

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.7.014

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА АМОРФИЗИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si ПОСЛЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

М. Н. ВЕРЕЩАГИН¹, Г. Г. ГОРАНСКИЙ^{2*}, М. Ю. ЦЕЛУЕВ¹⁺, С. Н. ЦЕЛУЕВА¹¹ УО «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого», пр. Октября 48, 246746, г. Гомель, Беларусь.² УО «Белорусский национальный технический университет», пр. Ф. Скорины 65, 220027, Беларусь, г. Минск.

Представлены результаты исследования влияния условий быстрой закалки из расплава и последующего изотермического отжига на физико-механические свойства и структуру аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si. Показана связь структуры и физико-механических свойств аморфизируемого сплава в различных структурных состояниях: аморфном, аморфно-кристаллическом, кристаллическом.

Введение

Применение различных методов быстрой закалки из расплава позволяет существенно улучшить механические свойства металлических сплавов за счет увеличения растворимости легирующих элементов в твердых растворах, дробления структурных составляющих, образования метастабильных кристаллической и аморфной фаз [1]. Уникальными механическими свойствами обладают быстрозакаленные аморфные сплавы, которые по своим прочностным характеристикам могут весьма успешно конкурировать с широко распространенными высокопрочными сталями и сплавами [2].

Структурно-чувствительные механические свойства в большой степени зависят от условий получения аморфных сплавов при быстрой закалке из расплава и последующей термической обработки. Кроме того, имеет важное значение повышение термической стабильности структуры аморфных сплавов в процессе получения. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение влияния условий получения и последующей термической обработки на физико-механические свойства и структуру быстрозакаленного аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для получения высокопрочных лент в процессе быстрой закалки из расплава использовался аморфизируе-

мый сплав состава (масс.): Fe – 6,68% Ni – 2,42% Co – 8,88% Cr – 6,42% Mo – 4,8% B – 0,32% Si. Высокопрочные ленты различной толщины получали методом спиннингования [3] расплава на цилиндрическую поверхность медного диска. Индукционное плавление исходного материала осуществляли в кварцевой трубке в атмосфере аргона. Геометрические параметры и микроструктуру быстрозакаленных образцов изучали на металлографическом микроскопе «Неофот-21». Микротвердость измеряли при вдавливании в образец алмазной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450–76. Предел прочности и относительное удлинение образцов при растяжении определяли на испытательной машине «Инстрон-1195» в соответствии с рекомендациями ГОСТ 11701–84 и ГОСТ 1497–84. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ быстрозакаленных образцов выполняли на дифрактомере «Дрон-3» в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Степень дефектности кристаллической структуры материала образца оценивали по уширению линий дифракционных максимумов. За эталон принимали образец исследуемого состава отожженный в вакууме при 850 °C в течение 30 минут. Изотермический отжиг быстрозакаленных образцов в интервале 200...600 °C выполняли в вакуумной электропечи СНВ-1.31 в течение 15 минут. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов осуществляли в среде аргона на дериватографе Q-1000 системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey при скорости нагрева 5 град/мин.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимости микротвердости (рис. 1, а), предела прочности (рис. 1, б) и относительного удлинения (рис. 1, в) разнотолщинных быстрозакаленных лент от температуры $T_{\text{отж}}$ изотермического отжига показывают, что существенными факторами для механических характеристик исследуемого сплава являются как сама температура отжига, так и скорость закалки образцов из расплава, которая применительно к процессу сплинирования может быть оценена по толщине ленты быстрозакаленного образца: скорость закалки обратно пропорциональна квадрату толщины образца [1].

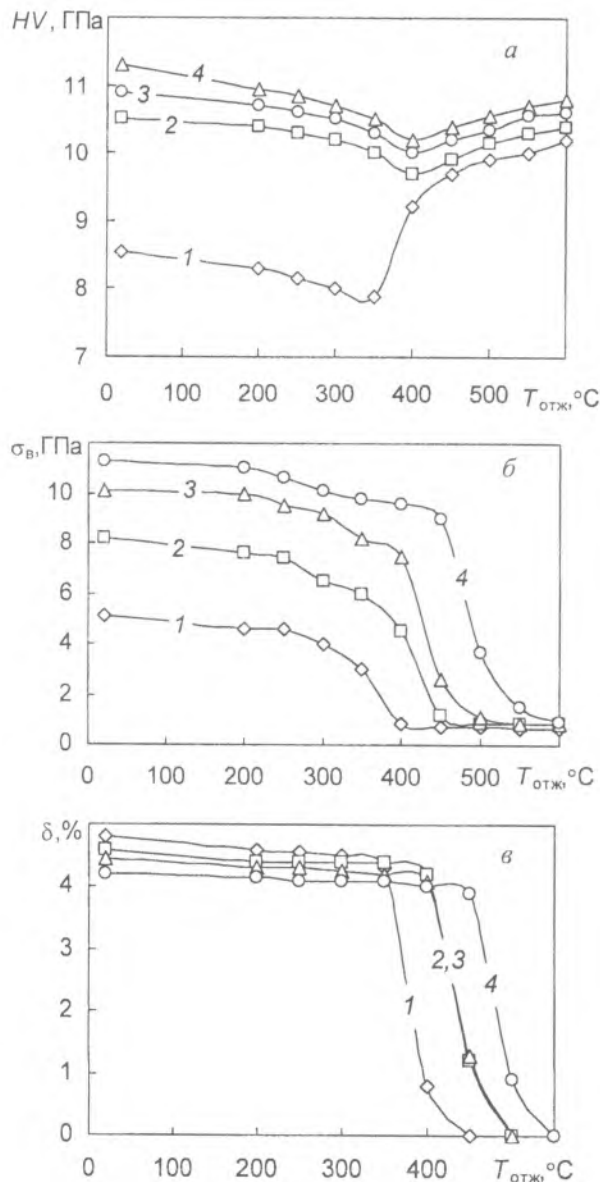


Рис. 1. Зависимость микротвердости HV (а), предела прочности σ_b (б) и относительного удлинения δ (в) быстрозакаленных образцов различной толщины h (1 – $h = 56$ мкм; 2 – $h = 51$; 3 – $h = 47$; 4 – $h = 42$ мкм) от температуры $T_{\text{отж}}$ изотермического отжига

В исходном быстрозакаленном состоянии ($T_{\text{отж}} = 20^\circ\text{C}$) с увеличением скорости закалки из

расплава прочность и твердость исследуемого сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Очевидно, что указанные различия в механических свойствах лент обусловлены структурными изменениями в строении сплава, связанными с различными условиями получения быстрозакаленных образцов. Анализ микроструктуры быстрозакаленных лент методом оптической микроскопии выявил, что сплав обладает пониженным химическим потенциалом и не реагирует на традиционные химические реактивы. Оценка строения сплава методом рентгеноструктурного анализа показала, что независимо от толщины все быстрозакаленные образцы имеют рентгеноаморфное строение.

Для определения температурной стабильности структуры аморфного сплава быстрозакаленные ленты были исследованы методом ДТА. Зависимость температуры кристаллизации, оцененной по температуре начала экзотермического эффекта, от толщины быстрозакаленных лент (рис. 2) свидетельствует, что термическая стабильность аморфной структуры увеличивается с ростом скорости закалки расплава. Увеличение температур кристаллизации при ДТА с ростом скорости закалки из расплава свидетельствуют о наличии в строении их материала определенных отличий, повлекших за собой возрастание термической стабильности аморфной структуры.

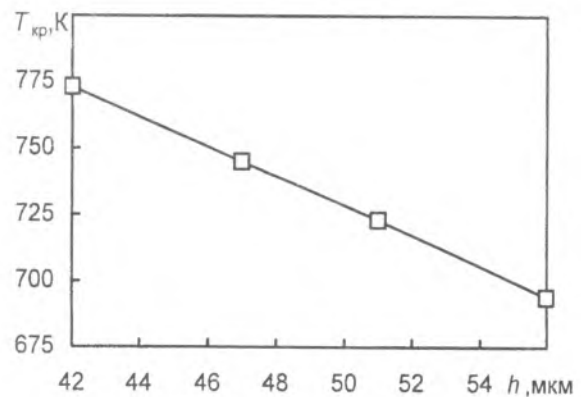


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации аморфного сплава от толщины быстрозакаленных образцов

Поскольку исследования микроструктуры различий в строении быстрозакаленного сплава в зависимости от условий получения не выявили, очевидно, что все изменения структуры аморфного материала, сопровождающиеся изменением его физико-механических свойств, произошли на уровне кластеров – кристаллоподобных структурных единиц размером порядка 1 нм [4]. Непосредственное наблюдение кластеров в аморфных сплавах возможно [5] при использовании высоко-разрешающей электронной микроскопии, однако в этом случае достаточно сложно судить об их количестве и распределении в материале. Качественно оценить влияние условий быстрой закалки

на концентрацию кластеров в аморфных сплавах можно косвенными методами, например, изучая механизм и кинетику кристаллизации аморфной фазы [1]. Подобное исследование основывается на том, что кристаллизация аморфного материала в области температуры стеклования (при больших значениях переохлаждения «замороженного» расплава) протекает преимущественно по гетерогенному механизму на закалочных зародышах, которыми являются присутствующие в аморфной матрице кластеры с размерами больше критического, формирующиеся в процессе высокоскоростной закалки из расплава. Это происходит вследствие того, что высокая вязкость «замороженных» металлических расплавов в условиях значительного переохлаждения кинетически не допускает существенного образования термически активируемых зародышей кристаллической фазы по гомогенному механизму. Данное предположение экспериментально подтверждается [1] для полиморфной и эвтектической кристаллизации аморфных сплавов.

С целью изучения механизма и кинетики кристаллизации аморфного сплава был выполнен изотермический отжиг двух разнотолщинных лент при температурах кристаллизации, определенных методом ДТА. Время отжига менялось с целью последующей оценки кинетики кристаллизации аморфного материала. При исследовании характера изменения микроструктуры исследуемого сплава в процессе кристаллизации аморфной фазы методом оптической микроскопии участки, где произошла кристаллизация, легко выявляются травлением, тогда как аморфная фаза остается химически инертной. В медленно закаленном материале на конечных этапах кристаллизации наблюдаемое число образовавшихся кристаллов велико, их размеры относительно небольшие. Напротив, в быстро закаленном материале образовавшихся кристаллов заметно меньше, а их размеры – больше. Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов было оценено содержание кристаллической фазы и особенности кристаллизующихся фаз на различных этапах изотермического отжига быстрозакаленных лент.

В соответствии с уравнением Джонсона-Мел-Аврами (Д-М-А) [6] кинетика изменения объемного содержания $X(t)$ кристаллической фазы в отжигаемых аморфных материалах может быть представлена в координатах $\ln(-\ln(1 - X(t))) - \ln(t)$ в виде прямой линии, наклон которой к оси $\ln(t)$ представляет собой показатель n роста в уравнении Д-М-А. Обработка экспериментальных данных кинетики кристаллизации исследуемого аморфного сплава методом наименьших квадратов позволила определить его численные значения в исследованных случаях.

На ранних стадиях изотермического отжига быстрозакаленных лент при температуре кристаллизации идет увеличение общего количества ог-

раниченных твердых растворов Fe-Mo, Fe-B, Fe-Si, Ni-Cr и непрерывных твердых растворов аустенитного класса Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cr. Кинетика их роста соответствует значениям n примерно от 2 до 3, что свидетельствует [1] о первичной гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью, присутствующих в аморфной матрице закалочных зародышей (образование новых зародышей минимально и не оказывает существенного влияния на общую кинетику процесса). Появление интерметаллидных σ -фазы (Fe-Cr), λ -фазы (Fe-Cr-Mo), бориды Fe_2B происходит примерно через 10 минут отжига, тогда как бориды Ni_2B , Co_2B , силицид FeSi начинают формироваться лишь через 15...20 минут. Инкубационный период, по-видимому, обусловлен развитием в материале диффузии для достижения в отдельных микрообъемах сплава требуемого стехиометрического соотношения образующих указанные соединения компонентов. Дальнейший рост химических соединений идет практически с постоянными скоростями, что позволяет утверждать о преобладающем эвтектическом характере процесса их формирования. В целом для образцов закаленных с разной скоростью в кинетике формирования кристаллических фаз имеются определенные отличия. Так, общее количество кристаллических твердых растворов на основе α - и γ -фаз через равное время отжига существенно меньше в быстро закаленном образце. Скорости роста интерметаллидов ниже для образца сплава, закаленного быстрее. Общая кинетика роста для быстро и медленно закаленного сплава описывается уравнением Д-М-А с показателем роста 2,31 и 1,98 соответственно. Согласно установившемуся мнению [1, 7], вышесказанное свидетельствует о наличии в медленно закаленном материале существенно большего количества исходных закалочных зародышей.

Наличие кластеров в аморфных сплавах непосредственно связано с особенностями структуры металлических расплавов, обладающей [8] динамически устойчивыми флуктуациями химического состава и плотности – ассоциатами. Отличия химического состава ассоциатов от окружающего расплава предопределяет в них другой композиционный, а, следовательно, и топологический порядок. В многокомпонентных металлических расплавах возможно образование нескольких разновидностей ассоциатов с неоднородным распределением по размерам вследствие неодинаковых значений энергии их образования. При быстрой закалке металлических расплавов сначала наиболее крупные, а затем и мелкие ассоциаты переходят в устойчивое состояние кластеров, так как при увеличении переохлаждения их размеры становятся больше критического. Кроме того, в аморфных сплавах присутствуют не связанные с ассоциативной структурой металлических расплавов кластеры, которые образуются путем гомогенного зарождения в переохлажденном

расплаве при быстрой закалке в интервале от температуры плавления до температуры стеклования. В соответствии с этим представлением возрастание скорости закалки расплава должно согласовываться с уменьшением количества кластеров в аморфных сплавах, что и было подтверждено экспериментально. Кроме того, увеличение скорости закалки из расплава должно приводить к сдвигу распределения кластеров по размерам в сторону уменьшения, то есть приводить к снижению степени их ближнего порядка.

Согласно дислокационной модели Гилмана (Gilman) [9] пластическое течение аморфных сплавов реализуется путем движения дислокаций через аморфную матрицу. Элементарными носителями пластической деформации в аморфном сплаве являются кластеры определенного размера. Увеличение скорости быстрой закалки из расплава приводит к уменьшению числа носителей пластического течения, что снижает вероятность дислокационного механизма передачи пластической деформации от одного носителя к другому и создает условия для реализации высоких напряжений пластического течения и одновременно снижает пластичность материала. Увеличение скорости охлаждения из расплава снижает количество и размер закалочных зародышей, что снижает скорость и повышает энергию активации кристаллизации аморфного сплава, увеличивая термическую стабильность его структуры.

Изотермический отжиг изменяет структуру аморфного сплава, что отражается на его механических характеристиках (рис. 1). Структурные изменения, вызванные низкотемпературным ($T_{отж} < T_{кр}$) отжигом быстрозакаленных образцов, связаны с атомными перестройками без диффузии на значительные расстояния с сохранением микроскопически аморфного состояния материала. Этот процесс сопровождается снятием закалочных напряжений и аннигиляцией избыточного свободного объема [10, 11], в связи с чем на зависимостях механических свойств от температуры отжига (рис. 1) вплоть до $T_{отж} = 350...400$ °С микротвердость и предел прочности образцов плавно снижаются по мере релаксации неравновесной структуры сплава, а пластичность остается практически постоянной. В интервале низкотемпературного отжига образцы наследуют свойства исходного быстрозакаленного сплава: быстро закаленные образцы имеют более высокую прочность и твердость, и несколько меньшую пластичность.

С увеличением температуры изотермического отжига ($T_{отж} \geq T_{кр}$) развивается кристаллизация аморфной фазы, сопровождающаяся выделением α - и γ -твердых растворов на основе Fe и Ni, хрупких интерметаллидных σ - и λ -фаз, боридов Fe_2B , Co_2B , Ni_2B и силицида FeSi, что приводит к катастрофическому падению пластичности и прочности и некоторому росту микротвердости сплава. По мере роста количества кристаллической фазы

происходит уменьшение пластичности всех образцов до нуля, а предел прочности и микротвердость стабилизируются примерно на одном уровне, обусловленном равновесной структурой сплава.

Выводы

Существенным фактором формирования физико-механических характеристик исследованного сплава является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит полная аморфизация. Путем разумного увеличения скорости закалки из расплава имеется возможность снижения количества закалочных зародышей в аморфном сплаве, что обеспечивает его повышенные термическую стабильность и прочностные характеристики. Кристаллизация аморфного сплава при нагреве приводит к катастрофическому снижению предела прочности и пластичности, что обусловлено появлением в его структуре химических соединений с ковалентной связью.

Обозначения

$T_{отж}$ – температура изотермического отжига; $T_{кр}$ – температура кристаллизации аморфного сплава при нагреве; h – толщина быстрозакаленного образца; $X(t)$ – количество кристаллической фазы в процессе кристаллизации аморфного сплава в момент времени t ; δ – относительное удлинение; σ_b – предел прочности; HV – микротвердость; ДТА – дифференциально-термический анализ.

Литература

1. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г., Мухин Г. Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы. – М.: Металлургия. – 1988
2. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Утевская О. Л. Механические свойства аморфных сплавов // Металлофизика. – 1983 (5), № 1, 29–45
3. Дэвис Г. А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов // Быстрозакаленные металлы. Сб. научн. трудов. – М.: Металлургия. – 1983, 11–30
4. Глезер А. М., Молотиллов Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия. – 1992
5. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Овчаров В. П. и др. Структура и механические свойства сплавов Fe–Cr–B при переходе из аморфного состояния в кристаллическое // ФММ. – 1987 (64), № 6, 1106–1109
6. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия. – 1987
7. Льюис Б. Г., Дэвис Х. А., Уорд К. Д. Кристаллизация аморфных сплавов (Fe100-xNi)x83B17 // Быстрозакаленные металлы. Сб. научн. трудов. – М.: Металлургия. – 1983, 180–188
8. Арсентьев П. П., Каледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия. – 1976
9. Gilman J. J. Mechanical Behavior of Metallic Glasses // J. Appl. Phys. – 1975 (46), № 4, 1625–1633
10. Глезер А. М., Утевская О. Л. Механические свойства сплавов Co–Fe–Si–B и Fe–Ni–P–B в аморфном и квазиаморфном состоянии // Аморфные прецизионные сплавы. – М.: Металлургия. – 1981, 23–28

11. Глезер А. М., Молотилев Б. В., Утевская О. Л. Эффекты квазиаморфного упрочнения и механизмы пластиче-

ской деформации аморфных сплавов // ДАН СССР. – 1982 (263), № 1, 84–89

Vereschagin M. N., Goransky G. G., Tseluev M. Y., Tseluev S. N.

Physical and mechanical properties and structure of amorphous alloy of series Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si after a fast hardening from a melt and isothermal annealing.

The results of the research of influence a fast hardening from a melt and consecutive isothermal annealing on physical and mechanical properties and structure of amorphous alloy of series Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si are presented. The immediate association of structure and physical and mechanical properties amorphous alloy in various structural consists: amorphous, amorphous-crystal, crystal are showed.

Поступила в редакцию 23.04.04.

© М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева, 2005.