

УДК 621.7.014

РОЛЬ АТТРИТОРНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

М. Н. ВЕРЕЦАГИН¹, Г. Г. ГОРАНСКИЙ², С. П. ЦЕЛУЕВА¹¹ УО «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», пр. Октября, 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.² УО «Белорусский национальный технический университет», пр. Независимости, 65, 220013 г. Минск, Беларусь.

Представлены результаты исследования влияния аттриторного диспергирования на процесс формирования метастабильного состояния аморфизируемого сплава системы Fe–Cr–Ni–Co–Mo–B–Si с фиксированным процентом легирующих элементов, полученного высокоскоростной закалкой из расплава, с целью повышения температурной стабильности сплава исследуемого состава.

Введение

Существуют различные способы получения дисперсных материалов, в частности, металлургических волокон, порошков [1, 2], которые позволяют сформировать различную микроструктуру материала. На формирование требуемой структуры аморфизируемого материала с заданными физико-механическими свойствами оказывают существенное влияние различные факторы, такие как температура, скорость процесса, наличие примесей. Структурно-чувствительные механические свойства в большей степени зависят от технологических условий процесса.

Для способов получения дисперсных металлических аморфизируемых материалов в виде порошка важное значение имеет вопрос повышения температурной стабильности сплава в процессе его получения, решение которого позволит расширить область применения данных материалов [3].

Цель работы – повышение температурной стабильности аморфизируемого сплава системы Fe–Cr–Ni–Co–Mo–B–Si с фиксированным процентом легирующих элементов, полученного высокоскоростной закалкой из расплава, за счет интенсивной высокоэнергетической термомеханической обработки и расширение сортамента получаемых изделий.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для получения аморфных металлургических легирующих сплавов и в процессе ста-

сокоскоростной закалки расплава использовались прецизионные сплавы на железной основе следующего состава: Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si.

Получение быстрозакаленных легирующих сплавов осуществлялось на экспериментальной установке для шинингования металлургического расплава. Аттриторной обработке (АО) подвергались быстрозакаленные образцы сплавов, полученные со скоростями охлаждения расплава $\Delta T/\Delta t = 2,5 \cdot 10^5$ К/с и $\Delta T/\Delta t = 4 \cdot 10^5$ К/с.

Аттриторная обработка данных материалов осуществлялась в лабораторном аттриторе с вертикальной осью вращения импеллера. Мощность привода – 2 кВт. Емкость рабочей камеры – 1 л, объем загруженных размольных тел – 0,5 л, количество обрабатываемого материала – до 0,05 л. При проведении исследований количество обрабатываемого материала фиксировалось по весу и составляло 30 г. В качестве размольных тел были использованы шарики диаметром 4,2 мм из сплава ВК6. Скорость вращения импеллера могла ступенчато варьироваться от 156 до 640 об/мин. Исследования АО материала проводились при скорости вращения импеллера 240 об/мин. Рабочая камера постоянно охлаждавалась проточной водой, что позволяло осуществлять помол неограниченно долго (температура материала в процессе аттриторной обработки не превышала 42 °С).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) поведения сплавов при нагреве выполнялся в атмосфере гелия. Нагрев осуществлялся до температуры кристаллизации материала, которая в общем случае является функцией его состава и режимов

АО. Для исследуемых сплавов и режимов обработки она находилась в диапазоне 270...562 °С. Потеря веса образцами в процессе дифференциально-термического анализа и вакуумного отжига фиксировалась с точностью 0,2 мг на торсионных весах типа WT.

Результаты исследования и их обсуждение

Существенным фактором, определяющим физико-механические характеристики сплава системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит полная аморфизация. Применительно к процессу скорости закалки оценивалась по толщине дискретных быстрозакаленных образцов – скорость закалки обратно пропорциональна квадрату толщины образца. Сплав системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si закаливался при скорости охлаждения $2,5 \cdot 10^5$ K/c (образец № 1) и $4 \cdot 10^5$ K/c (образец № 2), при этом показатели прочности и твердости сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Методами рентгеноструктурного и рентгенофазного анализа выявлено, что количество аморфной фазы в образцах № 1 составило 78%, а в образцах № 2 – 82%.

Атриторная обработка дисперсного металлического материала показала, что оптимальное объемное соотношение между количеством получаемого дисперсного материала и диспергируемых тел составляет 0,18...0,22. Уменьшение этого соотношения (<0,18) ведет к тому, что частицы порошка оседают на стенках рабочей камеры, распыляются, а количество воздействий размольных тел на порошок уменьшается. При этом также уменьшается энергия воздействия на порошок, что ведет к снижению размола. В данном случае преобладает ударный механизм разрушения. С увеличением количества материала (>0,22) порошок, заполняя все поры между размольными телами, демпфирует удары. Измельчение в основном происходит в результате истирающего механизма измельчения.

Для оценки возможных изменений в строении вещества при его атриторной обработке, а также определения температурной стабильности сплавов, закаленных с различными скоростями, выполнялся дифференциально-термический анализ подвергнутых АО образцов. В качестве контролируемых параметров рассматривалась интенсивность экзотермического эффекта ΔT и температура его кристаллизации $T_{кр}$ в процессе ДТА. Результаты свидетельствовали о возрастании температуры начала кристаллизации образцов. Имело место существенное усиление экзотермического эффекта кристаллизации по мере увеличения длительности АО материалов до 40 мин.

Для выяснения причин подобного эффекта по уравнению Киссинджера:

$$\ln \frac{T_v^2}{v} = \frac{E_a}{RT_v} + A, \quad (1)$$

где T_v – температура нагрева, соответствующая максимуму экзотермического цикла ΔT при кристаллизации образующейся из аморфного материала фазы; v – скорость нагрева материала в процессе отжига, град/с; E_a – энергия активации процесса кристаллизации фазы, образующейся из аморфного материала, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3143 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К; A – постоянная, обусловленная физическими свойствами материала, рассчитывалась энергией активации процесса кристаллизации образцов № 1 и № 2, подвергнутых различной степени термодформационного воздействия при АО. Для образцов № 1 и № 2 энергия активации E_a увеличивалась. Кристаллизация аморфного материала происходит на зародышах новой фазы, которыми являются присутствующие в аморфной матрице кластеры различных размеров, формирующихся в процессе охлаждения распыленных частиц металла заготовки на поверхности движущегося холодильника.

Закалочные зародыши по своему химическому и топологическому ближайшему порядку отличаются от кристаллизующихся метастабильных фаз. Кристаллизация на них должна быть гетерогенной и роль диффузии атомов, входящих в состав сплава элементов, должна быть достаточно велика.

Как правило, аморфный материал имеет меньшую плотность, чем его кристаллический аналог, и больший удельный свободный объем [4]. Этим объясняется более высокий коэффициент диффузии для неметаллов и металлов в аморфной матрице по сравнению с кристаллической.

При термодформационном воздействии на аморфный материал при АО в последнем реализуются релаксационные процессы, сопровождающиеся переходом от нестабильной исходной структуры к метастабильной, разрушением части закалочных зародышей, нарушением ближнего порядка расположения атомов, уменьшением удельного свободного объема аморфной матрицы. Это тормозит процесс кристаллизации и повышает энергию его активации, т.е. повышает температуру начала реализации процесса. Ускорение структурной релаксации сплавов связано с усилением экзотермического эффекта кристаллизации по мере возрастания температур протекания процесса [5].

Для получения объективной картины процесса кристаллизации аморфного материала все определяющие параметры процесса: экзотермический эффект ΔT , температура начала кристаллизации $T_{кр}$, энергия активации E_a были представлены как функции аккумулируемой материалом при предварительной АО энергии деформационно-термического воздействия E_d . В целом кинетика

аккумуляции энергии обоими образцами № 1 и № 2 идентична.

В процессе АО по мере аккумуляции энергии деформационно-термического воздействия степень аморфизации обоих сплавов неуклонно растет, достигая в пределе 98%, что позволяет считать материал полностью аморфизированным при $E_d = 10...26$ кДж/г.

Характер изменения ΔT , $T_{кр}$, E_a от E_d для образцов № 1 и № 2 аналогичен, однако абсолютный их прирост к моменту завершения процесса аккумуляции энергии АО более выражен для быстрее закаленного образца № 2. Это обеспечивает ему большую термическую стабильность на всех стадиях обработки.

Кинетика изменения содержания аморфной фазы при изотермическом отжиге закаленных при разных скоростях и подвергнутых АО зависит от показателя n в уравнении Джонсона-Мелаврама (Д-М-А) [6].

Влияние АО на характер последующей кристаллизации аморфизируемых сплавов оценивалось кинетикой зарождения и роста отдельных кристаллических фаз в процессе изотермического отжига при температуре кристаллизации методами рентгеноструктурного и рентгенофазного анализа.

На ранних стадиях отжига при температуре кристаллизации идет увеличение общего количество ограниченных твердых растворов Fe-Mo, Fe-V, Fe-Si, Ni-Cr и непрерывных твердых растворов аустенитного класса Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cr. Кине-

тика их роста соответствует значениям n от ≈ 2 до ≈ 3 , что свидетельствует о первичной гетерогенной кристаллизации. Для образцов, закаленных быстрее, а также после АО исходное количество кристаллической фазы и первичное количество зародышей заметно ниже, что объясняет увеличение температуры кристаллизации и энергии активации процесса. Эффект проявляется в большей степени с увеличением времени АО.

Для образцов без АО появление кристаллических (интерметаллидных) σ -фазы (Fe-Cr), λ -фазы (Fe-Cr-Mo), боридов Fe_2B , Ni_2B , Co_2B , силицидов FeSi происходит через 10 мин отжига. Инкубационный период обусловлен необходимостью развития в материале диффузии для достижения требуемого технометрического состояния образующих интерметаллиды компонентов, после чего рост интерметаллидов идет с постоянной скоростью.

Появление всех названных интерметаллидных фаз при кристаллизации обработанных в атриторе образцов затруднено.

В табл. 1 представлен состав и физико-механические свойства аморфизированного материала, полученного при высокоскоростной закалке расплава. Скорость охлаждения составляла $2,5 \cdot 10^5$ К/с. Микротвердость H_u образцов находилась в пределах 8,2...8,9 ГПа при пределе прочности $\sigma_n = 6,5$ ГПа и относительном удлинении $\delta = 4,8\%$.

Результаты дифференциально-термического анализа представлены в табл. 2, а кинетика изме-

Таблица 1. Состав и физико-механические свойства аморфизированного материала, полученного при высокоскоростной закалке расплава

Состав, мас.%	Скорость закалки, К/с	Толщина, мкм	Твердость, ГПа	Прочность, ГПа	Относительное удлинение, %
Fe - основа, Ni - 6,68; Mo - 6,42; Co - 2,42; Cr - 8,88; Si - 0,32; B - 4,8	$2,5 \cdot 10^5$	51-56	8,2-8,9	5,1-6,5	4,8

Таблица 2. Интенсивность экзотермического эффекта (ΔT), температура кристаллизации ($T_{кр}$), энергия активации процесса (E_a) в процессе ДТА

Скорость закалки, К/с	Время АО, мин	ΔT , К	$T_{кр}$, К	E_a , кДж/моль	n
$2,5 \cdot 10^5$	0	220	723	260,4	1,98
	20	265	765	382,0	2,42
	40	340	803	409,9	3,01

Таблица 3. Кинетика изменения фазового состава при изотермическом отжиге

Условия обработки и параметры кристаллизации	Время отжига, с	Фазовый состав, %						
		Аморфная фаза	Твердые растворы α - и γ -Fe, Ni	Fe-Cr σ -фаза	Fe-Cr-Mo λ -фаза	Fe_2B	Co_2B	Ni_2B
$\Delta T/\Delta t = 2,5 \cdot 10^5$ К/с $\tau_{АО} = 0$ мин $T_{кр} = 723$ К $E_a = 260,4$ кДж/моль $n = 1,98$	0	78	22	-	-	-	-	-
	900	45	40	7	4	3	-	1
	1800	9	48	14	11	7	4	3
$\Delta T/\Delta t = 2,5 \cdot 10^5$ К/с $\tau_{АО} = 40$ мин $T_{кр} = 803$ К $E_a = 409,9$ кДж/моль $n = 3,01$	0	98	5	-	-	-	-	-
	900	85	12	2	1	-	-	-
	1800	19	67	14	12	9	5	2

Таблица 4. Состав и физико-механические свойства аморфизированного материала, полученного при высокоскоростной закалке расплава

Состав, мас. %	Скорость закалки, К/с	Толщина, мкм	Твердость, ГПа	Прочность, ГПа	Относительное удлинение, %
Fe – основа, Ni – 6,68; Mo – 6,42; Co – 2,42; Cr – 8,88; Si – 0,32; B – 4,8	$4 \cdot 10^5$	30–42	10–12,4	10,1–11,3	4,2–4,8

Таблица 5. Интенсивность экзотермического эффекта ΔT , температура кристаллизации $T_{кр}$, энергия активации процесса E_a в процессе ДТА

Скорость закалки, град К/с	Время АО, мин	ΔT , К	$T_{кр}$, К	E_a , кДж/моль	n
$4,0 \cdot 10^5$	0	220	773	322,4	2,31
	20	310	798	434,6	2,73
	40	385	833	520,7	3,02

Таблица 6. Кинетика изменения фазового состава при изотермическом отжиге

Условия обработки и параметры кристаллизации	Время отжига, с	Фазовый состав, %						
		Аморфная фаза	Твердые растворы α - и γ -Fe, Ni	Fe-Cr σ -фаза	Fe-Cr-Mo λ -фаза	Fe ₂ B	Co ₂ B	Ni ₂ B
$\Delta T/\Delta t = 4,0 \cdot 10^5$ К/с $\tau_{АО} = 0$ мин $T_{кр} = 773$ К $E_a = 322,4$ кДж/моль $n = 2,31$	0	82	18	–	–	–	–	–
	900	53	35	5	4	5	–	–
	1800	7	50	13	10	8	4	3
$\Delta T/\Delta t = 4,0 \cdot 10^5$ К/с $\tau_{АО} = 40$ мин $T_{кр} = 833$ К $E_a = 520,7$ кДж/моль $n = 3,02$	0	98	4	–	–	–	–	–
	900	87	13	–	–	–	–	–
	1800	39	33	8	7	5	3	3

нения фазового состава при изотермическом отжиге приводится в табл. 3. Объемное содержание аморфной фазы быстрозакаленных образцов составляло 78% при скорости охлаждения $2,5 \cdot 10^5$ К/с, а после атриторной обработки в течение 40 мин – 98%.

В табл. 4–6 представлены результаты исследования физико-механических свойств, интенсивности экзотермического эффекта, температуры кристаллизации и энергии активации процесса атриторной обработки в процессе ДТА, а также кинетика изменения фазового состава при изотермическом отжиге образцов, закаленных со скоростью охлаждения $4 \cdot 10^5$ К/с в исходном состоянии и после атриторного диспергирования. Объемное содержание аморфной фазы быстрозакаленных образцов – 78% при скорости охлаждения $4,0 \cdot 10^5$ К/с, после АО в течение 40 мин – 98%.

Представленные закономерности свидетельствуют о повышении температурной стабильности сплава при возрастании скорости его закалки и интенсивности атриторной обработки.

Выводы

1. С целью повышения температурной стабильности аморфизируемого сплава системы Fe-Cr-Ni-Co-Mo-B-Si, полученного высокоскоростной закалкой из расплава, за счет интенсивной высокоэнергетической термомеханической обработки был проведен комплекс исследований

строения сплава при закалке из расплава, атриторной обработке и изотермическом отжиге.

2. Определено влияние режимов атриторной обработки аморфизируемого сплава на степень аккумулируемой им энергии термомеханического воздействия, определены интервалы температурной стабильности сплава. Показано, что увеличение скорости закалки аморфизируемого сплава системы Fe-Cr-Ni-Co-Mo-B-Si и интенсивности атриторной обработки позволяет повысить температурную стабильность сплава.

3. Сплав, закаленный со скоростью $4,0 \cdot 10^5$ К/с и обработанный в атриторе в течение 40 мин, имел степень аморфизации 98%, энергию активации $E_a = 520,7$ кДж/моль, показатель Джонсона-Мела-Аврами $n = 3,02$, температуру кристаллизации $T_{кр} = 833$ К и интенсивность экзотермического эффекта $\Delta T = 385$ К. Данный сплав с соответствующей обработкой имел максимальную температурную стабильность с сохранением высокого уровня физико-механических свойств.

Обозначения

ΔT – интенсивность экзотермического эффекта; $T_{кр}$ – температура кристаллизации сплава; T_v – температура нагрева, соответствующая максимуму экзотермического цикла ΔT при кристаллизации образующейся из аморфного материала фазы; v – скорость нагрева материала в процессе отжига; E_a – энергия активации процесса кристал-

лизации фазы, образующейся из аморфного материала; R – универсальная газовая постоянная; A – постоянная, обусловленная физическими свойствами материала; E_d – энергия термомеханического воздействия; n – показатель Джонсона–Мела–Аврами (Д–М–А); H_{μ} – микротвердость; σ_b – предел прочности; δ – относительное удлинение; $\Delta T/\Delta t$ – скорость охлаждения при закалке расплава; τ_{AO} – время АО.

Литература

1. Заявка № 61-264108 (Япония) Кл. В22F 9/08, В23К 26/14, 1986.
2. Патент РБ № 4366 Кл. В22F 9/08, В22D 11/04, 2001.

3. Способ получения дисперсного металлического материала: пат. 14214 Респ. Беларусь, МПК (2009) С1 В 22F 9/02 / М.Н. Верещагин, Г.Г. Горанский, С.Н. Целуева, С.И. Кирилук; заявитель УО «ГТТУ им. П.О. Сухого». – № а 20090767; заявл. 27.05.2009; опубл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 6. – С. 17.
4. Глезер, А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилев. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.
5. Верещагин, М.Н. Взаимосвязь структуры и механических свойств аморфных сплавов на железной основе / М.Н. Верещагин, Г.Г. Горанский, Е.С. Голубцова // Расплавы. – 1999. – № 4. – С. 40–51.
6. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; под ред. Ц. Масумото; пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Vereschagin M. N., Goranskii G. G., and Tselueva S. N.

The role of attrition-induced dispersion in formation of metastable state of iron-based alloys.

The following results have been introduced: the investigation of the influence of attritor dispersion on the process of forming metastable state of amorphizing alloy of the system Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si with a fixed percent of alloying elements obtained by high-speed tempering (hardening) from the melt for the purpose of increasing of thermal stability of the alloy from the compound under study.

Поступила в редакцию 03.10.2012.

© М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, С. Н. Целуева, 2012.