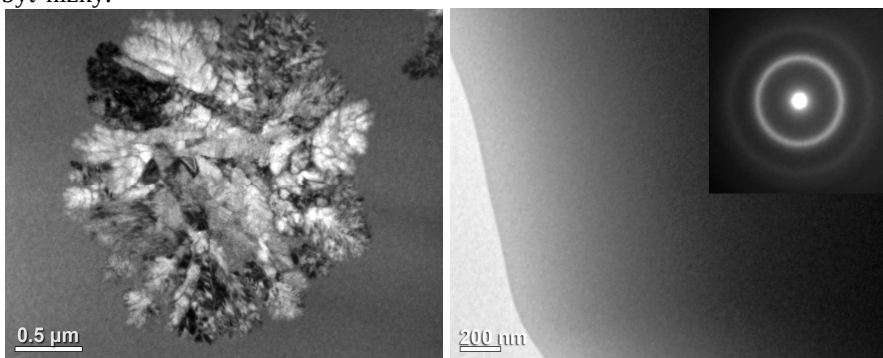
Obr. 4 Difraktogramy objemových vzoriek vo forme valčekov so základným chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ ($\Phi = 4, 5 \text{ mm}$)

Difraktogramy na obr. 5 pre valček s prídavkom Ga vykazovali amorfný priebeh s malým náznakom kryštalického píku. Z tohto dôvodu bola zvolená doplňujúca analýza štruktúry pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM).

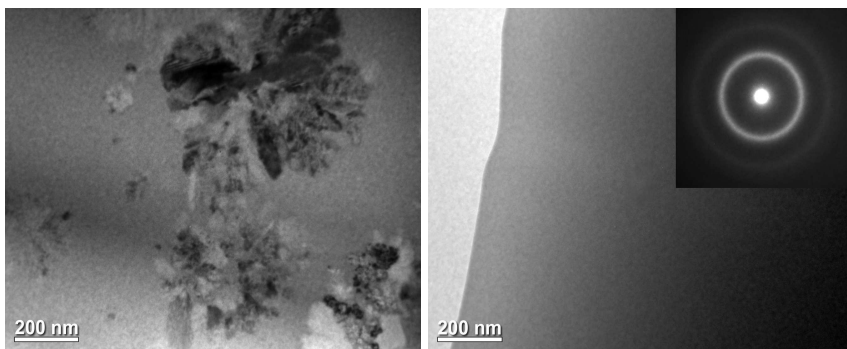


Obr. 5 Difraktogramy objemových vzoriek vo forme valčekov so základným chemickým zložením $[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]Ga_2$ ($\Phi = 4$ mm)

Pre TEM analýzu boli pripravované tenké kovové fólie z okraja disku mechanicky oddeleného z valčekov, ako aj z jeho stredu z dôvodu overenia prítomnosti kryštalických fáz. Analýza potvrdila prítomnosť kryštalických fáz len vo vzorkách so stredu disku, okraj bol bez prítomnosti kryštalických fáz (obr. 6, 7). Vzorka z valčeka s priemerom 5 mm vykazovala skryštalizovanú štruktúru. Z tejto analýzy vyplýva, že bol vytvorený in-situ kompozit obsahujúci koexistujúce kryštalické fázy v amorfnej matici. Z rtg. analýzy vyplýva, že podiel kryštalickej fázy musí byť nízky.

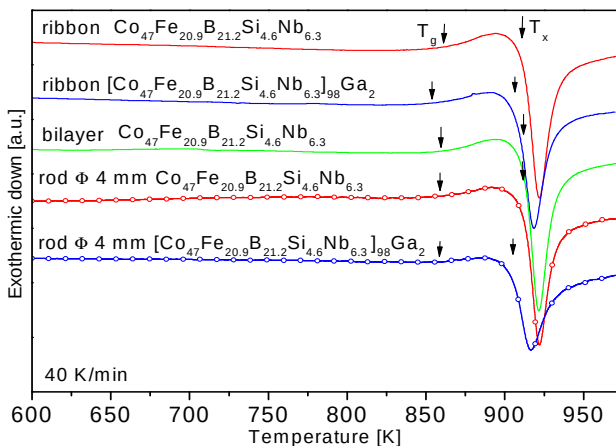


Obr. 6 Mikroštruktúra objemovej vorky $Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}$ ($\Phi = 4$ mm), stred-vľavo, okraj-vpravo



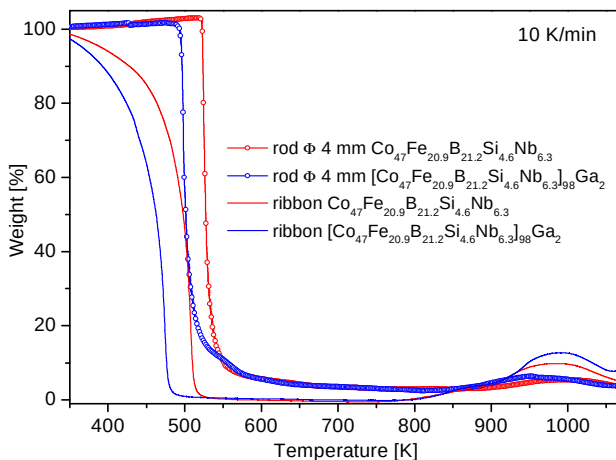
Obr. 7 Mikroštruktúra objemovej vorky $[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]Ga_2$
($\Phi = 4$ mm), stred-vľavo, okraj-vpravo

Pre sledovanie teplotnej stability bola použitá diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC). Krivky z tejto analýzy zobrazené na obr. 8 pre vzorky s rozdielnymi hrúbkami vykazovali oblasť podchladenej taveniny, ktorá je typická pre objemové kovové sklá a je to oblasť medzi teplotou skelného prechodu T_g a začiatkom teploty kryštalizácie T_x . Je nepriamym parametrom sklotvornosti pre objemové kovové sklá - čím je táto oblasť širšia, tým je väčšia stabilita podchladenej taveniny voči kryštalizácii. Takisto nie je badať výrazný rozdiel v hodnotách T_g , T_x , a tým aj v oblasti podchladenej taveniny medzi páskou, pseudobjemovým bilayerom a objemovým valčekom s priemerom 4 mm s chemickým zložením bez prídavku Ga. Prídavok Ga indikoval len malú zmenu v týchto hodnotách.



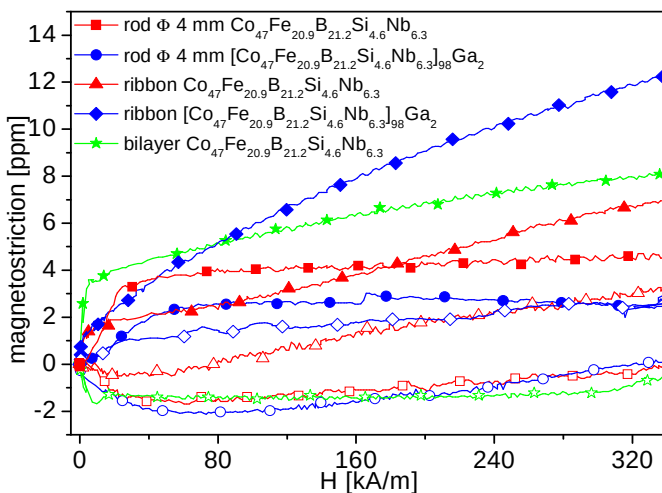
Obr. 8 DSC krivky pre vzorky s chemickým zložením $Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}$ a
 $[Co_{47}Fe_{20.9}B_{21.2}Si_{4.6}Nb_{6.3}]_{98}Ga_2$

Pre zistenie a porovnanie hodnoty Curieho teploty T_c pre amorfnú pásku a objemový valček s priemerom 4 mm so základným zložením, ako aj s prídavkom Ga bola použitá termogravimetrická analýza (TGA), kde sa s teplotou začína meniť magnetická váha vzorky. Prvý pád krivky k nule zodpovedá prechodu z feromagnetického stavu do stavu paramagnetického. Vyššia T_c pre objemovú vzorku v porovnaní s plne amorfnou páskou je pripísaná prítomnosti kryštalických fáz, ktoré vykazujú feromagnetizmus. Vývoj magnetickej váhy v závislosti od teploty je znázornený na obr. 9.



Obr. 9 TGA krivky pre vzorky s chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ a $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$

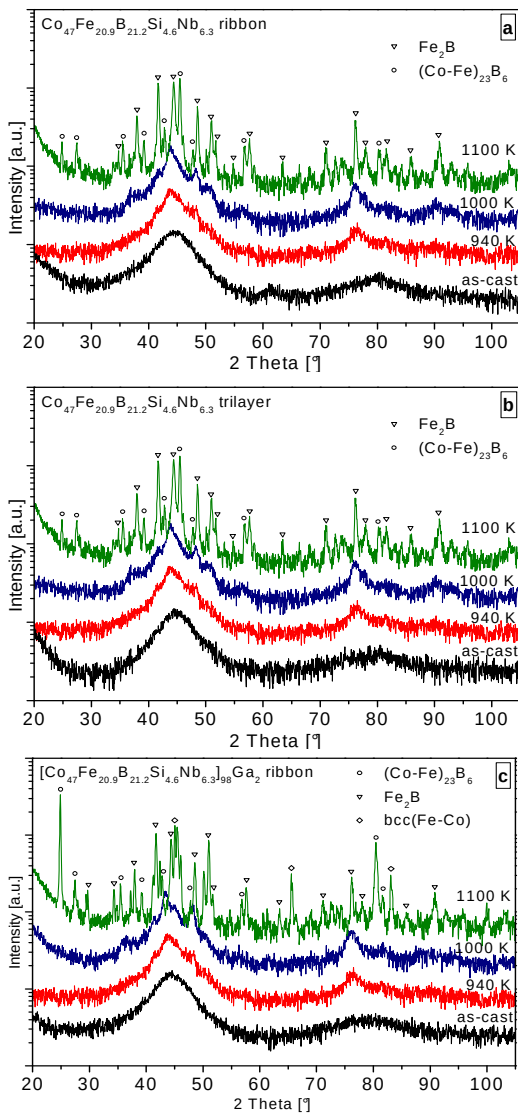
Pomocou špeciálneho zariadenia zostrojeného na oddelení fyziky kovov boli vzorky skúmané z hľadiska ich magnetostrikčného správania. Magnetostrikcia je zmena rozmerov vzorky vplyvom pôsobenia magnetického poľa. Pre výpočet celkovej saturácie magnetostrikcie bola zisťovaná jej paralelná aj kolmá zložka. Z tejto analýzy vyplýva (obr. 10), že sú to nízko magnetostrikčné materiály s hodnotami saturácie magnetostrikcie v rozmedzí 1.3 až 3.6×10^{-6} .



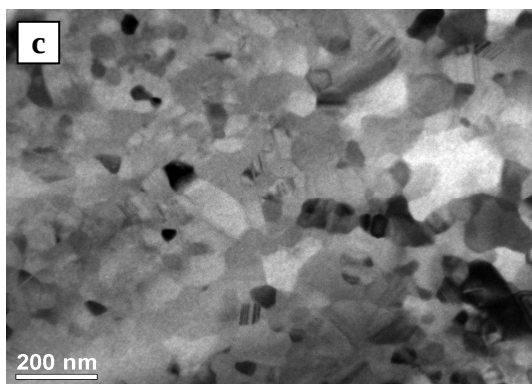
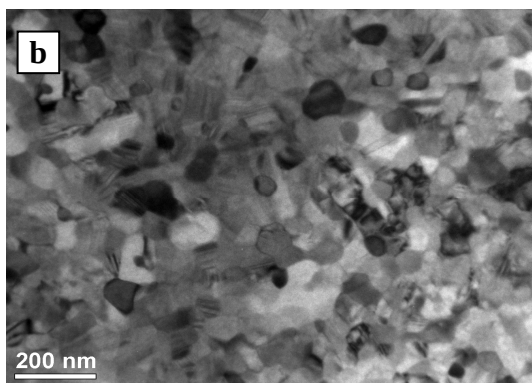
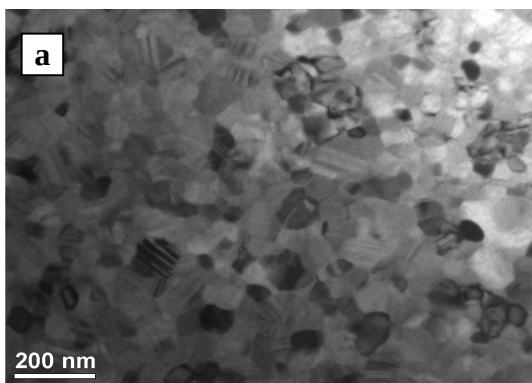
Obr. 10 Namerané magnetostrikčné krivky vzoriek s chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ a $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$

3.5 Vývoj štruktúry systémov Co-Fe-B-Si-Nb-(Ga) pri prechode z metastabilného stavu

Vývoj štruktúry z metastabilného amorfneho stavu bol skúmaný pomocou rtg. difrakcie a transmisnej elektrónovej mikroskopie. Skúmané boli pásy zo základným chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ a s prídavkom Ga. Na porovnanie vplyvu hrúbky na mikroštruktúru bol preskúmaný aj trilayer so základným chemickým zložením. Difrakčné záznamy (obr. 11) a mikroštruktúry (obr. 12) z TEM potvrdili, že nárast hrúbky trilayeru nemá vplyv na finálnu mikroštruktúru. Prídavok Ga (2 at. %) do základného chemického zloženia mierne zmenil difrakčný záznam, ako aj morfológiu mikroštruktúry pri najvyššej teplote žihania 1100 K. Vo vzorke s prídavkom Ga bola určená okrem fáz Fe_2B a $(\text{Co-Fe})_{23}\text{B}_6$ aj ďalšia fáza $\alpha(\text{Fe-Co})$.



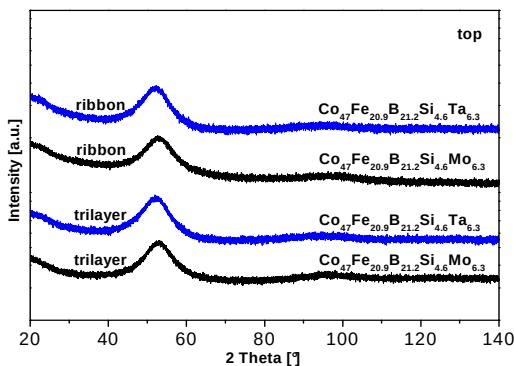
Obr. 11 Difrakčné záznamy vzoriek v stave po príprave a po žíhaní na 1100 K, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ páska a), trilayer b), $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$ páska c)



Obr. 12 Mikroštruktúra $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ pásy a), trilayeru b), $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$ pásy c) žíhaných na 1100 K (JEOL 2000 FX)

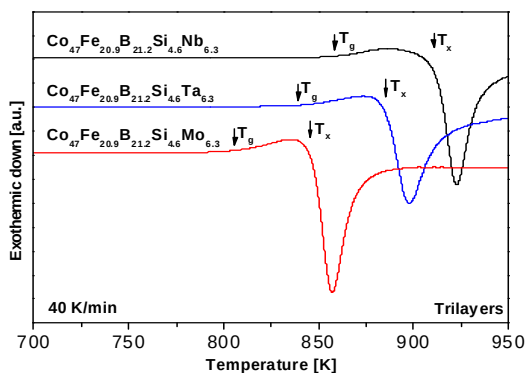
3.6 Vplyv substitúcie Nb prvkami Mo a Ta na prípravu vzoriek a termálne vlastnosti

Obr. 13 znázorňuje difrakčné záznamy pripravených vzoriek vo forme pások a trilayerov so zvýšenou hrúbkou pripravených pomocou technológie rovinného liatia. Záznamy potvrdili prítomnosť amorfnej fázy v týchto vzorkách.



Obr. 13 Difrakčné záznamy vzoriek v stave po príprave vo forme pásky a trilayeru (žiarenie Co K α)

Teplotná stabilita amorfných trilayerov bola skúmaná pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC). Z nameraných DSC kriviek zobrazených na obr. 14 je vidieť, že substitúcia Nb prvkami Mo a Ta v základnom zložení zapríčiňuje zmeny stability amorfnej fázy. Trilayer so základným zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$ vykazoval najväčšiu stabilitu voči vzniku kryštalických fáz v porovnaní s trilayermi obsahujúcimi Mo a Ta. Začiatok kryštalizácie začína až na teplote 910 K. Prvky Ta a Mo znižovali túto teplotu na 883 K pre Ta a 845 K pre Mo.



Obr. 14 DSC krivky trilayerov s chemickým zložením $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}(\text{X})_{6.3}$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}$)

4. ZÁVER

V dizertačnej práci boli navrhnuté perspektívne multikomponentné chemické zloženia $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$, $[\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Mo}_{6.3}$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Ta}_{6.3}$ v (at.%) pre systémy so zvýšenou sklotvornosťou. Tieto materiály s danými chemickými zloženiami boli úspešne pripravené v rôznych formách (objemové kovové sklá-BMG, multivrstvy, konvenčné pásy) s využitím viacerých technológií (PFC, SC a MPFC). Možnosť prípravy amorfných materiálov s vysokou sklotvornosťou rôznych tvarov a pomocou rôznych technológií umožňuje výrazné rozšírenie aplikačných možností týchto materiálov v praxi. Pre overenie amorfnosti a preskúmanie štruktúry po prechode z metastabilného stavu, teplotnej stability a magnetických vlastností boli použité vybrané metódy – Rtg. difrakcia (XRD), transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC), termogravimetrická analýza (TGA) a magnetostrikčné meranie.

Pripravené materiály sa vyznačovali dobrou teplotnou stabilitou amorfnej fázy, teda vysokými teplotami kryštalizácie, oblasťou podchladenej taveniny medzi teplotou skelného prechodu a teplotou začiatku kryštalizácie a nízkymi hodnotami magnetostrikcie v nasýtení.

Vďaka možnosti kombinovania vrstiev s rôznym chemickým zložením vo forme bilayerov sa naskytá ďalšia možnosť prípravy a skúmania kombinovaných materiálov pripravených rýchlym ochladením taveniny. Z navrhnutých chemických zložení sa úspešne podarilo pripraviť amorfný bilayer $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Mo}_{6.3}$ / $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$, ktorého vlastnosti sú ďalej skúmané.

Výsledky prezentované v práci boli publikované v 3 karentovaných časopisoch, ktoré tvoria prílohu práce.

4. CONCLUSIONS

This dissertation thesis was focused on design of perspective multicomponent chemical compositions for systems with enhanced glass forming ability - $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}]_{98}\text{Ga}_2$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Mo}_{6.3}$, $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Ta}_{6.3}$. These materials were successfully prepared in various forms (BMG, multilayers, ribbons) by using different technologies (PFC, MPFC and SC). Possibility of preparing amorphous materials with high glass forming ability in various shapes and by different technologies allows significant expansion of application possibilities of these materials in practice. Selected methods for analysis of structure, thermal stability and magnetic properties of prepared various materials were applied – XRD, TEM, DSC, TGA, magnetostriction measurements.

Prepared materials were characterized by good thermal stability of amorphous phase – high onset crystallization temperatures, temperature intervals between glass transition temperature and onset crystallization temperatures – supercooled liquid regions and low values of saturation magnetostriction. Therefore, these materials are promising as structural and magnetic materials with soft magnetic properties.

Due to the possibility of preparation of layered ribbons with different chemical composition of the individual layers there arises a new potential for preparation and investigation of combined or layer-wise functionally graded rapidly quenched materials with enhanced thickness. Using the chemical compositions investigated in this thesis it was possible to prepare successfully amorphous bilayer $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Mo}_{6.3} / \text{Co}_{47}\text{Fe}_{20.9}\text{B}_{21.2}\text{Si}_{4.6}\text{Nb}_{6.3}$, the properties of which are presently under investigation.

The results presented in this thesis were published in three CC journals and are attached as Annexes at the end of the thesis.

Použitá literatura:

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue: Bulk metallic glasses, ISBN 978-1-4200-8596-9 (*hardback*).
- [2] B. Ramakrishna: Bulk metallic glasses: Materials of future, *DRDO Science spectrum*, (2009), 212-218.
- [3] A. Inoue: Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta mater.* 48, (2000), 279-306.
- [4] A. Inoue, A. Takeuchi: Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys, *Materials Science and Engineering A* 375-377, (2004), 16-30
- [5] A. Inoue: Recent development and applications of bulk glassy alloy 2009. Available at the internet: [cit. 2011-07-5]. <http://www.youtube.com/watch?v=tBWYhF9vx8>.
- [6] A. Inoue: Fundamental properties and applications of magnetic Fe and Co based bulk glassy alloys. Available at the internet: [cit. 2011-07-5]. <http://www.prizz.fi/linkkitiedosto.aspx?taso=1&id=343&sid=433>.
- [7] Q. Man, H. Sun, Y. Dong, B. Shen, H. Kimura, A. Makino, A. Inoue. Enhancement of glass-forming ability of CoFeBSiNb bulk glassy alloys with excellent soft magnetic properties and superhigh strength, *Intermetallics* 18, (2010), 1876-1879.
- [8] O. N. Senkov, D. B. Miracle: Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, *Materials Research Bulletin* 36, (2001), 2183-2198.
- [9] A. Takeuchi, A. Inoue: Analyses of characteristics of atomic pairs in ferrous bulk metallic glasses using classification of bulk metallic glasses and pettifer map, *Journal of optoelectronics and advanced materials* Vol.8, No. 5, (2006), 1679-1684.
- [10] L. Sun, Q. Wu, Y. Xu, W. Wang: Study on solidification behaviour of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alloy by fluxing method, *Physica B* 240, (1997), 205-210.

Zoznam publikácií:

- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - JANIČKOVIČ, Dušan - ILLEKOVÁ, Emília - ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr. BMG vs. ribbon formation in CoFeBSiNb. In C-MAC Days, November 15-18, 2010, Dresden, Germany : Book of Abstracts. - Dresden : Max Planck Institute, 2010, p. 10.Type: **AFE**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr. The effect of Cu addition on the structure of Fe based amorphous alloys. In C-MAC Days, November 15-18, 2010, Dresden, Germany : Book of Abstracts. - Dresden : Max Planck Institute, 2010, p. 11.Type: **AFE**
- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - ILLEKOVÁ, Emília - VLASÁK, Gabriel - ŠVEC, Peter. Thermomagnetic and magnetostrictive behaviour of bulk Co-Fe glasses. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT : Zborník. - Bratislava : Agentúra 2000, p. 52-55. ISBN 978-80-969672-3-0.Type: **AFBB**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - ŠVEC, Peter Jr. - SIMANČÍK, František - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Vývoj štruktúry a jej závislosť od chemického zloženia v systémoch na báze Fe-B. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. - Bratislava : Ústav merania SAV, 2011, s. 60-63. ISBN 978-80-969672-3-0.Type: **AED**
- MIKULA, Marian - GRANČIČ, B. - **HOŠKO, Jozef** - PULC, Vojtech. Nanoštruktúrované tvrdé vrstvy v priemyselnej praxi. In Magazín stavebné stroje a mechanizácia : odborný časopis o stavebných strojoch a mechanizácii, 2011, roč.6, č.1, s.22-23. ISSN 1336-958X.Type: **BDFB**
- ŠVEC, Peter - **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - MAŤKO, Igor - ILLEKOVÁ, Emília - BALOG, Martin - ŠEBO, Pavol - ŠVEC, Peter. Enhancement of resolution in chemical mapping of alloy composites. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. - Bratislava : Ústav merania SAV, 2011, s.56-59. ISBN 978-80-969672-3-0.Type: **AED**
- VLASÁK, Gabriel - ŠVEC, Peter - KUZMINSKI, M. - SLAWSKA-WANIEWSKA, A. - BUTVINOVÁ, Beata - BUTVIN, Pavol - **HOŠKO, Jozef**. Evolution of physical properties of amorphous Fe-Ni-Nb-B alloys with different Ni/Fe ratio upon thermal treatment. In Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 509, supplement 1, s64-S68. (2.138 - IF2010). (2011 - Current Contents). ISSN 0925-8388.Type: **ADCA**
- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - VLASÁK, Gabriel - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - GEMMING, T. - STOICA, M. - ŠVEC, Peter. Magnetostriction behavior of pseudobulk CoFeBSiNb(Ga) systems. In Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, vol., no., p. 1-4. (0.650 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 1557-1939.Type: **ADCA**
- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Structure analysis of CoFeBSiNb(Ga) pseudobulk metallic glasses. In Applied Surface Science, 2012, p. 1-4. (2.103 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0169-4332.Type: **ADCA**
- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - VLASÁK, Gabriel - ILLEKOVÁ, Emília - MAŤKO, Igor - ŠVEC, Peter. Preparation of thin ribbon and bulk glassy alloys in CoFeBSiNb(Ga) using planar flow casting and suction casting methods. In Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, vol. 358, p. 1545-1549. (1.537 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0022-3093.Type: **ADCA**
- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Microstructure analysis of COFEBSINB metallic glasses with a

various geometry prepared by planar flow casting and suction casting methods. In APCOM 2012 : Proceedings of the 18th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, June 20 - 22, 2012, Štrbské Pleso, Slovak Republic. Eds. J. Vajda, I. Jamnický. - Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2012, p. 114-117. ISBN 978-80-227-3720-3.Type: **AFBA**

- **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. Influence of Ga addition on structure, thermal and magnetic properties of CoFeBSiNb metallic glasses. In ASDAM 2012- The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, November 11-15, 2012, Smolenice, Slovakia : Conference Proceedings. Eds. Š. Haščík, J. Osvald. - Piscataway : IEEE, 2012, p. 295-298. ISBN 978-1-4673-1195-3.Type: **AFBA**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - ŠVEC, Peter Jr. - JANIČKOVIČ, Dušan - VLASÁK, Gabriel - ŠVEC, Peter. The study of magnetically soft Fe-B-P based nanostructures. In Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, vol., no., p. 1-4. (0.650 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 1557-1939.Type: **ADCA**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter - GEMMING, T. - STOICA, M. The study of structure of Fe-B-P based metallic glasses. In Applied Surface Science, 2012, p. 1-4. (2.103 - IF2011). (2012 - Current Contents). ISSN 0169-4332.Type: **ADCA**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - ŠVEC, Peter - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter Jr. Structure of Fe-B-P based metallic glasses. In APCOM 2012 : Proceedings of the 18th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, June 20 - 22, 2012, Štrbské Pleso, Slovak Republic. Eds. J. Vajda, I. Jamnický. - Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2012, p. 345-348. ISBN 978-80-227-3720-3.Type: **AFBA**
- JANOTOVÁ, Irena - **HOŠKO, Jozef** - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - ŠVEC, Peter. The study of structure of Fe-B-P based metallic glasses. In Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012 (SURFINT-SREN III), May 14-18, 2012, Florence, Italy : Extended Abstract Book of Conference. - Bratislava : Comenius University, 2012, p. 123. ISBN 978-80-223-3212-5.Type: **AFE**
- ŠVEC, Peter Jr. - ŠVEC, Peter - ŠKORVÁNEK, Ivan - **HOŠKO, Jozef** - VLASÁK, Gabriel. Structure and magnetic properties of Fe-Ni-Nb-B systems. In Mikroskopie 2012, Duben 17-18, Kongresové centrum SÚZA, Bratislava, SK. - 2012, p. 66.Type: **AFBA**
- ŠVEC, Peter Jr. - ŠVEC, Peter - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - **HOŠKO, Jozef** - JANOTOVÁ, Irena - KOVÁČ, Jozef - ŠKORVÁNEK, Ivan. Formation, structure and properties of mono, bi and tri-layered rapidly quenched ribbons. In 19th Conference of Slovak Physicists, September 3-9, 2012, Prešov, Slovak republik. - 2012. ISBN 978-80-970625-5-2.Type: **AFDB**
- ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - **HOŠKO, Jozef** - ŠKORVÁNEK, Ivan - JANIČKOVIČ, Dušan. Recent developments in preparation and applications of amorphous alloys. In Workshop INNOVMAT ACADEMY - Progressive methods and technologies of preparation, processing and diagnostics of materials, May 10, 2012, MTF STU Bratislava.Type: **AFBA**
- ŠVEC, Peter - ŠVEC, Peter Jr. - MAŤKO, Igor - JANIČKOVIČ, Dušan - **HOŠKO, Jozef** - KOVÁČ, Jozef - ŠKORVÁNEK, Ivan. Formation, structure and properties of mono, bi and tri-layered rapidly quenched ribbons. In Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012 (SURFINT-SREN III), May 14-18, 2012, Florence, Italy : Extended Abstract Book of Conference. - Bratislava : Comenius University, 2012, p. 184. ISBN 978-80-223-3212-5.Type: **AFE**

- * Patent Application PCT/SK2011/000025, “Multilayer Ribbons Based on Metal Alloys and the Production Process“. Authors P. Švec Sr., D. Janičkovič, M. Halasz, P. Švec, **J. Hoško**