

**М. Н. Верещагин, С. Н. Целуева,
М. Ю. Целуев**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ
ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ**

**Гомель
ГГТУ им. П. О. Сухого
2022**

УДК 621.7.014

Верещагин, М. Н. Модифицирование металлических дисперсий при высокоэнергетической обработке / М. Н. Верещагин, С. Н. Целуева, М. Ю. Целуев. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2022. – 298 с. : ил. – ISBN 978-985-535-496-4.

В последние десятилетия активно ведутся разработки по синтезу, исследованию структуры, физических и механических свойств аморфных и нанокристаллических сплавов, получаемых сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы. При этом важное значение имеют разработки по исследованию влияния внешних воздействий на структуру, свойства и стабильность металлических сплавов. В основе монографии лежит обобщение результатов собственных исследований авторов, а также исследований других авторов в актуальном и перспективном в настоящее время научном направлении – модифицировании металлических дисперсий при высокоэнергетической обработке – высокоскоростной закалке из расплава, атриторном диспергировании аморфизируемых сплавов на основе железа, импульсной лазерной обработке.

Работа состоит из введения и шести глав. В первой главе изложены общие представления о быстрозакаленных из расплава материалах. Во второй и третьей главах представлены вопросы по формированию неравновесного состояния материалов на основе полиметаллов и методология исследований по быстрой закалке расплава. В последующих главах приведены результаты собственных экспериментальных исследований формирования структуры, кристаллического строения и свойств получаемых изделий в процессе высокоскоростной закалки из расплава аморфизируемых сплавов на основе железа, атриторного диспергирования металлических волокон аморфизируемых сплавов после высокоскоростной закалки расплава и модифицирования металлических дисперсий при импульсной лазерной обработке.

Данная монография представляет интерес для научных работников, инженеров-технологов, преподавателей, аспирантов и студентов соответствующего профиля, работающих в области материаловедения, физики конденсированных сред, обработки материалов давлением и термической обработки.

Табл. 31, ил. 125, список лит. – 250 назв.

Рецензенты: проф. каф. «Машины и технология обработки металлов давлением» Белорусского национального технического университета д-р техн. наук, проф. *К. Е. Белявин*;
зав. каф. «Технологии металлов» Белорусского государственного аграрного технического университета д-р техн. наук, проф. *В. М. Капцевич*

*Рекомендовано к изданию Советом ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 11 от 21.06.2021 г.)*

ISBN 978-985-535-496-4

© Верещагин М. Н., Целуева С. Н.,
Целуев М. Ю., 2022

© Оформление. Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», 2022

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Общие представления о быстрозакаленных из расплава материалах	8
1.1. Особенности аморфного состояния металлических систем	8
1.2. Факторы, определяющие способность формирования аморфного состояния в металлических сплавах	11
1.3. Классификация быстрозакаленных материалов.....	22
1.4. Высокопрочные быстрозакаленные материалы	24
1.5. Влияние химического состава аморфных сплавов на процесс кристаллизации	37
Глава 2. Формирование неравновесного состояния материалов на основе полиметаллов	42
2.1. Получение макрокристаллических объектов на основе полиметаллов с аморфной структурой	42
2.2. Особенности неравновесного структурного состояния металлических систем и его структурные модели.....	62
2.3. Взаимосвязь структуры и свойств аморфных материалов	75
2.4. Влияние температуры на структуру и свойства аморфных материалов.....	94
Глава 3. Методология исследований по быстрой закалке расплавов	101
3.1. Особенности выбора составов аморфизируемых сплавов.....	101
3.2. Оборудование и аппаратура для высокоскоростной закалки расплава.....	110
3.3. Анализ структурообразования аморфизируемого сплава на основе железа в процессе высокоскоростной закалки из расплава.....	115
Глава 4. Получение металлических волокон в процессе высокоскоростной закалки из расплава аморфизируемых сплавов на основе железа	125
4.1. Условия некристаллического затвердевания металлических сплавов	125
4.2. Влияние технологических факторов на толщину быстрозакаленных из расплава волокон	139
4.3. Особенности формирования структуры и физико-механических свойств аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si при высокоскоростной закалке расплава.....	152

4.4. Изменение фазового состава и физико-механических свойств аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si в процессе изотермического отжига	163
Глава 5. Атриторное диспергирование металлических волокон из аморфизируемых сплавов на основе железа после высокоскоростной закалки расплава	177
5.1. Оптимизация процесса атриторного диспергирования волокон после высокоскоростной закалки расплава	177
5.2. Атриторное диспергирование быстрозакаленных из расплава металлических волокон из аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si.....	182
5.3. Роль атриторного диспергирования в формировании метастабильного состояния аморфизирующего сплава на основе железа.....	191
Глава 6. Модифицирование металлических дисперсий при импульсной лазерной обработке	206
6.1. Взаимодействие лазерного излучения с материалом при получении порошков и волокон.....	206
6.2. Модифицирование поверхностных слоев высокоэнергетической обработкой.....	222
6.3. Теплофизический анализ модифицирования поверхности заготовки лазерным излучением	232
6.4. Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой.....	242
6.5. Оптимизация процесса получения дисперсных металлических волокон при лазерном диспергировании заготовки.....	260
Заключение	272
Литература	278

Введение

Рациональное использование, улучшение качества существующих материалов, создание принципиально новых сплавов, которые соответствуют требованиям современного производства, являются неотъемлемой частью ускорения научно-технического прогресса. Особое место среди современных сплавов занимают прецизионные сплавы – материалы с заранее заданными физическими свойствами.

Потребности в прецизионных сплавах для развития электронной, приборостроительной, радиотехнической и других отраслей промышленности, порошковой металлургии, а также отраслях, создающих средства связи, ЭВМ сильно возросли. В связи с этим в технически развитых странах создана новая технология металлургического производства, когда конечный продукт получается непосредственно из расплава за одну операцию – непрерывную разливку, которая минует многоступенчатость, трудоемкость и энергоемкость технологического цикла производства требуемого сортамента прецизионных сплавов.

В настоящее время в области фундаментальных исследований процесса быстрой закалки расплава получены важные результаты по физической природе магнитных и электрических свойств аморфных и микрокристаллических материалов, изучено влияние легирования на свойства сплавов на основе железа, кобальта, никеля и других, намечены пути повышения служебных характеристик путем целенаправленного формирования структуры сплавов. В данной области выполнен большой объем прикладных исследований и создан ряд перспективных прецизионных, магнитомягких, электротехнических, конструкционных и других сплавов, и разработаны оптимальные режимы термической и термомагнитной обработки, обеспечивающей реализацию максимальных свойств сплавов.

Расширяется круг перспективных областей применения аморфных и микрокристаллических сталей и сплавов и повышается их техническая и экономическая эффективность использования. Экономическая целесообразность новой технологии проявляется по мере увеличения сортамента продукции, объема производства, совершенствования и создания нового оборудования для осуществления быстрой закалки расплава. Кроме того, получение продукта непосредственно из расплава является по сути безотходной технологией.

Полученные таким образом материалы обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью, имеют высокую проницаемость на уровне лучших пермаллоев с одновременной высокой прочностью и износостойкостью, отличаются особыми электрическими, инварными, упругими и акустическими свойствами. Данные сплавы могут быть использованы в качестве припоев, а также в порошковой металлургии при создании металловолоконных материалов на основе тонких волокон. Специфика структуры и высокий уровень гидродинамических и физико-механических свойств изделий обеспечивают возможность их применения в новой технике в качестве фильтров различного назначения (повышенная проницаемость, тонкость очистки, прочность и пластичность изделий), капиллярных структур тепловых труб, теплообменников, питателей (высокая эффективность теплообменных устройств), демпферов механических и звуковых колебаний при монтаже точных приборов, электронной аппаратуры, станков и турбин, в роли эластичных соединительных прокладок в условиях циклических термических нагрузок и для термоизоляции камер сгорания и уплотнения компрессоров газотурбинных двигателей, для охлаждения теплонапряженных конструкций, в химической и медицинской промышленности.

Прецизионные сплавы, получаемые непосредственно из расплава, являются материалами нового поколения для создания различных устройств, приборов и систем, создание которых невозможно без материалов с данным комплексом свойств. В связи с этим выделяются три основные причины, определяющие целесообразность применения прецизионных сплавов в современной промышленности: повышение качества традиционной продукции за счет применения сплавов с уникальными служебными свойствами и создание устройств нового поколения; замена материалов на основе дефицитных металлов на сплавы с более доступными легирующими компонентами; переход от традиционной многоступенчатой трудоемкой технологии получения изделий к новой высокопроизводительной материало- и энергосберегающей технологии получения изделий непосредственно из расплава.

Поэтому прецизионные сплавы являются одним из наиболее важных видов металлопродукции. Причем вопросы повышения качества, эксплуатационных характеристик изделий, а также расширение сортамента выпускаемой продукции имеют большое народнохозяйственное значение. Одним из основных направлений развития металлургии в области прецизионных сплавов является получение материала

лов в аморфном или микрокристаллическом состоянии. Наиболее распространенным способом реализации такого состояния в сплавах является закалка расплава со скоростью охлаждения около 10^5 – 10^6 град/с, с помощью которой получают изделия широкого диапазона толщин.

Повышение скорости охлаждения и затвердевания при быстрой закалке расплава значительно улучшает структуру, качество и физико-механические свойства металлов и сплавов. Одним из главных условий, определяющих скорость охлаждения, является объем затвердевшего слоя расплава на поверхности охладителя, коэффициент теплопередачи на границе «расплав–холодильник», а также время контакта охлаждаемой пленки расплава с охладителем.

Управление технологическими факторами при этом основывается на изучении механики, гидродинамики и теплофизики процессов формообразования изделий. Развитие теории непрерывно связано с совершенствованием известных и разработкой новых способов и устройств, обеспечивающих расширение технологических возможностей процессов формообразования изделий, повышение производительности, снижение материалоемкости оборудования при одновременном целенаправленном формировании свойств получаемой продукции.

В этой связи актуальной задачей является создание новых эффективных методов целенаправленного регулирования геометрии и качества изделий с микрокристаллической и аморфной структурой, базирующихся на установлении функциональной взаимосвязи между технологическими параметрами создаваемых процессов и физическими явлениями, протекающими при формообразовании изделий, и направленных на создание научно обоснованных технологий и высокоэффективного оборудования для производства широкой номенклатуры изделий и полуфабрикатов с заданными свойствами различного целевого назначения.

Глава 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА МАТЕРИАЛАХ

1.1. Особенности аморфного состояния металлических систем

Большинство металлических материалов, как правило, не находятся в термодинамическом равновесии с минимумом свободной энергии и отличаются от идеально правильного кристаллического строения. Аморфное состояние является предельным случаем термодинамической нестабильности металлов и сплавов и характеризуется отсутствием дальнего порядка, свойственного правильным кристаллическим решеткам. В аморфном состоянии имеет место наличие у металлов и сплавов ближнего и отсутствие дальнего порядка в относительном расположении атомов. В некристаллических (аморфных) веществах упорядочение (ближний порядок) проявляется в пределах областей, равных нескольким межатомным расстояниям. По мере удаления от рассматриваемого атома (центра ближнего порядка) имеющий место порядок размывается и переходит в беспорядок.

Термины «некристаллический», «аморфный», «стеклообразный» употребляют, чтобы подчеркнуть, что твердое металлическое вещество с атомно-разупорядоченной структурой получено «замораживанием» металлической жидкости, т. е. охлаждением ее со скоростью, при которой процессы зарождения и роста кристаллических зародышей не успели получить достаточного развития и образовалось стеклообразное тело, атомная структура которого осталась неупорядоченной [84].

Процесс аморфизации характеризуется некоторой минимальной критической скоростью охлаждения, которая обеспечивает подавление процесса кристаллизации, а также температурой стеклования T_g , которой соответствует величина динамической вязкости переохлажденной жидкости 10^{12} – 10^{13} Пз. Данные параметры находятся в непосредственной зависимости от природы жидкости.

Переход вещества из жидкого (L) состояния в твердое стеклообразное (G) характеризуется рядом особенностей, которые не наблюдаются при обычной кристаллизации. Как видно из рис. 1.1, функции состояния (энтропия, удельный объем, текучесть) с уменьшением

температуры изменяются практически линейно, однако вблизи температуры стеклования $T_{ст}$ на кривых появляются изломы. Вблизи данной температуры $T_{ст}$ теплоемкость и коэффициент термического расширения меняются скачкообразно (рис. 1.2), а теплопроводность и диэлектрические потери характеризуются наличием максимумов.

Известно [4], [84], [177], что равновесная структура расплава определяется минимумом свободной энергии $F = V - TS$ и формируется в результате протекания двух противоположных процессов – стремлении структурных элементов расплава к упорядочению (уменьшение энергии V) и стремлении к беспорядку (увеличение энтропии S). В процессе сверхскоростного охлаждения расплава свободная энергия не успевает достичь минимума и структура твердого состояния сходна со структурой расплава, существующего при T_L .

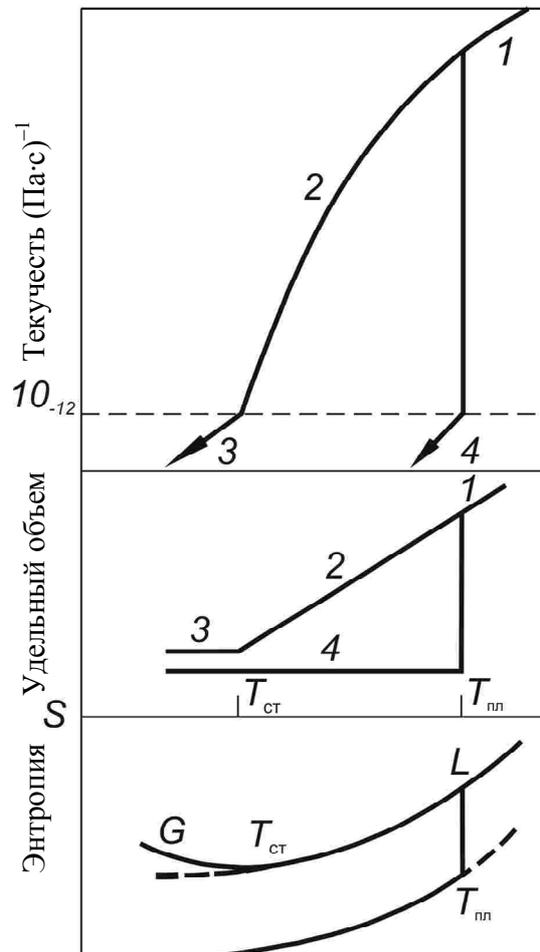


Рис. 1.1. Схема процессов охлаждения жидкости:

- 1 – жидкость (стабильное состояние); 2 – переохлажденная жидкость (метастабильное состояние); 3 – стекло (аморфное состояние); 4 – кристалл: $T_{пл}$ – температура плавления; $T_{ст}$ – температура стеклования

При переохлаждении жидкого металла, имеющего состав C_1 , ниже линии равных значений свободной энергии твердой и жидкой фаз до температуры T_1 существует термодинамический стимул перехода жидкости в твердую аморфную фазу того же состава ΔG (рис. 1.3) [84], [177].

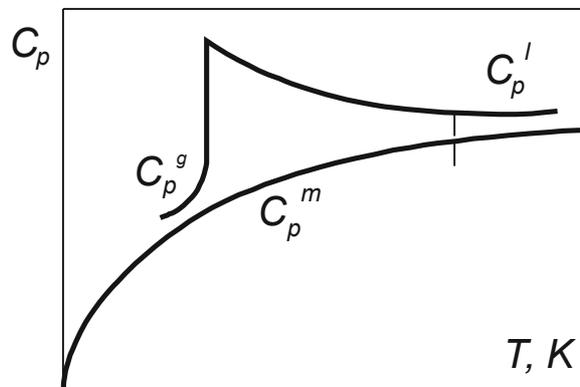


Рис. 1.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости для сплава системы Au–Si–Ge:

C_p^l – жидкое состояние; C_p^g – аморфное состояние;
 C_p^m – кристаллическое состояние

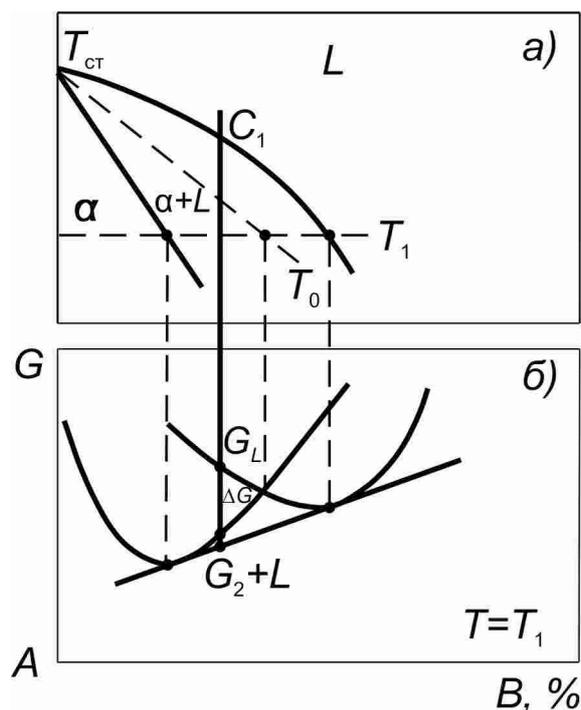


Рис. 1.3. Изменение свободной энергии жидкого (L) и твердого (α) растворов в зависимости от состава при данной температуре T_1 (δ):

a – участок диаграммы состояния;
 δ – линия равных значений свободной энергии твердой и жидкой фаз

Кинетически такой процесс более выгоден по сравнению с диффузионным перераспределением компонентов. Вместе с тем термодинамический стимул перехода фазы, полученной бездиффузным путем, в равновесную при T_1 смесь двух фаз ΔG относительно мал, а в условиях сверхбыстрого охлаждения метастабильная фаза может быть зафиксирована при низких температурах, где равновесным является многофазное состояние сплава [84]. С ростом переохлаждения жидкости термодинамический стимул перехода ΔG увеличивается. Однако такой переход жидкой фазы в аморфное состояние при высокоскоростной закалке расплава реализуется не во всех системах, т. е. различный характер поведения систем в процессе сверхбыстрого охлаждения обусловлен не только термодинамическими факторами, но и проявлением молекулярно-кинетического принципа, связанного с оценкой характера межатомного взаимодействия в расплавах [103], [177].

1.2. Факторы, определяющие способность формирования аморфного состояния в металлических сплавах

Способности металлических сплавов к амортификации сильно различаются в зависимости от их химического состава, в связи с чем можно выделить три группы факторов, которые способствуют амортификации металлов и сплавов [84]:

1. Характеристики диаграмм состояния – низкие температуры ликвидуса $T_{пл}$: а) узкие области с низкими $T_{пл}$; б) относительно широкие области с низкими $T_{пл}$.

2. Физико-химические свойства компонентов (размерное соотношение, разница в валентности, разница в электроотрицательности, положение в периодической системе).

3. Особенности образующихся фаз (стехиометрические соединения типа A_2B или A_4B ; сложные равновесные фазы типа Франка-Каспера и типа Fe_3C ; концентрация валентных электронов).

Температура стеклообразования $T_{ст}$ определяется, с одной стороны, как температура, ниже которой времена релаксации настолько велики, что равновесное состояние не может быть достигнуто за конечный отрезок времени, а с другой – как температура, при которой не может образовываться критический зародыш [103], [177]. С термодинамической точки зрения [84] температура $T_{ст}$ – такая температура, при которой весьма малая величина энтропии стремится к нулю при

понижении температуры, или же температура, при которой динамическая вязкость достигает величины 10^{12} – 10^{13} Пз, а также соответствует точке перегиба на кривой $C_p = f(T)$ (рис. 1.4).

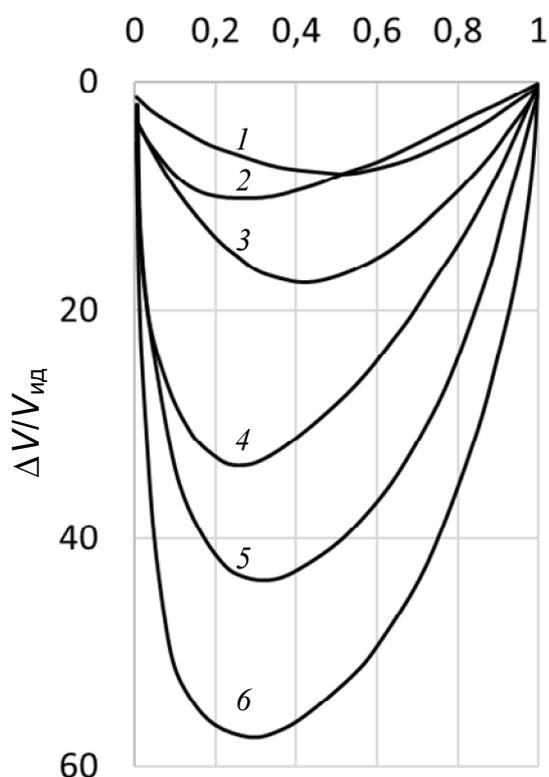


Рис. 1.4. Концентрационная зависимость величин сжимаемости для жидких сплавов. Точки – интервалы аморфизации для каждой системы:
 1 – Nb–Ni; 2 – Te–Ti; 3 – Zr–Cu; 4 – Te–Al; 5 – Ca–Zn; 6 – Ca–Cu

Для сплавов, состоящих из атомов с различными размерами, где имеет место большая величина сил отталкивания, $T_{ст}$ имеет тенденцию к понижению. Вместе с тем при наличии в сплавах сильно взаимодействующих атомов, что способствует упорядочению, температура стеклования $T_{ст}$ будет увеличиваться. Увеличение $T_{ст}$ связано с процессами структурного и композиционного упорядочения, которые ведут к уменьшению числа конфигурационных состояний в аморфной структуре. Существует также некоторая эмпирическая зависимость между $T_{ст}$ и энергией когезии E_k . При рассмотрении влияния температуры плавления $T_{пл}$ на температуру стеклования $T_{ст}$ рассматриваются следующие параметры:

1) приведенная температура плавления $T_{пр} = \frac{KT_{пл}}{\Delta H}$, где ΔH – теплота испарения как мера устойчивости системы по отношению к пе-

ремещения атомов, требуемых для достижения равновесия [206]. Очевидно, склонность к стеклообразованию увеличивается с уменьшением $T_{пр}$;

$$2) \text{ приведенная температура переохлаждения } \Delta T_{пр} = \frac{T'_{пл} - T_{пл}}{T'_{пл}},$$

где $T'_{пл}$ – средняя температура плавления компонентов. Тенденция к стеклообразованию увеличивается с ростом $\Delta T_{пр}$;

3) приведенная температура переохлаждения, которая выражает разность $T_{пл}$ и $T_{мид}$ – гипотетической температурой ликвидус, вычисленной в приближении идеального раствора [227]:

$$T_{мид} = \frac{\Delta H_f^{TM} \cdot T_{пл}^{TM}}{H_f^{TM} - R \cdot \ln \left(1 - \frac{X_0^M}{100} \right) T_{пл}^{TM}}, \quad (1.1)$$

где ΔH_f^{TM} – молярная теплота плавления переходного металла; R – газовая постоянная.

Чем больше разность $T_{пл} - T_{мид}$, тем больше склонность к аморфизации.

В некоторых системах (Pd–Si) низкие температуры плавления соответствуют узким интервалам вблизи эвтектических составов, при этом равновесная кристаллизация менее выгодна. Однако и здесь присутствуют стабильные или метастабильные интерметаллические соединения.

Существенную роль в образовании аморфности играет соотношение атомных радиусов компонентов r_1/r_2 , которое лежит в пределах 1,15–1,25, причем среди существующих аморфных сплавов не существует составов, которые бы не удовлетворяли размерному фактору. Размерный фактор r_1/r_2 является необходимым условием для стеклообразования.

Диаграммы состояния [183], [188], [191] и составы сплавов с аморфной структурой можно разделить на несколько групп с точки зрения химической природы составляющих их элементов [234] (табл. 1.1).

Разница в валентности характерна для сплавов систем ТМ–М ($\Delta U = 3-5$) и ТМ1–ТМ2 ($\Delta U = 5-6$). В первом случае S -, p -электроны атома металлоида переходят на d -орбиталь переходного металла (уменьшение магнитного момента атома металла). То же самое про-

исходит для систем сплавов ТМ1–ТМ2. Для системы S–S данный фактор теряет смысл, т. к. оба компонента двухвалентны.

Таблица 1.1

Стеклообразующие системы на основе металлов

Тип системы	Пример диаграммы состояния	Состав, ат. %
ТМ2 (или благородный металл)–М	Pd–Si; So–P; Ni–P–B	10–25 М
ТМ1–ТМ2 (или Cu)	Zr–Cu; Ti–Ni; Ta–Ti; Mg–Zn	30–65 Cu; 30–40 ТМ2
S–S	Mg–Zn	25–35 Zn
ТМ1–S	(Ti, Zr)–Be	20–60 Be
ТМ2–R	Co–Gd	20 Gd

Примечание. ТМ – переходные металлы; ТМ1 – подгруппы Sc, Ti, V; ТМ2 – подгруппы Mn, Fe, Co, Ni; М – неметаллы; Si, C, Ge, P, B, S – «простые» металлы; R – редкоземельные металлы.

В работе [237] показано, что бинарный жидкий сплав с наименьшим молярным объемом обладает наибольшей склонностью к переходу в аморфное состояние (рис. 1.4). Концентрация X'_B , при которой атомный объем минимален, находится:

$$X'_B = \left(1 \pm \sqrt{\frac{X_A}{X_B}} \right)^{-1}, \quad (1.2)$$

где X_A, X_B – сжимаемость соответствующих компонентов.

Интервалы формирования аморфных фаз находятся с помощью парциального отрицательного отклонения объема по отношению к идеальному $\Delta V/\Delta V_{ид}$. Крайние точки интервала определяются величиной $\Delta V/\Delta V_{ид}$ в каждой системе и составляют ~0,85 [237] от абсолютной величины максимума. При близких значениях сжимаемости область стеклования лежит вблизи эквиатомного состава (системы ТМ–М), в то время, когда имеет место большая разница в значениях сжимаемости, аморфная фаза образуется в системах, богатых растворителем (сплавы на основе Те). В табл. 1.2 и 1.3 [232] приводятся физико-химические свойства некоторых металлов и металлоидов, необходимые для оценки склонности к образованию аморфных сплавов, а также параметры двойных эвтектических диаграмм состояния, образуемых

элементами табл. 1.2, сплавов типа металл–металлоид (ТМ–М). На способность сплава к амортизации влияют параметры, отраженные в таблицах: Z – эффективная валентность; $T_{\text{пл}}^{\text{ТМ}}$ – температура плавления металла; $E_{\text{ког}}$ – энергия когезии [244]; электроотрицательность [201]; r_d – радиус Гольдтмидта; r_T – тетрагональный ковалентный радиус; $N_{\text{п.п}}$ – число полиморфных превращений элемента [249]. Здесь r_d относится к переходным металлам, а r_T – к металлоидам.

Реализация аморфного состояния более вероятна у элементов с большим количеством полиморфных форм и высокой степенью анизотропии связи [84]. Автором [201] показано, что добавление к двойным сплавам типа металл–металлоид ТМ–М третьего компонента с отличной от соединений $\text{ТМ}_3\text{М}$ или $\text{ТМ}_2\text{М}$ кристаллической структурой увеличивает тенденцию к стеклообразованию и повышает термическую стабильность. То же самое наблюдается при незначительной разнице в номере элементов [234].

На рис. 1.5 представлена идеализированная диаграмма состояния типа ТМ–М для двойных эвтектических сплавов с концентрационным интервалом $0 \text{ ат. \%} \leq X_e^{\text{М}} \leq 40 \text{ ат. \%}$. Для «глубоких» эвтектик $T_e / T_{\text{пл}}^{\text{ТМ}} \approx 0,6$ и $T_e / T_{\text{пл}}^{\text{ТМ}} \approx 0,8$ – для «нормальных» эвтектик [201]. Стабильность расплава связывается у «глубоких» эвтектик со стехиометрическими соединениями типа A_6B , A_3B [215]. Это основывается на допущении, что вокруг фиксированного атома в жидкости имеет место икосаэдрическая координация атомов. Тенденция к аморфизации будет наибольшей у состава, у которого выполняется условие $G = 2K_F$, где K_F – волновой вектор Ферми; G – волновой вектор, который соответствует первому максимуму структурного фактора, т. е. когда уровень Ферми лежит в минимуме электронной плотности состояний [230].

Многие металлические стекла эвтектических составов имеют тенденцию к фазовому разделению [199], [200], [205], т. к. он менее стабилен, чем жидкий сплав, состоящий из смеси фаз, которые отличаются по составу от эвтектик. По гипотезе Чена [200], процесс аморфизации рассматривается как процесс дестабилизации кристаллической смеси вблизи эвтектик, что достигается путем добавления избыточных по отношению к стехиометрическому составу (AB_2 , AB_5) атомов, которые увеличивают избыточную энергию. Аморфные сплавы имеют определенное количество кристаллических равновесных фаз со сложной структурой – фазы Франка–Каспера (μ , σ) типа це-

ментита Fe_3C и др. Образование таких фаз строго зависит от средней концентрации валентных электронов.

Автором [84] разработана классификация двойных стеклообразующих систем в соответствии с химической природой их компонентов, в связи с чем все металлические аморфные сплавы разделены на три основные группы (табл. 1.2).

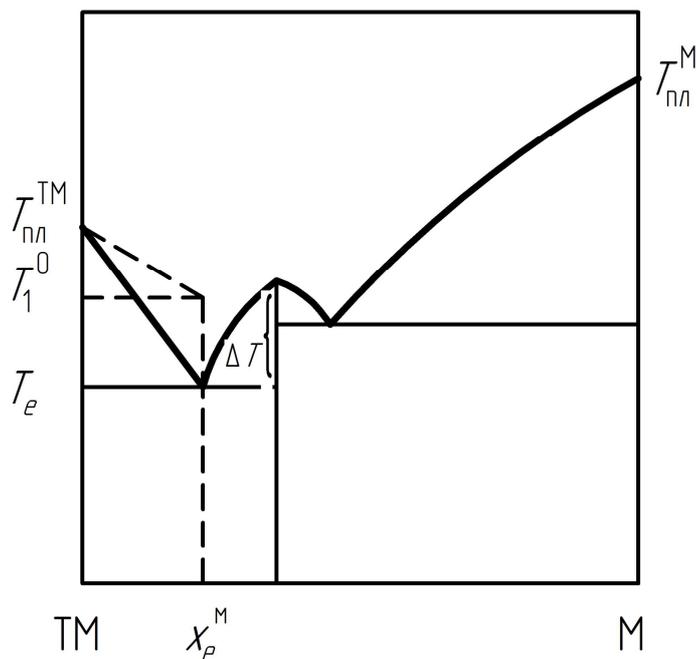


Рис. 1.5. Идеализированная диаграмма состояния типа ТМ–М

Таблица 1.2

Классификация двойных стеклообразующих систем в соответствии с химической природой их компонентов

Тип системы	Типичные составы аморфных сплавов	Наиболее стабильные интерметаллические соединения
ТМ–М	$Fe_{80}B_{20}$	Fe_3P , Fe_5P – группа А
S–S	$Mg_{70}Zn_{30}$ $Ca_{67}Al_{23}$	$MgZn_2$ $CaAl_2$ – фазы Лавеса
S–ТМ	$Ti_{60}Be_{40}$	Ti_2Be_{17} – фазы Франка–Каспера
S–R	–	$TiBe_2$ – фаза Лавеса, группа В
S–R	$La_{70}Al_{30}$ $Ge_{70}Al_{30}$	$LaAl_2$ $GeAl_2$ – фазы Лавеса
ТМ–ТМ	$Nb_{60}Ni_{40}$ $Fe_{55}W_{45}$ $Ta_{55}Ir_{45}$	«NbNi» Fe_6W_7 – μ -фаза, группа С σ -фаза

Для группы *A* (сплавы типа металл–металлоид) характерно присутствие на диаграмме состояния кристаллических фаз типа цемента. Химическая связь, по крайней мере частично, ковалентная. В пределах данной группы возможны различные комбинации элементов при сохранении количества металлоида *M* в пределах 15–25 ат. %. Переход от двухкомпонентных к многокомпонентным системам увеличивает возможность аморфизации системы.

Группа *B* (сплавы типов *S–S*, *S–TM*, *S–R*) характеризуется образованием на диаграмме состояния высокостабильных конгруэнтно-плавящихся фаз Лавеса или им родственными фазами Франка–Каспера при большей концентрации атомов вторичного элемента *B*, тогда как аморфизация сплава идет при большей концентрации атомов элемента *A*. На фазовой диаграмме в этой области отсутствуют кристаллические интерметаллические соединения или присутствуют относительно нестабильные, которые распадаются по перетектической реакции.

Группа *C* характеризуется наличием на диаграмме состояния сложных фаз с тетраэдрическими плотно упакованными структурами μ - и σ -фазы, где интервал образования аморфных фаз частично перекрывается интервалами образования кристаллических соединений. Аморфные сплавы, образованные только переходными металлами, имеют два типа диаграмм состояния: первый – наличие широкого интервала аморфизации, охватывающего различные составы, и второй – в области составов, богатых одним из переходных металлов. Следует отметить, что кристаллические фазы в группе *B* строго упорядочены и характеризуются размерным соотношением $r_a/r_b \geq 1,15$, в то время как в группе *C* фазы проявляют тенденцию разупорядочения соразмерным соотношением $r_a/r_b < 1,15$.

Переход от двухкомпонентных систем к многокомпонентным повышает роль физико-химических факторов, например, характера диаграмм состояния.

На рис. 1.6 представлены концентрационные области формирования аморфных фаз для тройных сплавов [83], [222] на основе титана: $Ti_{85-x}TM_xSi_{15}$ и $Ti_{90-x}TM_xV_{10}$. Склонность данных сплавов к аморфизации уменьшается при замещении атомов *Ti* атомами других металлических компонентов в следующей последовательности: для первого – Zr, Nb, Ta, Ni, Co, Mn, V, Cu, Cr, Fe (рис. 1.6, *a*) и Ni, Co, Fe, Mn, Cr для второго сплава (рис. 1.6, *б*).

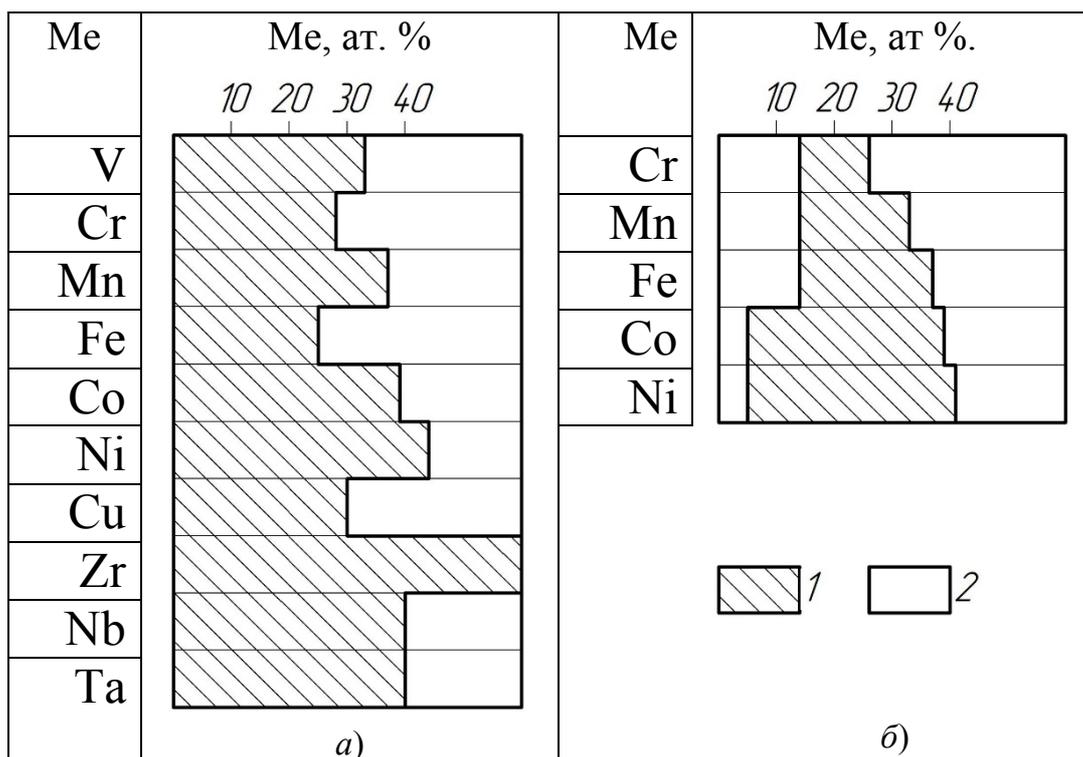


Рис. 1.6. Концентрационные области формирования аморфных фаз в системах:
a – $Ti_{85-x}Tm_xSi_{15}$; *б* – $Ti_{90-x}Tm_xB_{10}$:
 1 – аморфное состояние; 2 – кристаллическое состояние

Таким образом, создание аморфных металлических сплавов взаимозависимо от определенного комплекса физико-химических параметров, которые характеризуют, с одной стороны, индивидуальные свойства исходных компонентов сплава, а с другой – характер их взаимодействия в системе. К главным из них следует отнести размерное соотношение атомных радиусов, положение в периодической системе и разницу в валентности.

Характер взаимодействия компонентов в сплаве, а также склонность его к аморфизации коррелируют с характеристиками диаграмм состояния и особенностями фаз, имеющих в сплаве и зависящих от концентрации валентных электронов.

С практической точки зрения является важным экспериментальное изучение и расчет метастабильных диаграмм состояния с определением областей аморфизации, чтобы определить скорость охлаждения из жидкого состояния. Это позволит более точно оценить роль легирующих элементов в процессе формирования аморфного состояния и выявить влияние легирования (в том числе комплексного) на структуру и свойства сплавов в аморфном состоянии, а также будет способствовать совершенствованию принципов многокомпонентного

легирования аморфных сплавов с целью экономии дефицитных легирующих элементов, обеспечения заданного комплекса свойств и повышения стабильности аморфных сплавов [2], [84], [103], [177].

Стабильность, кристаллизация и релаксация аморфных сплавов являются одними из основных в проблеме создания таких сплавов [2]. Как правило, аморфные металлические сплавы отличаются невысокой термостабильностью, что затрудняет их практическое использование при повышенных температурах и ограничивает верхний температурный интервал процессов их обработки.

Относительная стабильность аморфных сплавов определяется как разность температур кристаллизации $T_{кр}$ и стеклования $T_{ст}$ при непрерывном нагреве [2], [177]. Наиболее устойчивыми являются сплавы с высоким значением $T_{ст}$. Для сплавов типа ТМ–М температура кристаллизации составляет $T_{кр} = (0,4-0,6)T_{пл}$. При постоянной скорости нагрева температура $T_{кр}$ определяется преимущественно химическим составом сплава, поэтому на практике часто используют $T_{кр}$ в качестве критерия стабильности сплава.

Наличие двух и более металлоидов повышает стабильность аморфных сплавов [135], [202]. Двойные аморфные сплавы типа ТМ–М менее склонны к охрупчиванию при отжиге, чем тройные сплавы типа ТМ1–ТМ2–М или ТМ–М1–М2 [217] (рис. 1.7, 1.8).

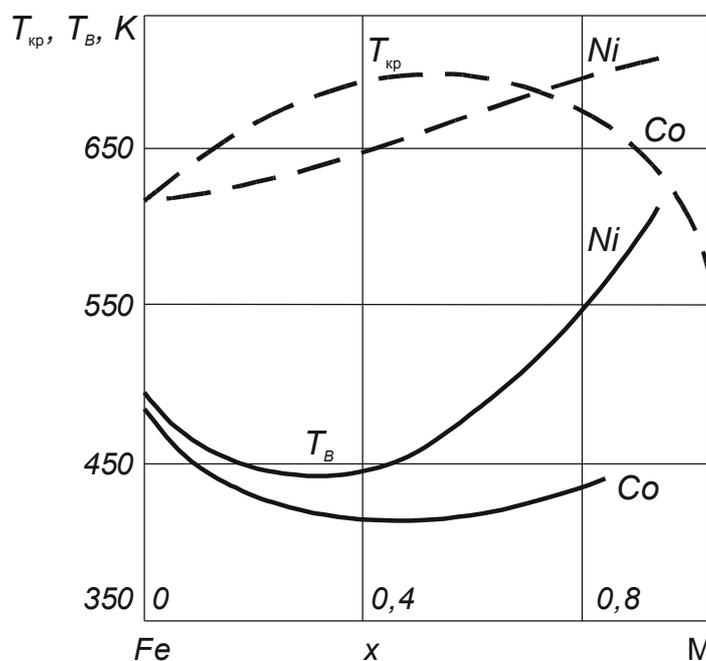


Рис. 1.7. Концентрационные зависимости T_b и $T_{кр}$ для аморфных сплавов типа $(Fe_{1-x}TM_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$

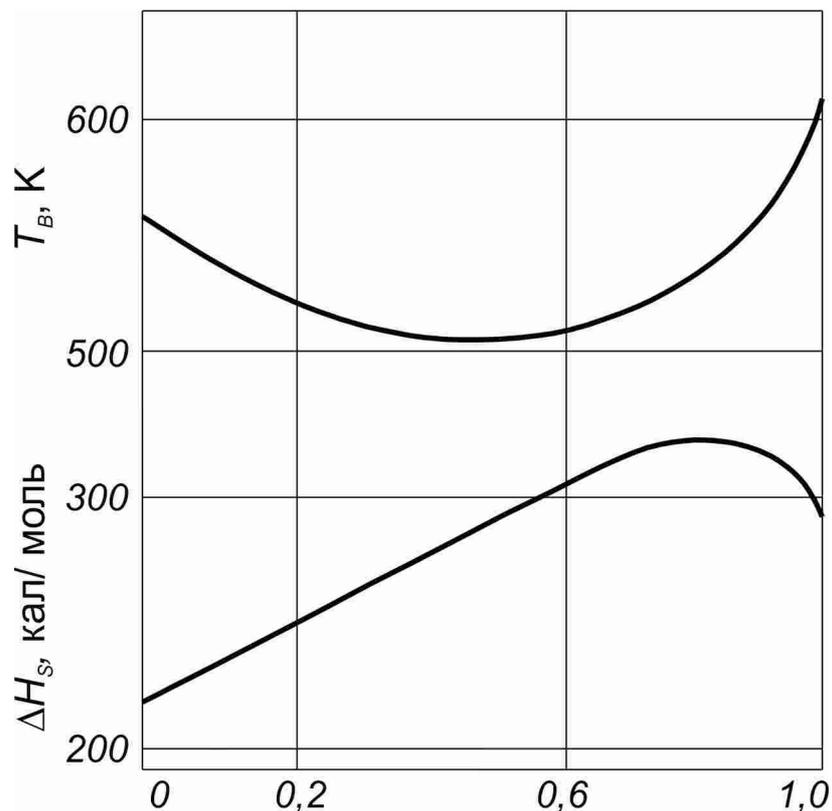


Рис. 1.8. Влияние легирования на охрупчивание аморфных сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}(\text{P}, \text{V})_{20}$ и энергию релаксации ΔH_s

Увеличение температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ для аморфных сплавов ТМ1–ТМ2–М имеет место при использовании ТМ2 следующего ряда: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Ta, достигая максимального значения 930 К. Сильная химическая связь играет важную роль для получения термической стабильности сплава и повышения механических свойств аморфных металлов. Аморфные сплавы на основе W, Mo, Re, Ru обладают высокой термической стабильностью вплоть до температуры 900–1200 К [198].

Существует прямая зависимость между температурой кристаллизации и точкой плавления, а также корреляция между критической скоростью охлаждения и приведенной температурой стеклования (рис. 1.9, 1.10) [240]. В жидком состоянии склонных к аморфизации сплавов существование сильных направленных межатомных связей способствует возникновению некристаллизуемых атомных группировок, которые «замораживаются» в твердом аморфном сплаве и способствуют повышению их термической стабильности.

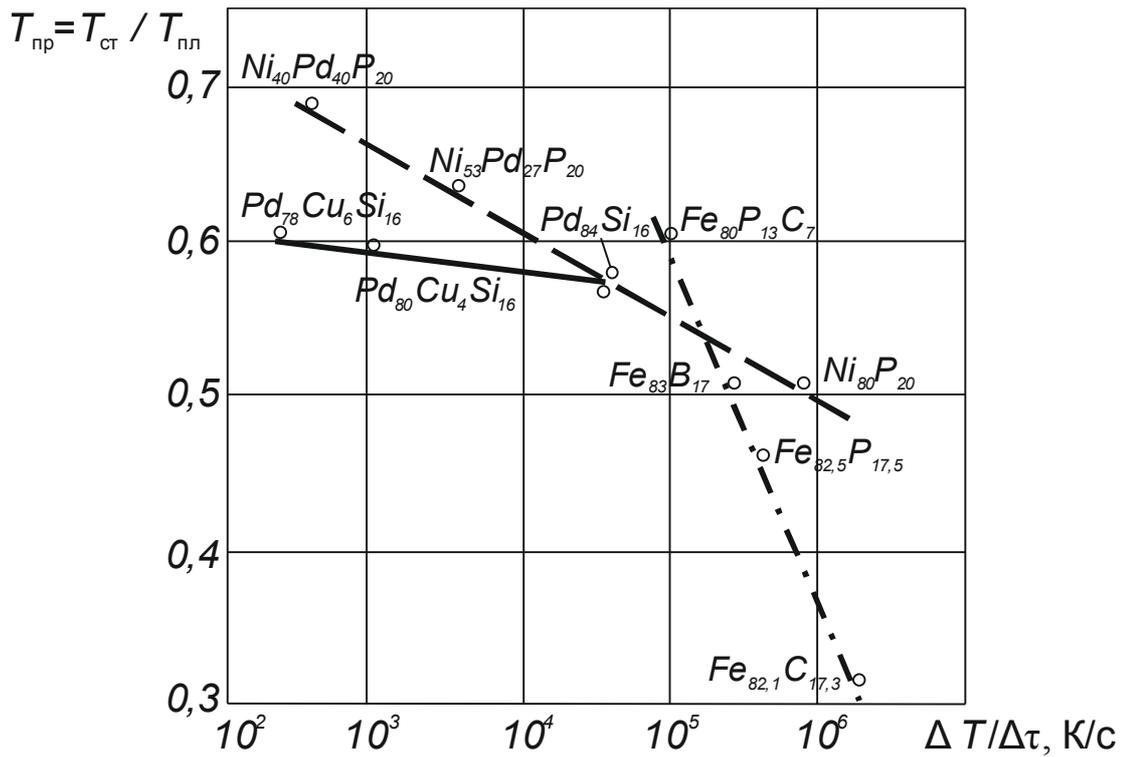


Рис. 1.9. Корреляция между критической скоростью охлаждения из жидкого состояния и приведенной температурой стеклования аморфных сплавов на основе Fe, Ni и Pd

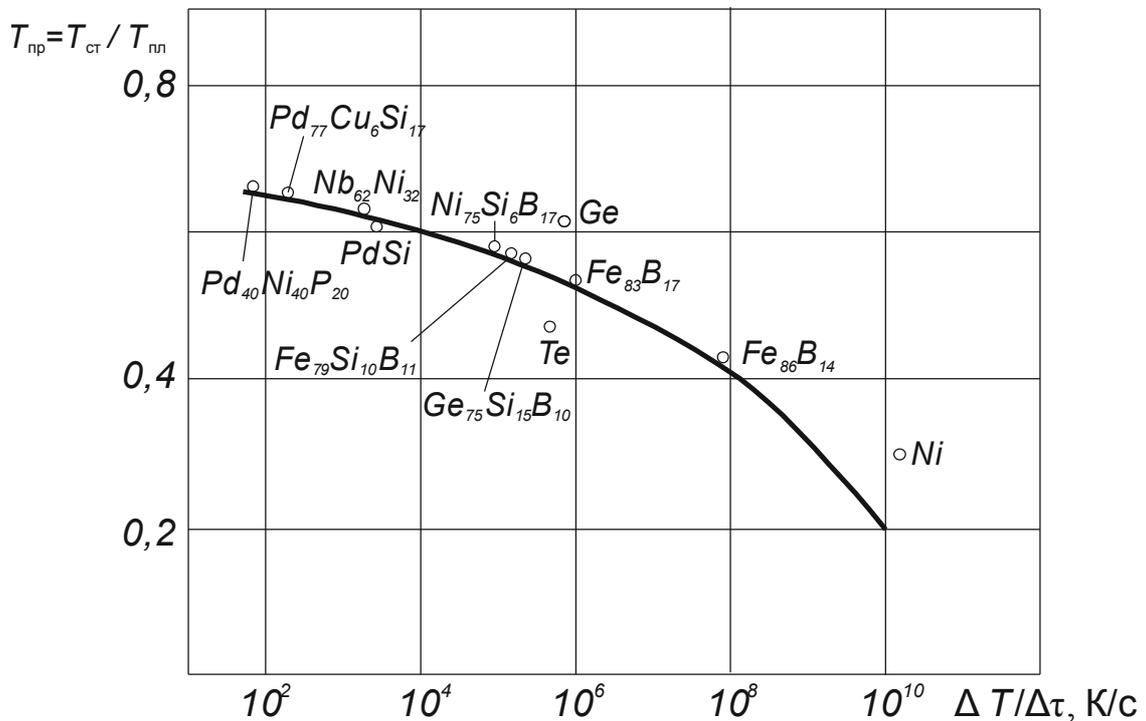


Рис. 1.10. Корреляция между критической скоростью охлаждения из жидкого состояния и приведенной температурой стеклования аморфных Ni, Te, Ge и сплавов на основе Fe, Ni, Ge и Pd

Проблема термической стабильности аморфных сплавов тесно связана с диффузионным перемещением атомов в разупорядоченных системах [2], [103], [177]. Исходя из предположения, что вблизи температуры плавления границы зерна при больших углах кристаллографической разориентировки по своим энергетическим, структурным и кинетическим характеристикам имеют много общего с жидким или твердым аморфным состоянием [123], уравнение коэффициента самодиффузии в аморфных сплавах имеет вид:

$$D_A = fa^2 v \exp\left[-\frac{0,5(S_T + \Delta S_{пл})}{K}\right] \exp\left(\frac{G_{T_s} - G_T}{KT}\right), \quad (1.3)$$

где f – корреляционный множитель; a – межатомное расстояние; v – дебаевская частота атомных колебаний; S_T , G_{T_s} , G_T – энтропия и свободная энергия Гиббса при температуре T и температуре ликвидус T_s ; $\Delta S_{пл}$ – изменение энтропии при плавлении; K – постоянная Больцмана.

Данное уравнение может быть применено для многокомпонентных аморфных сплавов при известных термодинамических функциях.

Проблема термостабильности накладывает дополнительные условия на физико-химические принципы создания аморфных металлических сплавов со стабильными свойствами, т. е. «статические» схемы легирования аморфных сплавов с целью получения аморфности и заданного комплекса свойств должны включать «кинетические» факторы, которые учитывают эволюцию аморфного состояния для обеспечения необходимого уровня стабильности по сроку службы, температуре, устойчивости в отношении внешних нагрузок и т. п. [84].

1.3. Классификация быстрозакаленных материалов

Высокоскоростная закалка расплава (ВЗР) радикально изменяет фазовый состав сплавов по сравнению с равновесными. Измельчение структуры сопровождается изменением концентрационных границ областей разного фазового состава и появляются новые метастабильные фазы.

Критерии, определяющие возможность получения аморфных сплавов, подробно рассмотрены в работах [2], [4], [84], [103], [110], [177], [218]. Получение аморфных структур зависит от скоростей охлаждения (около 10^5 – 10^6 °C/с). При уменьшении скоростей охлаждения до значений 10^3 – 10^4 °C/с образуются сплавы с микрокристаллической структурой, за исключением сплавов с низкой критической скоростью охлаждения.

Бинарные аморфные сплавы получают при закалке расплавов следующих металлов:

1. Сплавы типа металл–неметалл образуются переходными или благородными металлами (Ti, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Ir, Pt) при содержании 15–30 ат. % неметалла (B, C, Al, Si, Ga, Ge, P, S, Se, As).

2. Сплавы типа металл–металл образуются: при взаимодействии переходных металлов, далеко отстоящих друг от друга в периодической системе (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и Fe, Co, Ni, Cu, Pd); при взаимодействии металлов подгруппы IIА – Mg, Ca, Sr и металлов подгруппы В – Zn, Al, Ga; при взаимодействии переходных металлов с редкоземельными металлами в сплавах, близких по химическому составу к соответствующим эквивалентам; при взаимодействии переходных металлов с актиноидами (Th, V, Np, Pu) в сплавах, близких по химическому составу к соответствующим эквивалентам.

Концентрационный интервал образования аморфных сплавов в системах металл–металлоид более узок, чем в системах металл–металл [2], [177], [218].

Комплексное легирование расширяет концентрационную область аморфных сплавов по сравнению с бинарными сплавами, причем положительное действие оказывают добавки металлоидов в сплавы системы ТМ–М и добавки тугоплавких переходных металлов в сплавы системы ТМ1–ТМ2 [177]. Микроструктурные сплавы характеризуются новыми кристаллическими промежуточными фазами и сверхпересыщенными твердыми растворами, в которых концентрация легирующих элементов превышает максимальные равновесные концентрации. Классификация новых промежуточных фаз и связь их структуры со структурой соответствующих равновесных фаз приведены в работах [12], [218].

Микроструктурные сплавы отличаются мелкозернистой структурой, а размер зерен в зависимости от скорости охлаждения и системы изменяется в пределах 0,01–10 мкм.

При термической активации аморфных сплавов наблюдается изменение топологического и химического ближнего порядка, расслоение исходной аморфной фазы и кристаллизация. Изменения исходной аморфной структуры, которые не связаны с переходом в кристаллическое состояние, относятся к структурной релаксации, причем эти изменения являются суммой необратимых и обратимых перемен в структуре. Процесс релаксации и его влияние на свойства сплавов хорошо изучены автором [2]. Изменение исходной микроструктурной

ской структуры быстрозакаленных сплавов представляет собой распад пересыщенных твердых растворов и превращение метастабильных фаз в смеси стабильных фаз.

1.4. Высокопрочные быстрозакаленные материалы

Аморфные и микрокристаллические быстрозакаленные сплавы находят широкое применение благодаря своим механическим свойствам, которые резко отличаются от их кристаллических аналогов вследствие особого структурного состояния и высокого содержания легирующих элементов – неметаллов (В, С, Р, Si и др.).

Общая характеристика механических свойств аморфных сплавов дана в табл. 1.3 [2], [12].

Таблица 1.3

Особенности механических свойств аморфных металлических сплавов

Свойство	Характеристика
Твердость	Экстремально высокие величины; значительно превышает твердость кристаллических аналогов (по химическому составу); $HV/\sigma_{и} = 2-4$
Прочность	Превышает прочность кристаллических аналогов и близка к прочности нитевидных кристаллов. Масштабный фактор мал. При температурах около $T_{ст}$ наступает разупрочнение
Предел текучести	$\sigma_T = (0,02-0,1)E$
Модуль упругости	На 20–40 % ниже E кристаллических аналогов; $E/\sigma_B = 10-60$
Деформируемость	Вязкость и технологическая гибкость (минимальный радиус изгиба 1 мм). Удлинение при растяжении составляет $\delta = 0,1-3$ %. Пластичность существенна только в области $T_{ст}$. В ряде случаев при деформации появляется способность к сверхпластичности. Неупругая деформация значительно выше, чем у кристаллических аналогов. Пластическая деформация при низких температурах неоднородна, при высоких характеризуется вязким течением. Деформационное упрочнение практически отсутствует. Холодная прокатка возможна до степени обжатия ~50 %, волочение – до ~90 %
Усталость	Высокое сопротивление усталости при повышенных температурах $\sigma_{уст}/\sigma_T = 0,2-0,3$
Вид разрушения	Разрушение сдвигом, пред разрушением значительное развитие скольжений. Излом, как правило, хрупкий, иногда частично волокнистый

Твердость и прочность. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов и дефектов, свойственных кристаллическому состоянию, ведет к росту предела прочности металлических стекол, приближающегося к теоретическому значению $- E/50$, где E – модуль Юнга. Для кристаллических сплавов эта величина составляет $\sigma_B = E/10^5 - E/10^2$ [2]. Следует при этом учесть, что модуль Юнга в аморфных сплавах на 25–30 % ниже, чем в кристаллических аналогах. Абсолютные значения предела прочности для аморфных сплавов на основе железа, никеля, кобальта, как правило, находятся в пределах $(2-3,5)10^8$ Па [177]. Наряду с высокой прочностью аморфные металлы обладают высокой твердостью HV, которая достигает 1000 и более. Прочность и твердость аморфных металлов больше, чем максимальные значения прочности и твердости используемых сейчас металлических материалов. Так, прочность проволоки из некоторых аморфных сплавов на железной основе примерно на 1,0 ГН/м выше прочности рояльной проволоки (рис. 1.11). Для нее, как наиболее прочного из известных в настоящее время стальных изделий, предел прочности приближается к 3,0 ГН/м при модуле Юнга, равном 210 ГН/м. Отношение σ_B/E составляет не более 0,015, что значительно ниже, чем для аморфных сплавов – $\sigma_B/E = 0,02-0,03$. В табл. 1.4 [177] приведены типичные значения физических величин для различных аморфных сплавов.

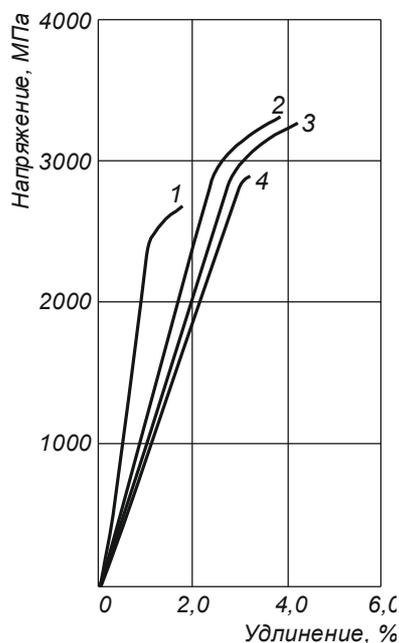


Рис. 1.11. Сравнение диаграммы деформации аморфного сплава $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ и рояльной проволоки (скорость деформации $\dot{\epsilon} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$):

- 1 – рояльная проволока $\varnothing 0,18$ мм; 2 – аморфный сплав после волочения, $\epsilon = 85$ %; 3 – аморфный сплав после волочения, $\epsilon = 36$ %; 4 – аморфный сплав (проволока $\varnothing 0,18$ мм), не подвергнутый волочению

Можно видеть из табл. 1.4, что отношение твердости к прочности HV/σ_B составляет 2,5–3,0, что близко к теоретической величине 2,9 для идеально пластичных тел, не претерпевающих деформационного упрочнения.

Таблица 1.4

Твердость и прочность некоторых аморфных сплавов

Сплав	HV	σ , ГН/м	E , ГН/м	σ/E	HV/σ_B
Fe ₈₀ P ₂₀	700	–	–	–	–
Fe ₈₀ B ₂₀	1080	3,5	170	0,020	3,1
Fe ₉₀ Cr ₁₀	640	2,2	–	–	2,9
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	3,1	124	0,025	2,5
Fe ₇₈ B ₁₀ S ₁₂	910	3,4	120	0,028	2,7
Fe ₆₂ Mo ₂₀ C ₁₈	970	3,9	–	–	2,9
Fe ₆₂ Cr ₁₂ Mo ₈ C ₁₈	900	3,3	–	–	2,7
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₂₀ C ₁₈	1130	4	–	–	2,8
Co ₉₀ Zr ₁₀	600	1,9	–	–	3,2
Co ₇₃ Si ₁₅ B ₁₂	910	3,1	90	0,034	3,0
Co ₅₆ Cr ₂₆ C ₁₈	890	3,3	–	–	2,7
Co ₄₄ Mo ₃₆ C ₂₀	1190	3,9	–	–	3,1
Co ₃₄ Cr ₂₈ Mo ₂₀ C ₁₈	1400	4,1	–	–	3,4
Ni ₉₀ Zr ₁₀	550	1,8	–	–	3,1
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	860	2,5	80	0,034	3,4
Ni ₃₄ Cr ₂₄ Mo ₂₄ C ₁₈	1060	3,5	–	–	3,0
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1,4	68	0,020	2,4
Cu ₅₀ Zr ₅₀	410	1,9	–	–	2,7
Nb ₅₀ Ni ₅₀	893	–	132	–	–
Ti ₅₀ Cu ₅₀	610	–	100	–	–

Важным фактором, влияющим на прочностные характеристики аморфных сплавов, является их химический состав. В сплавах с одинаковыми основными металлическими элементами прочностные свойства меняются в зависимости от сорта и количества атомов металлоидов, облегчающих аморфизацию. На рис. 1.12 [177] показано изменение микротвердости в зависимости от концентрации элементов, вводимых в сплав Fe–P–C, где атомы железа замещаются другим элементом. Анализ данных показывает, что введение элементов с меньшим (Cr, V), чем у железа, количеством внешних электронов приводит к увеличению твер-

дости. И наоборот, кобальт, никель и медь снижают твердость сплава, т. к. данные атомы имеют большее количество внешних электронов. Не следует забывать, что основная роль по механическим свойствам определяется природой основного компонента, т. е. аморфные сплавы на основе железа имеют более высокие механические характеристики, чем сплавы на основе, например, никеля. В работе [228] делается вывод, что внешние *S*-и *d*-электроны переходных элементов не только увеличивают когезивную энергию в аморфном твердом теле, как это имеет место в кристаллических телах, но могут ослаблять прочностные связи между атомами металла и металлоида.

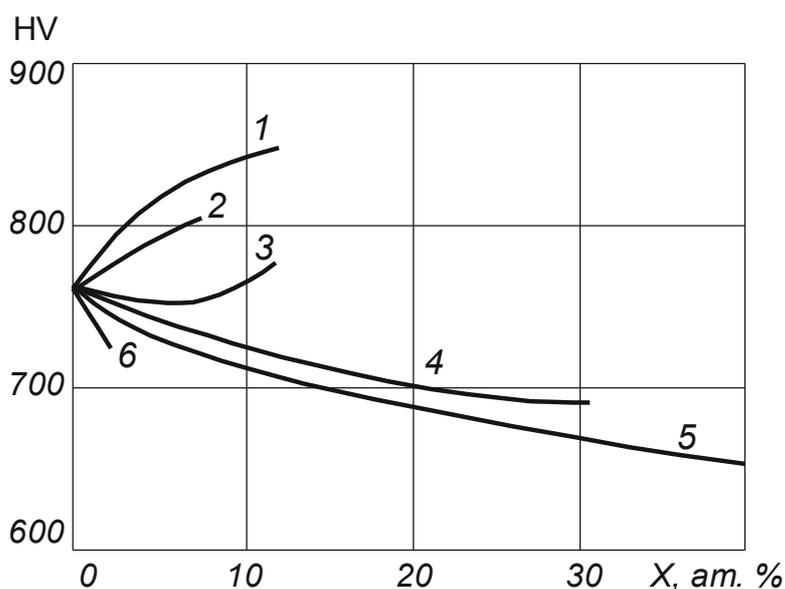


Рис. 1.12. Зависимость микротвердости HV ($P = 1$ Н) аморфных сплавов $(\text{Fe-X})_{70}\text{P}_{13}\text{C}_{17}$ от концентрации вводимого элемента:
1 – Cr; 2 – V; 3 – Mn; 4 – Co; 5 – Ni; 6 – Cu

На рис. 1.13 представлены закономерности изменения микротвердости в зависимости от концентрации металлоидов. Микротвердость растет с увеличением содержания металлоидов, кроме того, из рисунка легко определить концентрационную область металлоида, необходимую для аморфизации сплава. По степени возрастания влияния аморфизаторов на повышение прочности их можно расположить в следующей последовательности: P, C, Si, B. Установлено [47], что твердость аморфных металлов также возрастает по мере увеличения разности номеров групп или номеров периода основного металлического компонента и других элементов сплава в периодической системе при одновременном увеличении тенденции к охрупчиванию элементов, входящих в состав сплава [216]. Наиболее прочным является аморфный

сплав на основе молибдена и железа $\text{Mo}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ ($\text{HV} = 1950$) [226]. Если считать, что $\text{HV}/\sigma_{\text{B}} \approx 3$, то предел прочности такого сплава составляет 6250 МПа, т. е. более прочные и термически стабильные аморфные сплавы можно получать на основе тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, ниобий, рений и др.).

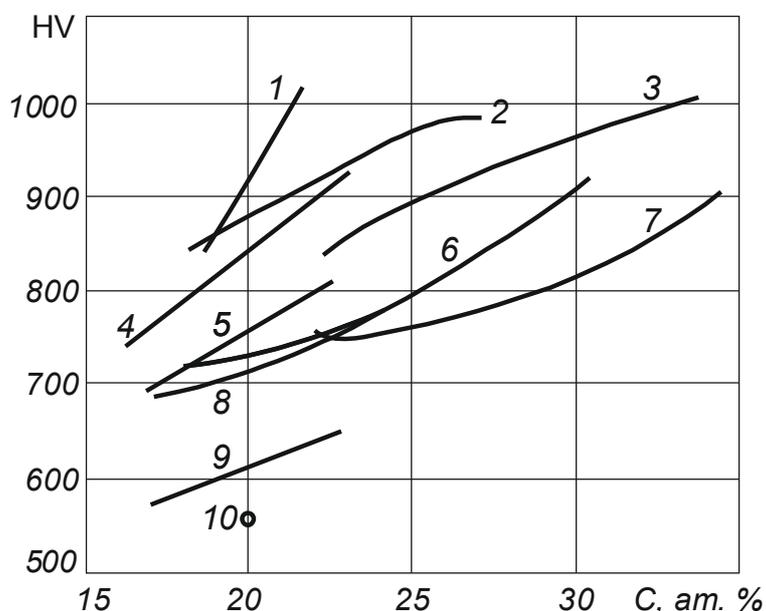


Рис. 1.13. Зависимость микротвердости различных аморфных сплавов от концентрации аморфизаторов:
 1 – Fe–B; 2 – Fe–Si–B; 3 – Co–Si–B; 4 – Fe–B–Si; 5 – Fe–P–C; 6 – Co–B;
 7 – Ni–Si–B; 8 – Fe–P–B; 9 – Fe–P–S; 10 – Ni–P

На рис. 1.14 [177] показаны зависимости твердости HV , модуля Юнга E , предела текучести σ_{T} от среднего числа внешних S - и d -электронов, приходящихся на один атом металла (e/a), при частичном легировании (замене) никеля в сплаве $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ на другие $3d$ -переходные металлы. Можно видеть, что каждая из указанных механических характеристик существенно изменяется при увеличении концентрации M . В верхней части рис. 1.14 показано изменение параметра e/a . Отчетливо видна взаимосвязь между HV , σ_{T} и E с одной стороны и величиной e/a с другой: с уменьшением среднего количества электронов в сплаве механические характеристики повышаются. При этом предполагается, что в результате заполнения электронами атомов металлоидов валентных уровней атомов переходных металлов, которые входят в состав сплава, возникает частичная связанность электронных состояний за счет Sd -гибридизации в атомах металлов и Sp -гибридизации в атомах металлоидов, что и определяет твердость и прочность аморфных сплавов.

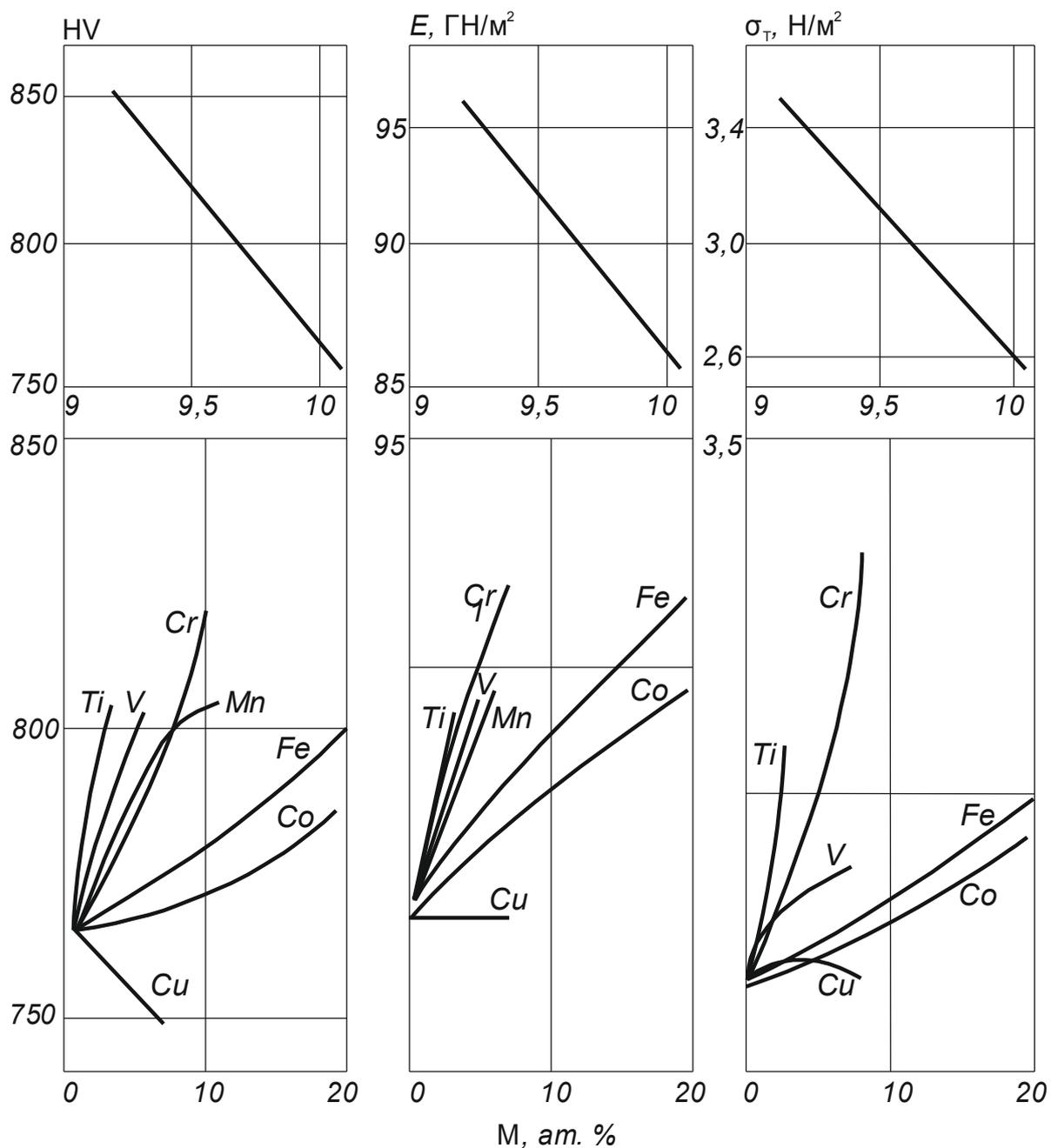


Рис. 1.14. Влияние легирования 3d-переходными металлами (M) на твердость HV, модуль Юнга E и предел текучести σ_T аморфных сплавов $(Ni-M)_{75}Si_{18}B_{17}$

Вязкость. Являясь высокопрочными материалами, аморфные металлы обладают одновременно чрезвычайно высокой вязкостью разрушения. В кристаллических металлах разрушение происходит по кристал-лографическим плоскостям, в то время как в аморфных металлах они отсутствуют и разрушение сколом не наблюдается. Ниже приведена энергия разрыва аморфных металлов и некоторых других материалов, кДж/м [177]:

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7 - 110$;
 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20} - 40$;
 $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43} - 60$;
Стекло силикатное (SiO_2) – 0,01;
Полимеры – 1–10;
Резина – 1–10;
Сталь – 17.

Из вышеизложенного следует, что при разрушении аморфных металлов протекает значительная пластическая деформация (локальная деформация, возникающая по фронту распространения трещины), причем энергия разрыва на порядок больше, чем у кристаллического железа. Сочетание высокой твердости и прочности с высокой вязкостью разрушения делает аморфные металлы уникальными. Энергия разрыва определяет величину вязкости разрушения K_{Ic} , которая для аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{C}_{13}\text{P}_7$ составляет $95 \text{ МН/м}^{3/2}$, для сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20} - 47,5 \text{ МН/м}^{3/2}$. Для сравнения: так называемые мартенситностареющие стали, имеющие наилучшее сочетание высокой прочности и вязкости, имеют величину вязкости разрушения K_{Ic} всего лишь $9,5-11 \text{ МН/м}^{3/2}$ при прочности $2,0 \text{ ГН/м}^2$.

Пластичность и вязкость аморфных сплавов существенно зависят от продолжительности процесса изготовления, условий закалки и последующей термической обработки. Зависимость вязкости разрушения K_{Ic} , деформации разрушения ε_f и сопротивления распространению трещины G_{Ic} от времени отжига аморфного сплава $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ представлена на рис. 1.15 [177]. Двухстадийное изменение характеристик сплава связано с процессами кристаллизации: после 300 мин отжига происходит выделение кристаллитов Pd (MS-I), в дальнейшем – выпадение химического соединения Pd_3Si (MS-II).

Хрупкость. Была замечена [196] склонность аморфных сплавов на основе Fe к хрупкости, которая связывалась с различием условий охлаждения при закалке, а также их охрупчивание при умеренном отжиге в процессе структурной релаксации при температурах значительно ниже $T_{кр}$ (температура кристаллизации).

Как видно из рис. 1.16 [196], во всех случаях точка охрупчивания T_b значительно ниже $T_{кр}$ и снижается по мере увеличения содержания в сплаве хрома, молибдена. Охрупчивание аморфных сплавов может происходить при температурах на $150-250 \text{ К}$ ниже температуры кристаллизации. Однако аморфные металлы на основе никеля, палладия, платины имеют высокую пластичность даже в том случае, если они частично кристаллизованы, в отличие от сплавов на основе железа, кобальта, хрома и молибдена.

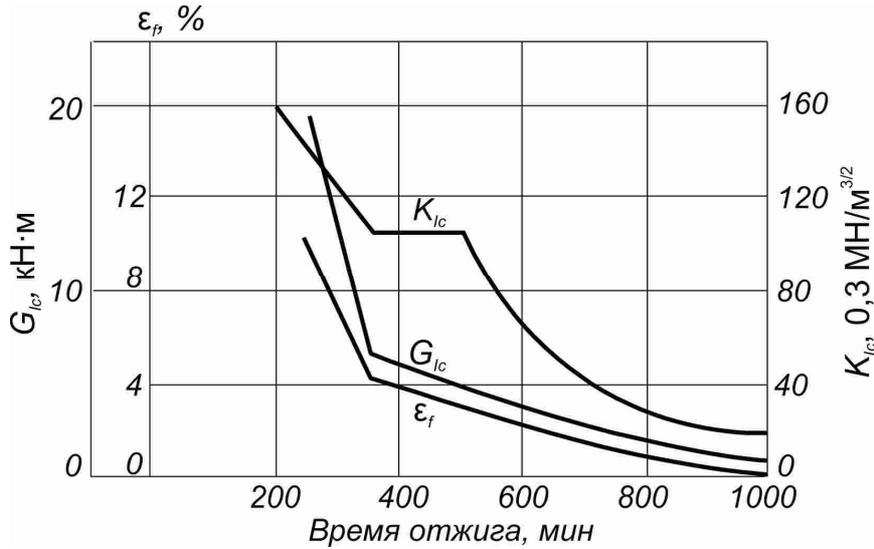


Рис. 1.15. Изменение вязкости и пластичности при отжиге аморфного сплава $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ при 623 К:
 G_{Ic} – сила сопротивления движению трещины; ϵ_f – деформация разрушения;
 K_{Ic} – вязкость разрушения

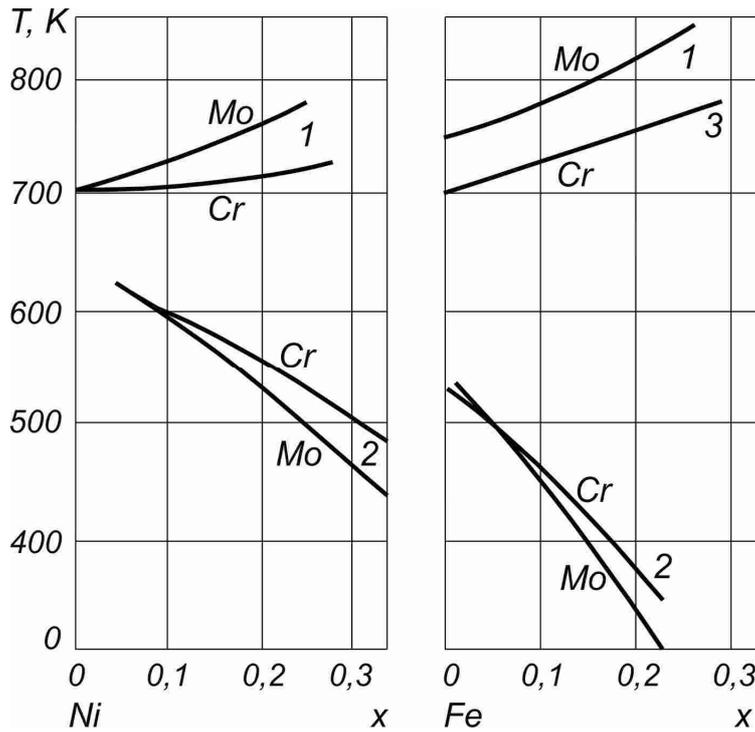


Рис. 1.16. Температура охрупчивания T_{cr} (1), T_b (2), $T_{кр}$ (3) в МС $(\text{M}_{1-x}\text{R}_x)_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$, где М – Fe или Ni, R – Cr или Mo

Структура аморфных сплавов вследствие принудительного «замораживания» жидкости является неравновесной, однако при комнатной температуре в зависимости от скорости охлаждения закаленные фазы находятся в различных структурных состояниях. Из рис. 1.17 [177] вид-

но, что аморфные фазы G_F и G_S , полученные в различных режимах, различаются по структуре. Фаза G_F имеет высокую температуру стеклования $T_{стF}$ и больший объем, а фаза G_S – низкую температуру стеклования $T_{стS}$ и меньший объем. В процессе нагрева происходит изменение фазы G_F следующим образом: при температуре T_R структура из состояния G_F переходит в стабильное состояние G_S – структурная релаксация. При этом нестабильные атомные конфигурации, возникающие в момент аморфизации, переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объем, а следовательно, и общий объем. Структурная релаксация необратима, причем смещения атомов меньше межатомных расстояний и происходят они в локальных областях.

При достаточно высоком нагреве имеется возможность в перемещении атомов на большие расстояния (диффузия), и начинается процесс кристаллизации при температуре $T_{кр}$. Объем при этом резко уменьшается, причем в большинстве аморфных сплавов кристаллизация начинается ниже $T_{ст}$ (линия H_A), но аморфное состояние еще стабильно, т. к. кристаллизация заканчивается выше температуры $T_{ст}$ (линия H_B).

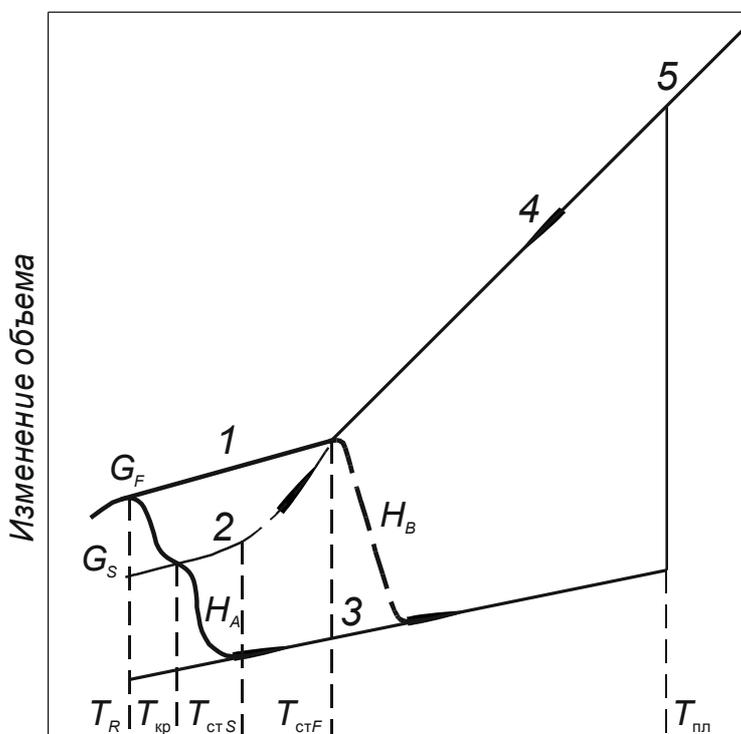


Рис. 1.17. Изменение объема при нагреве аморфной фазы:
 1 – быстро охлажденная фаза; 2 – медленно охлажденная фаза;
 3 – кристаллическая фаза; 4 – переохлажденная жидкость; 5 – жидкость

Преобразования, происходящие при нагреве аморфных сплавов, можно разделить на два типа: структурную релаксацию и кристаллизацию [2], [12], [103], [177], хотя в реальных сплавах эти структурные изменения при нагреве весьма разнообразны, сложным образом накладываются друг на друга.

Склонность к хрупкости в аморфных сплавах, содержащих фосфор, при термических отжигах объясняется тем, что атомы фосфора с малым диаметром способны к быстрой диффузии, в результате чего образуются скопления атомов и возникают напряжения на границе раздела «скопления–матрица», что приводит к существенному понижению пластичности областей сегрегаций. У аморфных сплавов, не содержащих фосфор, охрупчивание в процессе отжига происходит вследствие образования промежуточных метастабильных структур с более упорядоченной структурой, чем аморфный сплав. По мнению автора [196], сплавление переходных элементов типа железа, молибдена, хрома, вольфрама с благородными металлами и полуметаллами повышает пластичность аморфных сплавов в результате заполнения электронами *d*-оболочек переходных металлов. Замена железа, кобальта или никеля переходными металлами с сильными характеристиками *d*-оболочки (марганец, хром, молибден, вольфрам) должна усилить процесс охрупчивания в аморфных сплавах, т. к. кристаллические переходные металлы с ОЦК-решеткой более склонны к охрупчиванию по сравнению с металлами, имеющими ГЦК-решетку. В аморфных сплавах координационное число $Z = 12$, что соответствует координационному числу плотноупакованных структур (ГЦК или ТПУ). Железо имеет ОЦК-решетку с $Z = 8$. Если теперь в течение отжига аморфного сплава его структура меняется и происходит упорядочение ближнего порядка с изменением координационного числа от стекла к кристаллическому элементу, то при достижении порядка с ОЦК-решеткой в аморфном сплаве возникают внутренние напряжения, усиливающие склонность к охрупчиванию [223]. Кроме того, считают [2], что охрупчивание аморфных сплавов за счет вводимых в них атомов происходит за счет способности вводимых атомов локализовать электроны из матрицы, т. е. уменьшить металлическую связь.

Аморфные сплавы обладают достаточно высокой пластичностью при сжатии и изгибе и низкой при растяжении. При относительно низких температурах ($< 150\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$) пластическая деформация происходит в узко локализованных полосах сдвига (10–40 нм), где имеется очень высокая микроскопическая пластичность. За пределами полос сдвига заметной деформации не происходит, что существ-

венно снижает микроскопическую пластичность при растяжении, в то же время при изгибе, сжатии, прокатке аморфные металлы обнаруживают высокую пластичность, в ряде случаев превосходящую пластичность кристаллических сплавов с сопоставимым уровнем прочности. При повышении температуры деформации в аморфных сплавах наблюдается гомогенное течение, в процессе которого каждый элемент объема вносит свой вклад в деформацию.

Пластичность аморфных сплавов при нагреве уменьшается, причем это уменьшение в зависимости от химического состава может начинаться при достаточно низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации.

Зависимость ϵ_f от времени отжига при 300 °С аморфных сплавов представлена на рис. 1.18 [177]. В сплавах железа разрушение наступает уже на ранних стадиях отжига, тогда как у других сплавов даже при $\epsilon_f = 1$ разрушения не происходит. В сплавах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ кристаллизация происходит при низких температурах и охрупчивание начинается при непродолжительном нагреве (рис. 1.19, 1.20). В сплаве $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ охрупчивание наступает одновременно с образованием фазы MS-I (кристаллы Co), а сплав $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ охрупчивается при выделении фазы MS-II (рис. 1.21, 1.22).

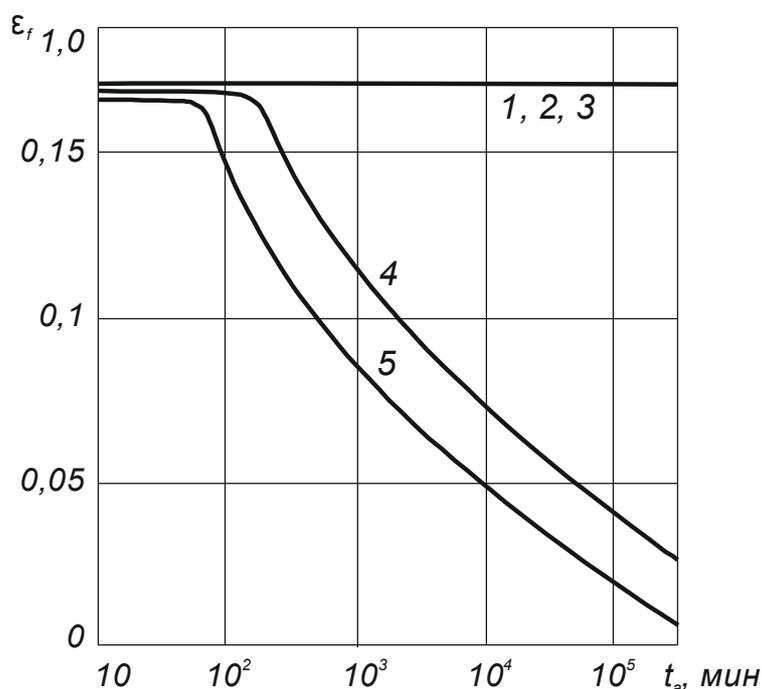


Рис. 1.18. Зависимость ϵ_f от времени отжига t_a при 300 °С аморфных сплавов на основе Pd, Ni, Co, Fe:
 1 – $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$; 2 – $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$; 3 – $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 4 – $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$; 5 – $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$

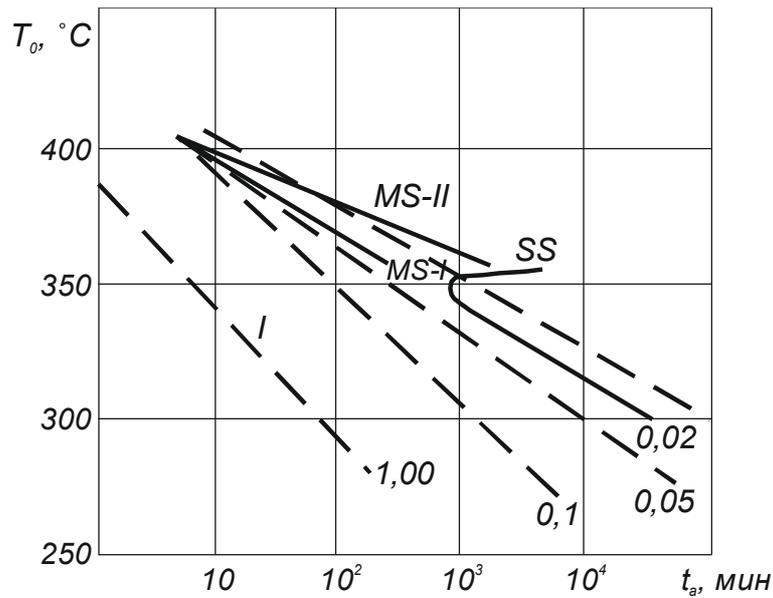


Рис. 1.19. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и зависимость ε_f (цифры у кривых) от температуры T_0 и времени отжига t_a :
 I – аморфная фаза, MS-I – метастабильные кристаллы α -Fe,
 MS-II – метастабильные кристаллы Fe_3C ,
 SS – метастабильная кристаллическая ОЦК-фаза

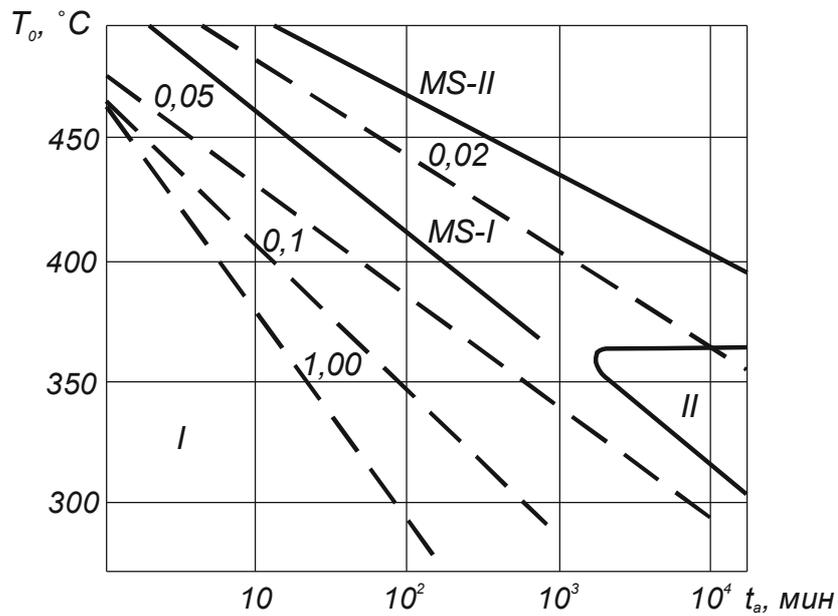


Рис. 1.20. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ и зависимость Δl_{\max} (цифры у кривых) от температуры и времени отжига t_a :
 I – аморфная фаза, II – кристаллическая ОЦК-фаза;
 MS-I – α -Fe; MS-II – $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{Si})$

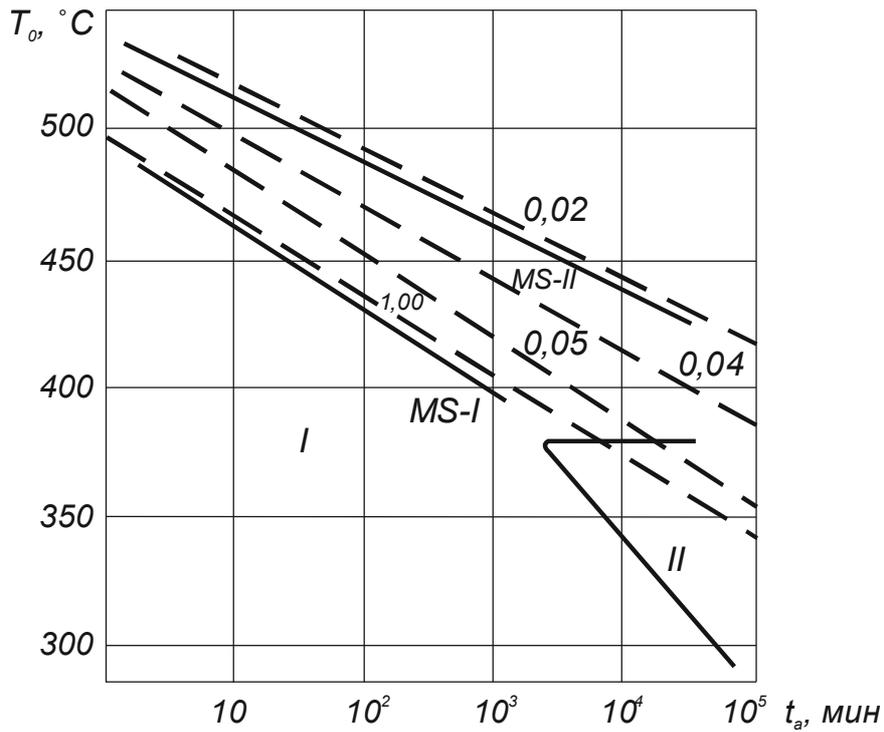


Рис. 1.21. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и зависимость ε_f (цифры у кривых) от температуры T_0 и времени отжига t_a :
 I – аморфная фаза, MS-I – метастабильные кристаллы Co;
 MS-II – метастабильные кристаллы $\text{Co}_3(\text{Si}, \text{B})$;
 II – метастабильная кристаллическая ГП-фаза

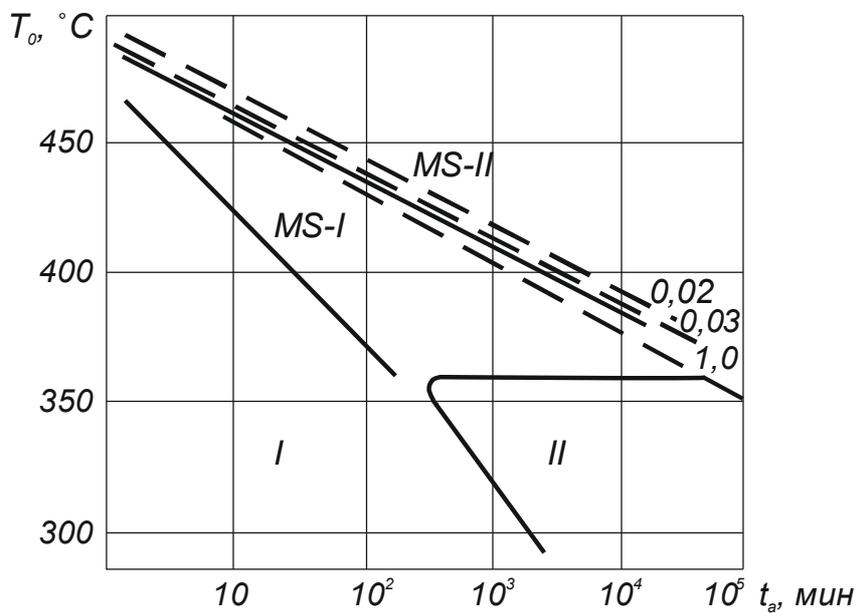


Рис. 1.22. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ и зависимость предельного удлинения (цифры у кривых) от температуры и времени отжига t_a :
 I – аморфная фаза; II – кристаллическая ГЦК-фаза;
 MS-I – Ni; MS-II – $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{B})$

1.5. Влияние химического состава аморфных сплавов на процесс кристаллизации

Как было отмечено выше, особенности аморфной структуры сплава, зависящей от его легирования, оказывают решающее влияние на их устойчивость при нагреве. Ближний порядок, а также его топологическая химическая составляющая играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании и нагреве аморфных сплавов.

Наличие закалочных зародышей в аморфном сплаве [2], [12], [103], [177], близость их структуры строению образующихся на них кристаллических фаз, расслоение аморфной структуры на несколько аморфных фаз в процессе быстрой закалки или докристаллизационного нагрева отражают возможность получения упорядоченных структур с более высокой степенью топологического и химического ближнего порядка, сходных с элементами кристаллической структуры промежуточных фаз. Кристаллизация многофазных аморфных структур исследована мало. Могут иметь место различные типы кристаллизации, присущие аморфным сплавам. Даже в простейших случаях двойных сплавов нет достаточных данных о связи концентрационной зависимости температуры кристаллизации с видом диаграммы состояния. В сплавах ТМ–М максимальная устойчивость соответствует эвтектическим точкам равновесных диаграмм состояния, что связано с более трудными условиями образования зародышей кристаллизации по сравнению с полиморфной или первичной кристаллизацией.

Влияние легирования на кристаллизацию нужно проследить с момента образования нескольких типов ассоциатов, образующихся при усложнении химического состава сплава. Определяющую роль при образовании аморфной структуры сплава играет сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами расплава по сравнению с однородными. Образование в структуре новых ассоциатов, отличных от нелегированного аморфного сплава, может создать кинетически выгодные условия для изменения типа кристаллизации. По данным [229], например, легирование аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$ медью, платиной или палладием изменило эвтектическую кристаллизацию на первичную и понизило температуру кристаллизации. При более сильном, чем у железа, взаимодействии легирующих элементов с бором образуются кластеры иной природы, где содержание переходных металлов превышает концентрацию железа. При этом обеднение аморфной матрицы бором и легирующими элементами создает

условия для появления в ней кристаллов ОЦК-раствора при последующем нагреве. Установлено, что при разности валентностей переходного металла и железа не более 2 эвтектический тип кристаллизации сохраняется и в легированных сплавах.

В аморфных сплавах на основе ТМ подгруппы железа усиление межатомной связи железа и легирующего металла, а также бора с легирующим металлом ведет к росту устойчивости аморфного состояния, что проявляется в изменении критических точек, кинетики кристаллизации, изменении концентрационных границ областей, где проявляется тот или иной тип кристаллизации.

Ввиду сильного взаимодействия переходных металлов с металлами подгруппы железа при закалке из жидкого состояния образуются аморфные сплавы типа ТМ1–ТМ2 в широком концентрационном интервале. Систематические исследования аморфных тройных сплавов на основе металлов подгруппы железа с переходными металлами IV, V и VI групп [177] выявили особенности поведения последних в аморфных сплавах, содержащих не более 10 ат. % бора. Наиболее активными аморфизирующими добавками являются металлы – Hf, Zr, Ti, а наименее активными – Cr, V, Mo, W.

Общей тенденцией для всех тройных сплавов является повышение энергии активации зародышей и роста кристаллов по сравнению с двойными сплавами [12], что связано с увеличением энергии взаимодействия добавляемого неметалла с металлами в аморфном сплаве с образованием метастабильных промежуточных фаз. Устойчивость аморфного состояния при нагреве возрастает при увеличении электронной концентрации [2]. Повышение температуры кристаллизации имеет место при возрастании суммы *d*- и *S*-электронов. Добавки тугоплавких металлов до 15 ат. % также повышают температуру кристаллизации, где имеет значение увеличение прочности связи между данными металлами, т. е. атомами металла-основы М1 и металла присадки М2. При значительном легировании (свыше 15 ат. % легирующего элемента) имеет место прочность межатомной связи М1–М2, т. к. возрастает число парных связей. Кроме того, при сильном взаимодействии металла-присадки М2 с бором улучшаются условия устойчивости сплава.

Металлы подгруппы железа имеют почти одинаковые размеры атомов и отличаются числом *d*-электронов, однако они отличаются разной величиной энергии взаимодействия с бором. Это изменяет концентрационные границы аморфного состояния в быстрозакаленных сплавах и критической скорости охлаждения. Чем меньше крити-

ческая скорость охлаждения, тем больше предельная толщина изделия в аморфном состоянии. Микротвердость, которая зависит от химического состава фазы, максимальна у двойных сплавов – железо–бор, тогда как с кобальтом и никелем для достижения той же твердости необходимо большее содержание этих легирующих элементов. Кроме того, аморфные двойные сплавы бора с кобальтом или никелем менее устойчивы.

Наиболее известными среди аморфных двойных сплавов железа с неметаллами являются сплавы с бором – Fe + 17–20 ат. % В [110], [218], хотя в интервале концентрации бора 8–28 ат. % также фиксируется аморфное состояние при скорости охлаждения 10^6 град/с [12]. Аморфные сплавы железа с бором прочны и тверды ($HV = 11$ ГПа, $\sigma_B = 3700$ МПа, $E = 169$ ГПа) [177], [194]. При отклонении содержания бора от оптимального для фиксации аморфного состояния образуются аморфно-кристаллические структуры, или микрокристаллические структуры.

При кристаллизации аморфных сплавов системы Fe–В образуются фазы: α -Fe, ОЦК-твердый раствор бора в α -Fe; метастабильные фазы $Fe_{23}B_6$; соединения Fe_3B с тетрагональной решеткой, Fe_3B с орторомбической решеткой, $Fe_{3,5}B$ с тетрагональной решеткой, Fe_2B [193].

Повышение термической стабильности аморфных сплавов следует связывать с ростом переохлаждения, вследствие чего уменьшается количество закалочных зародышей. Этим же объясняется повышенная устойчивость аморфного слоя в пределах 10–15 % общей толщины ленты со стороны закалочного диска, что связано с большей концентрацией бора у внешней поверхности ленты при движении фронта кристаллизации по сравнению с внутренней поверхностью.

Тройные аморфные сплавы систем Me–Si–В, где Me – Fe, Ni, Co, представляют интерес для практического применения [2], [12], [177]. Кремний повышает устойчивость аморфного состояния и расширяет концентрационную область аморфных сплавов по сравнению с двойными сплавами [12], [177]. В системе Fe–Si–В область аморфных сплавов разделена эвтектической тесниной на две части, которые отличаются типами кристаллизации. В отличие от двойных сплавов, где образуются метастабильные соединения типа Fe–В, в тройных сплавах в широкой области концентрации появляется сложная метастабильная фаза МФ-II с упорядоченной структурой [177], причем температура кристаллизации повышалась с увеличением концентрации неметаллов. Эвтектическая и полиморфная кристаллизация тройных сплавов Me–Si–В исследованы неполно: не сделана приближенная

оценка концентрационных границ, в пределах которых наблюдается определенный тип кристаллизации. Авторы работы [177] считают, что в доэвтектических сплавах Si увеличивает свободную энергию твердых растворов при повышенных температурах (уменьшается термодинамический стимул для роста кристаллов). Замена части бора кремнием не изменяет устойчивости аморфного состояния, а решающее значение имеет соотношение между железом и неметаллами. В богатых железом сплавах легче образуются первичные кристаллы α -Fe и кристаллизация начинается при более низкой температуре.

Для заэвтектических сплавов изменение коэффициентов диффузии играет главную роль, т. к. энергия активации кристаллизации при 3 ат. % Si увеличивается почти вдвое (до 430 кДж/моль) с последующим медленным ее повышением до 460 кДж/моль при возрастании концентрации кремния до 10 ат. %. Тройной сплав железа с 5–10 ат. % Si и 75–78 ат. % Fe и 12–20 ат. % В отличается сравнительно высокой устойчивостью при нагревании.

Продолжение исследований кристаллизации аморфных тройных сплавов систем TM1–TM2–В (где TM1 – Fe, Co, Ni, а TM2 – переходный металл) даст возможность выяснить условия появления новых метастабильных соединений и определить концентрационные границы их существования, что откроет перспективу создания новых микрокристаллических материалов на основе кристаллизации легированных аморфных сплавов подгруппы Fe с повышенными служебными свойствами.

В сравнении с аморфными сплавами микрокристаллические быстрозакаленные сплавы являются более устойчивыми, когда метастабильная кристаллическая структура, полученная на первой стадии кристаллизации, сменяется на равновесную. Устойчивость микрокристаллических сплавов имеет главное значение для практического использования этих материалов.

Микрокристаллические сплавы отличаются мелким зерном (0,1–10 мкм), более однородным распределением легирующих элементов по объему, значительным пересыщением твердых растворов, образованием метастабильных промежуточных фаз [110], [12], [193], увеличенным количеством вакансий или других дефектов кристаллического строения. Характерной особенностью микроструктуры данных сплавов является присутствие дисперсных частиц второй фазы на границах дендритов и между ветвями дендритов, а также в виде строчечных выделений внутри зерен из-за сегрегации атомов на дислокациях [193].

При нагреве микрокристаллических сплавов происходит рост зерен и рекристаллизация, распад пересыщенных растворов, превращения метастабильных промежуточных фаз в более устойчивые [140]. Устойчивость таких структур против роста зерен при нагреве связана с их однородностью по размерам и малой движущей силой внутри зерна [140]. Тормозящее действие оказывают также дисперсные частицы вторых фаз, имеющиеся в исходной структуре и образующиеся при распаде пересыщенных растворов. Характерная особенность быстрозакаленных кристаллических сплавов – медленный рост зерен, сохранение мелкозернистой структуры, изменение механизма рекристаллизации. Распад пересыщенных твердых растворов и превращения метастабильных промежуточных фаз в одном сплаве можно использовать для упрочнения материалов.

В быстрозакаленных кристаллических сплавах переход к равновесию происходит через промежуточные метастабильные состояния, при этом из пересыщенных растворов выделяются метастабильные фазы, отличающиеся от равновесных химическим составом или кристаллическим строением [110], [140]. Наблюдается взаимосвязь между исходной и конечной микроструктурами. В быстрозакаленных сталях формируется метастабильный карбид по типу $NbC_{0,7}$. В исходной ячеистой структуре карбиды не выделяются в матричном растворе, а концентрируются на границах [140], причем кристаллическая структура выделившихся карбидов зависит от содержания углерода.

Устойчивость структуры быстрозакаленных кристаллических сплавов определяет следующие пути получения материалов с высокими механическими свойствами: получение чистого микропровода из расплава с микрокристаллической структурой и технология термического упрочнения многофазных систем.

Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАЛЛОВ

2.1. Получение макрокристаллических объектов на основе полиметаллов с аморфной структурой

Существуют различные методы получения аморфных металлов: испарение металлов в вакууме и их конденсация на охлаждаемую подложку; распыление путем бомбардировки атомами инертного газа; химическое осаждение и электроосаждение; ионная имплантация; быстрая закалка из расплава; механическое получение методами порошковой металлургии. Решающим технологическим фактором в образовании метастабильной структуры сплава при реализации способов быстрой закалки металлического расплава является наличие высокой скорости отвода тепла, позволяющей кинетически подавить образование и рост зародышей кристаллической фазы в переохлажденном расплаве.

Большинство известных в настоящее время сплавов можно получить закалкой соответствующих расплавов только при достаточно высоких скоростях охлаждения (например, 10^5 К/с и выше). При этом метод охлаждения должен обеспечивать высокий коэффициент теплопередачи на границе раздела между расплавом и охлаждающей средой и достаточно тонкое сечение металла, чтобы тепло отводилось за короткий промежуток времени. Поскольку тепло, передаваемое расплавом газам и жидкостям, обычно меньше тепла, передаваемого твердым телам (вследствие весьма высокой теплопроводности последних), в методах быстрой закалки из жидкости используются твердые металлические охлаждающие поверхности: расплавленный металл растекается по такой поверхности тонким слоем и впоследствии затвердевает [102], [103].

Скорость охлаждения, достигаемая при быстрой закалке, определяется в основном геометрией образца в направлении отвода тепла, механизмом теплопередачи от расплава и величиной теплопроводности охлаждающей среды. С увеличением толщины быстрозакаленного изделия в направлении теплоотвода скорость охлаждения резко падает, поэтому достигаемая толщина неравновесного сплава незначительна и,

как правило, не превышает 100–200 мкм. Наибольшая скорость охлаждения (более 10^6 °C/с) имеет место при теплоотводе от расплава кондукцией при контакте с твердым высокотеплопроводным материалом. При отводе тепла конвекцией и излучением в окружающую жидкую или газовую среду скорость охлаждения уменьшается и обычно не превышает 10^4 и 10^3 °C/с соответственно [177].

Различают дискретные и непрерывные методы получения метастабильных сплавов [103].

Дискретные методы: метод «выстрела» расплава; метод расплющивания.

Непрерывные методы: метод закалки в валки; метод спиннингования расплава; метод экстракции из расплава; метод «висящей капли» и др.

За время исследований метастабильных сплавов ученые прошли путь от лабораторных до полупромышленных и промышленных способов их получения быстрой закалкой расплава. Предложено множество различных способов реализации этого принципа.

Методами закалки из жидкого состояния получают аморфные сплавы в виде полосы, ленты, проволоки, порошков.

Для изготовления малых количеств металла предложен ряд способов закалки микрокапли расплава (0,1–1 г), к которым относятся методы «выстрела», «катапульты» и «молота и наковальни» [4], [103]. Достоинством данной группы методов быстрой закалки является высокая скорость охлаждения расплава (до 10^6 – 10^8 °C/с), что позволяет аморфизировать сплавы в широком диапазоне концентрации элементов и даже чистые металлы [68]. Основные недостатки: низкая производительность, сложность управления геометрией и качеством получаемой продукции, неоднородные структура и свойства быстрозакаленных изделий. Данные способы целесообразно использовать только в исследовательских целях.

В настоящее время разработаны высокопроизводительные методы, позволяющие получать быстрозакаленные изделия в промышленных масштабах.

Предложен [4], [68], [111] ряд методов «спиннингования» расплава, основанных на затвердевании жидкого металла при подаче струи расплава на движущуюся поверхность теплоприемника.

При осуществлении процессов спиннингования расплава исследуемый сплав расплавляют в тигле с отверстием в донной части. Перегретый на 50–150 °C выше точки плавления расплав под действием избыточного давления инертного газа над его поверхностью выдавливают из отверстия тигля и сформированную таким образом струю

металла направляют, в зависимости от разновидности способа, на внутреннюю, внешнюю или торцевую поверхность вращающегося сплошного или полого цилиндра (рис. 2.1, 2.2).

При подаче расплава на внутреннюю цилиндрическую поверхность быстровращающегося полого цилиндра (рис. 2.1) центробежное ускорение, сообщаемое расплаву, приводит к эффективному растеканию жидкого металла и обеспечивает хороший тепловой контакт расплава с теплоприемником, в результате чего достигаются скорости охлаждения около 10^5 – 10^6 К/с.

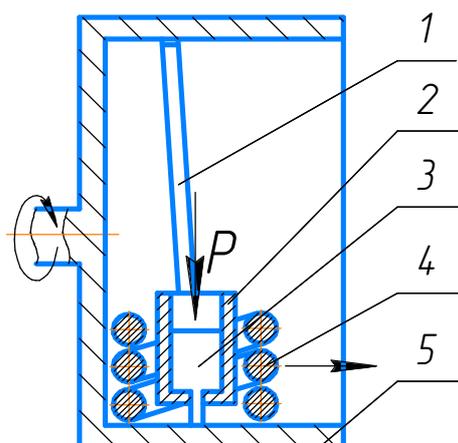


Рис. 2.1. Спиннинг расплава на внутреннюю цилиндрическую поверхность вращающегося цилиндра:
 1 – закаленная лента; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – индуктор;
 5 – теплоприемник

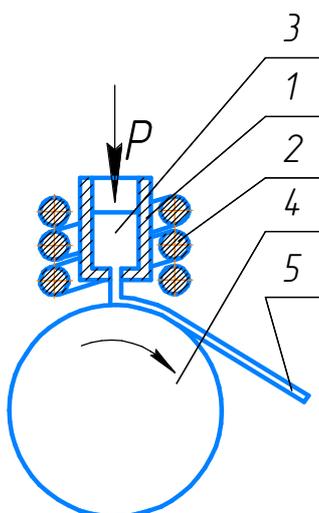


Рис. 2.2. Спиннинг расплава на наружную цилиндрическую поверхность вращающегося цилиндра:
 1 – тигель; 2 – индуктор; 3 – расплав; 4 – теплоприемник;
 5 – закаленная лента

Для предотвращения наслаивания слоев металла тигель с расплавом быстро перемещают в направлении, параллельном оси вращения теплоприемника, в результате получается быстрозакаленная лента в виде спирали.

Дальнейшее совершенствование способа связано с проведением всего процесса в вакууме или среде инертного газа.

Спиннингованием расплава на внутреннюю поверхность вращающегося полого цилиндра получены образцы аморфных сплавов Pd–Si [68], $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{V}_6\text{Al}_3$ [4] и многие другие. Преимуществом данного способа является хороший тепловой контакт расплава с теплоприемником вследствие влияния центробежных сил. Недостатком способа является сложность удаления затвердевшего металла с поверхности охлаждения, что ограничивает его использование в промышленности.

При спиннинговании расплава на наружную цилиндрическую поверхность вращающегося цилиндра [68], [111] (рис. 2.2) затвердевающая на поверхности охлаждения лента под действием центробежных сил отрывается от диска и попадает в сборник или сматывается в рулон. Таким образом, при осуществлении данного способа нет проблем с удалением быстрозакаленного изделия из зоны литья, а процесс можно вести непрерывно. Ширина и толщина быстрозакаленной ленты зависит от размера капилляра в тигле, скорости перемещения поверхности охлаждения, а также количества подаваемого на нее расплава и обычно составляет 10–50 мкм. Достижимая скорость охлаждения металла может составлять 10^4 – 10^6 К/с. Улучшение теплового контакта металла с поверхностью охлаждения осуществляют проведением всего процесса получения быстрозакаленных изделий в вакууме или контролируемой атмосфере [98], [110], а увеличение длины контакта – с помощью специальных приспособлений, удерживающих ленту на поверхности цилиндра [68].

Дальнейшее совершенствование литья расплава на внешнюю поверхность вращающегося цилиндра привело к созданию композиционных материалов [4], [112].

Основным преимуществом метода спиннингования расплава на наружную цилиндрическую поверхность вращающегося цилиндра является возможность осуществления непрерывного процесса получения быстрозакаленных изделий, что обеспечивает его применение в промышленности. Недостаток способа – незначительная длина контакта «охлаждаемый металл–теплоприемник», который можно легко устранить с помощью дополнительных приспособлений.

Кроме литья на внутреннюю и внешнюю цилиндрическую поверхность используют подачу струи расплава на торцевую поверхность вращающегося цилиндра [4].

Методы спиннингования расплава нашли широкое применение в промышленности благодаря высокой производительности, легкости управления геометрией получаемой продукции и высокой достигаемой скорости охлаждения металла, достаточной для перевода многих сплавов в аморфное и микрокристаллическое состояние. В то же время еще требуется решить ряд вопросов для обеспечения надежности процесса (стойкость тигля, сбор готовой продукции и т. п.).

Одна из проблем методов спиннингования расплава (стойкость тигля) практически решена в способе, получившем название «экстракция расплава», который является разновидностью метода ВЗР. Основное отличие метода ВЗР от метода спиннингования заключается в том, что расплавленный металл находится в свободном состоянии в тигле под диском или в подвешенной капле над диском [111].

В основе метода «экстракции расплава» лежит соприкосновение наружной цилиндрической поверхности быстровращающегося цилиндра с каким-либо источником расплавленного материала. Расплавленный материал затвердевает при непродолжительном контакте с поверхностью охлаждения, а затем удаляется с последней под действием центробежной силы. Таким способом получают непрерывные или дискретные волокна и порошки [111]. Основное отличие метода экстракции расплава от спиннингования расплава заключается в том, что расплавленный металл находится в свободном состоянии в тигле (экстракция расплава из тигля) под цилиндром (рис. 2.3) или в подвешенной капле (вытягивание расплава из капли), образуемой при расплавлении металлического стержня, над цилиндром.

Простота и универсальность метода экстракции расплава способствует широкому распространению способа в промышленных масштабах.

Скорость охлаждения быстрозакаленного продукта зависит от его толщины. Поскольку получение метастабильного сплава требует высоких скоростей охлаждения металла, то толщина неравновесного слоя ограничена. Увеличить прокаливаемость сплава, достигаемую при одностороннем охлаждении, приблизительно в два раза можно, используя схему двухстороннего охлаждения металла, реализуемую при прокатке расплава между двумя валками-теплоприемниками. Средняя скорость охлаждения, достигаемая в процессе, не превышает 10^5 К/с.

Путем подбора технологических режимов и оснастки методом прокатки расплава получают профилированные волокна, порошки и композиционные материалы.

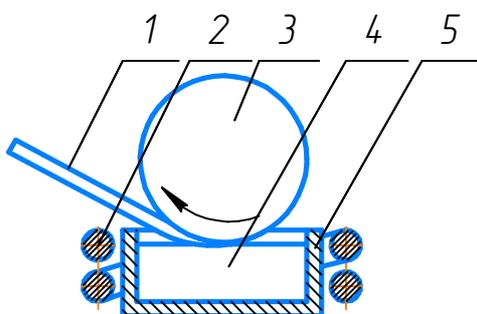


Рис. 2.3. Экстракция из ванны расплава:

1 – закаленная лента; 2 – индуктор; 3 – теплоприемник; 4 – расплав; 5 – тигель

Несмотря на сравнительно невысокую скорость охлаждения, метод прокатки расплава получил широкое применение в промышленности для производства аморфных и микрокристаллических лент, главным образом за счет возможности получения гладкого и высококачественного листа и ленты со скоростями 15–50 м/с. Недостатком способа является возможность пластического деформирования за твердевающих лент, что приводит к образованию трещин, ориентированных вдоль направления прокатки и существенно снижающих механические свойства быстрозакаленных изделий.

Методы быстрой закалки расплава с охлаждением в соприкасающийся твердый теплоприемник отличаются высокими достигаемыми скоростями охлаждения металла и способны перевести в аморфное состояние многие сплавы. Однако превышение сил адгезионного сцепления расплава с поверхностью охлаждения над силами поверхностного натяжения жидкости при реализации этих способов приводит к невозможности получения быстрозакаленных изделий в виде волокон с круглым поперечным сечением (проволоки).

Для получения проволок используют охлаждение металла в жидких средах. Известны способы [155], [156], в которых охлаждение струи расплава осуществляют в емкости с ламинарными слоями жидкости. Основным недостатком этих методов быстрой закалки расплава является образование «паровой рубашки» при контакте расплава с жидкостью. В таких условиях скорость охлаждения металла не превышает 10^3 К/с, что является достаточным лишь для получения проволок с микрокристаллической структурой. Для повышения скорости

охлаждения расплавленного металла осуществляют его затвердевание в турбулентном потоке движущейся жидкости. Такой процесс получил название «экструзия расплава». В процессе экструзии расплава формируют струю расплава при выдавливании его избыточным давлением (0,07–0,14 МПа) инертного газа из тигля с отверстием и направляют в вертикально установленную трубу (рис. 2.4), по которой движется поток жидкости. При взаимодействии расплава с жидкостью струя затвердевает, сохраняя свое поперечное сечение, в результате чего получают проволоку с гладкой поверхностью.

В процессе экструзии достигается скорость охлаждения около 10^4 – 10^5 К/с, что является достаточным для получения сплавов в аморфном и микрокристаллическом состоянии.

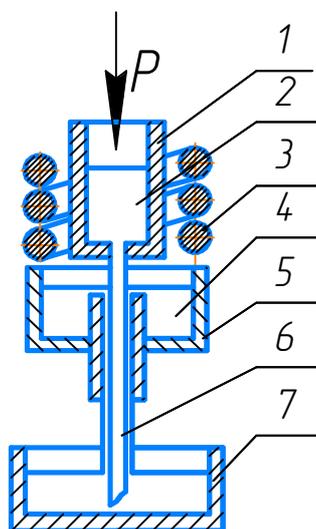


Рис. 2.4. Экструзия расплава:

- 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – индуктор; 4 – жидкость;
5 – промежуточная емкость; 6 – закаленная проволока;
7 – емкость с жидкостью

Достоинством экструзии расплава является возможность получения проволоки из труднодеформируемых сплавов. Недостатком данного способа является низкая стабильность струи расплава в турбулентном потоке жидкости ввиду низкой вязкости расплавленного металла и его высокого поверхностного натяжения. Это то, что может привести к распаду струи металла в процессе охлаждения. Повышение стабильности струи расплава осуществляют путем ее химической стабилизации.

Рассмотренные выше способы были разработаны для получения аморфных непрерывных изделий (лент, проволок, волокон) и впоследствии усовершенствованы для получения дискретных изделий

(порошков, дискретных волокон). Кроме этих методов для получения дискретных изделий широко применяют способы, основанные на распылении расплава.

Известны способы [4], [97] получения аморфных порошков, в основу которых положен принцип распыления струи расплава газообразным, жидким или комбинированным (смесь газа и жидкости) энергоносителем. В качестве распыляющего газа обычно используют азот или аргон, а применение водорода или гелия позволяет увеличить скорость охлаждения, достигаемую в процессе, на порядок [2]. При осуществлении этих способов струю расплава, полученную свободным сливом или выдавливанием избыточным давлением инертного газа из тигля с отверстием в донной части, приводят во взаимодействие с потоком энергоносителя, обладающего высокой кинетической энергией. В результате этого происходит ее разрушение с последующим затвердеванием образовавшихся капель. Распыление расплава осуществляют при попутном (рис. 2.5), боковом, встречном и комбинированном подводах энергоносителя к струе металла, при этом используют односопловые и многосопловые устройства с линейным, круговым или комбинированным расположением сопел [166], [167], [170]–[172].

Невысокая скорость охлаждения металла при распылении газом с дозвуковыми скоростями объясняется низкой степенью дисперсности получаемых порошков, что является основным недостатком способа.

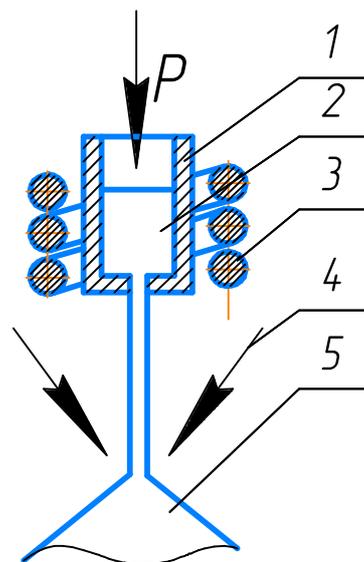


Рис. 2.5. Распыление струи расплава попутным потоком энергоносителя:
1 – тигель; 2 – расплав; 3 – индуктор; 4 – подача энергоносителя;
5 – поток распыленных частиц

Дисперсность получаемых порошков, а следовательно, и скорость охлаждения, достигаемую в процессе распыления расплава газом, повышают при подаче газа со сверхзвуковыми скоростями [2].

С целью дальнейшего увеличения скорости охлаждения порошков капли расплава, образующиеся в результате распыления газовой струей, охлаждают в потоках воды, движущихся с большой скоростью. Процесс организуют таким образом, что первичное распыление металла осуществляют газом, а затем жидкостью. Скорость охлаждения при таком комбинированном распылении составляет 10^5 – 10^6 К/с.

Преимущества методов распыления потоком энергоносителя заключаются в высокой производительности, автоматизации процессов, а также хороших технологических свойствах получаемых изделий. Основным недостатком способов распыления расплавов с применением газообразного или жидкого энергоносителя является существенный расход последнего, что накладывает ограничение на экономичность этих способов, а также возможность загрязнения диспергируемых сплавов веществом распылителя.

Для получения метастабильных порошков применяют ряд методов центробежного диспергирования [143] с использованием кинетической энергии движущегося расплава, отличительной особенностью которых, по сравнению с процессами распыления энергоносителями, является возможность реализации процесса в безобменной инертной атмосфере или вакууме.

При центробежном распылении используют [2], например, подачу расплава на вогнутую торцевую поверхность вращающегося с высокой скоростью диска. Под действием гравитационных и центробежных сил расплав растекается по поверхности диска в виде пленки, от которой в дальнейшем отрываются мельчайшие капли. Распыленные капли охлаждают в потоках нейтральных газов, жидкостях и на твердых поверхностях металлических теплоприемников, при этом скорость охлаждения составляет 10^2 – 10^3 , 10^3 – 10^4 , 10^4 – 10^5 К/с соответственно. В зависимости от вида охлаждения получают сферические и пластинчатые порошки, а также дискретные волокна.

Для получения тугоплавких и реакционных металлов используют [4] центробежное распыление вращающегося оплаваемого стержня из шихтового материала. Различные варианты этого способа предусматривают локальное плавление стержня плазменной струей, электронным или лазерным лучом [94]. Недостатком способа является необходимость изготовления специальных дорогостоящих расходных электродов.

Преимуществом методов распыления расплава под действием центробежных сил является относительная простота и высокая производительность процесса. Однако этим методам присущ недостаток, характерный для всех методов распыления – широкий диапазон фракционного состава получаемых изделий. Частицы с различным размером охлаждаются с разной скоростью, а следовательно, имеют различную структуру. Остается необходимость отбора из общей массы распыленного порошка фракций с нужной структурой и свойствами.

Предложены методы, основанные на плавлении исходного материала в виде порошка и последующего затвердевания расплавленных капель в газообразной, жидкой среде или на поверхности теплоприемника. При осуществлении этих способов порошок кристаллического сплава размером 5–150 мкм расплавляют при введении в струю плазмы, кислородно-ацетиленовой горелки [57], [118] или при продувании через печь [156].

Достоинством данных способов является получение аморфных порошков узкого фракционного состава (при использовании отобранных фракций), недостатком – необходимость предварительного получения мелких исходных кристаллических порошков.

В порошковой металлургии при практическом применении аморфных порошков наряду с их физическими свойствами необходимо учитывать и технологические свойства. Кроме того, для технологических целей часто требуются порошки с размерами частиц, значительно меньшими, чем это достигается при использовании метода высокоскоростного затвердевания расплава. Также по экономическим соображениям не всегда целесообразно получать порошок заданных размеров за одну технологическую операцию [112].

В настоящее время появились высокоэнергетические способы диспергирования, что позволило значительно снизить стоимость и повысить качество получаемых порошков [143].

Для получения мелких равноосных частиц аморфных и микрокристаллических материалов применяется метод размола. В ходе размола образуются химически активные вещества. Такой процесс называют процессом механоактивации. Изменение режимов и среды механоактивации приводит к изменению свойств материалов и способствует получению новых материалов и фаз, в том числе неравновесных и аморфных.

При получении аморфных порошков размолотом ленты основной проблемой является высокая прочность и достаточно высокая пла-

стичность измельчаемого материала. Наиболее приемлемыми для измельчения аморфных сплавов являются размольные агрегаты, такие как аттриторы (рис. 2.6), вибромельницы, планетарные мельницы и др. [5], [80].

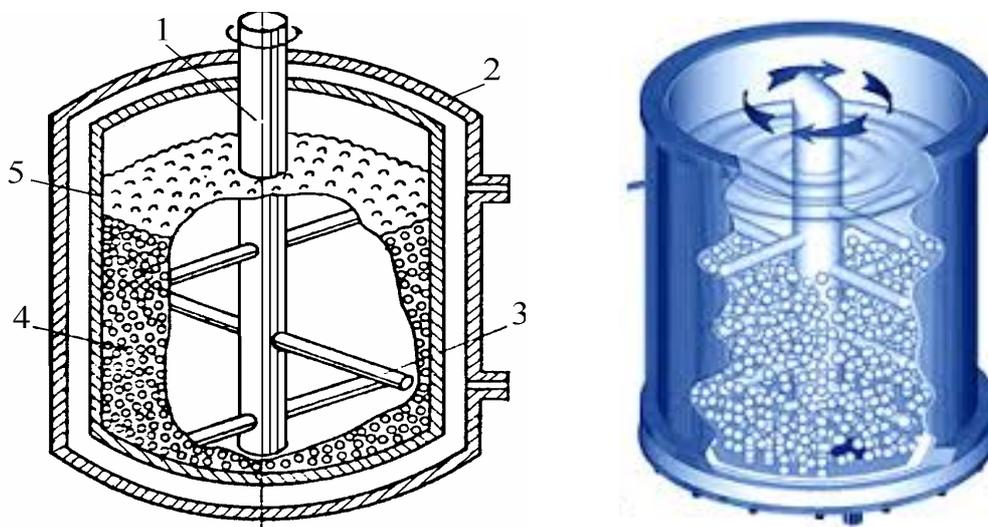


Рис. 2.6. Аттритор:
1 – вал мешалки; 2, 5 – стенки водоохлаждаемого кожуха; 3 – лопасти; 4 – размольные тела

Мельницы заполнены мелющими шарами, в аттриторах шары приводятся в движение вращающимся вертикальным или горизонтальным импеллером с несколькими лопастями. Мелющие шары изготавливают из стали, чугуна, твердых сплавов, нитрида кремния, корунда и т. д. Диаметр шаров составляет 5–20 мм. С уменьшением диаметра шаров интенсивность измельчения снижается. Масса шаров обычно в 5–40 раз превышает массу измельчаемой смеси (оптимально соотношение 20 : 1). Время измельчения может составлять от нескольких часов до нескольких суток [80].

Среда механоактивации оказывает большое влияние на технологические характеристики оборудования и качество получаемого продукта. Измельчение в жидких средах позволяет уменьшить или устранить окисление измельчаемого материала и агрегирование частиц. Среда, поверхностно активная по отношению к измельчаемому материалу, позволяет ускорить процесс измельчения и снизить его энергоёмкость, а жидкие среды устраняют пыление и улучшают экологические характеристики оборудования.

Одним из видов измельчительного оборудования для размол аморфных материалов являются вибрационные мельницы [80], [133].

Вибромельница представляет собой вращающийся вокруг горизонтальной оси барабан, внутри которого располагаются размольные тела и размалываемый материал. Энергия размольным телам передается от стенок барабана, расположенного на пружинах. При вращении барабана вокруг своей оси одновременно происходит возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости. Сочетание вращения и вибрации позволяет увеличить число и энергию соударений.

Главными достоинствами вибрационных мельниц является относительная простота конструкции в сочетании с достаточно высокими предельными параметрами (максимальная мощность – до 5 МВт, максимальный радиус траектории – 1 см). Недостатки – значительные динамические нагрузки на фундамент, зависимость траектории движения камеры от массы загрузки, высокая окружная скорость дебалансов.

Измельчение материала в атриторах (рис. 2.6) [80], [133] осуществляется шарами, приводимыми во вращение мешалкой. При вращении мешалки в движение приводится вся масса шаров, размещенных в рабочей камере. Сама мешалка вовлекает в процесс лишь некоторое количество шаров, остальная их часть движется за счет эстафетной передачи импульсов друг другу. Скорости в массе шаров неравномерно распределены по радиусу и по высоте, что является главным фактором, который определяет высокую эффективность измельчения, так как механическое истирающее, ударное воздействие на частицы порошка, находящиеся между двумя шарами, возможно только тогда, когда они движутся с различной скоростью.

Атриторы относятся к наиболее энергонапряженным размольным агрегатам. Они также могут применяться для получения порошков сплавов и дисперсноупрочненных материалов методом механического легирования. Конструктивно атриторы могут иметь вертикальную и горизонтальную компоновку.

Для интенсификации процесса размола аморфных материалов предлагаются два пути: охрупчивание и повышение энергонапряженности размольных агрегатов [5].

Для охрупчивания проводят отжиг при температурах, близких к температуре перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Известен способ [164] изготовления аморфных порошков путем охрупчивающего отжига аморфных металлических изделий в интервале от 250 °С до температур перехода в кристаллическое состояние в вакууме (менее 0,1 Па) или в атмосфере аргона в течение двух часов с последующим размолом в вакууме или инертных защитных атмо-

сферах аргона, азота или гелия. Данным методом получены несферические порошки состава MYZ ($M - Fe, Ni, Co, Cr, V$; $Y - P, B, C$; $Z - Al, Si, Sn, Ge, In, Sb, Be$) с размером частиц менее 100 мкм и относительно гладкой поверхностью.

Недостатком размола с предварительным охрупчивающим отжигом является возможность образования в структуре аморфного сплава небольших объемов кристаллической фазы, незначительное количество которой не фиксируется рентгеновскими методами, но оказывает существенное влияние на свойства получаемых порошков.

Аморфные порошки могут быть получены механическим измельчением наводороженного аморфного сплава [163]. Данный способ имеет разновидности в приемах предварительного наводороживания. Так, аморфные сплавы с общей формулой $M_{60-90}Y_{10-30}Z$ ($M - Fe, Ni, Co, Cr$ и V , $Y - B, P$ и C , $Z - Al, Si, Sn, Ge, In, Sb$ и Be) или $TM_{70-87}X_{15-30}$ ($TM -$ металлы переходных групп, $X - P, B, C, Al, Si, Ge, In, Be$ и Sb) насыщают в водороде или водородсодержащей атмосфере с парциальным давлением водорода 0,1–200 кг/см в интервале от 350 °С до температуры ниже перехода в кристаллическое состояние в течение 0,1–100 ч. Насыщенные водородом сплавы размалывают, а затем путем отжига в вакууме удаляют водород для придания порошкам требуемых физико-механических свойств. Насыщение водородом может быть также реализовано электролитическим методом в растворах серной, соляной кислот или NH_3H_2O .

Значительно повысить энергонапряженность в камере помола позволяет использование вращающегося магнитного поля [79]. Измельчение во вращающемся магнитном поле проводится ферромагнитными телами цилиндрической формы, которые имеют наименьшее сопротивление среды при их возбуждении. Процесс диспергирования порошков во вращающемся магнитном поле происходит быстрее, чем в планетарной центробежной мельнице и атриторе.

К преимуществам измельчения во вращающемся магнитном поле относится и возможность получения чистых по химическому составу порошков. В работе [179] описана мельница Angmill, принцип работы которой заключается в поверхностном истирании частиц порошков без ударных воздействий. Во вращающемся корпусе мельницы помещен вращающийся в том же направлении, но с меньшей скоростью сегмент. Под действием центробежной силы, действующей со стороны сегмента, происходит истирание порошка. После измельчения в мельнице Angmill 50–60 % частиц порошка имеют размер менее 1 мкм.

Измельчение порошков в струйных мельницах происходит вследствие соударения частиц между собой либо с мишенью из того же материала [102]. Метод весьма эффективен, производителен и позволяет достичь диспергирования до нескольких микрометров, а затем эффективность резко падает. Уменьшить размер частиц порошка позволяет процесс AFG-струйного размола в псевдооживленном состоянии, разработанный фирмой Alpine AG (ФРГ) [102], по которому металлические порошки любого состава могут быть измельчены до размера частиц менее 11 мкм, при этом средний размер частиц составит ~3,5 мкм.

С учетом простоты получения быстрозакаленных изделий метод механического измельчения эффективен для получения аморфных порошков пластинчатой формы с размером частиц 20–100 мкм. Недостатком механического диспергирования является значительное загрязнение получаемых порошков кислородом и материалами размольных тел и футеровки устройств вследствие абразивного износа. Для уменьшения намола железа и других элементов целесообразно использовать способы, исключаящие абразивный износ мелющих тел и аппаратов. Перспективны в этом аспекте ультразвуковое диспергирование и размол в струйных мельницах, а также использование в качестве материалов футеровки и мелющих тел соответствующих материалов.

Скорость, эффективность и полноту превращений при механическом измельчении определяют энергетические, температурные и деформационные характеристики, на которые оказывают влияние управляющие (технологические) параметры, регулирующие ход процесса механической активации материала. К управляющим параметрам относятся: тип и геометрия используемой мельницы; скорость вращения водила (диска) для планетарных активаторов или частота колебаний и их амплитуда для вибромельниц; материал и размеры мелющих тел; материал барабана; суммарная масса мелющих тел; отношение объемов обрабатываемого порошка и мелющих тел; атмосфера, в которой проводится обработка и давление в барабане; наличие поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Механическая обработка в различных измельчающих аппаратах отличается количеством энергии, сообщенной материалу, скоростью и продолжительностью воздействия, коэффициентом загрузки мельницы (отношение массы мелющих тел к массе материала) и другими параметрами. Кинетика процессов (формирование однородной структуры, протекание химических реакций, диспергирование и пр.), про-

исходящих при обработке материала в разных измельчающих аппаратах, будет различной, что усложняет сравнение результатов, так как отсутствуют общие критерии для всех измельчающих аппаратов.

Основными характеристиками процесса механического измельчения являются: скорость и частота соударений шаров, энергонапряженность, доза введенной механической энергии, локальная и фоновая температуры, а также механические частоты нулевого, первого и второго порядков, характеризующие интенсивность пластической деформации порошка в ходе механоактивации. Они характеризуют процесс, протекающий при определенном наборе управляющих параметров, и зависят также от свойств обрабатываемых материалов. Знание этих параметров позволяет сравнивать оборудование для размола и управлять процессами, протекающими в нем. Однако точное определение этих характеристик на сегодняшний день не представляется возможным.

Существуют попытки ввести обобщающие параметры для сравнения механической обработки в различных аппаратах. Одним из таких параметров является энергонапряженность. Под энергонапряженностью понимают скорость передачи материалу энергии при механической обработке в измельчающем аппарате. Ее величина зависит практически от всех управляющих параметров, за исключением атмосферы.

Оценка энергонапряженности для конкретного измельчающего аппарата при применяемых режимах обработки является важной задачей. Знание энергонапряженности позволяет сравнивать различные аппараты, сравнивать между собой режимы обработки в одном и том же аппарате, а также оценивать примерное время обработки для перевода материала в требуемое состояние.

Большинство методов оценки энергонапряженности являются косвенными.

Ряд экспериментальных методик определения энергонапряженности описан в обзоре [241]. Значение энергонапряженности можно оценить экспериментально по разнице в затратах электроэнергии при запуске мельницы без материала и непосредственно при обработке материала. В одной из методик использовано определение частоты соударений мелющих тел турболюминесцентным методом, основанным на световой эмиссии вещества при механообработке [241]. Для получения данных о частоте соударений использовался кварц (SiO_2), имеющий несколько диапазонов излучения. Наиболее ярким из них является инфракрасный. На полученной осциллограмме каждый импульс соответствует соударению одного шара, следовательно, зная

время обработки, можно определить частоту соударений. Энергонапряженность в этом случае определяется как произведение дозы энергии, получаемой порошком от одного соударения, и измеренной частоты соударений. При использовании этого метода необходимо заранее определить величину дозы энергии. Кроме того, он может быть использован только в случае специально оборудованной мельницы со стеклянным барабаном.

Распространенным методом оценки энергонапряженности, который может использоваться для сравнения различных аппаратов, является метод «тест-объекта», в качестве которого обычно используют графит [195], [241]. Метод основан на зависимости удельной площади поверхности графита от дозы механической обработки, которая на начальной стадии помола (до достижения предела измельчения) имеет линейный характер. Удельная поверхность определяется по адсорбции газов.

Метод «тест-объекта», как и калориметрический метод, описанный в работе [195], позволяет определить энергонапряженность для конкретного обрабатываемого материала. Энергонапряженность зависит и от свойств порошка, прежде всего, от его твердости. При очень твердом порошке (или его отсутствии) соударения шаров становятся упругими, и энергонапряженность падает почти до нуля (остается лишь диссипация энергии из-за коэффициента трения при касательных ударах). При очень мягком порошке соударения шаров становятся абсолютно неупругими, и это соответствует максимальным потерям энергии, т. е. максимальной энергонапряженности.

Полученные разными методами значения энергонапряженности мельниц позволяют сравнить затраты энергии при обработке в них материала. Однако этот параметр не может однозначно определить эффективность протекания различных процессов при обработке материала в мельнице с данной энергонапряженностью. Поэтому при выборе измельчающего аппарата, кроме значения энергонапряженности, руководствуются поставленными целями и задачами, а также типом обрабатываемого материала и его количеством.

В настоящее время интенсивно развиваются методы быстрой закалки металлического расплава, направленные на получение металлических слоев с метастабильной структурой на поверхности традиционных поликристаллических сплавов. К данным способам относятся методы газотермического напыления. Перспективность такой технологии обусловлена возможностью создания в изделии поверх-

ностных слоев с улучшенными эксплуатационными характеристиками, труднодостижимыми или недостижимыми при традиционных методах поверхностной упрочняющей обработки.

К промышленно развитым методам газотермического напыления относятся газопламенное, плазменно-дуговое и детонационно-газовое [41], [42], [134]. Их сущность заключается в плавлении исходного материала, его последующем распылении и переносе распыленных частиц расплава высокотемпературной газовой струей на поверхность массивной металлической основы, где формируется напыленное покрытие. Напыление, как правило, осуществляют из исходного материала в виде порошка (10–150 мкм) или проволоки при атмосферном давлении. Для получения напыленного покрытия требуемой площади и равномерной толщины обеспечивают перемещение потока напыляемого материала относительно подложки. Формирование покрытия при напылении происходит в условиях интенсивного растекания по подложке и быстрого затвердевания (10^5 – 10^7 °C/с) расплавленных частиц, что при соответствующих условиях обеспечивает фиксирование метастабильных кристаллических и аморфных структур в напыленном слое. При газотермическом напылении каждая частица затвердевает, не испытывая существенного термического влияния от других напыляемых частиц, что позволяет реализовывать условия для постепенного увеличения толщины покрытия с метастабильной структурой.

Возможность формирования покрытия с метастабильной структурой в методах газотермического напыления в наибольшей степени зависит от толщины затвердевающих частиц, которая определяется скоростью подачи расплавленных капель на подложку. Металлографические исследования показывают, что при газопламенном напылении порошков типичных аморфизирующихся сплавов на основе железа и никеля околоэвтектического состава, имеющих дисперсность 40–100 мкм, толщина затвердевших частиц составляет 5–30 мкм, при плазменно-дуговом – 2–20 мкм, при детонационно-газовом – менее 10 мкм [42], [87], [133]. При этом скорость охлаждения в данных методах повышается от 10^5 до 10^7 °C/с соответственно. Переход от медной к железной основе, увеличение толщины покрытия и температуры перегрева напыляемого материала не приводят к столь резким уменьшениям скорости охлаждения, как рост толщины затвердевающих частиц [87], [175]. Увеличение скорости подачи напыляемых частиц на подложку также способствует повышению прочности,

плотности и улучшению ряда других характеристик газотермических покрытий.

В процессе напыления температура подложки может повышаться в результате нагрева газовой струей и напыляемыми частицами, что оказывает негативное влияние на условия формирования метастабильной структуры. Для предотвращения перегрева подложки применяют струйное охлаждение сжиженными газами (аргоном, азотом, углекислым газом) [41], [134].

При газопламенном напылении плавление, распыление и перенос исходного материала на поверхность основы осуществляется в струе продуктов сгорания смеси «горючий газ – кислород». В качестве горючего газа, как правило, используют ацетилен или пропан-бутан. При осуществлении способа температура в зоне сгорания горючих газов достигает 2000–3000 °С, а скорость подачи расплавленных частиц на поверхность подложки составляет 20–80 м/с [134].

Газопламенным напылением порошков размером 60–100 мкм на водоохлаждаемую медную подложку получены аморфные покрытия толщиной 150–300 мкм из сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{64}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ [94]. В процессе напыления с целью уменьшения нагрева подложку дополнительно охлаждали струей жидкого углекислого газа или азота.

Преимуществами газопламенного напыления покрытий являются простота реализации и высокая производительность (8–10 кг/ч) способа. К основному недостатку относится значительный нагрев подложки газовым пламенем, что снижает возможность получения метастабильных структур в напыленном покрытии и требует применения дополнительных методов охлаждения. Кроме того, имеется ограничение напыляемых материалов по температуре плавления (до 3000 °С), имеет место низкая прочность сцепления напыленного материала с основой (5–25 МПа), высокая пористость (5–25 %) покрытий. Все эти недостатки снижают уровень эксплуатационных характеристик газопламенных покрытий и ограничивают область их применения [134].

При плазменно-дуговом методе напыления покрытий плавление, распыление и перенос исходного материала на поверхность подложки происходит в струе плазмы, температура которой составляет 5000–5500 °С. Плазменную струю получают при продувании плазмообразующего газа через электрическую дугу, образованную между двумя электродами. В качестве плазмообразующих газов наиболее

часто применяют аргон, азот, водород, гелий, а также их смеси. Расплавленные частицы переносятся в струе плазмы к подложке со скоростью 50–200 м/с.

Плазменно-дуговым напылением кристаллических порошков с размером 40–80 мкм на медную подложку, охлаждаемую струей углекислого газа, получены полностью аморфные покрытия толщиной до 200 мкм из сплава $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ [176]. Покрытия обладают высокой износостойкостью и устойчивы в коррозионных средах. Покрытия толщиной 200–400 мкм с аморфно-кристаллической структурой получены плазменно-дуговым напылением порошков размером 50–100 мкм из трудноаморфизируемых сплавов $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$ и $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{V}_{24}\text{C}_2$ [175]. В сформированных покрытиях зафиксировано уменьшение количества аморфной фазы при переходе от медной к стальной подложке, а также при увеличении толщины покрытия, что связано со снижением скорости охлаждения напыляемых частиц расплава. Покрытия отличаются высокой износостойкостью.

Достоинствами плазменно-дугового метода напыления по сравнению с газопламенным являются: снижение нагрева подложки; возможность получения покрытий из всех металлических материалов, благодаря высокой температуре плазменной струи; повышенная прочность сцепления напыленного слоя с основой; пониженная пористость покрытия, вследствие высокой скорости подачи напыляемых частиц на подложку. Благодаря этим особенностям и высокой производительности (3–80 кг/ч) плазменно-дуговое напыление получило наибольшее применение в промышленности среди методов газотермического напыления. Недостатками плазменно-дугового метода напыления покрытий являются: недостаточная прочность сцепления напыленного материала с основой (10–50 МПа); пористость получаемых покрытий (2–15 %); сложность и высокая стоимость применяемого оборудования.

Качество плазменно-дуговых покрытий можно повысить проведением процесса напыления в камере с контролируемой по составу и давлению атмосферой. Наиболее перспективным является плазменно-дуговое нанесение покрытий в динамическом вакууме, когда истечение плазменной струи происходит в камеру, из которой непрерывно откачивается газ [41], [94]. В этом случае удастся повысить прочность сцепления напыленного слоя с основой (70–80 МПа) и снизить пористость покрытия (0,5–1 %).

Большой практический интерес для формирования метастабильных структур в металлических сплавах представляет детонационно-

газовое напыление, когда плавление, распыление и перенос исходного материала на поверхность подложки осуществляются продуктами детонации газовой смеси, представляющей собой горючий газ и кислород. В качестве горючих газов наиболее часто используют ацетилен и пропан-бутан [42], [134]. При реализации данного метода температура в зоне детонации достигает 2200–5500 °С, а скорость подачи частиц исходного материала на подложку – 600–1000 м/с.

Методом детонационно-газового напыления сплавов околоэвтектического состава систем Fe–P–C, Fe–B–C, Fe–Cr–P–C, Fe–Cr–P–Mn–B–C получены аморфно-кристаллические (количество кристаллической фазы 7–10 %) покрытия суммарной толщиной 1,5–2 мм [94], [115], [190]. За один цикл напыления наносился слой около 10 мкм, при этом скорость охлаждения данного слоя достигала 10^6 – 10^7 °С/с. Пористость покрытий составляла 0,5 %. Покрытия из сплава Fe–B–C по износостойкости не уступают твердому сплаву ВК-15. Коррозионная стойкость покрытия из сплава Fe–Cr–P–C на порядок выше, чем у нержавеющей стали.

При относительно высокой стоимости и сложности оборудования, более низкой производительности по сравнению с газопламенным и плазменно-дуговым напылением этот метод обладает важным преимуществом с точки зрения быстрой закалки – более высокие скорости подачи напыляемого материала и меньшее тепловое воздействие газового потока на подложку обеспечивают повышенную скорость охлаждения напыляемых частиц расплава, что способствует формированию метастабильных структур в напыляемом покрытии. Детонационно-газовые покрытия обладают повышенной прочностью сцепления с основой (10–160 МПа) и меньшей пористостью (0,5–1 %), что расширяет их эксплуатационные характеристики и область применения [134]. Основными недостатками способа являются: пониженная производительность (1–10 кг/ч); относительно высокая сложность и стоимость оборудования; высокий уровень шума (125–140 дБ) при реализации способа. Кроме того, относительно низкая температура продуктов детонации требует применения высокодисперсных порошков (до 10 мкм), что повышает стоимость получаемых изделий.

Важным преимуществом методов газотермического напыления является возможность формирования аморфизированных слоев значительной толщины. К недостаткам относятся выраженная слоистая структура, неоднородность химического состава и свойств, пористость напыленных покрытий, что снижает их эксплуатационные свойства.

Таким образом, к настоящему времени разработан широкий круг способов и устройств для получения быстрозакаленных изделий в виде пленок, волокон, порошков и покрытий, т. е. объектов, имеющих малый, по меньшей мере, один линейный размер. Ограничено количество высокопроизводительных методов быстрой закалки расплава, позволяющих получать металлические изделия повышенной дисперсности с регулируемыми параметрами геометрии и качества.

Альтернативным решением проблемы получения аморфной и микрокристаллической структуры в больших объемах металла на данном этапе развития науки и техники может стать использование традиционных методов порошковой металлургии. В связи с этим представляет интерес дальнейшая разработка новых и совершенствование существующих технологий и оборудования для изготовления металлических изделий (главным образом, волокон и порошков) с неравновесной структурой, пригодных для последующего компактирования в массивный образец. Анализ показывает, что для нанесения покрытий методами газотермического напыления целесообразно рекомендовать порошки аморфизируемых сплавов систем Fe–N–P–B, Fe–Ni–Si–B, Fe–B–C. Также очевидно, что для предотвращения перехода порошка в кристаллическое состояние в процессе газотермического напыления необходимо повышать его термическую стабильность.

2.2. Особенности неравновесного структурного состояния металлических систем и его структурные модели

Применяемые на практике металлические материалы, как правило, не находятся в состоянии термодинамического равновесия и отличаются от идеально правильного кристаллического строения. Предельным случаем термодинамической нестабильности твердых металлов и сплавов является их некристаллическое или аморфное структурное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка в относительном расположении атомов. Идеальное некристаллическое состояние, при котором трансляционная симметрия отсутствует по любому из направлений трехмерного пространства, и идеальное монокристаллическое состояние рассматривают как две крайние возможности существования конденсированных металлов. Между ними находятся состояния, имеющие различные степени упорядочения. Общим для всех металлов и сплавов в некристаллическом

состоянии является наличие у них ближнего и отсутствие дальнего порядка в расположении атомов [3], [14], [51].

Ближний порядок – согласованность в расположении соседних частиц в веществе, т. е. порядок, соблюдаемый (в отличие от дальнего порядка) на малых расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц.

Только ближний порядок характерен для жидкостей и твердых аморфных тел, благодаря чему у них отсутствует кристаллическая анизотропия, границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов, которым присущ как ближний, так и дальний порядок [84], [128].

В аморфных металлических сплавах наблюдается ближний порядок в расположении атомов, определяемый на расстоянии двух-трех соседних атомов [84]. Вместе с тем считается, что в аморфном металлическом сплаве сохраняется элементарная ячейка, характерная для кристаллического состояния. Однако при стыковке таких ячеек в пространстве нарушается порядок их расположения, а также отсутствуют ровные ряды атомов, что характерно для дальнего порядка. Ближний порядок, лежащий в основе структуры аморфных сплавов, является метастабильной системой. При нагреве до температуры кристаллизации он перестраивается в обычную кристаллическую структуру.

Ближний порядок характеризует топологическое (расположение атомов независимо от их сорта) и композиционное (распределение атомов различного сорта) упорядочение [8], [45], [84]. В однокомпонентной системе ближний порядок является топологическим. В случае многокомпонентных систем можно говорить о степени ближнего порядка, которая характеризует степень преобладания разноименных соседних атомов над одноименными [84].

В структуре аморфных сплавов существуют характерные блоки, которые напоминают соответствующие образования кристаллических металлов, в связи с чем различают разупорядоченные твердые растворы и упорядоченные структуры. Для описания аморфного состояния и фазовых превращений, которые могут иметь место в аморфных сплавах, обычно пользуются диаграммами «свободная энтальпия (свободная энергия Гиббса) – температура – состав».

Для аморфных металлов характерно понятие свободного объема – разница между фактическим их объемом и объемом, характеризующим аморфную структуру в виде плотноупакованных метастабильных фаз при 0 К, причем свободный объем имеет нестабильную и метастабильную составляющие. Нестабильная составляющая появляется

вследствие обработки сплава и исчезает при его отпуске, который приводит к протеканию необратимых релаксационных процессов. Метастабильная составляющая является характеристикой сплава и изменяется в зависимости от его состава.

Высокоэнергетические дефекты (дислокации, вакансии, поверхности раздела) являются неустойчивыми в структуре аморфных металлов. Локальное разупорядочение в аморфных металлах может возникать непосредственно при получении и в результате их пластической деформации. По своей природе локальное разупорядочение нестабильно и имеет размеры от нескольких нанометров до нескольких микрометров. При пластической деформации разупорядочение локализуется, как правило, в полосах сдвига [208]. То же можно сказать и о внутренних напряжениях, занимающих области, которые находятся между объемными дефектами и сдвиговыми деформациями. В процессе отжига металлических стекол в результате протекания процессов структурной релаксации внутренние напряжения исчезают [243], причем данные процессы протекают с достаточно высокой скоростью лишь при температурах, близких к температуре кристаллизации.

Гетерогенные метастабильные структуры достаточно часто образуются в аморфных металлических системах по аналогии с оксидными стеклами [248], хотя их существование характеризуется малыми объемами областей вследствие малых скоростей диффузионных процессов при температуре ниже температуры кристаллизации.

Получить металл в аморфном состоянии позволяют рассмотренные в параграфе 2.1 методы, при реализации которых достигаются скорости охлаждения более 10^5 К/с. Характер формирующейся структуры сплава существенно изменяется по мере возрастания скорости охлаждения. Сперва происходит измельчение поликристаллической структуры, а затем увеличивается растворимость компонентов в твердом растворе, что существенно зависит от состава сплава, и могут образовываться метастабильные кристаллические фазы. При высокой скорости охлаждения из-за недостатка времени кристаллизация может полностью подавляться. В итоге атомная структура, характерная для жидкого состояния, удаляется от состояния термодинамического равновесия и при температуре стеклования (температура стеклования – температура, которой соответствует величина динамической вязкости охлаждаемой жидкости (10^{13} П)) становится гомогенно замороженной [74].

На рис. 2.7 схематично изображена *TTT*-диаграмма (*Temperature-Time-Transformation*), которая показывает характер фаз, образующихся в

сплаве при различных скоростях охлаждения [14], [177]. При переохлаждении жидкой фазы ниже равновесной температуры плавления $T_{пл}$ скорость кристаллизации достигает максимума при температуре $T_{п}$. Если жидкость закалить со скоростью выше критической до температуры стеклования $T_{ст}$, то система будет «заморожена» и образуется аморфное состояние. Критическая скорость охлаждения для разных аморфных сплавов варьируется от 10^2 до 10^{10} К/с.

Диаграмма свидетельствует также о том, что если аморфный сплав впоследствии нагреть до температуры $T < T_{п}$ и выдерживать изотермически в течение времени $\tau_{кр}$, он начнет кристаллизоваться, а если сплав медленно нагревать от комнатной температуры, то кристаллизация начинается при температуре $T_{кр}$, повышающейся по мере увеличения скорости нагрева. Условия перехода в кристаллическое состояние меняются в широких пределах для разных аморфных систем [8].

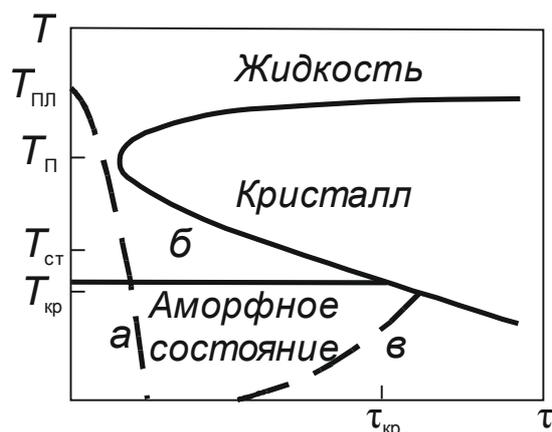


Рис. 2.7. Схема диаграммы процесса образования фаз в переохлажденном расплаве:

a – критическая скорость охлаждения с получением аморфного состояния; *б* – изотермический отжиг аморфного состояния, приводящий к кристаллизации в период времени $\tau_{кр}$; *в* – медленный нагрев аморфного состояния, ведущий к кристаллизации при температуре $T_{кр}$

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения чаще используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые добавляют аморфообразующие элементы (B, C, Si, P, S). Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 ат. % одного или нескольких переходных металлов и 20 % неметаллов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Аморфизаторы

понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза [84].

Аморфное состояние рассматривается как одно из возможных неравновесных состояний (замороженное).

Выделяют три типа состояний [14]:

1) аморфные фазы и соответствующие равновесия при $T > T_{ст}$;

2) металлические стекла – по своей природе термодинамически нестабильные состояния, получающиеся при дальнейшем охлаждении переохлажденных метастабильных расплавов ниже температуры стеклования ($T < T_{ст}$);

3) состояния, отличающиеся по типу от переохлажденного расплава в связи с протеканием в них каких-либо фазовых переходов, которые можно охарактеризовать с помощью введения подходящего параметра порядка (аналогично тому, как это делается, например, для фазовых переходов II рода).

Автор работы [50] выделяет пять различных по структуре и свойствам состояний, которые возможно получить при закалке из жидкого состояния в зависимости от скорости охлаждения расплава, а также при поледующем термомодеформационном воздействии:

1. Однофазная или многофазная нано- или субмикроструктурная структура. Возможна в случае полной реализации кристаллизации жидкой фазы.

2. Аморфное состояние, которое при последующем охлаждении до температуры ниже $T_{ст}$ успевает частично или полностью кристаллизоваться. Здесь возможен и другой вариант: кристаллизация осуществляется непосредственно из расплава одновременно с переходом других областей расплава в аморфное состояние. В результате формируется аморфно-нанокристаллическая структура.

3. Метастабильное аморфное состояние, устойчивое в широком интервале температур, формирующееся в процессе закалки. Такое состояние характеризуется отсутствием дальнего (кристаллического) порядка в расположении атомов и наличием композиционного и топологического ближнего порядка в первых координационных сферах.

4. Частичная или полная кристаллизация аморфного состояния, полученного при закалке, в случае последующего теплового воздействия при соответствующих режимах.

5. Частичная или полная нанокристаллизация аморфного состояния, полученного закалкой, при последующем сильном деформационном воздействии.

Следовательно, возможно получить аморфное, аморфно-нанокристаллическое и наноструктурированное структурное состояние. Их можно подразделить на разупорядоченные твердые растворы и упорядоченные структуры. Неупорядоченными твердыми растворами, например, являются аморфные фазы на основе одного из компонентов, модифицированные добавками случайно распределенных атомов других элементов. Упорядоченные структуры (фазы) представляют аморфные фазы, характеризующиеся гораздо большей степенью топологического и композиционного ближнего порядков, чем при случайном распределении атомов примеси.

Различают структуры типа упорядоченных аморфных фаз и аморфных твердых растворов [14]. Упорядоченные аморфные фазы разделяют на две подгруппы:

1) простые упорядоченные структуры, характеризующиеся высокой степенью топологического ближнего порядка, структурные элементы которых напоминают таковые простых кристаллических структур типа ОЦК или ГЦК;

2) упорядоченные «соединения», которые, наряду с топологическим, характеризуются и высокой степенью композиционного ближнего порядка. Их структурные элементы показывают значительное сходство со структурными элементами кристаллического состояния.

Существование простых топологически упорядоченных структур доказано, например, по изменениям плотности и магнитных характеристик, а также по характеру кристаллизации аморфных сплавов $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{86}\text{B}_{14}$ [104]. На основании этих и подобных исследований был сделан вывод о сходстве структурных элементов аморфных сплавов, обогащенных железом, с элементами структуры ОЦК, а сплавов, обогащенных никелем, – с элементами структуры ГЦК.

Большие трудности в получении однозначных сведений об атомной структуре аморфных сплавов явились причиной создания различных структурных моделей. При этом необходимым условием является соответствие модели экспериментально получаемой функции радиального распределения, измерениям плотности, а также способность объяснить свойства материала.

К настоящему времени предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов [8], [10], [102], [113], [131], [173], построенных с помощью различных теоретических представлений или методов компьютерного моделирования, которые можно разделить на две большие группы [45]: первая основывается на квазижидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотически расположенных плотноупакованных атомов, а вторая – на описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа (в частности, межзеренных границ).

Наиболее адекватными *структурными моделями аморфного состояния*, дающими большее согласие с экспериментами, являются [8], [10], [74], [84], [102], [177]:

1. Кристаллическая модель структуры аморфных сплавов

Модель основывается на том экспериментальном факте, что первый максимум интерференционной функции для многих аморфных металлических сплавов расположен вблизи брегговского максимума соответствующих кристаллических фаз. Поэтому в рамках этой модели предполагается, что структура аморфного сплава состоит из очень малых кристаллических областей с размером около пяти атомных диаметров [84]. Кристаллики беспорядочно ориентированы, вследствие чего дальний порядок в расположении атомов отсутствует. Такая структура содержит большое число дефектов и искажений. В рамках кристаллической модели не описывается расположение атомов в областях между кристаллитами, кроме того, модель не позволяет объяснить наблюдаемые различия в величинах плотности аморфного сплава и его кристаллического аналога.

На данном уровне развития этой модели сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами, проведенными для микрокристаллитного приближения, менее убедительно, чем сопоставление с моделями непрерывного строения.

Неприемлемость кристаллической модели отражает фундаментальное отличие в характере ближнего порядка аморфных и кристаллических фаз.

2. Модель плотной неупорядоченной упаковки жестких сфер

Для описания структуры однокомпонентных аморфных систем в рамках квазижидкостной модели первоначально была использована модель Дж.Д. Бернала (J. D. Bernal), предложенная для описания структуры простых жидкостей [8], [10], [74], [84], [177]. Она основывается на хаотической плотной упаковке жестких сфер. Дж. Д. Бернал

(J. D. Bernal) предполагает, что жидкость представляет собой существенно нерегулярную совокупность атомов, в которой не содержится пустот, достаточно больших для того, чтобы в них можно было поместить дополнительные атомы (рис. 2.8). Однако используемые для воссоздания квазижидкостной структуры методы компьютерного моделирования (методы последовательных присоединений или методы коллективных перестроек) [10] не позволили получить структуру хаотических плотноупакованных жестких сфер той же плотности, что наблюдаются в эксперименте.

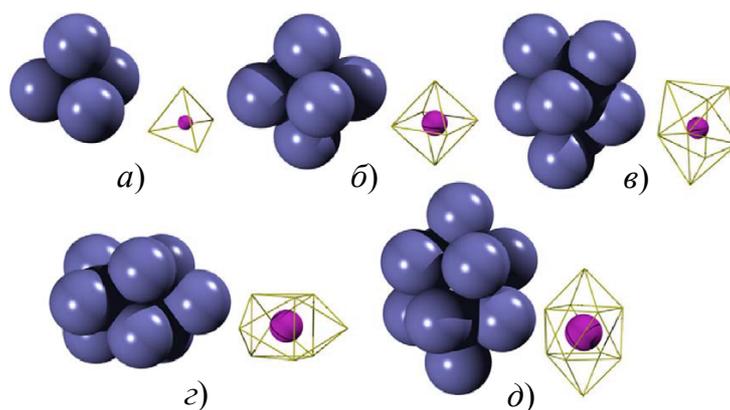


Рис. 2.8. Пять типов пор, предложенных в модели Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal): *a* – тетраэдр; *б* – октаэдр; *в* – тетрагональный додекаэдр; *г* – тригональная призма с тремя полуоктаэдрами; *д* – призма Архимеда с двумя полуоктаэдрами (слева приведена упаковка сфер вокруг поры, справа показана пора в центре соответствующего многогранника, радиус закрашенной области соответствует размеру поры)

Дальнейшее развитие модели (использование «мягких» сфер, подчиняющихся парным межатомным потенциалам типа Леннарда-Джонса, вместо «жестких» сфер) привело к заметному улучшению соответствия между теорией и экспериментом [10]. Помимо полиэдров Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal) продуктивным оказалось использование полиэдров Вороного. При этом остается неясным, имеет ли конкретный тип полиэдра однозначную связь с выбранной для описания атомной структурой. Кроме того, любые смещения атомов или искажения локальных областей структуры ведут к изменению типа полиэдров Вороного [45]. В итоге аморфная однокомпонентная структура может быть рассмотрена в виде ансамбля искаженных октаэдров и тетраэдров, существующих в простой плотноупакованной структуре; при этом описание последовательности чередования конфигураций тетраэдров и октаэдров может быть сделано в рамках парных корреляционных функций.

Сделано предположение, что структура идеального моноатомного аморфного тела может быть описана с помощью такой модели. Различные экспериментальные исследования показали достаточно хорошее соответствие между расчетом и экспериментом.

Используя модель Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal), Полк (D. E. Polk) [8], [10], [84], [235] моделирует структуру аморфных сплавов типа металл-металлоид, в которой атомы переходного металла образуют структуру из беспорядочно упакованных твердых сфер, а атомы металлоида заполняют наиболее крупные поры, соответствующие модели Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal). При этом исключается наличие непосредственных контактов между атомами металлоида, а расстояние между атомами металла и металлоида меньше, чем расстояние, обусловленное размерами атомов. Модель Полка (D. E. Polk) дает довольно хорошее приближение для систем металл–металлоид и предсказывает, что наибольшая устойчивость аморфного состояния сплава наблюдается при концентрации атомов металлоида, равной примерно 20 ат. %.

3. Стереохимический подход к описанию аморфного состояния

Наиболее сильным взаимодействием в металлических стеклах является взаимодействие между ближайшими соседями, поэтому Гаскелл (P. H. Gaskell) [102], [209], [210] предложил модель, согласно которой ближний порядок в них такой же, как в соответствующих кристаллах. Разница лишь в том, что в металлических стеклах происходит некоторое разупорядочение. Следовательно, суть стереохимического подхода заключается в описании аморфной структуры определенными структурными элементами, состоящими из центрального и окружающих его атомов, которые образуют в совокупности некую координационную ячейку (например, в виде тригональной призмы). При этом наиболее корректное описание структуры может быть выполнено с помощью такой координационной ячейки, симметрия которой аналогична реализуемой в кристаллических фазах, образующихся в той же бинарной системе [45]. Такие структурные элементы, корректно описывающие структуру аморфных сплавов, названы кластерами.

Кластерные модели строения бинарных и многокомпонентных аморфных металлических сплавов определяют наличие в структуре металлических нанокластеров с металлическим и ковалентным характером межатомных связей и наномасштабными размерами (2–3 координационные сферы, т. е. менее 10 нм). Кластеры представляют собой структурные единицы размером около 1–2 нм с повышенной упорядоченностью во взаимном расположении атомов. Исследования аморфных сплавов показывают, что кластеры связаны между собой областью-

ми с разупорядоченным расположением плотноупакованных атомов [84], [148]. Стереохимия кластеров сопоставима с фазами, возникающими при равновесной кристаллизации сплава. Например, структура сплавов системы Fe–P–C характеризуется ближним порядком Fe₃P и Fe₃C, а в системе Fe–V кластеры имеют локальное упорядочение типа Fe₃V [128], [148]. Локальное упорядочение аморфных сплавов обусловлено более сильным химическим взаимодействием компонентов внутри кластера по сравнению с внешним взаимодействием.

Для большинства аморфных систем типа M–M и M–Me нанокластерная модель корректно описывает структуру. При этом бинарные сплавы различного состава часто рассматриваются как «двухфазная смесь» плотноупакованных областей чистого металла и областей со структурой плотной упаковки, свойственной базовому металлическому нанокластеру. В более сложных случаях (например, для многокомпонентных систем) используются поликластерные модели [8], в которых аморфная матрица образована несколькими типами нанокластеров, каждый из которых локально упорядочен и отделен от соседей межкластерными границами, представляющими собой плоские дефекты и состоящими из двумерных монослоев с несовершенным локальным упорядочением атомов [45].

4. Псевдокристаллические модели

Для более полного описания реальных металлических сплавов в аморфном состоянии введены представления о структурных дефектах в этих сплавах [8]. Дефектный кристалл, содержащий дислокации, не адекватен структуре металлического стекла. Но в случае, если такими дефектами являются дисклинации, то регулярное заполнение ими кристалла способно перевести кристалл в структурное состояние, близкое к аморфному. Кристалл рассматривается в эвклидовом пространстве, а дислокации являются линейными дефектами его структуры. Если кристалл содержит дисклинации, то они существенно изменяют его метрику, и поэтому его следует рассматривать как кристалл в пространстве, которое обладает кривизной Римана–Кристоффеля как функции тензора плотности дисклинаций, причем дисклинации являются линейными дефектами такой структуры. Подобное построение моделей структуры аморфных сплавов из политипов в искривленном пространстве получило широкое распространение и используется в основном для расчета электронных свойств.

Для металлических стекол, полученных закалкой из расплава, дисклинационная модель маловероятна, т. к. не ясно, каким образом в процессе высокоскоростного охлаждения жидкой фазы образуются

кристаллы с очень высокой плотностью дисклинаций. Очевидно, дисклинационные представления приемлемы для описания аморфного состояния, возникающего вследствие больших пластических деформаций кристаллических интерметаллидов [45].

В обзоре [204] приведены все основные рассматриваемые на сегодняшний день модели структуры аморфных сплавов:

1. *Модель хаотической упаковки жестких сфер.*

2. *Модель упаковки полиэдров.* Данная модель рассматривает политетраэдрическую упаковку, в которой плотность упаковки оказывается практически такой же, как и в модели хаотической плотной упаковке жестких сфер.

3. *Стереохимическая модель.*

4. *Модель эффективной упаковки квазиэквивалентных кластеров,* основанная на рассмотрении структуры как некоторой упаковки кластеров с ближним порядком, характерным для конкретного сплава. Каждый атом окружен другими атомами, образующими некий координационный полиэдр. Локальное окружение может меняться, но поры между кластерами отсутствуют. Модель использовалась преимущественно для металлических стекол типа М–Ме. Были попытки описывать с ее помощью и структуру многокомпонентных металлических стекол.

5. *Модель среднего порядка, или фрактальной упаковки.* Одна из наиболее поздних моделей, предполагающая, что средний порядок в металлических стеклах можно описать с помощью теории фракталов. Данная теория позволяет проследить, насколько глубоко распространяется принцип самоподобия структур и в какой мере он универсален. Фрактал означает структуру, возникающую, когда обломки (части) целого соединяются между собой так, что возникает инвариантность (неизменность) по отношению к масштабу. Поэтому иногда фракталом называют объект, состоящий из частей, подобных целому, т. е. обладающий самоподобием. Для характеристики фрактальных структур фундаментальным параметром является так называемая фрактальная размерность, которая показывает степень заполненности пространства объектом или структурой.

Работы по моделированию структуры металлических стекол с помощью фракталов продолжают и в настоящее время [78], [132]. Причем важное место в таких исследованиях занимает компьютерное моделирование, при котором применяются методы молекулярной динамики. Благодаря исчерпывающе полной диагностике, компьютер-

ное моделирование позволяет изучать микроскопические процессы, протекающие в объемах, меньших объема модели, и устанавливать их связь с макроскопическими свойствами тел.

Очевидно, не существует единой модели, которая могла бы дать адекватное описание структуры аморфных металлических сплавов. Существующие к настоящему времени структурные модели не могут в полной мере описать реальную структуру аморфных металлических сплавов и ее связь со свойствами. Перспективным представляется развитие теории дефектов в аморфных сплавах с использованием компьютерного моделирования. Этот путь, по-видимому, является необходимым, но недостаточным для создания теории аморфных металлических сплавов, т. к. большие трудности связаны с переходом от чисто качественных параметров к достоверным количественным расчетам. Представляется, что на современном этапе исследований плодотворными для одновременного прогнозирования как заданных свойств аморфных сплавов, так и оптимизации процессов их получения могут оказаться более общие физико-химические принципы создания таких сплавов и процессов.

Отправной точкой при разработке нового аморфного сплава является соответствующий выбор компонентов сплава, обеспечивающих высокую или низкую температуру плавления, энергию их взаимодействия и, как следствие, прочность сплава, высокую поверхностную активность или образование поверхностной пассивирующей пленки и т. д. Однако более обоснованным является метод подбора компонентов с учетом не только вышеуказанных свойств, но и типа структуры, получаемой либо непосредственно в процессе изготовления стекла, либо в процессе последующей термообработки.

Процессы необратимой структурной релаксации переводят аморфный сплав из нестабильного состояния в метастабильное или нестабильное, характеризующееся меньшим значением энергии. Это связано с уменьшением избыточного свободного объема и возникновением локально упорядоченных фрагментов структуры, вследствие чего образуется однофазный или многофазный аморфный сплав, что определяется его исходным составом.

Обратимость изменений структуры (зависимость типа ближнего упорядочения метастабильной структуры от температуры) является особенностью металлических аморфных сплавов, на что указывают результаты измерений зависящих от энергии межатомных связей свойств – модуля упругости E , удельного объема V , энтальпии ΔH и

др. Обратимость изменения структуры обнаруживается при одновременном проведении отпуска и измерении физических свойств, при этом данное изменение может быть полностью обратимым или наложением монотонного необратимого изменения свойств сплава. При полной обратимости превращения имеет место метастабильное равновесие в аморфном сплаве. Таким образом, обратимые изменения структуры могут быть использованы в целях достижения оптимальных или заданных физических свойств.

Для создания заданной структуры и свойств аморфных металлических сплавов может быть использован метод специальной обработки сплава, приводящий к формированию нестабильных состояний, – облучение аморфных сплавов, термообработка в магнитном поле и др.

В настоящее время изучен ряд фундаментальных эффектов влияния аморфной структуры на свойства сплавов. В преломлении к механическим свойствам аperiодическая аморфная структура приводит к низким значениям упругих констант E , G , K , обратимые и необратимые изменения структуры ближнего порядка приводят к изменениям предела текучести и ударной вязкости, нестабильность одно-, двух-, трехразмерных дефектов обеспечивают высокое значение предела текучести, низкое значение производной $d\sigma/d\varepsilon$, фазовые расслоения ведут к изменению ударной вязкости сплавов.

На механические свойства аморфных сплавов [221] оказывают влияние две особенности структуры в противоположных направлениях: аperiодическая упаковка атомов и свободный избыточный объем ведут к снижению на 20–30 % модуля E по сравнению с кристаллическим состоянием; отсутствие дефектов, вызывающих отсутствие предпочтительных центров вязкого течения, повышает значения предела текучести σ_T и резко снижает $d\sigma/d\varepsilon$. Это связано с локальными атомными перегруппировками. Наблюдается два типа зависимости σ_T от температуры и приложенных напряжений: при низких температурах преобладают процессы, которые приводят к образованию узких полос сдвига; при высоких температурах наблюдается вязкое течение через объем находящейся под нагрузкой фазы, при этом имеют место структурные изменения [233]. Пластичность образца и его склонность к охрупчиванию определяется составом сплава и термической предысторией изготовления из него аморфного сплава, причем хрупкость связана с наличием определенного типа связей и структуры ближнего порядка или с протеканием процесса фазового расслоения.

Изготовление и последующая обработка аморфных сплавов подразумевают учет большого количества факторов в неявной форме, причем была обнаружена сильная зависимость от состава.

Аморфные сплавы во многом похожи на соответствующие кристаллические фазы. Многочисленные экспериментальные данные [2], [103], [177] позволяют утверждать, что в сплавах в зависимости от состава и температуры могут реализовываться различные метастабильные равновесия и нестабильные состояния, разупорядоченные или относительно упорядоченные аморфные фазы, т. е. свойства аморфных металлических сплавов зависят от характеристик структуры и микроструктуры.

2.3. Взаимосвязь структуры и свойств аморфных материалов

Аморфные сплавы на основе металлических систем характеризуются специфичными физико-химическими, механическими и технологическими свойствами, существенно отличающимися от свойств тех же сплавов в моно- или поликристаллическом состоянии.

Несмотря на сложность определения понятия «структура» в случае аморфных металлических сплавов, можно говорить о зависимости некоторых особенностей структуры и микроструктуры от состава сплава и условий его получения.

Структура металлического расплава не имеет упорядоченного строения – атомы колеблются вокруг хаотично расположенных позиций, которые относительно быстро взаимно перераспределяются. Жидкий металл, медленно охлажденный ниже температуры затвердевания, претерпевает упорядоченные атомные перестройки и превращается в кристалл, характеризующийся минимумом свободной энергии.

Известно [104], что процесс кристаллизации осуществляется по диффузионному механизму, определяющим фактором которого является подвижность атомов компонентов сплава. При быстром охлаждении кинетика процессов зарождения и роста кристаллов претерпевает значительные изменения. С увеличением скорости охлаждения увеличиваются степень переохлаждения расплава ниже термодинамически равновесной температуры затвердевания, вязкость расплава и уменьшается диффузионная подвижность атомов компонентов сплава. При значительном переохлаждении расплава диффузия атомов практически прекращается, а образование периодических атомных конфигураций (кристаллов) становится невозможным, в результате чего возни-

кает твердое тело с расположением атомов, как в переохлажденном расплаве. Таким образом, быстрое охлаждение расплава способно существенно изменить формирующуюся в процессе медленного охлаждения структуру сплава – с увеличением скорости охлаждения расплава сначала измельчается равновесная кристаллическая структура, затем формируются метастабильные микрокристаллические фазы с расширенной растворимостью компонентов сплава в твердом растворе и, наконец, образуются полностью неупорядоченные (аморфные, стеклообразные) структуры.

Морфология быстрозакаленных структур меняется от резко выраженной мелкодисперсной дендритной структуры до практически совершенных зерен в зависимости от условий охлаждения. При скорости охлаждения 10^4 – 10^6 °C/с уменьшается разветвленность дендритной структуры (исчезают ветви высоких порядков), происходит переход от дендритного к столбчатому строению кристаллов, растущих в направлении теплоотвода. При скоростях охлаждения около 10^6 °C/с наступает полное вырождение дендритного роста и образуются мелкие равноосные кристаллы [39], [185]. Совершенные зерна являются специфическим явлением, характерным только для высоких скоростей охлаждения [145].

Размеры зерен в быстрозакаленных сплавах обычно составляют 0,1–10 мкм, несколько увеличиваясь с уменьшением скорости охлаждения [39]. Например, в быстрозакаленных сплавах Fe–Ni–C наблюдается аустенитная структура с размером зерна 0,5–1 мкм, в которой частично произошло мартенситное превращение [145]. Расстояния между вторичными ветвями дендритов, а также размеры зерен кристаллической фазы часто используют как меру скорости охлаждения. Применение теории гомогенного зарождения позволило установить зависимость размера зерна от скорости охлаждения сплава, справедливую при скоростях охлаждения до 10^7 – 10^8 °C/с, которая удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемыми величинами [4], [145].

Быстрая закалка из расплава позволяет существенно расширить число металлических систем, в которых происходит кристаллизация первичных твердых растворов с концентрацией легирующих элементов, превышающей предельную равновесную растворимость. Образование пересыщенных твердых растворов связано с бездиффузионным характером кристаллизации, обусловленным достаточно глубоким переохлаждением расплава. В связи с ограничениями перераспределения компонентов в ходе затвердевания при быстрой закалке рас-

плава на метастабильных фазовых диаграммах возможно сокращение двухфазных областей, а также образование непрерывного однофазного состояния. Образование однофазного состояния является результатом бездиффузионной кристаллизации, которая термодинамически становится возможной при большом переохлаждении, когда свободная энергия твердого раствора оказывается меньше свободной энергии жидкой фазы того же состава.

В быстрозакаленных металлических сплавах в ряде случаев фиксируются новые метастабильные фазы. Метастабильная гексагональная ϵ -фаза (твердый раствор на основе ϵ -Fe – устойчивой модификации железа при высоких давлениях) обнаружена в быстрозакаленных сплавах Fe–C (8–19 ат. % C) и в различных сплавах на этой основе, содержащих небольшие количества кобальта, хрома, марганца, титана, никеля или кремния [106], [145]. Повышение концентрации кремния вызывает резкое возрастание (до 97 %) объемной доли ϵ -фазы в сплаве Fe–Si–C [145]. Появление ϵ -фазы в этой системе связывают с высоким содержанием углерода, резко снижающего энергию дефекта упаковки аустенита, и присутствием кремния, подавляющего карбидообразование. Структуры метастабильных кристаллических фаз, образующихся в быстрозакаленных сплавах системы Fe–V наряду с α -фазой, зависят от концентрации бора: в сплаве Fe₉₅V₅ образуется борид Fe₂₃V₆ с решеткой карбида Cr₂₃C₆, в сплаве Fe₈₀V₂₀ (при скорости охлаждения, недостаточной для аморфизации) образуется борид Fe₃V, изоморфный цементиту Fe₃C [105].

В общем случае механизмы образования той или иной структуры при быстрой закалке расплава пока неизвестны. Считают, что в числе главных факторов, определяющих возможность образования соответствующей структуры при быстрой закалке, должен быть фактор электронной концентрации [145].

В условиях высоких скоростей охлаждения в металлических сплавах удается подавить процессы зарождения и роста кристаллической фазы, при этом расплав переходит в твердое аморфное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Аморфное состояние является предельным случаем термодинамической нестабильности твердых металлов и сплавов.

Минимальную скорость охлаждения, необходимую для подавления кристаллизации в переохлажденном расплаве, называют критической, а температуру, которой соответствует величина динамической вязкости охлаждаемой жидкости 10^{12} – 10^{13} Па · с, называют тем-

пературой стеклования. Критическая скорость охлаждения и температура стеклования зависят от природы жидкости и являются одними из основных характеристик ее склонности к некристаллическому затвердеванию [84].

При существующей технологии быстрой закалки расплава (скорость охлаждения, как правило, не превышает 10^6 – 10^8 °C/с) перевести в аморфное состояние удается ограниченное число металлических систем. Сложность получения аморфного состояния связана с особенностями металлической связи, которая обычно допускает широкие концентрационные области существования кристаллических фаз, близость атомной структуры в кристаллическом состоянии и расплаве, изотропность и низкий уровень поверхностной энергии на границе «расплав–кристалл». Аморфизации способствуют факторы, которые уменьшают атомную подвижность компонентов в сплаве, подавляют или существенно задерживают зарождение и рост кристаллов [145].

Поскольку частота зарождения и скорость роста кристаллической фазы определяется физико-химическими свойствами расплава, способность металлических сплавов к аморфизации значительно различается в зависимости от их химического состава. Классическими аморфизируемыми сплавами типа переходной металл–металлоид являются системы Fe–В и Fe–Р, характеризующиеся сильным межатомным взаимодействием, что проявляется в образовании на диаграммах состояний металлических соединений типа Fe_2V и Fe_3P , участвующих в эвтектических реакциях при относительно низких температурах. Концентрационный интервал аморфизации сплавов данных систем близок к эвтектике. Например, система Fe–В аморфизируется в области концентраций от 8 до 28 ат. % бора (эвтектический состав $Fe_{83}V_{17}$) [105]. Сопоставление диаграмм фазового состояния с интервалами аморфизации систем Fe–В и Fe–Р не позволяет однозначно связать склонность металлических систем к аморфизации с резким снижением температуры ликвидус, поскольку аморфное состояние не наблюдается в быстрозакаленных сплавах эвтектического состава систем Fe–С, Fe–Si, Fe–Ge [177].

На примере околоэвтектических составов систем Fe–В и Fe–С показано, что склонность к аморфизации данных сплавов может отличаться вследствие различий в скорости зарождения и роста соответствующих кристаллических фаз [186]. Для сплавов системы Fe–С на диаграммах свободной энергии предполагаемой области аморфизируемых составов присутствуют метастабильные фазы с широким

интервалом растворимости, которые способствуют формированию однородной кристаллической структуры путем быстрого перемещения фронта кристаллизации. Вследствие большой разницы растворимости бора в жидкой и твердой фазе, кристаллизация сплавов системы Fe–В в широкой области составов идет с расслоением, что резко снижает подвижность фронта кристаллизации, и способствует аморфизации по кинетическим причинам. Таким образом, аморфизации при закалке из жидкого состояния способствуют высокие энергии активации процессов зародышеобразования и роста кристаллической фазы.

Переход от двухкомпонентных к многокомпонентным системам, осуществляемый за счет легирования металлами и металлоидами, может увеличить склонность сплавов к аморфизации. Например, критическая толщина аморфных сплавов $Fe_{80}B_{20}$ и $Fe_{80}P_{20}$, оцененная по максимальной толщине быстрозакаленного изделия с полностью аморфной структурой, при спиннинговании на медный диск составляет 40 и 20 мкм соответственно. Введение металлоидов других сортов значительно увеличивает склонность к аморфизации данных сплавов. Так, критическая толщина аморфных сплавов $Fe_{80}B_{15}Si_5$ и $Fe_{80}P_{15}C_5$ достигает 155 и 200 мкм соответственно. Вместе с тем в тройной системе $Fe_{80}(B, P)_{20}$ увеличение концентрации второго металлоида не приводит к заметным изменениям критической толщины, а в сплавах $Fe_{80}(B, C)_{20}$ и $Fe_{80}(P, Si)_{20}$ даже препятствует аморфизации [177]. На примере тройной системы $Fe_{80}(B, C)_{20}$ показано, что повышение концентрации углерода ведет к изменению механизма кристаллизации сплава с соответствующим резким увеличением подвижности фронта кристаллизации, что препятствует аморфизации по кинетическим причинам [186].

Дополнительное легирование позволяет создавать аморфизируемые сплавы на основе систем, практически не поддающихся стеклообразованию. Так, замещение железа хромом, вольфрамом или молибденом повышает способность к стеклообразованию сплавов системы Fe–С [106]. Аморфизация наблюдается в широкой области составов тройных систем Fe–Cr–С и Fe–Mo–С, в четверных системах Fe–Cr–Mo–С и Fe–Mo–W–С и в системе Fe–Cr–Mo–W–С. Содержание углерода в этих сплавах ограничено областью 14–24 ат. %, а легирующих металлических элементов следующими пределами: 24–50 ат. % хрома в системе Fe–Cr–С, 5–26 ат. % молибдена в системе Fe–Mo–С, 0–50 ат. % хрома и 0–25 ат. % молибдена в системе Fe–Cr–Mo–С, 2–50 ат. % хрома и 0–16 ат. % вольфрама в системе Fe–Cr–W–С

и 5–26 ат. % молибдена и 0–16 ат. % вольфрама в системе Fe–Mo–W–C. Влияние легирующих элементов на способность к аморфизации, оцененное по увеличению области стеклообразующихся составов, убывает в последовательности Cr–Mo, Cr–W, Mo–W, Cr и Mo. Считают [106], что увеличение способности к стеклообразованию связано с повышенным значением приведенной температуры стеклования за счет снижения температуры плавления и существенного роста температуры стеклования данных сплавов по сравнению с системой Fe–C:

$$T_{\text{пр}} = \frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{пл}}}. \quad (2.1)$$

Увеличение склонности к аморфизации сплавов при повышении приведенной температуры стеклования можно объяснить в рамках чисто кинетического подхода. Значения приведенной температуры стеклования, равные 0,45–0,65, характерны для большинства аморфных сплавов [84]. Таким образом, легирование элементами, понижающими температуру плавления и (или) повышающими температуру стеклования, способствует созданию аморфизующихся систем.

Температура стеклования имеет тенденцию к повышению в сплавах с сильно взаимодействующими компонентами, что связывают с процессами топологического и композиционного упорядочения, которые приводят к уменьшению числа конфигурационных состояний в аморфной структуре [84]. С другой стороны, сильное взаимодействие разноименных атомов приводит к образованию в сплаве металлических соединений, участвующих в эвтектических реакциях при относительно низких температурах – снижается температура плавления. Кроме того, наличие сильных направленных межатомных связей может приводить к образованию различного рода «некристаллизуемых» атомных группировок в металлических расплавах, что стабилизирует структуру жидкости при переохладении. Чем прочнее межатомная связь таких группировок (кластеров), тем медленнее происходит процесс перестройки атомов в предкристаллизационном периоде и тем легче образуется аморфное состояние [124]. Следовательно, образование аморфного состояния определяется тенденцией к возрастанию величины химической связи между разнородными атомами сплава, что наблюдается при увеличении разности их размеров, валентностей и электроотрицательностей.

Разница в диаметрах атомов компонентов аморфизующегося сплава должна превышать 12–15 %, что препятствует образованию

непрерывных твердых растворов внедрения и замещения и способствует кристаллизации с разделением на несколько фаз, характеризующейся высокой энергией активации и низкой подвижностью фронта кристаллизации. По этим же причинам для создания аморфизируемых систем целесообразно легирование металлическими компонентами с кристаллической структурой, отличной от структуры основного компонента сплава. Реализация аморфного состояния более вероятна у сплавов на основе элементов с большим количеством полиморфных форм и высокой степенью анизотропии связи [84].

Различие в валентности компонентов аморфизируемых систем металл–металлоид должно составлять 3–5, поэтому некоторое, но не слишком сильное, различие в номере группы компонентов сплава повышает тенденцию к стеклообразованию.

Таким образом, при рассмотрении проблемы создания аморфных металлических сплавов и развития принципов их легирования необходимо принимать во внимание определенный комплекс физико-химических параметров, характеризующих как индивидуальные свойства исходных компонентов сплава, так и характер их взаимодействия в системе. Среди физико-химических свойств исходных компонентов сплава необходимо учитывать прежде всего размерное соотношение атомных радиусов, положение в периодической системе и разницу в валентности. Характер физико-химического взаимодействия компонентов в аморфизируемых металлических сплавах и их склонность к аморфизации находятся в корреляции с характеристиками диаграмм состояния систем, а также с особенностями фаз, которые в них могут образовываться.

Особенности структуры аморфных металлических сплавов сказались и на их физических свойствах. Быстрозакаленные материалы имеют уникальные механические характеристики, заключающиеся в сочетании высокой прочности и достаточной пластичности. Высокие прочностные показатели быстрозакаленных микрокристаллических сплавов обусловлены: измельчением зерна, твердорастворным упрочнением за счет пересыщения легирующими элементами и изменением фазового состояния в сплаве, связанным с появлением новых метастабильных фаз [185]. Особенно высокие показатели прочности наблюдаются при переходе от кристаллической к аморфной структуре сплава [51], [84].

Исследованию механических свойств аморфных сплавов на основе Fe, Co и Ni посвящено достаточно большое число работ.

Прочность аморфных металлических материалов близка к теоретически возможному для твердого тела пределу и значительно превосходит кристаллические аналоги (табл. 2.1). Относительное удлинение при растяжении аморфных сплавов не превышает 2 %, тогда как при сжатии пластическая деформация может достигать 50 %. Особенностью аморфных сплавов является практически полное отсутствие деформационного упрочнения. Модуль упругости аморфных сплавов на 20–30 % меньше, чем в аналогичных поликристаллических сплавах (табл. 2.1) [51], [84], [94].

Таблица 2.1

Механические свойства аморфных сплавов на основе железа

Состав сплава	Микротвердость, МПа	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, ГПа
Fe ₈₀ B ₂₀	11000	3700	169
Fe ₈₀ P ₂₀	7500	–	133
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	7600	3100	124
Fe ₇₂ Cr ₈ P ₁₃ C ₇	8500	3800	–
Fe ₇₂ Ni ₈ P ₁₃ C ₇	6800	2700	–
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	6400	1850	144
Fe ₇₇ Al ₂ B ₁₅ C ₅ Si ₁	10970	3400	–
Fe ₆₇ Cr ₄ Mo ₁ B ₂₈	–	4750	–
Fe ₆₀ Cr ₈ Mo ₃ B ₂₉	–	4240	–
Fe ₆₂ Cr ₁₂ W ₆ C ₂₀	9800	3680	–
Fe ₄₂ Cr ₁₈ Mo ₁₆ W ₆ C ₁₈	11600	–	–
Fe ₄₀ Mo ₄₀ B ₂₀	19500	–	116
Fe ₇₆ P ₁₆ C ₄ Si ₂ Al ₂	–	2100	105
Fe ₇₈ B ₁₀ Si ₁₂	9100	3400	120
Fe ₆₂ Mo ₂₀ C ₁₈	9700	3900	–
Fe ₆₂ Cr ₁₂ Mo ₈ C ₁₈	9000	3300	–
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₂₀ C ₁₈	11300	4000	–

Аморфные металлические сплавы обладают сочетанием высокой прочности с достаточной пластичностью при изгибе и сжатии. При растяжении металлические сплавы в аморфном состоянии ведут себя как хрупкие материалы (относительное удлинение не превышает 2 %). При сжатии пластическая деформация достигает 50 % [76]. Прочность аморфных сплавов близка к теоретически возможному для твердого тела пределу ($E/\sigma_T \approx 50$).

Несмотря на то, что плотность аморфных сплавов на 1–2 % ниже плотности кристаллических аналогов, прочность их выше в 5–10 раз. Более высокая прочность связана с тем, что в аморфных металлических сплавах отсутствуют такие дефекты, как дислокации и границы зерен, свойственные кристаллическому состоянию. Даже вакансии в аморфных сплавах имеют другую форму и размеры: они больше похожи на пустоты чечевицеобразной формы. Их называют вакансионноподобными дефектами [73].

В рассматриваемой группе аморфных сплавов наиболее высокой прочностью обладают сплавы на основе железа. Так, у аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ предел прочности при растяжении σ_b составляет 3700 МПа, твердость по Виккерсу $\text{HV} = 11000$ МПа, модуль упругости $E = 169 \cdot 10^3$ МПа (табл. 2.1). Ряд многокомпонентных аморфных сплавов, содержащих в качестве аморфизатора 27–29 ат. % В, обладает пределом прочности на уровне 4500–4900 МПа. Для аморфных сплавов на основе систем Fe-P-C и Fe-Cr-P-C предел прочности составляет 3100–3850 МПа, а характерные значения предела прочности сплавов на никелевой и кобальтовой основах находятся на уровне 2700 и 3000 МПа соответственно [84]. Особенностью аморфных сплавов является то, что модуль упругости и модуль сдвига у них на 20–30 % ниже, чем у их кристаллических аналогов [104]. Практически пределы выносливости для надрезанных образцов аморфных сплавов на основе Fe-Ni соизмеримы с соответствующими величинами для сталей, долговечность аморфных сплавов примерно в 3 раза выше, чем сталей с сопоставимыми значениями прочности [47].

Модуль Юнга E для сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{V}_1$ в аморфном состоянии составляет $80 \cdot 10^3$ МПа, а в кристаллическом – $13 \cdot 10^4$ МПа. Такую особенность авторы работы [177] объясняют наличием в разупорядоченной атомной структуре высокоподвижных групп атомов или специфических дефектов дислокационного типа. Локальные внутренние перегруппировки атомов ведут к снижению упругих постоянных.

Механические характеристики находятся в зависимости от химического состава и условий получения аморфного сплава, которые определяют особенности его топологического и химического ближнего порядка и высокий уровень содержания легирующих элементов.

Среди металлических сплавов в аморфном состоянии наиболее высокую прочность имеют сплавы на основе железа и кобальта (табл. 2.1). Высокая прочность, гибкость и пластичность наблюдаются также у аморфных сплавов типа металл–металл на основе никеля

(например, Ni–Ti, Ni–Nb, Ni–Ta). Наибольший модуль Юнга E наблюдается в сплавах на основе железа, содержащих в качестве аморфизатора бор [47].

Механические свойства аморфных сплавов зависят от вида и количества легирующих металлов. Замещение железа атомами хрома, ванадия, титана и марганца приводит к увеличению микротвердости в сплавах системы Fe–P–C. Замещение железа атомами никеля, кобальта и меди уменьшает твердость данного сплава [76]. Твердость и прочность аморфных сплавов достигают максимального значения при суммарном содержании металлоидов 20–30 ат. % .

Так, в системе Fe–B микротвердость аморфных сплавов растет с увеличением концентрации бора до 25 ат. % [182]. При замещении бора углеродом, кремнием, фосфором или германием микротвердость аморфных сплавов системы Fe–B уменьшается. В системе Fe–P микротвердость аморфных сплавов увеличивается при замещении фосфора кремнием, углеродом или бором и снижается при замещении германием [177]. В аморфных сплавах тройной системы Fe–Ni–B прочность растет с увеличением содержания железа и бора. В сплавах $Fe_xNi_{80-x}B_{20}$ микротвердость достигает значения 13000 МПа, а в сплавах $Fe_xNi_{80-x}P_{14}B_6$ – не превышает 9000 МПа. Во всех случаях отмечено, что прочность аморфных сплавов повышается с увеличением разницы электроотрицательностей атомов основного и легирующего элемента, а также атомов металлоида и легирующего элемента [47], [177].

Прочность аморфных сплавов системы Fe–P–C повышается с увеличением общей концентрации металлоидов от 18 до 23 ат. %. Замещение железа хромом, ванадием или титаном повышает, а кобальтом, никелем или медью понижает микротвердость аморфного сплава $Fe_{80}P_{13}C_7$. Отмечается, что прочность аморфного сплава уменьшается при увеличении средней концентрации валентных электронов. Аналогичная зависимость обнаружена и в сплаве $Fe_{83}B_{17}$ при замещении железа никелем, кобальтом, марганцем, хромом, молибденом и вольфрамом [184]. Исследования показали, что элементы, расположенные в периодической системе левее железа, повышали, а расположенные правее него – понижали микротвердость аморфного сплава. Повышение микротвердости аморфных сплавов системы Fe–B при легировании металлическими элементами коррелирует с увеличением температуры плавления соответствующих боридов.

В сплавах $Fe_{85-x}Cr_xB_{15}$ ($x = 0–15$ ат. %) наблюдается монотонное возрастание предела прочности при увеличении содержания хрома.

Отмечено, что микротвердость аморфных сплавов системы Fe–Cr–B определяется не столько количественным соотношением металлических элементов, сколько содержанием бора в сплаве. Микротвердость линейно увеличивается с ростом содержания бора или хрома в сплаве, однако изменение содержания хрома на 5 ат. % оказывает значительно меньшее влияние на величину микротвердости, чем изменение содержания бора на 2 ат. % [107].

Микротвердость аморфных сплавов системы Fe–Me–C (Me: Cr, Mo, W) растет с увеличением концентрации углерода, хрома и молибдена, изменяясь от 7500 до 11000 МПа. Предел прочности также возрастает от 3300 МПа для сплава Fe₇₄Mo₈C₁₈ до 3800 МПа для сплава Fe₆₂Mo₂₀C₁₈ при увеличении концентрации молибдена, в то время как повышение содержания углерода не приводит к росту предела прочности. Микротвердость быстро растет с увеличением суммарной концентрации легирующих элементов и достигает 11600 МПа для сплава Fe₄₆Cr₁₆Mo₂₀C₁₈, 10600 МПа для сплавов Fe₃₈Cr₄₀W₄C₁₈ и Fe₆₂Mo₈W₁₂C₁₈. Влияние легирующих элементов на рост микротвердости аморфных сплавов убывает в следующей последовательности: вольфрам, молибден и хром. Закономерность в увеличении силы влияния легирующих элементов на микротвердость аморфных сплавов хорошо согласуется с данными о микротвердости и температуре плавления соответствующих карбидов, а также с температурами эвтектического превращения по бинарным диаграммам Me–C (Me: Mo, W, Cr, Fe) [106].

В настоящее время принципы многокомпонентного легирования аморфных сплавов с целью повышения их механических свойств еще находятся в стадии разработки. Однако уже сейчас сопоставление экспериментальных данных об изменении предела прочности и микротвердости при легировании аморфных сплавов металлоидными и металлическими элементами с температурой плавления соответствующих металлических соединений (боридов, карбидов и др.), средней концентрацией валентных электронов в сплаве, а также разницей электроотрицательностей компонентов сплава, которые могут качественно характеризовать силу химической связи между разнородными атомами в сплаве, показывает, что прочность аморфных сплавов повышается с увеличением количества и силы химических связей между компонентами сплава [84], [177]. Поэтому с целью повышения характеристик прочности целесообразно легирование аморфных сплавов элементами, способными образовывать с компонентами

сплава соединения с сильными (химической природы) внутренними взаимодействиями атомов. С увеличением силы взаимодействия между компонентами наблюдается тенденция к снижению пластичности аморфных сплавов [51].

Наряду с химическим составом, технологические режимы быстрой закалки также оказывают значительное влияние на механические свойства аморфных сплавов. Так, увеличение скорости охлаждения с $1,5 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^6$ °C/с приводит к возрастанию предела прочности при растяжении аморфного сплава Fe₈₃B₁₇ с 2100 до 2600 МПа и уменьшению твердости с 9000 до 7700 МПа. Плавное возрастание микротвердости по мере снижения скорости охлаждения обнаружено для аморфных сплавов системы Fe–Cr–B [174]. Скорость охлаждения расплава при получении аморфных сплавов системы Fe–Ni–P оказывает большее влияние на механические характеристики, чем концентрация легирующих элементов [51]. Изменение механических свойств при варьировании режимов быстрой закалки связывают с величиной свободного объема, «замораживаемого» из расплава, а также с изменениями в ближнем порядке аморфного сплава.

Неравновесная структура быстрозакаленных сплавов неустойчива к термическим воздействиям. Нагрев приводит к структурным изменениям, что в ряде случаев может привести к недопустимому ухудшению эксплуатационных свойств быстрозакаленных сплавов. Наиболее сильно изменяются свойства при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. Поэтому вопросы повышения термической стабильности аморфных сплавов имеют большое значение.

В качестве критерия термической стабильности структуры аморфных сплавов наиболее часто используют температуру начала кристаллизации.

В общем случае для аморфных сплавов типа М–Ме по абсолютной температурной шкале выполняется соотношение [149], [150]:

$$T_{кр} = (0,4–0,6)T_{пл}. \quad (2.2)$$

При постоянной скорости нагрева температура кристаллизации определяется преимущественно химическим составом аморфного сплава.

С точки зрения повышения термической стабильности аморфных сплавов наиболее эффективной заменой бора в сплаве Fe₈₀B₂₀ является Si, а Ge, P и C не дают заметного эффекта. У сплава Fe₈₀P₂₀ повышение температуры кристаллизации наблюдается при легировании

любым из перечисленных металлоидов. Наиболее значительно этот эффект выражен при легировании кремнием [177]. В аморфных сплавах типа М–Ме максимальная термическая устойчивость наблюдается для эвтектических составов, что обусловлено более трудным образованием зародышей кристаллической фазы по сравнению с полиморфной или первичной кристаллизацией. Стабилизирующий эффект второго металлоида проявляется в сплавах, кристаллизующихся по эвтектической или полиморфной реакциям, сильнее, чем у сплавов с первичной кристаллизацией [177].

В системе Fe–Me–C (Me: Cr, Mo, W) влияние легирующих элементов на возрастание температуры кристаллизации аморфного сплава убывает в следующей последовательности: W, Mo, Cr. Влияние углерода на повышение термической стабильности сплавов сильнее, чем хрома, но слабее, чем молибдена. Температура кристаллизации аморфных сплавов сильно возрастает при комплексном легировании, достигая 943 К для сплава $Fe_{42}Cr_{24}Mo_{16}C_{18}$, 938 К для сплава $Fe_{42}Cr_{32}W_8C_{18}$ и 898 К для сплава $Fe_{54}Mo_{20}W_8C_{18}$. Наиболее высокая термическая стабильность аморфного состояния наблюдается для сплава $Fe_{42}Cr_{18}Mo_{16}W_6C_{18}$ с температурой кристаллизации 988 К. Закономерность силы влияния легирующих элементов на повышение температуры кристаллизации согласуется с увеличением температуры плавления соответствующих карбидов, что позволило связать термическую стабильность аморфных сплавов данной системы с образованием устойчивых низкоэнергетических конфигураций при сильных ковалентных связях легирующего элемента с углеродом [106].

Для аморфных сплавов $Fe_{83}B_{17}$ и $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ замещение железа тугоплавкими металлами повышает температуру кристаллизации. При этом наибольшее влияние оказывают молибден, тантал и ниобий. Например, при добавке 10 ат. % молибдена в сплав $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ температура кристаллизации возрастает с 797 до 897 К, при добавке 10 ат. % вольфрама в сплав $Fe_{83}B_{17}$ – с 739 до 870 К. Увеличение температуры кристаллизации наблюдается также при замещении железа титаном, цирконием, ванадием, танталом, молибденом и вольфрамом в аморфных сплавах систем Fe–P–C и Fe–P–B. Например, при введении в сплав $Fe_{70}P_{15}B_{15}$ 10 ат. % хрома температура кристаллизации возрастает с 688 до 728 К. Вместе с тем замещение железа никелем, кобальтом и особенно медью приводило к снижению температуры кристаллизации сплавов данных систем. Во всех случаях повышение термической стабильности аморфной структуры коррелирует с

уменьшением средней концентрации валентных электронов в сплаве, также считают, что оно связано с усилением межатомных связей в сплаве [65].

Концентрационные зависимости температуры кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{85-x}M_xB_{15}$ (M: B, C, Ge, Si, P или Al) и $Fe_{82-x}Me_xB_{18}$ (Me: Co, Cr, Mn, Ni или Al) показывают, что алюминий менее эффективен в отношении повышения термической стабильности по сравнению с металлоидами и более эффективен по сравнению с переходными металлами. Это трактуется как отражение более слабых межатомных связей Fe–Al и Al–B по сравнению со связями Fe–Me и B–B [90].

Итак, экспериментальные исследования показывают, что температурная устойчивость аморфного состояния зависит от прочности межатомных связей компонентов сплава, определяющей степень ближнего порядка, подвижность атомов и другие факторы, влияющие на кристаллизацию. Температурная стабильность аморфного сплава повышается, если при легировании увеличивается доля направленных связей и, как следствие, усиливается степень отклонения от статистически равновероятного распределения атомов компонентов сплава. Наличие локальных объемов с упорядоченным распределением атомов, отличным от распределения в равновесных кристаллических фазах, уменьшает вероятность атомных перемещений при повышенных температурах, так как в этом случае в диффузионных перемещениях должен участвовать весь упорядоченный атомный комплекс или в нем должны быть разорваны направленные связи, чтобы могло осуществиться диффузионное перемещение отдельных атомов.

Термическая стабильность аморфных сплавов также зависит от технологических режимов их получения, в частности, от скорости охлаждения расплава при быстрой закалке расплава. Увеличение скорости охлаждения вызывает топологическое и композиционное разупорядочение структуры сплава. Это приводит к уменьшению концентрации и размеров «вмороженных» центров кристаллизации, что увеличивает температуру начала кристаллизации аморфного сплава. Например, увеличение скорости охлаждения на 1,5–2 порядка приводит к повышению температуры кристаллизации аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ с 690 до 720 К, а сплава $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ – с 750 до 790 К [67].

Структурные превращения при нагреве аморфных металлических сплавов разделяют на структурную релаксацию и кристаллизацию.

Процессы структурной релаксации, развивающиеся при температурах, не превышающих $T_{ст}$, представляют собой изменение распо-

ложения атомов в пределах аморфной структуры без появления признаков кристаллизации. Эти изменения атомного расположения приводят к уменьшению «свободного» объема, зафиксированного в переохлажденной жидкости при сверхбыстром охлаждении и являющегося мерой отклонения аморфной структуры от структуры «идеального» стекла с максимальной плотностью упаковки [90]. В процессе низкотемпературного воздействия аморфная структура релакси-

рует к стеклообразному состоянию с меньшей свободной энергией, при этом наряду с топологическим упорядочением (уменьшением свободного объема) может происходить и химическое упорядочение (увеличение доли соседств разнородных атомов) [149].

При длительной выдержке аморфного сплава вблизи температуры стеклования возможно бездиффузионное образование чрезвычайно дисперсных зерен (около 10–20 нм) фазы, представляющей собой пересыщенный твердый раствор на основе кристаллической решетки основного компонента [4], [145].

Кристаллизация аморфных сплавов происходит путем зарождения и роста кристаллов по одному из следующих механизмов [43], [150]:

1. *Полиморфная (бездиффузионная) кристаллизация*, при которой продукты превращения имеют тот же состав, что и аморфная матрица. Форма кристаллов (обычно скелетная, дендритная или сферолитная) определяется анизотропией скорости роста в различных кристаллографических направлениях. Такая реакция может происходить только в области концентраций, соответствующих химическим соединениям. Поскольку аморфные сплавы, как правило, соответствуют эвтектическим составам, для которых характерно заметное различие состава равновесных кристаллических фаз и аморфной матрицы, этот тип кристаллизации встречается сравнительно редко и наблюдается при образовании метастабильных кристаллических фаз, которые далее переходят в равновесные с заметным перераспределением по концентрациям.

2. *Эвтектическая кристаллизация*, при которой аморфная матрица кристаллизуется с одновременным образованием двух фаз по механизму ячеистого распада. В этом случае имеет место перераспределение компонентов вдоль фронта кристаллизации, хотя не всегда перераспределение является достаточно полным. Несмотря на то, что превращение происходит в твердом теле, формирующиеся колонии принято называть эвтектиками, а не эвтектоидами, поскольку аморф-

ная матрица представляет собой переохлажденную жидкость. Структурные составляющие эвтектики представляют собой очень тонкие (около 10 нм) чередующиеся пластинки, находящиеся в строгом ориентационном соотношении, расстояние между которыми уменьшается с увеличением температуры отжига. Эвтектическая кристаллизация характеризуется максимальной разницей свободной энергии аморфной и возможными кристаллическими фазами.

3. *Первичная кристаллизация*, при которой вначале образуются кристаллы, имеющие состав, отличающийся от состава аморфной матрицы. Скорость роста этих кристаллов контролируется диффузией одного или нескольких компонентов в исходной структуре. После обогащения аморфной матрицы этими компонентами в ней происходит полиморфная или эвтектическая кристаллизация с образованием других или тех же самых кристаллических фаз. Этот механизм характерен для сплавов доэвтектического или заэвтектического состава, а также для сплавов, состав которых отличается от состава полиморфно кристаллизующегося сплава. Первичные кристаллы растут, как правило, в форме дендритов, причем формирование характерных дендритных осей существенно зависит от скорости нагрева и температуры отжига аморфного сплава.

Зарождение кристаллических фаз в аморфной матрице не зависит от конкретного механизма кристаллизации и осуществляется одновременно по механизмам гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Считают, что гетерогенное зародышеобразование преобладает при относительно низких температурах [116]. Скорость зарождения при данной температуре слабо изменяется во времени. Первой фазой, образующейся в аморфной матрице при нагреве, является именно та фаза, которая образуется первой при медленном охлаждении расплава. Это означает, что в аморфной матрице содержится большое число зародышей кристаллической фазы, унаследованных из жидкости. Вполне возможно, что такой зародыш – это кластер, тем или иным способом вписанный в структуру аморфного сплава или даже внутренне присущий элемент этой структуры [51]. При кристаллизации аморфных сплавов Fe–В число частиц перестает расти уже в самый ранний период кристаллизации, что соответствует предположению о наличии в аморфном сплаве «замороженных» центров кристаллизации [148].

Реализация конкретного механизма кристаллизации зависит от качественного и количественного химического состава аморфного

сплава. Так, в системе Fe–B при содержании бора до 16 ат. % наблюдается первичная кристаллизация α -Fe. Аморфный сплав Fe₈₀B₂₀ распадается по эвтектической реакции с образованием α -Fe и тетрагонального борида Fe₃B. Полиморфная кристаллизация фазы Fe₃B наблюдается для аморфного сплава Fe₇₅B₂₅ [43], [59], [120].

Кристаллизация аморфных сплавов, как правило, является многостадийной и завершается распадом исходного аморфного раствора на смесь равновесных для данного состава сплава кристаллических фаз. Исследования кристаллизации аморфных сплавов систем Fe–B, Fe–Si–B, Fe–P, Fe–P–C позволили составить общую схему этапов кристаллизации аморфных сплавов типа M–Me [4]:

1. Возникновение композиционного ближнего порядка (т. е. порядка в относительном расположении атомов разного сорта) при сохранении аморфной структуры.

2. Образование в аморфной матрице кристаллической фазы со структурой преобладающего металлического компонента (в сплавах на основе железа – ОЦК). Характерным является относительно медленный рост кристаллов и изменение химического состава аморфной матрицы.

3. Превращение аморфной матрицы измененного химического состава в метастабильную кристаллическую фазу типа M–Me. Этап характеризуется сравнительно быстрым ростом кристаллов.

4. Распад метастабильной фазы на стабильные структуры основного металла и фазы типа M–Me. Данный этап обычно требует нагрева до высоких температур, и в окрестности температуры кристаллизации равновесное состояние обычно не достигается.

Изменения структуры аморфных сплавов при температурных воздействиях значительно влияют на их механические характеристики.

Низкотемпературный отжиг (ниже температуры кристаллизации) приводит к появлению на зависимости микротвердости от температуры предварительного отжига аморфных сплавов типа M–Me двух максимумов, названных соответственно эффектами низкотемпературного и высокотемпературного упрочнения [53]. Например, эффекты низкотемпературного и высокотемпературного упрочнения зафиксированы в аморфных сплавах Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₄ [48], Fe_{65,5}Ni₁₇P_{17,5} [53], Fe₈₃B₁₇ и Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ [81], причем величина микротвердости в экстремальных точках значительно выше, чем в исходном (неотожженном) состоянии указанных сплавов. Эффект низкотемпературного упрочнения для аморфных сплавов различного состава проявля-

ется в разной степени в температурном интервале 50–150 °С, в то время как эффект высокотемпературного упрочнения резко выражен у всех аморфных сплавов типа М–Ме. Например, в случае бинарного аморфного сплава $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$ высокотемпературное упрочнение проявляется примерно в той же степени, что и в сплавах системы Fe–Ni–P. В то же время низкотемпературное упрочнение в этом сплаве полностью отсутствует.

Анализ экспериментальных данных позволил связать эффект низкотемпературного упрочнения аморфных сплавов типа М–Ме с сегрегацией атомов металлоидов на специфических дефектах аморфной матрицы (областях свободного объема). Сегрегирование атомов металлоидов на дефектах, вносящих определяющий вклад в процессы пластической деформации, снижает подвижность этих дефектов, и, следовательно, повышает микротвердость и прочность. Низкотемпературное упрочнение не проявляется в аморфных сплавах типа М–Ме, если атомы металлоида по тем или иным причинам не способны образовывать сегрегации на дефектах, участвующих в осуществлении процессов пластической деформации. Отсутствие низкотемпературного упрочнения в аморфном сплаве $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$ связывают с композиционным упорядочением по типу Fe_3P , что существенно снижает подвижность атомов фосфора и делает сегрегацию при низкотемпературных воздействиях практически невозможной [51].

Электронно-микроскопический анализ аморфной структуры в состоянии, соответствующем высокотемпературному упрочнению, показывает, что возрастание прочности обусловлено появлением в аморфной матрице микрокластеров (областей размером 1–3 нм с повышенной корреляцией в расположении атомов), которые являются предвыделениями кристаллических фаз. Отсутствие единой модели строения аморфных сплавов и изменений этого строения на атомном уровне в ходе структурной релаксации не позволяет предложить конкретную структурную модель повышения прочностных характеристик при появлении в аморфной матрице областей с повышенной корреляцией в расположении атомов [51].

Эффекты низкотемпературного и высокотемпературного упрочнения показывают, что изменение тонкой структуры аморфных сплавов при различных режимах отжига может быть использовано как средство управления их прочностными характеристиками.

Наряду с упрочнением, низкотемпературный отжиг в пределах аморфного состояния приводит к резкому снижению пластичности некристаллических сплавов. Например, исследование пластичности

аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ обнаружило переход к хрупкому разрушению сплава при температурах отжига 473–523 К, не приводящих к кристаллизации [81]. Высказываются предположения о релаксационной природе охрупчивания аморфных металлических сплавов, которое, как показано на примере сплава $\text{Fe}_{82,5}\text{V}_{17,5}$, связано с образованием микротрещин в аморфной структуре [52].

Высокотемпературный отжиг, приводящий к кристаллизации аморфной структуры, сопровождается повышением микротвердости и катастрофическим охрупчиванием аморфных сплавов типа М–Ме, что вызвано появлением в структуре значительного количества хрупких фаз (боридов, карбидов, силицидов). Особенно эти эффекты выражены при наличии в структуре боридов [174].

Необходимо отметить, что в настоящее время еще недостаточно исследованы как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте многие принципиальные вопросы связи механических свойств и структуры аморфных сплавов. Так, фактически отсутствует всесторонне разработанная теория дефектов в аморфных структурах, которые, несомненно, оказывают влияние на механические свойства сплава.

Технологические и эксплуатационные свойства аморфных металлических сплавов значительно зависят от их химического состава. Несмотря на отсутствие четко разработанных принципов многокомпонентного легирования аморфных сплавов с целью повышения их способности к аморфизации, температурной стабильности, механических и других свойств, обусловленных тем, что большинство характеристик связано с особенностями топологического и композиционного ближнего порядка аморфных сплавов, ясного представления которого пока не существует, выполненные к текущему моменту экспериментальные исследования позволяют установить взаимосвязь важнейших эксплуатационных и технологических характеристик с взаимодействием компонентов аморфного сплава и выработать принципы их рационального легирования.

Аморфные сплавы типа М–Ме на основе железа обладают высокой прочностью, износо- и коррозионностойкостью, им характерны достаточная термическая стабильность структуры и пластичность. Свойства аморфизируемых сплавов на основе железа значительно различаются в зависимости от вида и концентрации легирующих элементов: металлов и металлоидов.

Металлоиды в составе аморфных сплавов прежде всего обеспечивают их структурную стабильность. Кроме того, они влияют на ме-

ханические, химические и другие свойства сплава. Легирующие металлы обеспечивают повышение различных свойств сплавов. Оптимальный состав аморфного сплава выбирают исходя из условий его эксплуатации.

Вследствие этого представляет научный и практический интерес разработка новых аморфизируемых сплавов на основе относительно легкодоступного и недорогого элемента – железа, которые могут быть использованы для создания приборов и устройств нового поколения.

2.4. Влияние температуры на структуру и свойства аморфных материалов

Аморфные металлические сплавы являются метастабильными фазами, которые при нагреве или в процессе естественного старения изменяют свою структуру, что приводит к изменению их свойств. Влияние температуры на механические свойства для аморфных сплавов более сильно, чем для кристаллических отожженных сплавов. Повышенной прочностью аморфные сплавы обладают лишь при температурах, значительно более низких, чем температура перехода в полностью кристаллическое состояние.

Установлено [84], что при повышении температуры испытаний от -200 до 27 °С предел прочности для сплавов на основе Ni уменьшается, разрушение носит вязкий характер. Сплав на железной основе показывает резкое разрушение только при комнатной температуре, а в интервале температур -200 – 27 °С разрушение происходит по смешанному типу. У аморфного сплава $Fe_{80}P_{15}C_5$ повышение температуры растяжения от -196 до 500 °С вызывает сильное уменьшение твердости и предела прочности, причем при температурах до 300 °С разрушение происходит путем локализованной сдвиговой деформации.

Значительное влияние на свойства аморфных сплавов оказывает отжиг при температурах, не превышающих температуру кристаллизации $T_{кр}$. Для сплавов на железной, никелевой и кобальтовой основах наблюдается охрупчивание после отжига в пределах аморфного состояния. Это явление потери пластичности аморфных сплавов имеет не только научный, но и практический интерес, т. к. в большей степени ограничивает температурный интервал термической обработки промышленных сплавов.

Явление потери пластичности называют отпускной хрупкостью аморфных сплавов, имея в виду аналогию между хрупкостью, возни-

кающей при термических воздействиях в аморфных сплавах, и необратимой термической хрупкостью в кристаллических сталях.

На рис. 2.9 приведены кривые вязкохрупкого перехода для сплавов $\text{Fe}_{82,5}\text{V}_{17,5}$ (а) и $\text{Fe}_{82,5}\text{V}_{17,5}\text{Ce}$ (б) [52]. Наблюдается резкое охрупчивание (снижение практически до нуля параметра пластичности ε_f) в очень низком интервале температур предварительного отжига. В этом случае можно говорить о наличии точно фиксируемой критической температуры отпускной хрупкости T_x .

Из рис. 2.9 также видно, что эквивалентная температура T_3 выше температуры охрупчивания T_x . Этот факт позволяет сделать следующие выводы: деформация при повышенных температурах в области гомогенного течения приводит к хрупкому состоянию аморфного сплава после охлаждения до комнатной температуры; природа явлений, лежащих в основе отпускной хрупкости и механизма пластического течения в аморфных сплавах, очевидно, близка, или оба явления могут быть следствием одних и тех же структурных изменений.

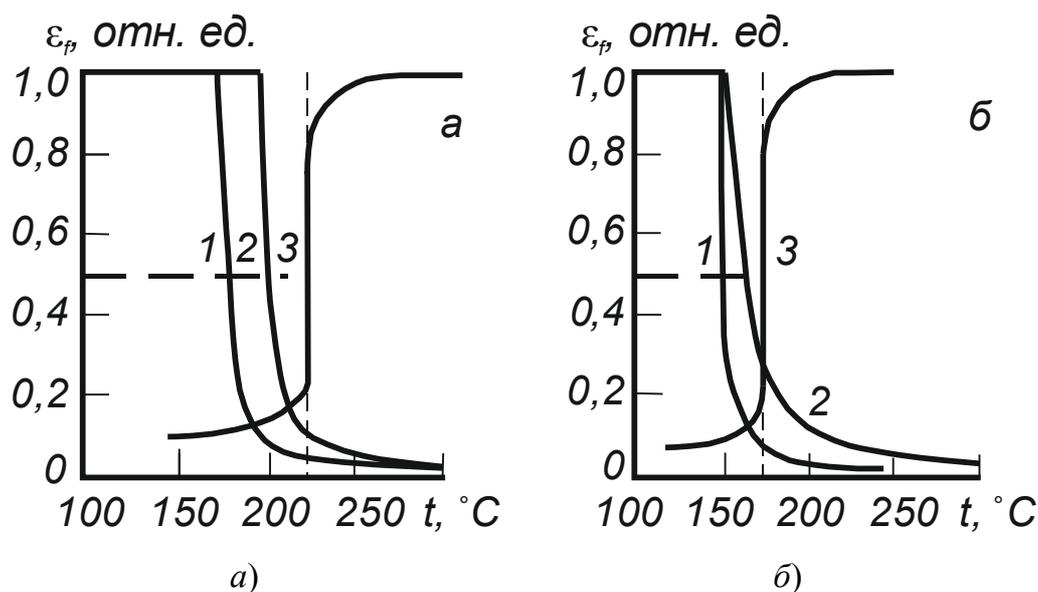


Рис. 2.9. Зависимость параметра пластичности ε_f от температуры предварительного отжига для сплавов Fe–В (а), Fe–В–Ce (б): 1 – время отжига 6 ч; 2 – время отжига 1 ч; 3 – зависимость $\delta(T)$, дающая значение эквивалентной температуры T_3

Установлены следующие основные закономерности явления отпускной хрупкости [70]:

1. Каждому аморфному сплаву присуща характерная температура охрупчивания T_x , часто коррелирующая с температурой кристаллизации при нагреве аморфного сплава $T_{кр}$.

2. Значение T_x является функцией логарифма продолжительности охрупчивающего отжига и снижается при увеличении продолжительности со скоростью, зависящей от состава аморфного сплава.

3. Хрупкость присуща некоторым аморфным сплавам в аморфном состоянии; также есть сплавы с аморфной структурой, не обнаруживающие признаков отпускной хрупкости вплоть до их кристаллизации.

4. Значение T_x существенно снижается при легировании аморфных сплавов поверхностно-активными элементами.

Существует две гипотезы о природе отпускной хрупкости аморфных сплавов: «сегрегационная», объясняющая хрупкость образованием сегрегаций атомов Me в определенных участках аморфной матрицы, и «кристаллическая» [77], связывающая хрупкость с формированием в аморфной матрице заметного ближнего порядка или кристаллических фаз определенного типа. Обе гипотезы основываются на косвенных экспериментальных данных, но вступают в противоречие с другими результатами, подтверждающими альтернативную модель. Так, «сегрегационная» гипотеза не объясняет наличие отпускной хрупкости в аморфных сплавах типа М–М, в то же время «кристаллическая» противоречит данным по резкому снижению значения T_x при введении малых количеств ПАВ.

Таким образом, ни «сегрегационная», ни «кристаллическая» модели не объясняют явление отпускной хрупкости. В то же время очевидна его релаксационная природа. Авторы работы [70] экспериментально доказали, что значение T_x совпадает с температурным интервалом наиболее активного протекания релаксационных процессов, которые ведут к уплотнению аморфной матрицы.

За явление отпускной хрупкости аморфных сплавов ответственно не подавление процессов пластического течения, а облегчение процессов разрушения. Вязкохрупкий переход в процессе отжига можно объяснить снижением напряжения микроразрушения ниже максимального значения σ_T в продольном направлении. Используя критерий разрушения, предложенный Кимирой и Масумото [70], также можно сделать вывод, что отпускная хрупкость связана с облегчением процесса разрушения. Поэтому напряжение микроразрушения становится важнейшим физическим параметром, характеризующим склонность аморфных сплавов к хрупкому разрушению. Напряжение микроразрушения является структурно-чувствительной характеристикой материала и имеет тенденцию резко снижаться при термических воздействиях, приводя к отпускной хрупкости. Рассмотр-

ренные результаты исследований позволяют сделать вывод о релаксационной природе явления отпускной хрупкости.

Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в явлении отпускной хрупкости решающую роль играет избыточный свободный объем и характер его эволюции при термических воздействиях на аморфную структуру.

Структурная релаксация – сложное явление, включающее в себя несколько процессов, находящихся в сложной взаимосвязи и проходящих с различающейся интенсивностью в различных температурных интервалах. Важно выяснить, какие именно процессы структурной релаксации приводят к смене механизма разрушения и к резкому снижению напряжения микроразрушения при определенных термических воздействиях.

Присущее каждому аморфному сплаву в исходном состоянии распределение по размерам областей свободного объема зависит от состава сплава и параметров его получения. В ходе структурной релаксации при нагреве аморфного сплава это распределение изменяется: смещается в область больших величин за счет аннигиляции меньших областей свободного объема. Кроме того, происходит сток части дефектов в микропоры большего размера и микронесплошности металлургического происхождения. При этом чем больше сдвинуто распределение свободного объема в область больших величин, тем при более низких температурах отжига будут происходить процессы структурной релаксации. Таким образом, каждому аморфному сплаву с определенным составом и распределением по размерам областей свободного объема будет соответствовать определенная температура отжига, приводящая к возникновению достаточного для появления отпускной хрупкости количества микропор «закритического» размера.

Важный аспект разрушения аморфных сплавов в условиях отпускной хрупкости – взаимное влияние процессов пластической деформации и разрушения. Склонность аморфных сплавов к пластическому течению в состоянии отпускной хрупкости столь же велика, как и в исходном, т. е. пластическое течение не подавляет процессов разрушения, а стимулирует его [52].

С позиций «релаксационной» модели свободного объема для объяснения отпускной хрупкости в аморфных сплавах находят аргументацию все экспериментальные факты, не укладывающиеся ни в «сегрегационную», ни в «кристаллическую» модели.

Нужно отметить тот факт, что процесс достижения критического размера субмикропорами в ходе структурной релаксации может

оказаться нелинейным, т. к. может состоять из двух взаимосвязанных процессов. Существуют работы [70], теоретически и экспериментально связывающие низкотемпературную миграцию областей свободного объема с локальными изменениями композиционного ближнего порядка многокомпонентных аморфных сплавов. Окончательным результатом взаимодействия этих двух процессов должно явиться уменьшение эффективного критического размера субмикропор, необходимого для формирования квазихрупких трещин.

Таким образом, основным механизмом отпускной хрупкости следует считать «релаксационный», в котором присутствуют элементы «сегрегационной» и «кристаллической» модели.

Учитывая те ограничения на термическую обработку аморфных сплавов, которые вносит отпускная хрупкость, представляет интерес изучение таких воздействий на аморфную матрицу, которые замедлили бы процесс коалесценции субмикропор и привели к повышению температурного порога охрупчивания. В качестве таких воздействий к настоящему времени использованы термомеханическая [128], ультразвуковая [46] и радиационная [70] обработки. Эффект влияния отжига под напряжением, ультразвуковых колебаний или облучения частицами высоких энергий на T_x является еще одним подтверждением релаксационной природы отпускной хрупкости аморфных сплавов. Кроме того, он подтверждает решающую роль в охрупчивании микронесплошностей.

Вызывают интерес не только структурные аспекты механического поведения аморфных сплавов, но и изменение механических свойств при переходе их аморфного состояния в равновесное кристаллическое. Данный переход можно осуществить при нагреве аморфного состояния. В результате этого в системе на определенном этапе термической обработки возникает структура, состоящая из аморфной и кристаллической структурных составляющих [148]. Полученное структурное состояние сплавов авторы работы [84] называют квазиаморфным, или аморфно-кристаллическим, которое является промежуточным между аморфным и кристаллическим. Характер структуры в этом случае зависит от скорости нагрева и охлаждения, температуры и среды отжига.

Аморфно-кристаллическое состояние может демонстрировать качественно новый уровень механических свойств. Этому состоянию сплавов отвечают значения твердости, превышающие значения как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях [84]. Частичная кристаллизация повышает значения упругих модулей и создает предпосылки для более эффективного применения аморфных сплавов в тех случаях, когда к ма-

материалу предъявляются требования не только высокой прочности и вязкости, но и достаточно высоких значений модуля Юнга и модуля сдвига. Наличие кристаллической фазы в аморфной матрице может вызвать и нежелательные последствия: потерю пластичности, структурную однородность, появление локальных напряжений, дефектов и др. Многое зависит от условий, при которых формируется кристаллическая фаза, т. к. это определяет морфологию, фазовый состав и количество структурных составляющих в аморфно-кристаллическом состоянии [70].

На рис. 2.10 представлена зависимость микротвердости HV от температуры отжига для сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$. Наличие нескольких максимумов и минимумов на кривых $HV = f(T)$ авторы работы [84] связывают с тонкими структурными изменениями, происходящими при отжиге: сегрегационными эффектами, вызванными перераспределением высокоподвижных атомов металлоидов, появлением субмикроскопических областей с повышенной корреляцией в расположении атомов, уменьшением степени совершенства аморфной матрицы.

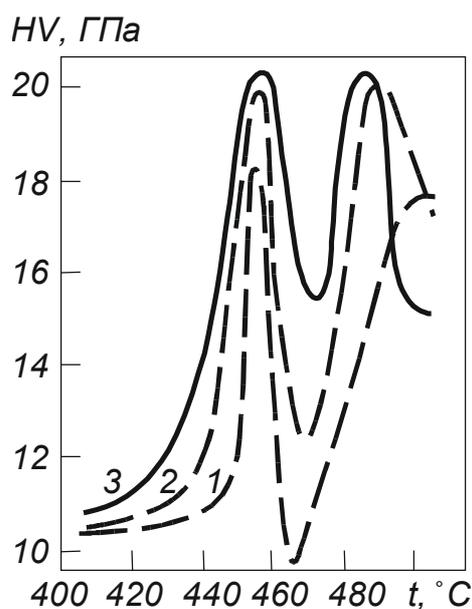


Рис. 2.10. Зависимость микротвердости HV от температуры отжига $t_{отж}$ в области кристаллизации аморфного сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$:
1 – выдержка 1 мин; 2 – выдержка 10 мин; 3 – выдержка 100 мин

Анализируя график (рис. 2.10), авторы работы [70] считают, что оптимальное соотношение между объемной долей, размером и характером распределения кристаллической фазы в аморфной матрице приводит к максимуму твердости. Причем, видимо, в какой-то степени способствует и то, что на ранней стадии образования α -фазы в ней

содержится повышенное количество атомов бора. Снижение микротвердости по мере увеличения температуры отжига связывают с огрублением и увеличением объемной доли α -фазы и, возможно, со снижением до равновесной концентрации в ней атомов бора. Второй пик микротвердости обусловлен появлением в структуре дисперсных боридов, которые образуют с α -фазой колонии сферолитов.

Все аморфные сплавы типа М–Ме становятся хрупкими после термических воздействий в области температур ниже $T_{кр}$. В этой связи аномалии микротвердости на стадии перехода из аморфного состояния в кристаллическое обнаруживаются на фоне практически нулевой пластичности. Поэтому прочность на разрыв не демонстрирует таких высоких значений, как микротвердость, т. к. разрушение происходит, по существу, в упругой области.

Были выполнены эксперименты [103], подтверждающие, что кристаллизация может частично восстановить пластичность. Анализируя их результаты, авторы пришли к выводу, что именно сосуществование аморфной и кристаллической фаз способно обеспечить некоторый рост пластичности. Как только аморфная матрица полностью закристаллизовалась, пластичность оказывается близкой к нулевой. Межфазные границы аморфной и кристаллической фаз могут стать при определенных условиях источниками свободного объема, необходимого для протекания процессов пластической деформации.

Изменение тонкой структуры сплавов при различных режимах отжига может быть использовано как средство управления их прочностными характеристиками.

Глава 3. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО БЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ РАСПЛАВОВ

3.1. Особенности выбора составов аморфизируемых сплавов

Для проведения исследований авторами монографии прецизионные многокомпонентные сплавы на железной основе выбраны не случайно. Практически вся информация по получению лент с аморфной и микрокристаллической структурой, а также исследования их физико-механических, химических и служебных свойств, в том числе исследования механизмов пластической деформации и разрушения аморфных материалов, как правило, посвящена бинарным, реже трех- или четырехкомпонентным сплавам на железной основе. Высокоскоростной закалке расплавов многокомпонентных сплавов уделено недостаточное внимание. Вместе с тем исследования по высокоскоростной закалке расплавов многокомпонентных, на базе традиционных легирующих и аморфизирующих элементов, сплавов на железной основе показали значительное повышение физико-механических свойств этих сплавов. Сложность состава сплавов объясняется необходимостью повышения склонности этих сплавов к аморфизации. Все сплавы типа металл-металлоид практически полностью аморфизируются при суммарном содержании металлоидов (B, C, Si, P) от 15 до 30 ат. %.

Для выбора перспективных сплавов на железной основе было оценено влияние металлоидов на основные механические характеристики, термическую и коррозионную стойкость сплавов (табл. 3.1).

С точки зрения практического использования аморфных высокопрочных сплавов наиболее важным обстоятельством является неравномерность аморфной фазы в структуре. Наиболее действенным способом повышения стабильности структуры аморфных сплавов является повышение температуры кристаллизации путем подбора соответствующего состава сплава. Вместе с этим стабильность структуры определяют металлоиды, используемые для легирования аморфных сплавов. Особопрочные сплавы при быстрой закалке получают при легировании их бором. Эффективной заменой бора является кремний. Фосфор, углерод и германий дают менее заметный эффект повышения стабильности структуры и свойств аморфных сплавов.

Влияние металлоидов на свойства сплавов на железной основе

Параметр	Металлоидные элементы, влияние которых предпочтительнее	Сочетание металлоидов и порядок убывания механических свойств
Прочность	Бор	B → C → Si → P
Твердость	Бор	B → C → Si → P
Сопротивление скручиванию	Кремний	Si → B → C → P
Термическая стабильность	Кремний	Si → B → P → C
Способность к аморфизации	Бор	B → P → C → Si
Коррозионная стойкость	Фосфор	P → C → B → Si

Увеличение силы межатомной связи в аморфных сплавах приводит к снижению подвижности атомов, что обеспечивает повышение температуры кристаллизации и стабильность структуры в аморфном сплаве системы М–Ме при замене железа или легировании сплава другими металлами, такими как хром, молибден, никель, марганец и др. Повышают температуру кристаллизации и другие элементы, стоящие левее железа в периодической системе элементов. Аморфные материалы характеризуются высокими значениями удельной прочности, твердости и износостойкости. Высокую прочность и твердость аморфные сплавы на железной основе при легировании молибденом, хромом сохраняют до высоких температур. Бор является наиболее эффективной легирующей добавкой в аморфных сплавах на основе железа. В сравнении с кремнием, фосфором и углеродом его влияние на прочностные свойства в литом состоянии наиболее высокое. Оптимальная концентрация бора в сплавах на железной основе составляет 3,7–4,8 мас. %. Углерод по влиянию на механические свойства уступает только бору. При дополнительном введении углерода в сплавы на железной основе прочность возрастает. Оптимальная концентрация углерода в таких аморфных сплавах 0,5–1,2 мас. %. Аналогичное влияние на аморфные сплавы на основе железа, бора и кремния оказывает азот. Однако оптимальная концентрация азота должна быть ниже, чем содержание углерода. В приведенных известных комплексах аморфных сплавов азот в качестве легирующей добавки в количестве 0,5 мас. % используют для повышения твердости, износостойкости и других механических свойств сплавов. Кроме того, азот

способствует измельчению микроструктуры сплавов. При совместном введении углерода и кремния достигается карбонитридное упрочнение сплавов на основе железа. Широко используемой легирующей добавкой в сплавы на основе железа является фосфор. Однако прочностные свойства таких сплавов уступают другим аморфным сплавам. Можно рекомендовать его использование в комплексе с другими легирующими добавками, особенно в износостойкие, высокопрочные сплавы и сплавы специального назначения. Заметное повышение механических свойств наблюдается в комплексных сплавах на основе железа и бора при легировании молибденом и марганцем. В сплавах системы Fe–Mo–C при низком содержании углерода (до 0,2 мас. %) выделяется Mo_2C , а при повышении концентрации углерода до 0,5–1,2 мас. % преимущественно выделяются карбиды Mo_6C , Mo_{23}C_6 . Аналогично в сплавах Fe–Mn–C с повышением концентрации марганца вместо карбидов Mn_3C преимущественно выделяются карбиды Mn_{23}C_6 и комплексные карбиды. При этом в ячеистой структуре карбиды не выделяются в матричном растворе, а концентрируются на границах зерен.

Во время быстрого затвердевания расплавов многокомпонентных сплавов на основе железа появлению новых метастабильных фаз способствуют низкие значения свободной энергии зародышеобразования и более высокая скорость их роста в сравнении с термодинамически стабильными фазами. Для этого случая термодинамические характеристики метастабильных фаз, их температуры солидуса и ликвидуса, структура имеют большое значение для интерпретации и прогноза фаз, а также свойств материала, получаемых при высокоскоростной закалке расплава. Можно предположить, что в аморфных сплавах с повышенным содержанием B, Si, Mn, C метастабильные фазы, растущие быстрее, будут доминировать в микроструктуре многокомпонентных сплавов, а образование и рост зародышей стабильных фаз будут затруднены. Этому способствует дополнительное легирование сложнокомпонентных сплавов фосфором или азотом. При этом следует учитывать, что в аморфных металлах отсутствуют такие, присущие кристаллическим металлам, дефекты, как примеси, сегрегации и другие включения, дендритная неоднородность и границы зерен. Вследствие этого микроскопические изменения атомных конфигураций в аморфных сплавах (изменение ближнего порядка, структурная релаксация и др.) и кристаллизация (фазовое расслоение, выделение кристаллических фаз) очень сильно отражаются на механических и эксплуатационных свойствах.

Особенности аморфной структуры оказывают решающее влияние на устойчивость аморфизируемых сплавов при нагреве. Ближний порядок и его химическая составляющая играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании и нагреве аморфизируемых сплавов. Наличие закалочных зародышей в аморфизируемом сплаве, близость их структуры строению образующихся из них кристаллических фаз, расслоение аморфной структуры на несколько аморфных фаз в процессе быстрой закалки расплава отражают возможность получения упорядоченных структур с более высокой степенью топологического и химического ближнего порядка, сходных с элементами кристаллической структуры промежуточных фаз [2].

Определяющую роль в образовании аморфной структуры играет сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами расплава. Образование в структуре новых ассоциатов, отличных от нелегированного аморфного сплава, может создать кинетически выгодные условия для изменения типа кристаллизации, причем ключевую роль во взаимодействии между атомами, влияющем на рост температуры перехода из аморфного в кристаллическое состояние, играет увеличение электронной концентрации d - и s -электронов [2].

На стабильность структуры и физико-механических свойств высокопрочных сплавов на железной основе наиболее действенным образом влияет соответствующий подбор легирующих компонентов.

Сплавы типа $Me-M$, где $M - B, C, Si, P, Ge$, практически полностью аморфизируются при суммарном содержании металлоидов в пределах 15–30 ат. %. Стабильность структуры определяют металлоиды, используемые для легирования сплавов.

В табл. 3.2 показана степень влияния металлоидов, а также их сочетаний на различные свойства аморфных сплавов на основе железа.

Бор является наиболее эффективной легирующей добавкой в сплавах на основе железа для получения аморфной структуры при быстрой закалке расплава [177].

Взаимодействие переходных металлов с металлами подгруппы железа достаточно высокое, что приводит при закалке из жидкого состояния к образованию аморфной фазы типа $Me-Me$ в широком интервале концентраций. Добавки тугоплавких металлов повышают температуру перехода в аморфное состояние, где имеет значение увеличение прочности связи атома-основы Me_1 и легирующего металла Me_2 , а в качестве критерия устойчивости аморфного состояния используется разница электроотрицательностей переходных металлов и

металлоидов (табл. 3.3) [140]. С ростом этой разности наблюдается возрастание термической стабильности аморфных сплавов. Повышение устойчивости аморфных сплавов за счет увеличения переохлаждения связано с уменьшением количества закалочных зародышей. С уменьшением электроотрицательности легирующего элемента возрастает составляющая взаимодействия, связанная с силами электростатического притяжения атомов, а с увеличением числа валентных *d*- и *s*-электронов – связанная с обобществлением внешних электронных оболочек атомов.

Таким образом, изменения свойств аморфных сплавов при их легировании отражают изменения в силе химической связи между компонентами сплавов.

Таблица 3.2

Влияние металлоидов на свойства аморфных сплавов на основе железа

Свойство	Степень влияния металлоида на свойства в порядке убывания					Сочетание металлоидов в порядке убывания				
	B	C	Si	P	Ge	1	2	3	4	5
Способность к аморфизации	1	3	4	2	5	P-C Si-B	P-B	B B-C	P-Si	P
Термическая стабильность	2	4	1	5	2	Si-B	P-Si	B Si-B	B-C	B-Ge
Прочность и твердость	1	2	3	4	5	P-C P-B	B-C	Si-B	B-P	P-C

Таблица 3.3

Электронные конфигурации и электроотрицательности легирующих элементов

Элементы	Электронная конфигурация	Электроотрицательность
Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	1,75
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	1,70
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1,64
Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ⁵	1,56
Mo	[Ar] 4d ⁵ 5s ¹	1,30

Известные к настоящему времени аморфизирующиеся бинарные сплавы разделяются на несколько групп в соответствии с химической природой компонентов (табл. 3.4) [84], [103], [140].

Первая группа – классические аморфные сплавы типа переходный металл–металлоид (ТМ–М). Переходными металлами в группе являются элементы из начала периодической системы (Mo, Cr, W, Ti) и конца ряда (Fe, Co, Ni и др.). В качестве металлоидов служат В, С, Si, Р, Ge и другие, концентрационный интервал аморфизации сплавов близок к эвтектике (содержание металлоидов в пределах 15–30 ат. %).

Переход от двухкомпонентных к многокомпонентным системам увеличивает склонность сплавов данной группы к аморфизации, расширяет концентрационный интервал стеклообразования или может его значительно сдвинуть.

Вторая группа аморфных сплавов – металл–металл (Ме–Ме), металл–переходный металл (Ме–ПМ) и металл–редкоземельный металл (Ме–R). Аморфизирующиеся составы сплава лежат вблизи эвтектики, причем стеклообразование протекает в областях при больших концентрациях атомов большого размера. Равновесные диаграммы состояний данных сплавов характеризуются наличием высокостабильных конгруэнтно-плавящихся фаз Лавеса или родственными структурами Франка–Каспера. В области аморфизации интерметаллические соединения отсутствуют.

Следующая группа образована только переходными металлами (ТМ–ТМ). Данные сплавы характеризуются наличием на диаграмме состояния сложных фаз с тетраэдрическими плотноупакованными структурами, такими как μ - и σ -фазы. Интервал образования аморфных фаз может перекрываться образованием кристаллических соединений.

Таблица 3.4

Классификация бинарных металлических сплавов в соответствии с химической природой их компонентов [84]

Тип системы	Типичные составы	Наиболее стабильные интерметаллические соединения на равновесной диаграмме состояния
ТМ–Ме	$Fe_{80}P_{20}$, $Pd_{80}Si_{20}$	Fe_3P , Fe_2P , Pd_3Si , Pd_2Si
Ме–Ме	$Mg_{70}Zu_{30}$	$MgZu_2$
Ме–ТМ	$Ti_{60}Be_{40}$	$TiBe_{17}$, $TiBe_2$
Ме–R	$Cd_{67}Co_{33}$	$CdCo_2$, $CdCo_5$, $CdCo_{17}$
ТМ–ТМ	$Nb_{60}Ni_{40}$, $Fe_{55}W_{45}$	$NbNi$, Fe_7W_6

Количественно склонность к аморфизации выражается через приведенную температуру стеклования:

$$T_{\text{пр}} = \frac{T_{\text{ст}}}{T_{\text{пл}}}, \quad (3.1)$$

где $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{пл}}$ – температура стеклования и плавления (ликвидуса) сплава соответственно.

Значения $T_{\text{пр}} = 0,45\text{--}0,65$ характерны для большинства аморфных сплавов. Легирование сплава элементами, понижающими $T_{\text{пл}}$ и повышающими $T_{\text{ст}}$, способствует созданию стеклообразующих систем. Температура $T_{\text{ст}}$ имеет тенденцию к повышению в сплавах с сильно взаимодействующими элементами, что связано с процессами структурного и композиционного упорядочения. Влияние легирования сводит к понижению $T_{\text{пл}}$. Установлено [84], что если работает разность размеров атомов или их валентности (растет разность электроотрицательностей), то увеличивается взаимодействие атомов, выраженное в виде отрицательного прироста энтальпии.

Сильное взаимодействие разноименных атомов ведет к образованию интерметаллических соединений, между которыми при низких температурах происходят эвтектические превращения. Для систем Me–Me эти стехиометрические интерметаллические соединения часто являются фазами Франка–Каспера (μ - и σ -фазы), а для систем Me–M – цементитными фазами.

Размерное соотношение атомных радиусов компонентов играет существенную роль в образовании аморфных сплавов. С увеличением различия атомных диаметров компонентов облегчается аморфизация сплавов и увеличивается концентрационный интервал стеклования [122]. В системе Me–M такое размерное соотношение дает реализацию плотной разупорядоченной упаковки сфер различного диаметра, которая имеет более низкий уровень свободной энергии и более высокую степень заполнения пространства по сравнению с системой, состоящей из сфер одного диаметра.

При переходе от двухкомпонентных систем к многокомпонентным роль диаграмм состояния остается в силе. Сплавы тройных и более сложных систем, расположенных вблизи эвтектических составов, проявляют наибольшую склонность в аморфизации, причем это связывается с большой отрицательной теплотой образования жидкого сплава [122].

С чисто кинетической точки зрения аморфизации способствуют факторы, уменьшающие атомную подвижность вещества, подавляющие

или существенно сдерживающие рост кристаллов, препятствующие взаимной разориентации кристаллитов. Подвижность атомов вещества зависит от характера прочности химической связи, температуры, степени отклонения от равновесного состояния, градиентов концентрации и термодинамических функций. Зарождение кристаллов в жидкой или твердой матрице существенно зависит от сложности их химического состава, структура – от степени изменения термодинамического потенциала, которым сопровождается образование новой фазы.

Таким образом, выявляется взаимосвязь между образованием топологически плотноупакованных интерметаллическими соединениями эвтектических фазовых диаграмм и образованием аморфных металлических сплавов.

При разработке новых аморфизируемых систем большую роль играет повышение их термической стабильности. Наиболее действенным способом решения данной задачи является соответствующий подбор химического состава сплава.

Количественным критерием термической стабильности аморфных металлических сплавов используется температура кристаллизации $T_{кр}$. В ряде случаев используется время начала кристаллизации при изотермическом нагреве.

Для большинства аморфных сплавов $T_{кр} = (0,4-0,6)T_{пл}$. В бинарных аморфных сплавах температура кристаллизации возрастает с увеличением концентрации тугоплавких элементов (W, Mo, Re и др.) [94].

Большое значение при получении устойчивых аморфных структур имеет более сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами сплава $A-B$ по сравнению с взаимодействием между атомами $A-A$ и $B-B$. Результаты исследований [4] показывают, что решающее влияние на стабильность аморфной структуры оказывает энергия межатомной связи, которая определяет степень ближнего порядка, подвижность атомов и другие факторы, влияющие на температуру кристаллизации. Электронная плотность и разница размеров атомов косвенно характеризуют величину взаимодействия.

Вид и концентрация металлов оказывают значительное влияние на термическую стабильность аморфных сплавов. Добавление в сплавы на основе железа бора, кремния, углерода, фосфора значительно увеличивает температуру кристаллизации.

Отмечается [13], [94] относительно высокая тепловая стабильность ряда аморфных сплавов системы $Me-Me$. Добавка металлоидов к таким двойным сплавам повышает их термическую стабильность.

Роль влияния металлических элементов на термическую стабильность аморфных сплавов связывается [76] с концентрацией валентных электронов, различием атомных диаметров с основным компонентом сплава и энергией когезии.

В аморфных сплавах на основе металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) с бором добавление третьего металлического элемента проявляется в изменении критических точек и кинетики кристаллизации, а также в изменении концентрационных областей, в которых проявляется тот или иной тип кристаллизации.

Отмечается [104], что усиление межатомной связи между железом и легирующим металлом, а также бором и легирующим металлом увеличивает термическую устойчивость аморфного состояния. Температура кристаллизации зависит от среднего числа валентных электронов, определяющих связь между атомами металла в сплаве, причем увеличение концентрации *s*- и *d*-электронов, дающих вклад в связь атомов металла, повышает температуру кристаллизации.

При исследовании влияния состава сплава на температуру кристаллизации сплава Fe–Me–B, Ni–Me–B, Fe–Me–Si–B (где Me – Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Zr) установлено [4], что легирующие элементы увеличивают термическую стабильность исследованных сплавов в порядке: Cr, V, Mo и W, Nb и Ta, Zr.

Показано [4], что на термическую стабильность аморфных сплавов Fe–Si–B и Ni–Si–B при легировании их переходными металлами, кроме электронной концентрации, влияет различие атомных радиусов компонентов сплава. Температура кристаллизации сплавов повышается, если легирующий элемент имеет атомный радиус больше радиуса железа или никеля, в противном случае температура кристаллизации снижается. Расчеты, выполненные в приближении модели жестких сфер для атомов с различными элементами [4], показывают, что с увеличением влияния размерного фактора снижается свободный объем и возрастает энтропия, т. е. понижается свободная энергия сплава, что с термодинамической точки зрения стабилизирует аморфную структуру.

Таким образом, из анализа влияния физико-химических факторов на формирование структуры и стабильность аморфных металлических сплавов, а также влияния химического состава на механические свойства и износостойкость аморфных сплавов состав исходных аморфизируемых сплавов на основе железа, получаемых высокоскоростной закалкой из расплава и последующим атриторным диспер-

гированием, выбирался исходя из условий эксплуатации, при этом отдавалось предпочтение их комплексному легированию металлами и металлоидами. Для этих целей были выбраны сплавы следующих систем: Fe–Ni–Mo–Co–Cr–B–Si, Fe–Ni–Mo–Co–Cr–B, Fe–P–C–Si–Al–B.

3.2. Оборудование и аппаратура для высокоскоростной закалки расплава

С целью получения быстрозакаленных лент из аморфизируемых сплавов разработана экспериментальная установка для спиннингования металлического расплава, включающая промышленный высокочастотный генератор ВЧГ 6-60/0,44, технологический модуль и устройство подачи расплавленного металла. Общий вид экспериментальной установки представлен на рис. 3.1, а структурная схема изображена на рис. 3.2.

Технологический модуль предназначен для быстрой закалки металлического расплава. Модуль выполнен на базе массивной станины, конструктивно разомкнутой с устройством подачи расплавленного металла и высокочастотным генератором для исключения влияния на них низкоамплитудной вибрации, возникающей при работе модуля. На станине модуля в опорах качения 1 горизонтально закреплен вал 2 с установленным на нем теплоприемником 3. Теплоприемник выполнен из высокотеплопроводного материала (медь) в виде диска диаметром 700 мм и толщиной 20 мм с параметром шероховатости цилиндрической поверхности $R_a = 0,16-0,25$. Максимальное радиальное биение теплоприемника – 70 мкм. Вращение теплоприемника осуществляется через повышающую клиноременную передачу 4 от электродвигателя 5 ПСТ-41, закрепленного на станине модуля, с электроприводом 6 ЭПУ2-1. Регулирование и измерение частоты вращения теплоприемника в диапазоне 100–3000 об/мин производится системой управления электроприводом 7 СУЭ-7585, оснащенной датчиком оборотов 8 ПДФ-3, который соединен с валом 2 через безлюфтную муфту 9. Система СУЭ-7585 обеспечивает поддержание и измерение заданной частоты вращения теплоприемника с точностью 12 об/мин.

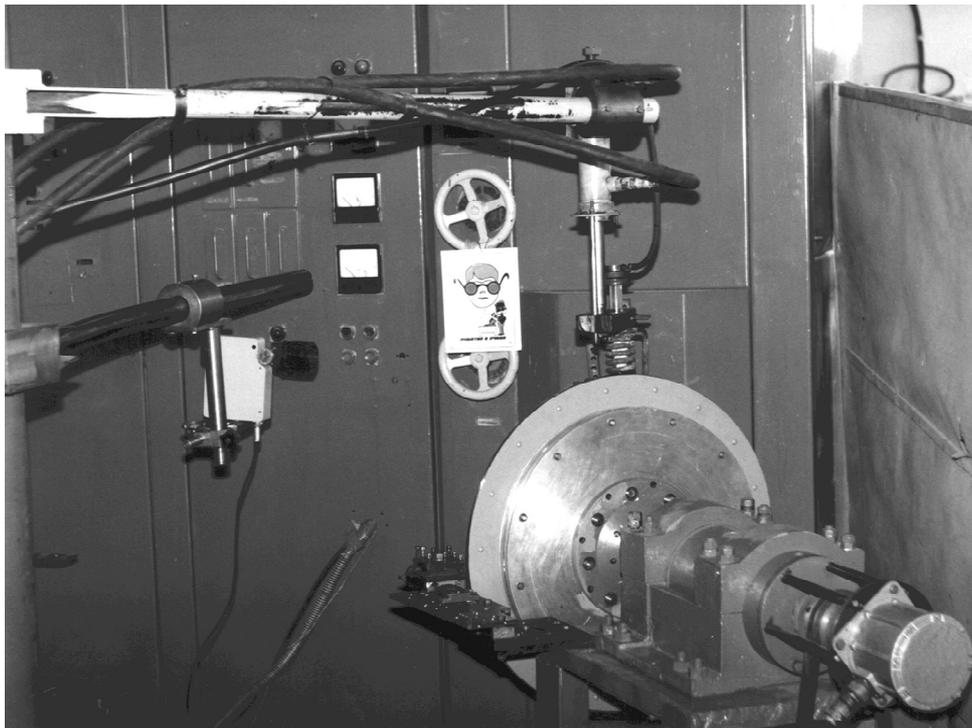
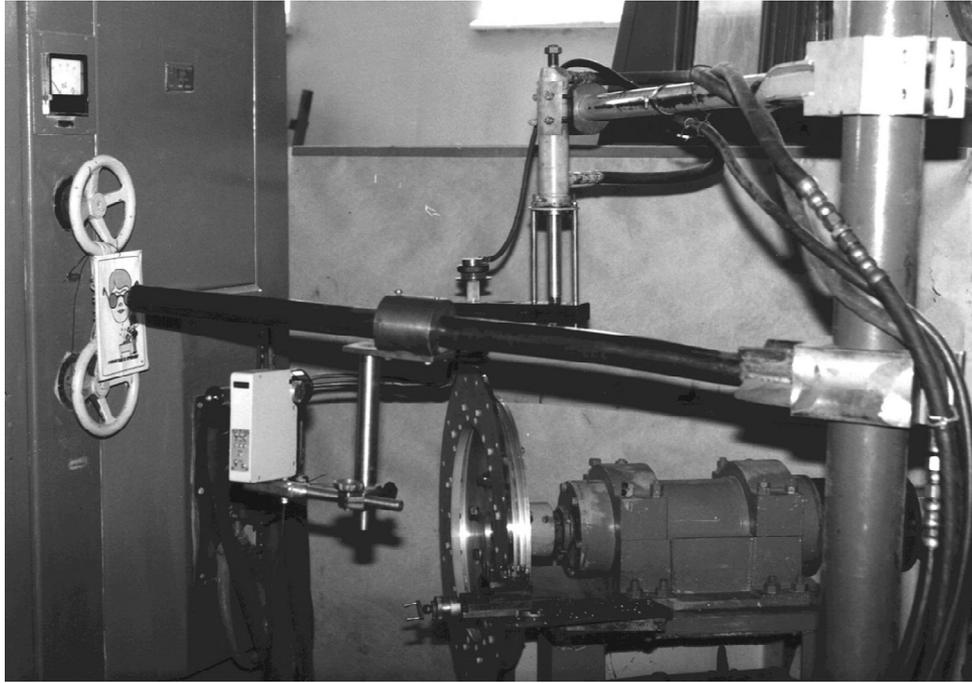


Рис. 3.1. Общий вид экспериментального оборудования для спиннингования металлического расплава

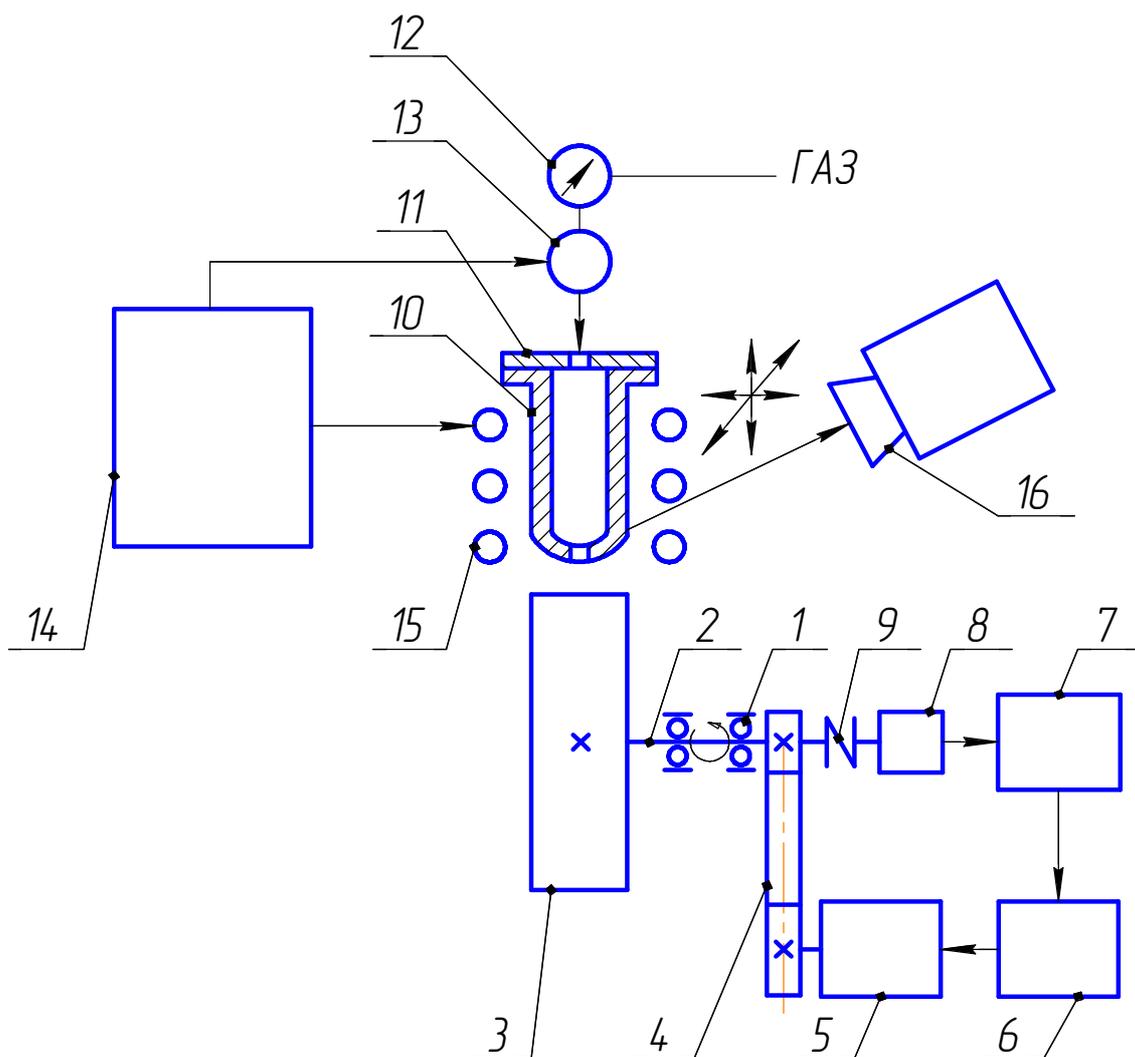


Рис. 3.2. Структурная схема экспериментального оборудования для спиннингования металлического расплава:

- 1 – опора качения; 2 – вал; 3 – теплоприемник; 4 – клиноременная передача; 5 – электродвигатель; 6 – электропривод; 7 – система управления электроприводом; 8 – датчик оборотов; 9 – муфта; 10 – тигель; 11 – устройство герметизации тигля; 12 – манометр; 13 – электроклапан; 14 – высокочастотный генератор; 15 – индуктор; 16 – пирометр

Устройство подачи расплавленного металла предназначено для формирования струи расплава и подачи ее на цилиндрическую поверхность вращающегося теплоприемника. Устройство содержит тигель 10, установленный на механизме, позволяющем перемещать его в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Механизм перемещения обеспечивает прецизионную регулировку положения тигля от ходовых винтов в горизонтальной плоскости и быстрое вертикальное перемещение тигля от пневмоцилиндра с регулировкой его положе-

ния по конечным упорам. Работой пневмоцилиндра вертикального перемещения тигля управляют с помощью электроклапанов, приводимых в действие с пульта управления генератора ВЧГ6-60/0,44 за счет установки на его приборной панели дополнительных тумблеров. Тигель выполнен из кварцевой трубки с наружным диаметром 25 мм и длиной 150 мм, имеющей капиллярное отверстие в донной части и фланец в верхней части. Герметизация тигля осуществляется с помощью приспособления 11, прикрепленного к фланцу тигля, в котором расположен штуцер для подачи в тигель защитного газа. Давление подаваемого газа регулируется с помощью редукционного клапана с манометром 12, а управление подачей газа осуществляется с помощью электроклапана 13, приводимого в действие с пульта управления генератора ВЧГ6-60/0,44.

Высокочастотный генератор 14 ВЧГ6-60/0,44 служит для питания индукционного контура 15, предназначенного для плавления металлического материала, находящегося в тигле. Основные технические характеристики высокочастотного генератора ВЧГ6-60/0,44 приведены в табл. 3.5. Индукционный контур закреплен на корпусе генератора ВЧГ6-60/0,44 и расположен на высоте 75 мм над верхней точкой цилиндрической поверхности теплоприемника с целью снижения его нагрева.

Таблица 3.5

Основные технические характеристики высокочастотного генератора ВЧГ6-60/0,44

Наименование параметра, единица измерения	Характеристика
Мощность, кВт	0–60
Рабочая частота, МГц	0,44 ± 0,011
Напряжение на нагревательном контуре, кВ	0–8
Коэффициент полезного действия, %	75

Температуру материала в тигле контролировали прецизионным пирометром 16 яркостного типа Крок-2 с точностью ±4 °С.

Тигель заполняли исходным материалом на высоту 50–80 мм (масса загрузки составляла около 100–150 г), герметизировали и устанавливали на механизм перемещения. Регулировкой механизма перемещения располагали тигель внутри индукционного контура над верхней точкой цилиндрической поверхности теплоприемника. Ко-

нечные упоры, ограничивающие вертикальное перемещение тигля, фиксировали таким образом, что в верхнем положении тигля весь находящийся в нем материал располагался внутри индукционного контура, а в нижнем положении тигля его выходное отверстие находилось на 0,5–1 мм выше верхней точки цилиндрической поверхности теплоприемника. Первоначально тигель устанавливали в верхнем положении. Частоту вращения теплоприемника задавали равной 500–600 об/мин, а давление инертного газа над зеркалом расплава – 0,2–0,5 МПа.

После подготовки экспериментального оборудования к работе приводили теплоприемник во вращение, а на индукционный контур подавали напряжение 5–6 кВ для плавления материала, находящегося в тигле. В процессе нагрева температуру материала в тигле непрерывно контролировали пирометром. По достижении требуемой температуры расплава (на 50–100 °С выше температуры ликвидус) подачу напряжения на индукционный контур прекращали и одновременно перемещали тигель в нижнее положение. Далее подавали в тигель от баллона защитный газ (аргон ГОСТ 10157–79), избыточное давление которого обеспечивало выдавливание струи расплава через выходное отверстие на цилиндрическую поверхность вращающегося теплоприемника.

При взаимодействии струи расплава с поверхностью теплоприемника на ней образуется ванна расплава, из которой под действием сил адгезионного сцепления и вязкого трения в слоях жидкого сплава движущаяся поверхность теплоприемника непрерывно удаляет слой расплава. Находясь в контакте с поверхностью теплоприемника, удаленный слой охлаждается и затвердевает, превращаясь в металлическую ленту. При быстром охлаждении твердая лента испытывает тепловые деформации, приводящие к нарушению силы ее сцепления с поверхностью теплоприемника, что обеспечивает отделение ленты от поверхности теплоприемника и удаление ее в сборник под действием центробежной силы.

Процесс осуществляли до полного истечения расплава из тигля, после чего работу экспериментального оборудования останавливали, быстрозакаленную ленту извлекали из сборника, а оборудование готовили к следующему циклу работы.

3.3. Анализ структурообразования аморфизируемого сплава на основе железа в процессе высокоскоростной закалки из расплава

Предельным случаем термодинамической нестабильности твердых металлов и сплавов является их некристаллическое, или аморфное (стеклообразное), структурное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка в относительном расположении атомов, т. е. отсутствием трансляционной симметрии, которая является основным и неотъемлемым свойством правильных кристаллических решеток. Идеальное некристаллическое состояние, при котором трансляционная симметрия отсутствует по любому из направлений трехмерного пространства, и идеальное монокристаллическое состояние можно рассматривать как две крайние возможности существования конденсированных металлов. Между ними находятся состояния, имеющие различные степени упорядочения. Общим для всех металлов и сплавов в некристаллическом состоянии является наличие у них ближнего и отсутствие дальнего порядка в относительном расположении атомов.

Переход вещества из жидкой фазы в твердую стеклообразную фазу характеризуется рядом специфических особенностей, которые не наблюдаются при обычной кристаллизации. Функции состояния (энергия, энтропия, энтальпия, удельный объем) изменяются с уменьшением температуры непрерывно и почти линейно (рис. 3.3). Однако вблизи температуры стеклования на кривых появляются перегибы. Первые производные от функции состояния по температуре (теплоемкость, коэффициент термодинамического расширения) меняются вблизи температуры стеклования скачком, а вторые производные (теплопроводность, диэлектрические потери) характеризуются наличием максимума, что позволяет рассматривать стеклообразование как термодинамический переход II рода [140].

Минимальную скорость охлаждения, необходимую для подавления кристаллизации, называют критической, а температуру, которой соответствует величина динамической вязкости охлаждаемой жидкости 10^{12} – 10^{13} П, называют температурой стеклования $T_{ст}$. Критическая скорость охлаждения и температура стеклования зависят от природы жидкости и являются одними из основных характеристик ее склонности к некристаллическому затвердеванию.

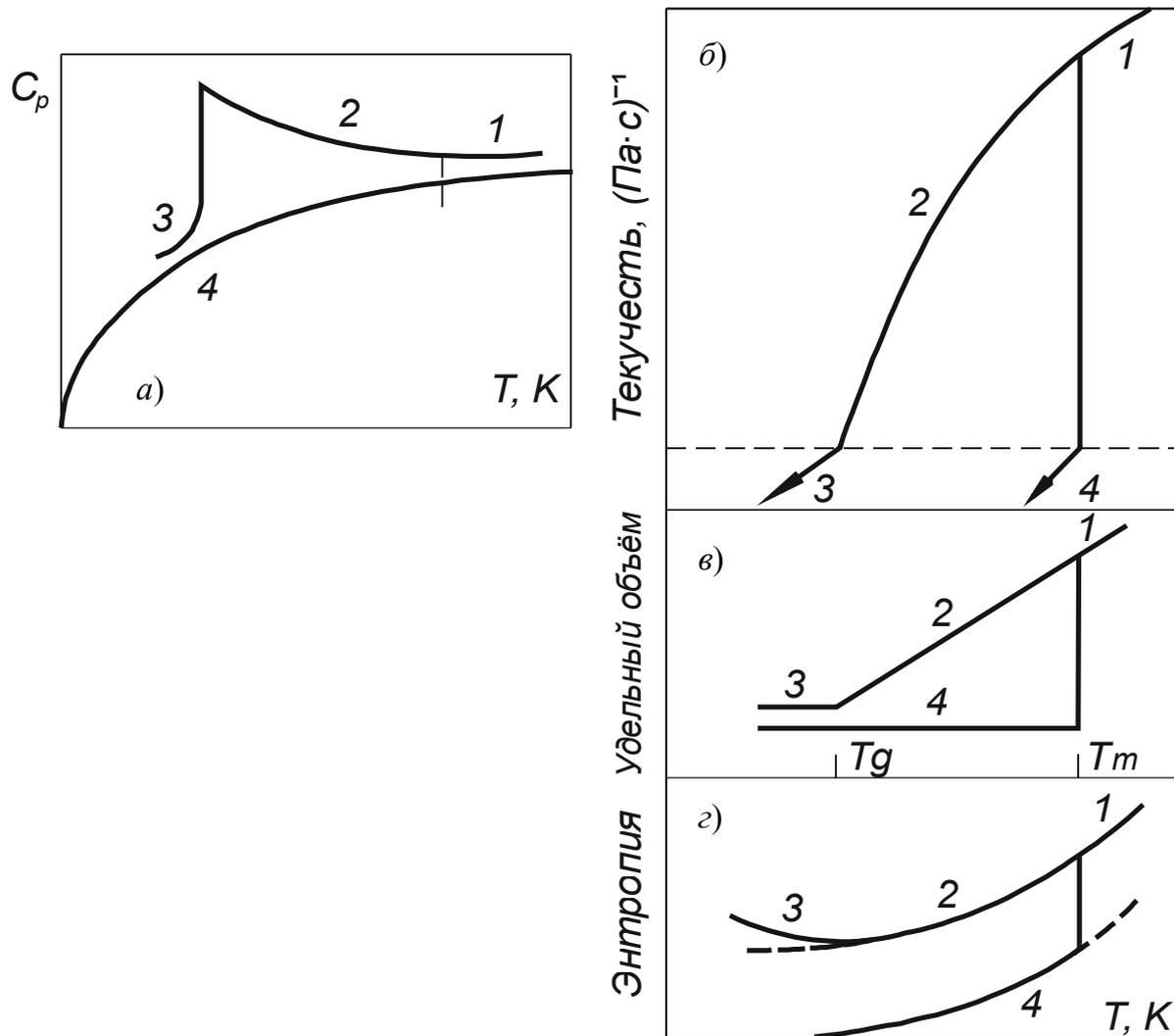


Рис. 3.3. Изменения свойств вещества в окрестности температур стеклования:
a – теплоемкость; *б* – вязкость; *в* – объем; *г* – энтропия:
 1 – жидкость; 2 – переохлажденная жидкость; 3 – аморфное состояние;
 4 – кристалл

Равновесная структура расплава определяется минимумом свободной энергии:

$$F = U - TS, \quad (3.2)$$

где U – внутренняя энергия; T – температура; S – энтропия, и формируется в результате протекания двух конкурирующих процессов: стремления структурных элементов расплава к упорядоченному расположению (уменьшение внутренней энергии U) и стремления к беспорядку (увеличение энтропии S). При сверхбыстром охлаждении расплава от температуры $T_1 > T_{ст}$ до $T_2 < T_{ст}$ свободная

энергия не успевает достичь минимума, и структура перешедшего в твердое состояние вещества может быть сходной в той или иной степени со структурой расплава, существующего при T_1 .

При переохлаждении жидкости определенного состава ниже линии равных значений свободной энергии твердой и жидкой фаз до температуры T_1 существует термодинамический стимул ΔG перехода жидкости в твердую аморфную фазу того же состава.

Термодинамический стимул ΔG перехода фазы, образовавшейся бездиффузионным путем, в равновесную смесь фаз при T_1 относительно мал. В условиях сверхбыстрого охлаждения метастабильная фаза может быть зафиксирована при низких температурах, где равновесным является многофазное состояние сплава. С увеличением степени переохлаждения термодинамический стимул ΔG перехода увеличивается.

Формирование аморфной структуры металлического сплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и скоростью охлаждения расплава, причем первые два определяются физико-химическими свойствами сплава, а последняя – теплофизическими условиями его затвердевания.

Согласно теории Джонсона–Мела–Аврами [2] относительное количество X малой доли кристаллической фазы, образовавшейся за время t , в предположении постоянства частоты гомогенного зародышеобразования (влиянием гетерогенного зародышеобразования в относительно чистых металлических расплавах можно пренебречь) и роста сферических кристаллов определяется выражением:

$$X = \frac{\pi}{3} I_{\text{гом}} U_{\text{к}}^3 t^4, \quad (3.3)$$

где $I_{\text{гом}}$ – частота гомогенного образования критического зародыша кристаллической фазы; $U_{\text{к}}$ – скорость роста кристалла.

Частота гомогенного образования критического зародыша в стационарных температурных условиях [2]:

$$I_{\text{гом}} = \frac{DN}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (3.4)$$

где D – среднее значение коэффициента диффузии атомов через границу «расплав–кристалл»; N – объемная концентрация атомов; a_0 –

средний атомный диаметр компонентов сплава; ΔG – свободная энергия образования критического зародыша в моле вещества; T – температура.

Согласно теории Ульмана–Девиса [68] для металлических расплавов можно записать:

$$I_{\text{гом}} = \frac{DN}{a_0^2} \exp\left(-\frac{1,07}{T_{\text{от}}^3 \Delta T_{\text{от}}^2}\right), \quad (3.5)$$

где $T_{\text{от}}$ – относительная температура, $T_{\text{от}} = \frac{T}{T_{\text{пл}}}$; $\Delta T_{\text{от}}$ – относительное переохлаждение, $\Delta T_{\text{от}} = \frac{T_{\text{пл}} - T}{T_{\text{пл}}}$.

Скорость роста кристалла [68]:

$$U_{\text{к}} = \frac{fD}{a_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{от}} \Delta H_{\text{пл}}}{RT}\right)\right), \quad (3.6)$$

где f – относительное количество узлов на поверхности растущего кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из жидкости ($f = 1$ – для плотноупакованных кристаллов; $f = 0,2\Delta T_{\text{от}}$ – для фасеточных кристаллов [87]); $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления.

Считая, что выполняется соотношение Стокса–Энштейна [2]:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta(T)a_0}, \quad (3.7)$$

где k – постоянная Больцмана; $\eta(T)$ – температурная зависимость динамического коэффициента вязкости.

Из уравнения (3.3) с учетом равенств (3.4)–(3.7) получим:

$$t = \frac{9,3\eta(T)}{kT} \sqrt[4]{\frac{a_0^9 X}{f^3 N} \frac{\exp\left(\frac{1,07}{T_{\text{от}}^3 \Delta T_{\text{от}}^2}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{от}} \Delta H_{\text{пл}}}{RT}\right)\right)^3}}. \quad (3.8)$$

Равенство (3.8) позволяет построить зависимости температура–время–превращение (ТВП) и определить время, необходимое для образования заданного количества кристаллической фазы.

Недостатком данного подхода является предположение об изотермическом характере ранних стадий кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. Однако, по мнению авторов [68], [87], влиянием нестационарных процессов на зародышеобразование можно пренебречь.

Формирование металлического волокна на поверхности кристаллизатора при спиннинговании расплава происходит в условиях большого переохлаждения расплава, что обуславливает образование метастабильных кристаллических и аморфных фаз. Для определения тепловых условий структурообразования металлических волокон при высокоскоростной закалке расплава необходимо совместное решение гидродинамических и теплофизических задач, что возможно только в отдельных случаях. В нашем случае задача теплофизики охлаждения металлического волокна на поверхности кристаллизатора рассматривалась в упрощенном виде.

Процесс аморфизации металлического сплава в условиях сверхбыстрого охлаждения из расплава можно рассматривать как фазовый переход II рода [140], поэтому наличием скрытых теплот фазовых переходов при затвердевании металла будем пренебрегать. Наличие загрязнений, окислов и газов на поверхности теплоприемника препятствует теплопереносу от охлаждаемого материала. Неидеальность теплового контакта между теплоприемником и охлаждаемым волокном учтем введением коэффициента теплопередачи по закону Ньютона. В предположении одномерного теплового потока в направлении теплоприемника и постоянства теплофизических свойств охлаждаемого материала, математически задачу охлаждения металлического волокна сформулируем в следующем виде:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{d^2 T(x,t)}{dx^2}, \quad (3.9)$$

где $T(x,t)$ – температурное поле охлаждаемого волокна в линейной системе координат; x, t – переменные пространства и времени соответственно; a – коэффициент теплопроводности.

При начальном условии:

$$T(x,0) = T_p, \quad (3.10)$$

где T_p – температура расплава, и граничных условиях:

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = 0; \quad (3.11)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(h,t)}{\partial x} = k(T(h,t) - T_T), \quad (3.12)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; k – коэффициент теплопередачи по закону Ньютона; $T(0,t)$, $T(h,t)$ – температура на свободной поверхности и поверхности волокна, контактирующей с теплоприемником, соответственно; h – толщина волокна.

Решение системы (3.9)–(3.12) ищем операционным методом. После применения интегрального преобразования Лапласа вида:

$$f(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt, \quad (3.13)$$

где $f(s)$ – изображение функции $f(t)$ в комплексной области; s – комплексная переменная,

уравнение (3.9) с учетом равенства (3.10) примет вид:

$$\frac{\partial^2 T(x,s)}{\partial x^2} - \frac{s}{a} T(x,s) = -\frac{T_p}{a}. \quad (3.14)$$

Граничные условия (3.11) и (3.12) после применения к ним преобразования Лапласа (3.13) примут вид:

$$\frac{\partial T(0,s)}{\partial x} = 0; \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial T(h,s)}{\partial x} = -\frac{k}{\lambda} \left(T(h,s) - \frac{T_T}{s} \right). \quad (3.16)$$

Уравнение (3.14) является неоднородным линейным дифференциальным уравнением второго порядка, решение которого записывается следующим образом:

$$T(x,s) = A \exp\left(x\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + B \exp\left(-x\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + \frac{T_p}{s}, \quad (3.17)$$

где A и B – постоянные интегрирования.

Постоянные величины A и B находим из граничных условий (3.11) и (3.12):

$$A = B = \frac{T_T - T_p}{s \left(\frac{\lambda}{k} \sqrt{\frac{s}{a}} \operatorname{sh} \left(h \sqrt{\frac{s}{a}} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(h \sqrt{\frac{s}{a}} \right)}. \quad (3.18)$$

Таким образом, равенство (3.17) примет вид:

$$T(x, s) = \frac{T_T - T_p}{s \left(\frac{\lambda}{k} \sqrt{\frac{s}{a}} \operatorname{sh} \left(h \sqrt{\frac{s}{a}} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(h \sqrt{\frac{s}{a}} \right)} \operatorname{ch} \left(x \sqrt{\frac{s}{a}} \right) + \frac{T_p}{s}. \quad (3.19)$$

Анализ равенства (3.19) показывает, что первое слагаемое – отношение двух обобщенных полиномов, причем знаменатель не содержит постоянной, поэтому для обратного интегрального преобразования справедлива теорема Хавесайда [88].

Обратное преобразование Лапласа для второго слагаемого равенства (3.19) легко выполнить с помощью известных таблиц [9].

С учетом вышеизложенного находится температурное поле и скорость охлаждения металлического волокна в процессе высокоскоростной закалки расплава.

Обратное преобразование Лапласа для равенства (3.19) примет вид:

$$T(x, s) = T_T + 2(T_p - T_T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\delta_n)}{\delta_n + \cos(\delta_n) \sin(\delta_n)} \times \\ \times \cos \left(\frac{x \delta_n}{h} \right) \exp \left(- \frac{\delta_n^2 a t}{h^2} \right), \quad (3.20)$$

где δ_n – положительные корни трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{ctg} \delta = \frac{\delta \lambda}{k h}. \quad (3.21)$$

Скорость охлаждения волокна:

$$V(x, t) = \frac{2a}{h^2} (T_T - T_p) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta_n^2 \cdot \sin(\delta_n)}{\delta_n + \cos(\delta_n) \sin(\delta_n)} \times \\ \times \cos \left(\frac{x \delta_n}{h} \right) \exp \left(- \frac{\delta_n^2}{h^2} \right). \quad (3.22)$$

Совокупность выражений (3.8) и (3.20) дает возможность установить связь между тепловыми условиями охлаждения и процессами структурообразования в охлаждаемом материале.

Решить систему уравнений (3.8) и (3.20) в явном виде не представляется возможным, поэтому объемное содержание кристаллической фазы в быстро охлаждаемом материале волокна можно определить графически – путем наложения ТВП-диаграмм и температурно-временных зависимостей охлаждения сплава.

Кривые ТВП, построенные для изучаемой системы сплавов, представлены на рис. 3.4–3.6. При построении кривых ТВП температурную зависимость вязкости сплавов аппроксимировали по закону Фогеля-Фулчера, а относительное количество кристаллической фазы принимали $X = 10^{-6}$. ТВП-диаграммы строили для γ -Fe фазы, которая наиболее вероятно образуется по эвтектической реакции при сверхбыстрой закалке и кристаллизации аморфизируемых сплавов на основе Fe. Форма ТВП-диаграмм определяется конкурированием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением подвижности атомов. Сначала с ростом переохлаждения время, необходимое для кристаллизации заданного объема сплава, уменьшается, затем достигает минимального значения, а в дальнейшем увеличивается с понижением температуры. Для получения аморфной структуры кривые, характеризующие тепловые условия охлаждения сплава, должны находиться левее линии ТВП-диаграммы.

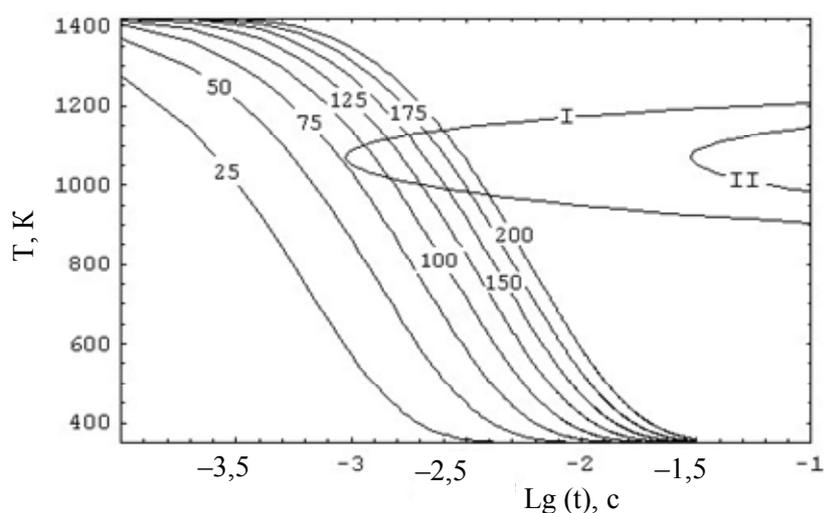


Рис. 3.4. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения сплава Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при спиннинговании его расплава: I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм

Из анализа кривых ТВП видно, что сплавы Fe–Cr–Ni–Mo–Mn–Al–B–C и Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si примерно одинаковы по своей аморфизирующей способности, а получение полностью аморфной структуры сплава в случае спиннингования их расплавов возможно при толщине изделия около 75 мкм. Наиболее легко аморфизирующимся сплавом является Fe–Al–P–C (полностью аморфное изделие возможно при толщине более 200 мкм).

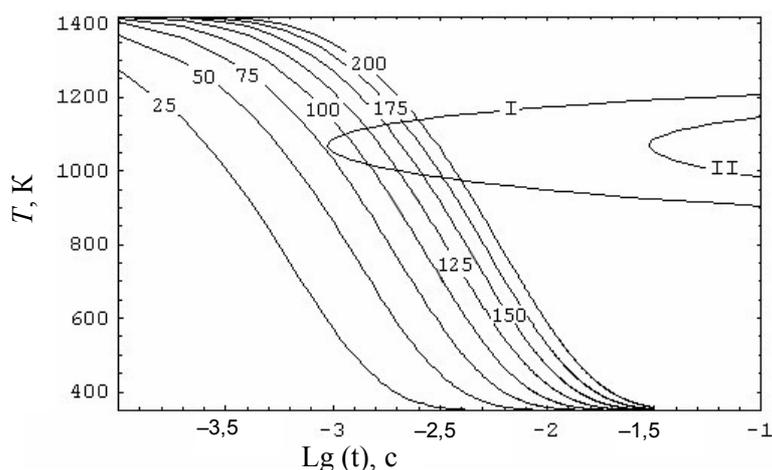


Рис. 3.5. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения сплава Fe–Cr–Ni–Mo–Mn–Al–B–C при спиннинговании его расплава: (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

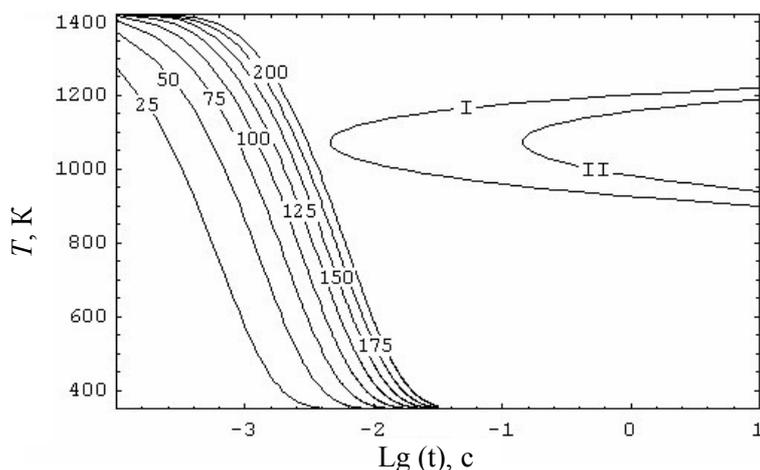


Рис. 3.6. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения сплава Fe–Al–P–C при спиннинговании его расплава (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых волокон, мкм)

С точки зрения кинетики кристаллизации возможность образования аморфной структуры металлического сплава при его быстрой закалке из расплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и скоростью охлаждения расплава. Изменение физико-химического состава прецизионных сплавов на основе железа при их спиннинговании из расплавов расширяет пределы возможности достижения аморфного состояния получаемых волокон.

Глава 4. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА АМОРФИЗИРУЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

4.1. Условия некристаллического затвердевания металлических сплавов

Формирование структуры металлических сплавов в условиях сверхбыстрого охлаждения из расплава способствует образованию метастабильных кристаллических и стеклообразных (аморфных) фаз, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики материала [2], [177]. К настоящему времени аморфное состояние зафиксировано в разнообразных двойных, тройных и более сложных металлических системах [101], [177], также в чистых металлах [2]. Возможность получения аморфной фазы в чистых металлах и различных сплавах в широкой области концентрации легирующих элементов свидетельствует о том, что в процессе стеклования решающую роль играют не физико-химические характеристики материала, а температурно-временные (кинетические) условия его затвердевания из расплава. По-видимому, любой расплав можно перевести в твердое аморфное состояние, если скорость его охлаждения будет превышать критическую – минимальную скорость охлаждения, необходимую для подавления процессов образования и роста кристаллической фазы в переохлажденном расплаве. При этом физико-химические характеристики расплава могут облегчать получение аморфного состояния металлических сплавов в ходе практической реализации процессов быстрой закалки путем снижения значений критической скорости охлаждения.

Как известно, процесс кристаллизации осуществляется по диффузионному механизму, определяющим фактором которого является подвижность атомов компонентов сплава. При быстром охлаждении кинетика процессов зарождения и роста кристаллов претерпевает значительные изменения. С увеличением скорости охлаждения увеличивается степень переохлаждения расплава ниже термодинамиче-

ски равновесной температуры затвердевания, увеличивается вязкость расплава и уменьшается диффузионная подвижность атомов компонентов сплава. При значительном переохлаждении расплава диффузия атомов практически прекращается, а образование периодических атомных конфигураций (кристаллов) становится невозможным, в результате чего возникает твердое тело с расположением атомов, как в переохлажденном расплаве.

Процесс перехода вещества из жидкого состояния, для которого сохраняется метастабильное равновесие при заданной скорости охлаждения, в твердое состояние, при котором структура вещества перестает меняться с температурой (т. е. «заморожена»), называется стеклованием [145]. Момент перехода вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние принято характеризовать температурой $T_{ст}$ стеклования, за которую принимают температуру наиболее резкого изменения температурной зависимости какого-либо свойства вещества, и характеристикой динамической вязкости $\eta_{ст} = 10^{12}$ Па · с [100], [101], [145]. Твердое стеклообразное (аморфное) состояние вещества характеризуется отсутствием дальнего топологического порядка в расположении атомов и в некотором роде эквивалентно структуре жидкости. Качественное различие между жидким и твердым стеклообразным состоянием можно определить по характеру движения атомов: в жидкости движения носят трансляционный (диффузионный) характер, тогда как в аморфном твердом, как и в кристаллическом, теле движения атомов почти исключительно колебательные. На практике следует говорить не об аморфной структуре, характеризующейся полным отсутствием кристаллической фазы, а о рентгеноаморфной структуре сплава, содержащей как аморфную фазу, так и экспериментально неопределяемое малое количество кристаллической фазы. Принято считать [100], [101], что условию рентгеноаморфности отвечает объемная доля кристаллической фазы $X_{min} = 10^{-6}$.

Определение необходимых условий некристаллического затвердевания и выявление физико-химических факторов, способствующих стеклообразованию металлических сплавов, можно осуществить путем математического описания процессов зарождения и роста кристаллической фазы в условиях непрерывного охлаждения металлического расплава. Согласно статистической модели кинетики объемной кристаллизации [85] относительное количество кристаллической фазы, образовавшейся за определенный период времени t в переохлажденном металлическом расплаве, определяется выражением

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I(\tau)V(t-\tau)d\tau\right), \quad (4.1)$$

где $I(\tau)$ – частота образования критических зародышей кристаллической фазы; $V(t-\tau)$ – объем одиночного кристалла, растущего с момента времени τ к моменту времени t .

На начальной стадии кристаллизации, когда имеет место «свободный» рост кристаллов, форму одиночного кристалла можно считать сферической. Для случая образования и неизотермического роста объем сферического кристалла, растущего в переохлажденной жидкости с момента времени τ к моменту времени t , составит [32]:

$$V = (t - \tau) = \frac{4\pi}{3} \left(R_k(\tau) + \int_{\tau}^t U_k(x) dx \right)^3, \quad (4.2)$$

где $R_k(\tau)$ – критический радиус зародыша кристаллической фазы; $U_k(t)$ – линейная скорость роста кристалла.

Подставив зависимость (4.2) в выражение (4.1), получим кинетическое уравнение начальной стадии кристаллизации при непрерывном переохлаждении металлического расплава в течение времени t [32]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \int_0^t I(\tau) \left(R_k(\tau) + \int_{\tau}^t U_k(x) dx \right)^3 d\tau\right). \quad (4.3)$$

Согласно кинетическому уравнению кристаллизации (4.3) возможность образования аморфной структуры металлического сплава в процессе быстрой закалки расплава определяется в основном частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и временем переохлаждения до момента затвердевания. Частота зарождения и скорость роста кристаллов определяются физико-химическими свойствами сплава, а время до момента затвердевания – скоростью охлаждения его расплава. Путем установления функциональной связи между температурно-временными условиями зарождения и роста кристаллической фазы и охлаждения расплава имеется возможность предсказания результатов и оптимизации основных технологических режимов высокоскоростной закалки расплава с целью формирования рентгеноаморфной или аморфно-кристаллической структуры сплава, обеспечивающей высокие эксплуатационные характеристики материала [32].

Кинетические условия образования аморфной структуры металлических сплавов при охлаждении из жидкого состояния можно выразить уровнем критической скорости $V_{кр}$ охлаждения, которая является одной из основных характеристик склонности жидкости к некристаллическому затвердеванию и зависит от ее физико-химических свойств. Из выражения (4.3), после замены переменной интегрирования и соответствующих математических преобразований с учетом малости радиуса R_k критического зародыша и в предположении постоянства скорости охлаждения расплава во времени, получим следующую оценку критической скорости охлаждения металлического расплава [32]:

$$V_{кр} = \left(-\frac{4\pi}{3\ln(1-X_{\min})} \int_{T_{cr}}^{T_{пл}} I(T) \left(\int_{T_{cr}}^T U_k(\tau) d\tau \right)^3 dt \right)^{1/4}. \quad (4.4)$$

Выражение (4.4), при известных оценках частоты зарождения $I(T)$ и скорости роста $U_k(T)$ кристаллов, позволяет установить связь между физико-химическими свойствами и критической скоростью охлаждения металлического расплава. Поскольку частота зарождения и скорость роста кристаллической фазы определяются физико-химическими свойствами расплава, способность металлических сплавов к аморфизации значительно различается в зависимости от их химического состава. Теоретическое описание $I(T)$ и $U_k(T)$ удовлетворительно разработано для однокомпонентных металлических расплавов и встречает большие трудности для многокомпонентных систем [121], [151]. Образование малого количества кристаллов существенно не изменяет состав жидкости, поэтому на начальной стадии кристаллизации для описания частоты образования и скорости роста кристаллической фазы можно воспользоваться теорией, развитой для монокристаллических жидкостей [121], [151], [181], [239].

Для термически активированного движения атомов на поверхности раздела «зародыш–жидкость» частота гомогенного стационарного зародышеобразования (влиянием гетерогенного зародышеобразования в относительно чистых металлических расплавах прецизионных аморфизируемых сплавов можно пренебречь) кристаллов [121]:

$$I(T) = \frac{D_n N_v}{d^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (4.5)$$

где D_n – коэффициент диффузии для межфазной границы «зародыш–жидкость»; N_v – среднее число атомов в единице объема; ΔG^* – свободная энергия образования критического зародыша кристаллической фазы в моле вещества; k – постоянная Больцмана.

В классической теории кристаллизации свободная энергия образования сферического зародыша кристаллической фазы критического размера определяется из соотношения [181]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (4.6)$$

где σ – межфазное «зародыш–расплав» поверхностное натяжение на единицу площади; ΔG_v – разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз на единицу объема.

Если для оценки межфазного натяжения использовать приближение Спаепена (F. Spaepen) [239]:

$$\sigma = \frac{\alpha\Delta H_{\text{пл}}T}{N_A^{1/3}V^{2/3}T_{\text{пл}}}, \quad (4.7)$$

где α – константа, численное значение которой зависит от схемы упаковки атомов в кристаллической решетке (для ГЦК- и ГПУ-решетки $\alpha = 0,86$; для ОЦК-решетки – $\alpha = 0,71$); $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления; N_A – число Авогадро; V – молярный объем; а для разности свободных энергий жидкой и кристаллической фаз – оценку Хоффмана (Hoffman) [181]:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}} - T)T}{VT_{\text{пл}}^2}, \quad (4.8)$$

то выражение (4.6) для определения свободной энергии зародышеобразования примет вид:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\alpha^3\Delta H_{\text{пл}}T_{\text{пл}}T}{3N_A(T_{\text{пл}} - T)^2}. \quad (4.9)$$

Линейная скорость роста кристаллов может быть выражена соотношением [100], [151]:

$$U_{\text{к}} = \frac{fD_g}{d} \left(1 - \exp \left(- \frac{(T_{\text{пл}} - T)\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}T} \right) \right), \quad (4.10)$$

где f – относительное количество узлов на поверхности кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из расплава (для ровной поверхности раздела «жидкость–кристалл» $f = 0,2(T_{\text{пл}} - T)/T_{\text{пл}}$, для неровной поверхности $f = 1$); D_g – коэффициент диффузии для межфазной границы «жидкость–кристалл».

Если допустить, что перенос вещества через границу между поверхностью зародыша и расплавом определяется тем же механизмом, что и перенос в объеме переохлажденного расплава (т. е. $D_n = D_g$), и средний коэффициент диффузии D атомов в расплаве связан с динамической вязкостью η жидкости соотношением Стокса–Эйнштейна [181]:

$$D = \frac{kT}{3\pi d\eta}, \quad (4.11)$$

то после подстановки выражений (4.5), (4.9)–(4.11) в соотношение (4.4) получим следующую оценку критической скорости охлаждения в зависимости от физико-химических свойств металлического расплава [32]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{k}{3} \times \left(- \frac{4N_v}{3\pi^3 d^9 \ln(1 - X_{\text{мин}})} \int_{T_{\text{cr}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{T}{\eta(T)} \exp \left(- \frac{16\pi\alpha^3 \Delta H_{\text{пл}} T_{\text{пл}}}{3R(T_{\text{пл}} - T)^2} \right) \left(\int_{T_{\text{cr}}}^T \frac{f(\tau)\tau}{\eta(\tau)} \left(1 - \exp \left(- \frac{(T_{\text{пл}} - \tau)\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}\tau} \right) \right) d\tau \right)^3 dT \right)^{1/4}. \quad (4.12)$$

При численном решении уравнения (4.12) необходимо знать температурную зависимость динамической вязкости переохлажденного расплава. В процессе быстрого охлаждения динамическая вязкость переохлажденных металлических расплавов резко изменяется от $(10^{-3} - 10^{-2})$ Па · с при температуре ликвидус до 10^{12} Па · с при температуре стеклования [100]. Температурная зависимость динамической вязкости переохлажденных металлических расплавов хорошо описывается эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера [181]:

$$\eta = A \exp \left(\frac{B}{T - C} \right), \quad (4.13)$$

где A , B и C – эмпирические коэффициенты.

Для определения постоянных A , B и C , входящих в зависимость (4.13), требуются экспериментальные значения динамической вязкости, по крайней мере, при трех различных температурах сплава из описываемого диапазона. Учитывая, что зависимость $\ln(\eta)$ от $\frac{1}{(T-C)}$ имеет прямолинейный вид, формулы для расчета эмпирических коэффициентов могут быть записаны, например, в виде:

$$C = \frac{\ln(\eta_1 / \eta_2)(T_3 - T_1)T_2 - \ln(\eta_1 / \eta_3)(T_2 - T_1)T_3}{\ln(\eta_1 / \eta_2)(T_3 - T_1) - \ln(\eta_1 / \eta_3)(T_2 - T_1)}; \quad (4.14)$$

$$B = \frac{\ln(\eta_1 / \eta_2)(T_1 - C)(T_2 - C)}{T_2 - T_1}; \quad (4.15)$$

$$A = \eta_1 \exp\left(-\frac{B}{T_1 - C}\right), \quad (4.16)$$

где η_i – значение динамического коэффициента вязкости при температуре T_i .

Расчетные значения критической скорости охлаждения ряда аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B в соответствии с зависимостью (4.12) представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Критическая скорость охлаждения сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B [32]

Состав сплава	Критическая скорость $V_{кр}$ охлаждения, К/с
Fe ₅₆ Ni ₆ Co ₆ Cr ₆ Mo ₆ B ₂₀	10 ^{5,05}
Fe ₆₈ Cr ₆ Mo ₆ B ₂₀	10 ^{5,12}
Fe ₇₄ Co ₆ B ₂₀	10 ^{5,84}
Fe ₇₄ Mo ₆ B ₂₀	10 ^{5,63}
Fe ₈₀ B ₂₀	10 ^{5,82}
Fe ₆₂ Ni ₆ Cr ₆ Mo ₆ B ₂₀	10 ^{5,12}
Fe ₆₅ Ni ₃ Co ₆ Mo ₆ B ₂₀	10 ^{5,66}
Fe ₆₅ Ni ₆ Co ₆ Cr ₃ B ₂₀	10 ^{5,83}

При вычислении использовали экспериментальные данные температуры стеклования сплавов данной системы, определенные методом дифференциально-термического анализа (ДТА) по температуре начала экзотермической реакции при нагреве быстрозакаленных лент [32]. Остальные необходимые для расчета физико-химические параметры сплавов оценивали по известным расчетным методикам [114], [127] с учетом экспериментальных данных по чистым компонентам и бинарным системам: температуру ликвидус [93], [127] коэффициент динамической вязкости [127], молярный объем и плотность [114], [127]. Во всех случаях при вычислениях использовали данные о теплоте плавления и структуре α -железа – фазы, которая наиболее вероятно образуется первой при кристаллизации аморфизуемых сплавов на основе железа в процессе сверхбыстрой закалки расплава, а также делали предположение о плоской границе раздела «кристалл–жидкость» [101].

Согласно данным табл. 4.1 критическая скорость охлаждения изучаемых сплавов изменяется от $10^{5,05}$ К/с для сплава $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{Co}_6\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{V}_{20}$ до $10^{5,84}$ К/с для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Co}_6\text{V}_{20}$. Применительно к процессу спиннингования расплава экспериментальная величина скорости охлаждения сплава может быть оценена по толщине ленты быстрозакаленного образца: скорость охлаждения обратно пропорциональна квадрату толщины образца [104]. Отметим, что, несмотря на сделанные выше предположения, расчет дает удовлетворительное согласие с экспериментально определенной критической скоростью охлаждения сплава $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, составляющей $10^{5,4}$ К/с [177].

Различие в оценках критической скорости охлаждения аморфизуемых сплавов различного химического состава обусловлено отличием их физико-химических свойств, варьируемых при расчете: температурой плавления и стеклования, динамической вязкостью, молярным объемом и плотностью. На рис. 4.1 представлена графическая зависимость, свидетельствующая о тесной связи между критической скоростью охлаждения $V_{\text{кр}}$ и относительной температурой стеклования $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$, причем $V_{\text{кр}}$ довольно быстро уменьшается с увеличением отношения $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$. Относительно небольшой разброс расчетных значений $V_{\text{кр}}$ от интерполяционной кривой, полученной методом наименьших квадратов [91], свидетельствует о малом влиянии варьируемых при расчете физико-химических свойств сплавов по сравнению с относительной температурой стеклования $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$. Это обусловлено главным образом незначительным различием в оценках

динамической вязкости, молярного объема и плотности для рассмотренных составов сплавов. Таким образом, контролирующей переменной для критической скорости охлаждения $V_{кр}$ в аморфизируемых сплавах системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–В является относительная температура стеклования $T_{ст}/T_{пл}$. Лучшей стеклообразующей способностью обладают сплавы, имеющие меньшие значения температуры плавления $T_{пл}$ и большие значения температуры стеклования $T_{ст}$.

Расчет критической скорости охлаждения по зависимости (4.12) позволяет не только определять количественный состав сплава, отвечающий лучшей стеклообразующей способности, но и выявлять физико-химические факторы, способствующие стеклообразованию сплавов, а также предсказывать кинетические условия, необходимые для образования аморфной фазы в аморфизируемых сплавах на основе железа при быстрой закалке расплава. Другое практическое значение параметра $V_{кр}$ состоит в том, что он, совместно с теплофизическими условиями охлаждения расплава в процессе быстрой закалки расплава, определяет критическую толщину $h_{кр}$ (максимальную толщину образца с полностью аморфной структурой) быстрозакаленного образца [32].

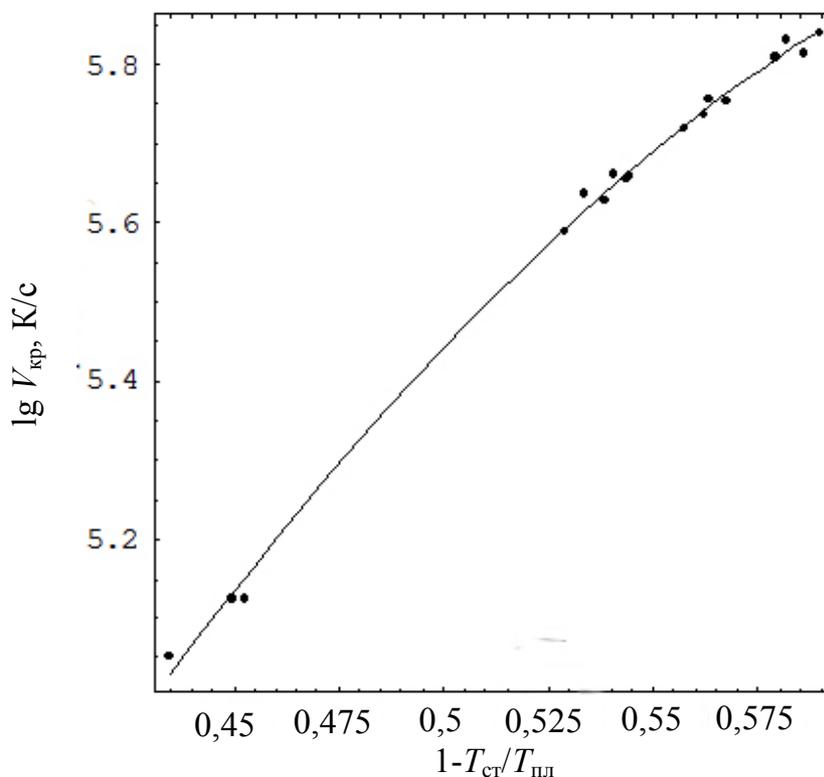


Рис. 4.1. Зависимость критической скорости $V_{кр}$ охлаждения от относительной температуры $T_{ст}/T_{пл}$ стеклования сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–В [32]

Снижение скорости охлаждения металлического расплава ниже критической приводит к появлению в структуре быстрозакаленного сплава кристаллической фазы. Влияние скорости охлаждения на количество кристаллической фазы в быстрозакаленном материале можно проследить по термокинетической диаграмме кристаллизации сплава. После подстановки соотношений (4.5), (4.9)–(4.11) в зависимость (4.3) и соответствующих преобразований получим выражение, устанавливающее функциональную связь между временем t , температурой T и относительным количеством X кристаллической фазы, образовавшейся в непрерывно переохлаждаемом расплаве [32]:

$$t(T, X) = \frac{3(T_{\text{пл}} - T)}{k} \left(-\frac{4N_v}{3\pi^3 d^9 \ln(1-X)} \times \right. \\ \times \int_T^{T_{\text{пл}}} \frac{x}{\eta(x)} \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 \Delta H_{\text{пл}} T_{\text{пл}}}{3R(T_{\text{пл}} - x)^2}\right) \times \\ \left. \times \left(\int_T^x \frac{f(\tau)\tau}{\eta(\tau)} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{(T_{\text{пл}} - \tau)\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}\tau}\right) \right) d\tau \right)^3 dx \Big)^{1/4}. \quad (4.17)$$

Термокинетические диаграммы кристаллизации аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–V, построенные в соответствии с зависимостью (4.17), приведены на рис. 4.2–4.9. Анализ представленных диаграмм показывает, что изучаемые составы сплавов при закалке из расплава со скоростями 10^5 – 10^6 К/с имеют преимущественно аморфную структуру; с уменьшением скорости охлаждения до 10^4 – 10^5 К/с относительное количество кристаллической фазы в структуре сплавов составит 0,1–1; при получении со скоростями 10^3 К/с и менее – сплавы имеют полностью кристаллическую структуру.

Аналитические зависимости (4.12) и (4.17) позволяют установить функциональную связь между температурно-временными условиями зарождения и ростом кристаллической фазы и охлаждением расплава и таким образом количественно предсказать долю аморфной и кристаллической фазы в быстрозакаленном образце. Такой подход позволяет прогнозировать структурное состояние быстрозакаленных сплавов на стадии разработки их химического состава и технологии получения.

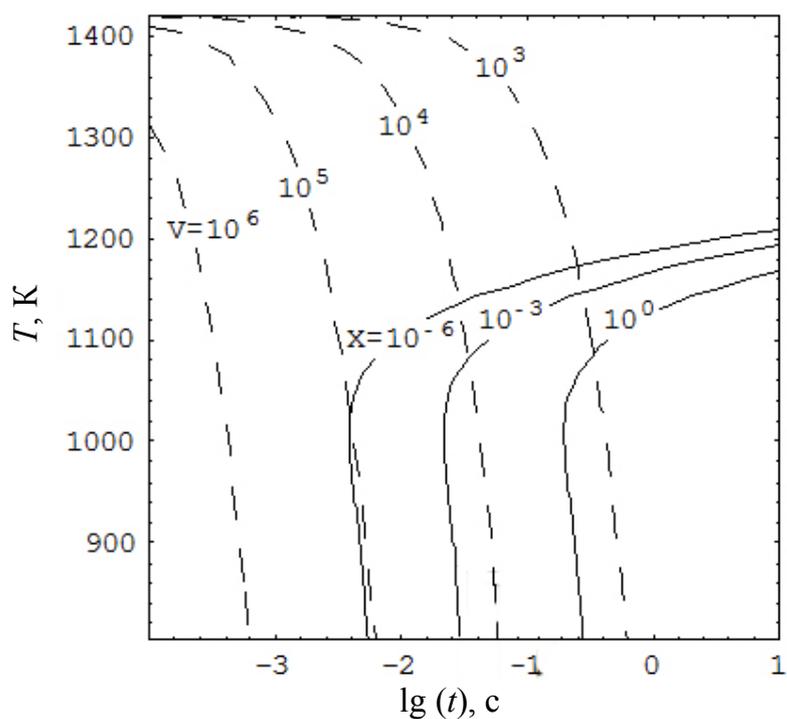


Рис. 4.2. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{Co}_6\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

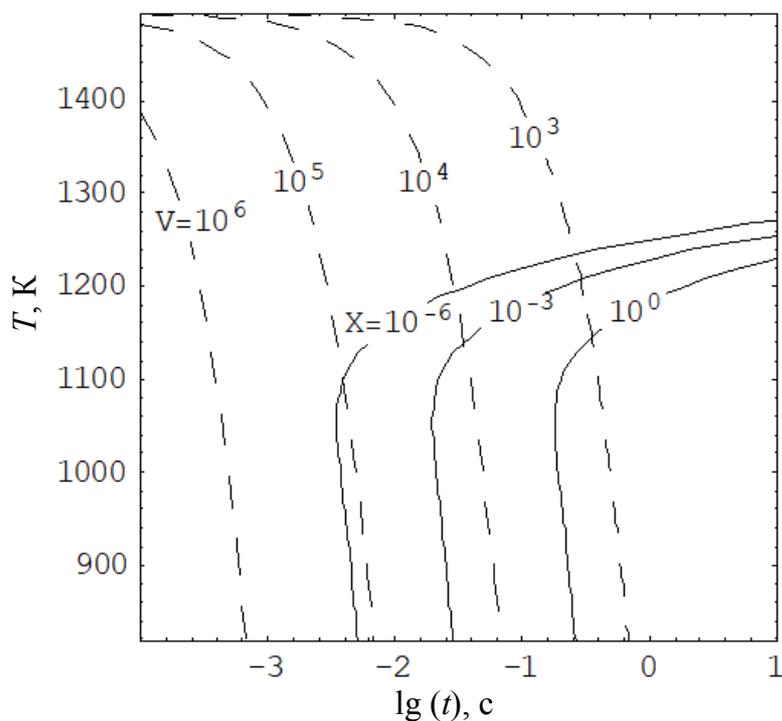


Рис. 4.3. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

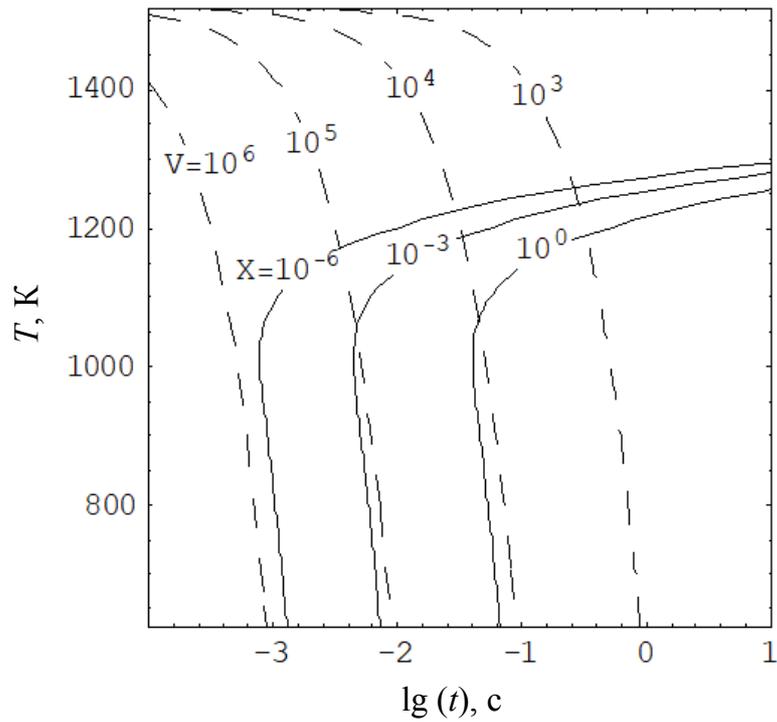


Рис. 4.4. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{74}\text{Co}_6\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, K/c

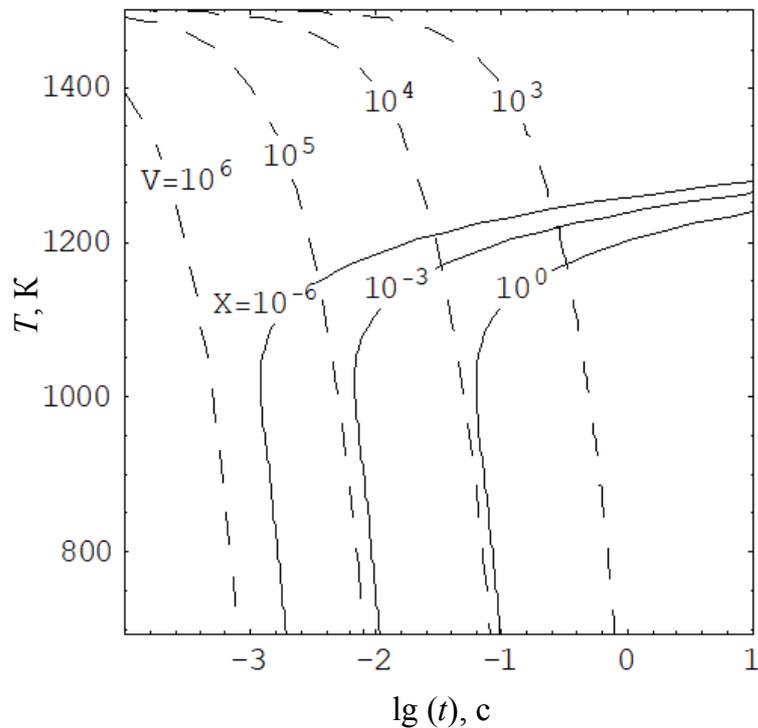


Рис. 4.5. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_6\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, K/c

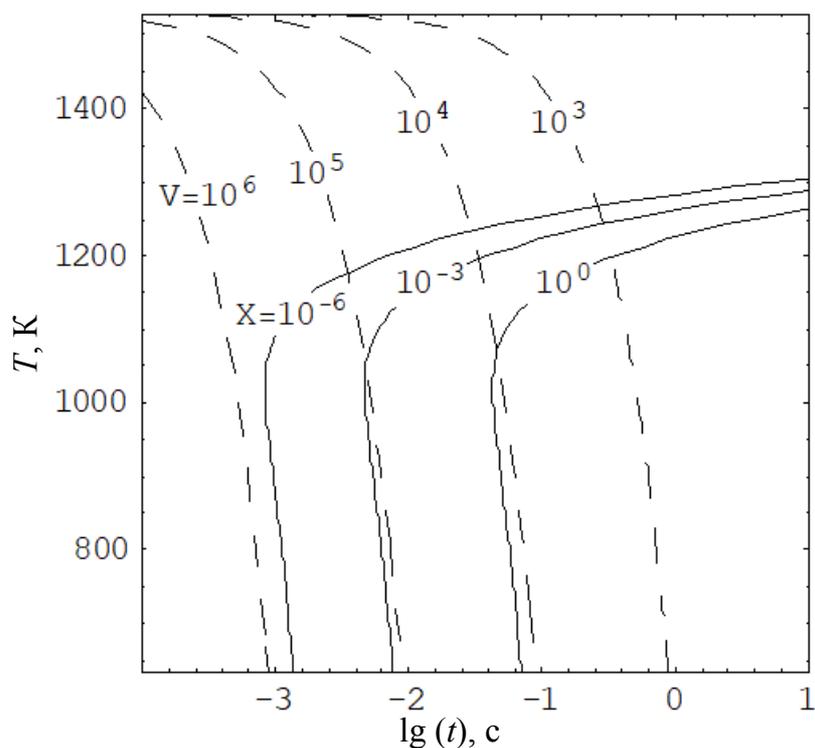


Рис. 4.6. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

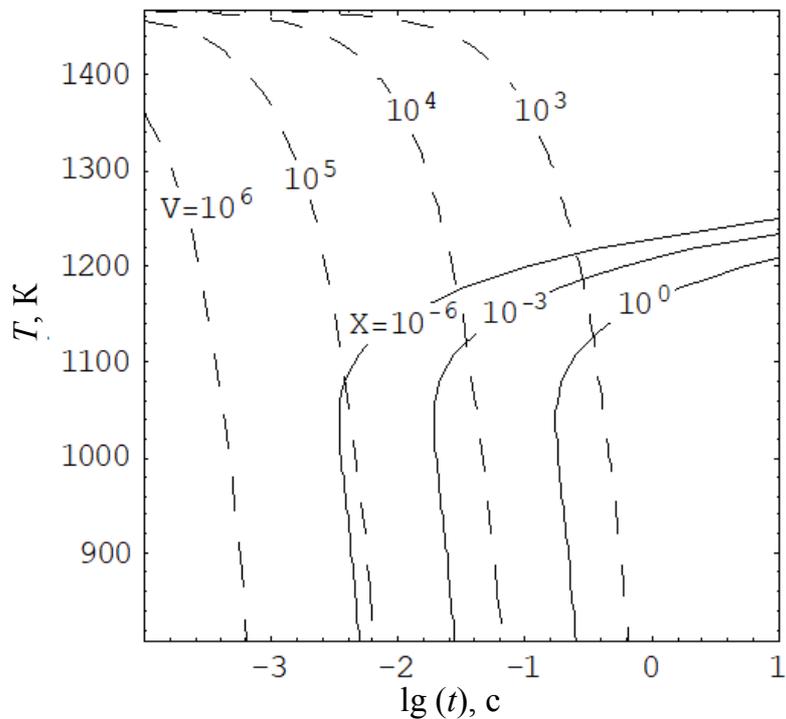


Рис. 4.7. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_6\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

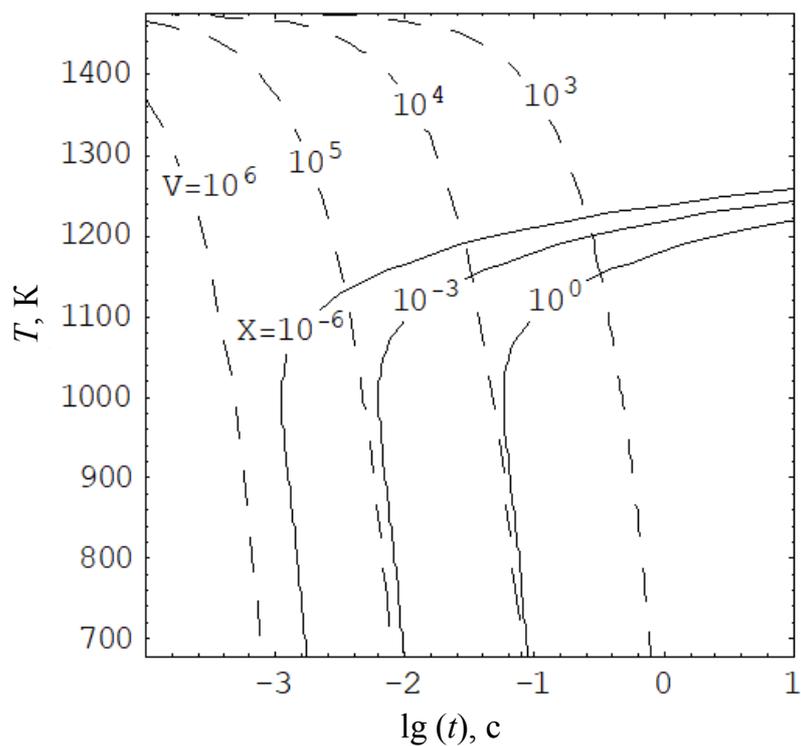


Рис. 4.8. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{V}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

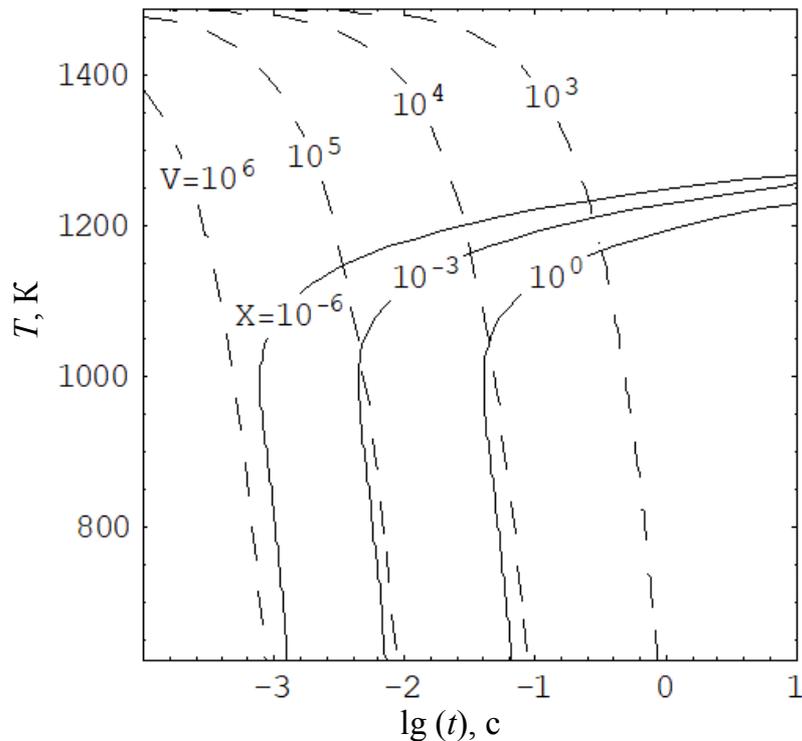


Рис. 4.9. Термокинетические диаграммы кристаллизации и кривые переохлаждения сплава $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_6\text{Co}_6\text{Cr}_3\text{V}_{20}$: X – относительная степень кристаллизации, отн. ед.; V – скорость переохлаждения, К/с

4.2. Влияние технологических факторов на толщину быстрозакаленных из расплава волокон

Процесс формирования металлических волокон, их качество и геометрические размеры находятся в непосредственной зависимости от тепловых условий их охлаждения и затвердевания. Последние зависят от технологических характеристик процесса разлива при высокоскоростной закалке расплава и свойств получаемого материала из аморфизируемых сплавов на основе железа.

Проводились исследования процесса высокоскоростной закалки расплава при различных технологических параметрах. Качество, геометрические размеры, физико-механические свойства и формирование структуры аморфизируемых металлических дисперсий зависят от ряда технологических факторов.

Для систематизации большого объема экспериментальных данных, полученных при исследовании процесса высокоскоростной закалки аморфизируемых сплавов на основе железа, была проведена математическая обработка результатов экспериментов. Полученное регрессионное уравнение позволяет определить параметры получаемых волокон при различных режимах процесса высокоскоростной закалки расплава, а также производить их оптимизацию.

В качестве параметров оптимизации процесса высокоскоростной закалки расплава из аморфизируемых сплавов на основе железа выбирали толщину волокна, которая определяет уровень физико-механических свойств и структуру аморфизируемых сплавов.

Изучали влияние на параметр оптимизации следующих факторов: $X_1 (\gamma)$ – расстояние до поверхности кристаллизатора от выходного торца капилляра; $X_2 (d)$ – диаметр капилляра; $X_3 (p)$ – давление аргона над расплавом в капилляре; $X_4 (V)$ – линейная скорость кристаллизатора. Для изучения влияния указанных факторов на параметр оптимизации использовали методику планирования эксперимента построением регрессионной зависимости.

Диапазон варьирования изменяемых факторов при высокоскоростной закалке расплавов из аморфизируемых сплавов на железной основе представлен в табл. 4.2.

Диапазон варьирования технологических факторов

Факторы	X_1 γ , мм	X_2 d , мм	X_3 P , Па	X_4 V , м/с
Основной уровень (X_0)	0,3	0,15	0,5	20
Интервал варьирования (ΔX_i)	0,1	0,12	0,3	5
Верхний уровень ($X_i = +1$)	0,5	0,36	$1,2 \cdot 10^4$	25
Нижний уровень ($X_i = -1$)	0,2	0,12	$0,3 \cdot 10^4$	15

Используя методы регрессионного анализа, факторную модель представляли в виде полинома второго порядка [91], [108]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 b_{ij} x_i x_j, \quad (4.18)$$

где b_0 , b_i , b_{ij} – коэффициенты регрессионной модели; x_i , x_j – значения нормированных факторов.

Для определения коэффициентов уравнения зависимости функции отклика h от варьируемых факторов, а также зависимости вычисленных коэффициентов и адекватности модели была выполнена обработка результатов экспериментов быстрой закалки расплавов при получении металлических волокон. При этом выполнено: усреднение результатов дублирующих опытов и расчет дисперсий в отдельных точках плана, проверка однородности дисперсии, определение дисперсии воспроизводимости и доверительных интервалов регрессии, расчет коэффициентов регрессии и проверка их значимости, проверка адекватности модели при критерии Фишера, переход от уравнения регрессии в кодированных переменных к уравнению в натуральных переменных [141].

На первой стадии эксперимента варьирование факторов – расстояние до поверхности кристаллизатора, диаметр капилляра, линейная скорость кристаллизатора – выполнялось по схеме полного перебора, а варьирование фактора – давление аргона над расплавом в капилляре, строго детерминировано в зависимости от уровня фактора – диаметр капилляра, т. е. с возрастанием диаметра значение давления пропорционально уменьшается.

Для аппроксимации неизвестных функций, описывающих зависимость исследуемого параметра от варьируемых факторов, использованы полиномы в линейных координатах. Максимальный порядок полинома

по k -й переменной определяется количеством уровней варьирования соответствующего фактора: для факторов – расстояние до поверхности движущейся среды и диаметр капилляра – квадрат; для факторов – давление аргона над расплавом в капилляре и линейная скорость кристаллизатора – куб. Кроме того, эффекты взаимодействия факторов с суммарным порядком входящих в него переменных определены не выше третьего, т. е. выполнен поиск модели в виде полинома:

$$\begin{aligned}
 y = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + \\
 & + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{22}x_2^2 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + \\
 & + b_{33}x_3^2 + b_{34}x_3x_4 + b_{44}x_4^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{113}x_1^2x_3 + \\
 & + b_{114}x_1^2x_4 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + \\
 & + b_{223}x_2^2x_3 + b_{224}x_2^2x_4 + b_{233}x_2x_3^2 + b_{234}x_2x_3x_4 + \\
 & + b_{244}x_2x_4^2 + b_{333}x_3^3 + b_{334}x_3^3x_4 + b_{334}x_3x_4^2 + b_{444}x_4^3, \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

где b_{ijk} – коэффициенты регрессии; x_i – нормирование на $[-1; 1]$ значениях факторов.

Анализ матрицы коэффициентов, представленной для модели (4.19), показал, что не все выбранные для анализа эффекты тройных взаимодействий линейно независимы, поэтому некоторые из этих эффектов были исключены.

Регрессионный анализ зависимостей выполнялся с использованием возможностей пакета STATISTICA, в основу которого положены принципы и методы, представленные в работе [141].

Полученные значения коэффициентов регрессии приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Коэффициенты регрессии и уровни значимости для уравнения
Model fitting results for: h**

Independent variable	Coefficient	Std. Error	t-value	Sig. level
constants	747,56	2,35	605,04	0,000
x_1	72,36	6,32	114,32	0,000
x_2	165,83	0,29	20,65	0,043
x_3	25,74	9,79	3,22	0,748

Independent variable	Coefficient	Std. Error	t-value	Sig. level
x_4	-171,35	7,28	-99,11	0,000
x_{12}	-60,12	9,95	-1,506	0,138
x_{13}	-93,80	9,62	-23,67	0,021
x_{14}	0,46	6,57	0,71	0,943
x_{23}	17,06	5,70	29,91	0,004
x_{24}	57,60	4,34	10,6	0,294
x_{34}	91,95	4,20	16,96	0,095
x_{11}	-31,45	8,98	-35,0	0,001
x_{22}	0,48	7,2	0,66	0,947
x_{33}	-5,13	7,17	-6,6	0,512
x_{44}	5,21	7,47	7,27	0,47
x_{112}	-64,87	6,94	-8,37	0,406
x_{113}	-81,19	9,86	-10,55	0,296
x_{114}	13,28	4,08	13,46	0,183
x_{124}	87,24	3,78	16,13	0,112
x_{134}	108,84	8,17	20,23	6,048
x_{144}	11,84	9,49	14,49	0,153
x_{223}	4,01	0,83	4,22	0,674
x_{224}	5,98	8,35	-5,52	0,582
x_{233}	-364	8,80	-4,35	0,664
x_{234}	0,36	8,01	0,41	0,967
x_{244}	0,31	1,75	0,39	0,968
x_{334}	8,01	7,49	6,81	0,498
x_{333}	13,85	2,23	7,92	0,431
x_{444}	28,27	2,20	23,11	0,024

Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента (t -критерий) показала, что ряд эффектов оказывает незначительное влияние на эффективный размер волокна. Принимая, что допустимый уровень доверительной вероятности для значимости равен 95 %, исключены из уравнения все коэффициенты, для которых приведенный в табл. 4.3 уровень вероятности для исключе-

ния больше 5 %. Исключение осуществляли пошаговым методом, т. к. возможны значительные корреляции эффектов. Значения коэффициентов регрессии после исключения незначимых эффектов представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Статистически значимые коэффициенты регрессии уравнения
Model fitting results for: h

Independent variable	Coefficient	Std. Error	t -value	Sig. level
constants	747,08	0,667	1119,85	0,00
x_1	80,37	0,359	22,331	0,00
x_2	117,01	0,027	16,076	0,00
x_4	-161,12	1,028	-156,59	0,00
x_{12}	-41,56	0,823	-50,48	0,00
x_{13}	-74,05	0,873	-84,74	0,00
x_{23}	19,37	0,411	47,07	0,00
x_{34}	35,88	0,519	69,09	0,00
x_{11}	-27,4	0,705	-38,95	0,00
x_{113}	-20,1	0,842	-23,87	0,01
x_{124}	31,25	0,606	51,56	0,00
x_{134}	53,51	0,7	76,35	0,00
x_{444}	20,78	1,117	25,76	0,01

График остатков (рис. 4.10) не имеет какой-либо выраженной тенденции по отношению к переменной h , однако свидетельствует о наличии некоторого числа «выбросов» из множества экспериментальных точек.

Для того чтобы влияние случайных выбросов не учитывалось при вычислении коэффициентов регрессии, исключили все случайные точки из таблицы наблюдений и произвели пересчет уравнения регрессии. После исключения случайных экспериментальных точек процедура регрессионного анализа была выполнена заново по той же методике.

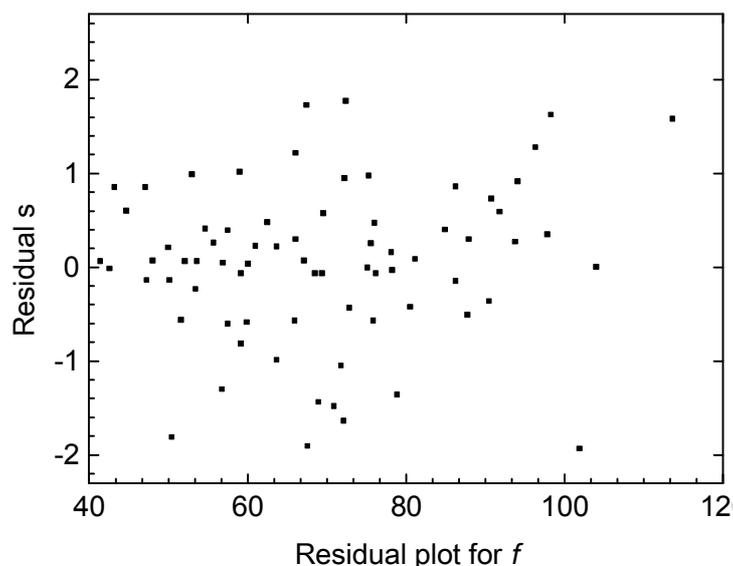


Рис. 4.10. График остатков для параметра h

В результате получено следующее уравнение регрессии:

$$\begin{aligned}
 h = & 378 + 82,1x_1 + 118x_2 - 184,7x_4 - 40,4x_1x_2 - 69x_1x_3 - \\
 & - 8,9x_1x_4 + 18,2x_2x_3 + 30,7x_3x_4 - 25,4x_1^2 + 17,9x_1^2x_3 + \\
 & + 11,7x_1^2x_4 + 30,8x_1x_2x_4 + 47x_1x_3x_4 + 8,2x_3^2x_4 + 33,7x_4^3. \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

Как показывают коэффициенты регрессии, наиболее существенное влияние на h оказывает фактор *расстояние до поверхности кристаллизатора*. Из двух остальных факторов наиболее существенен фактор *диаметр капилляра*, увеличение которого вызывает пропорциональное линейное возрастание h . Фактор *давление аргона над расплавом в капилляре* оказывает слабое влияние на исследованном диапазоне его варьирования.

Поскольку эффекты факторов x_2 и x_3 линейны, то их интеграция очевидна, а наибольший интерес представляет зависимость $h = \varphi(x_1, x_4)$. Для ее исследования зафиксированы факторы x_2 и x_3 на среднем уровне и построен график и линии равного уровня (рис. 4.11, 4.12).

Применение математических методов планирования эксперимента для исследования влияния технологических параметров на геометрические размеры волокон при их получении методом быстрой закалки позволяет при сравнительно небольшом количестве экспериментов и вариантов их обработки выявить наиболее существенные факторы из числа изучаемых, а также дает возможность проанализировать индивидуальное влияние факторов и их взаимодействие. Вме-

сте с тем данным методом удастся связать изучение геометрических размеров получаемых волокон с параметрами закалки и рекомендовать пути регулирования геометрических размеров волокон в исследуемом интервале изменения параметров.

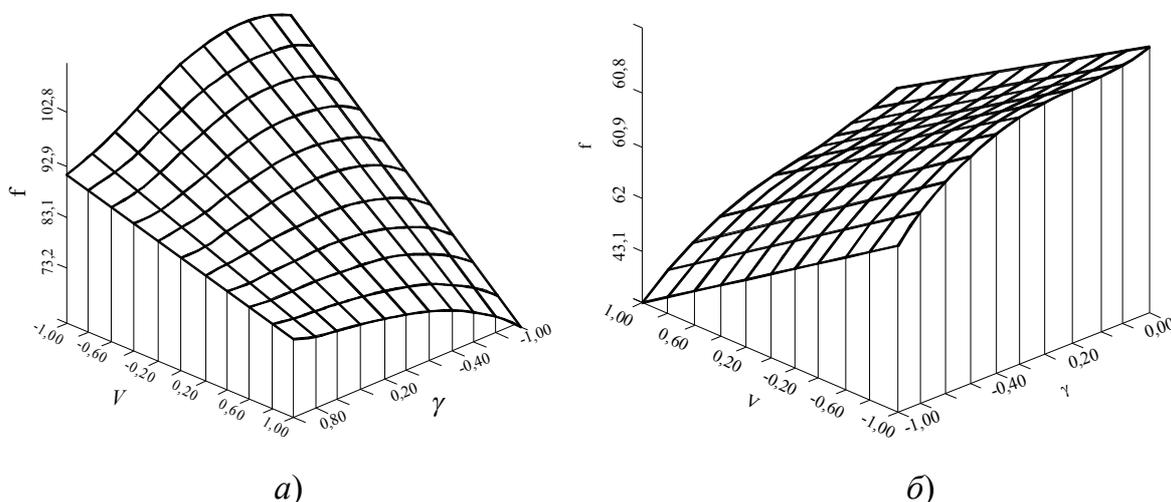


Рис. 4.11. График функции $h = \varphi(x_1, x_4)$:
 $d = 0,25$ мм; $p = 1 \cdot 10^4$ Па (а); $d = 0,15$ мм; $p = 0,5 \cdot 10^4$ Па (б)

Можно утверждать, что увеличение перегрева расплава и уменьшение скорости истечения при постоянных линейной скорости кристаллизатора и диаметре капилляра приводит к уменьшению толщины получаемых волокон. Увеличение скорости истечения расплава из капилляра, что в условиях эксперимента равносильно увеличению давления газа в капилляре, ведет к возрастанию толщины волокна. С уменьшением скорости истечения расплава наблюдается утонение волокна. Дальнейшее уменьшение скорости истечения расплава из капилляра ведет к нарушению сплошности металлического волокна и получению дискретных волокон определенной длины.

В некоторый момент времени, когда давление газа в капилляре примет определенное, критическое, значение, процесс истечения расплава из капилляра прекращается, т. е. происходит остановка процесса получения волокна. Эксперименты показали, что при диаметре капилляра 0,12–0,14 мм критическое давление газа в нем составляет 0,3–0,35 МПа.

При увеличении температуры перегрева расплава возрастает его текучесть. Другими словами, падает поверхностное натяжение металла за счет большой внутренней энергии. Это приводит к тому, что в процессе быстрой закалки расплава с повышением внутренней энер-

гии период пребывания металла в жидком состоянии увеличивается. Поэтому, при необходимости, поддержание процесса получения непрерывного волокна может быть обеспечено увеличением температуры перегрева при неизменной скорости его истечения.

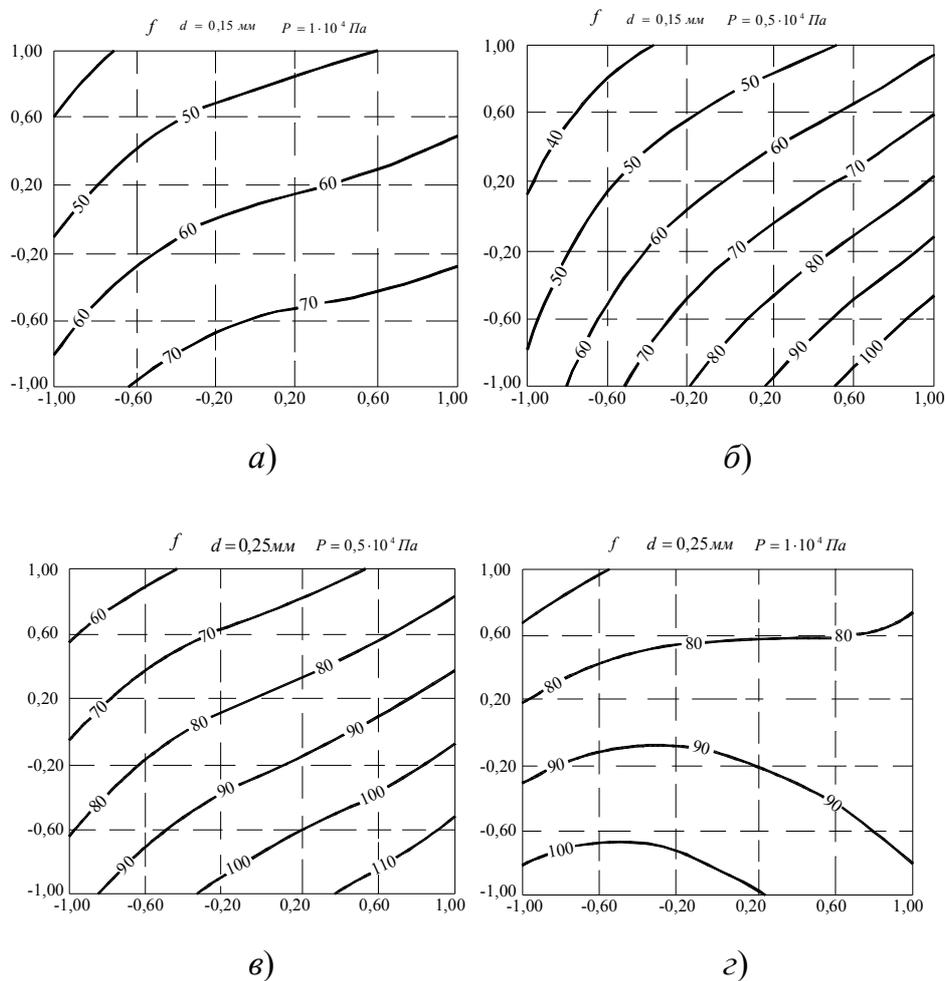


Рис. 4.12. Линии равных уровней функции $h = \varphi(x_1, x_4)$:
 $d = 0,15$ мм; $p = 1 \cdot 10^4$ Па (а); $d = 0,15$ мм; $p = 0,5 \cdot 10^4$ Па (б);
 $d = 0,25$ мм; $p = 1 \cdot 10^4$ Па (в); $d = 0,25$ мм; $p = 0,5 \cdot 10^4$ Па (г)

На рис. 4.13 и 4.14 представлены быстрозакаленные волокна и ленты из аморфизируемых сплавов на основе железа.

Физико-механические свойства аморфизируемых сплавов на основе железа, полученных высокоскоростной закалкой из расплава, представлены в табл. 4.5 Анализ физико-механических свойств аморфизируемых сплавов на основе железа, представленных в табл. 4.5, показывает, что наиболее высокими показателями обладает сплав системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si. Для проведения комплекса последующих исследований был выбран данный сплав.

Таблица 4.5

Физико-механические свойства сплавов, полученных при высокоскоростной закалке расплава [29], [165]

Состав, %	$(\Delta T/\Delta t)10^5$, К/с	h , мкм	H_{μ} , ГПа	$\sigma_{в}$, ГПа	δ , %	ρ , Ом·м· 10^6	Π , %
Fe – основа, Ni – 6,68; Mo – 6,42; Co – 2,42; Cr – 8,88; Si – 0,32; B – 4,8	2,0	56	8,2–8,9	5,1	4,8	2,26	12,2
	2,5	51	10–11,2	8,2	4,8	1,98	11,4
	3,0	47	10–12,4	10,1	4,6	1,51	9,8
	4,0	42	10–12,4	11,3	4,2	0,82	11,9
Fe – основа, C – 0,97; P – 5,35; Si – 0,48; Al – 0,49; B – 0,64	2	177,5	3,7–4,2	2,0	2,4	7,28	19,4
	2,5	159	6,0–7,5	2,2	2,6	4,84	21,2
	4,0	37	6,9–8,5	4,2	2,2	2,49	18,6
	4,0	40	7,5–8,9	4,5	2,2	2,42	17,8
Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B	2–6	–	8,9–11,5	5,1–10,3	4,5–5	2–6	–

Примечание. Π – доля каверн в объеме.

Математическая обработка результатов экспериментов для сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si показала, что уровень микротвердости HV сплава данной системы в зависимости от концентрации легирующих элементов, ат. %, определяется выражением

$$\begin{aligned} HV(\text{Ni, Co, Cr, Mo}) = & 1099,27 - 25,19\text{Co} + 2,87\text{Co}^2 + 6,3\text{Cr} - \\ & - 0,32\text{CoCr} + 22,27\text{Mo} - 1,42\text{Mo}^2 - 7,15\text{Ni} - 0,34\text{CoNi} + \\ & + 0,84\text{CrNi} - 0,99\text{Ni}^2, \end{aligned} \quad (4.21)$$

сопротивление разрыву $\sigma_{\text{в}}$, МПа:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{в}}(\text{Ni, Co, Cr, Mo}) = & 3190,41 + 20,86\text{Cr} - 1,02\text{CoCr} + \\ & + 3,22\text{Cr}^2 + 61,22\text{Mo} - 1,63\text{CoMo} + 1,3\text{Mo}^2 - 15,29\text{Ni} + \\ & + 2,15\text{CoNi} - 0,94\text{MoNi}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

а температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$, °С:

$$\begin{aligned} T_{\text{кр}}(\text{Ni, Co, Cr, Mo}) = & 364 + 10,05\text{Co} + 1,21\text{Co}^2 - 11,35\text{Cr} + \\ & + 2,82\text{Cr}^2 + 9,51\text{Mo} - 0,24\text{CoMo} + 2,44\text{CrMo} + \\ & + 0,54\text{CoNi} - 0,18\text{Ni}^2. \end{aligned} \quad (4.23)$$

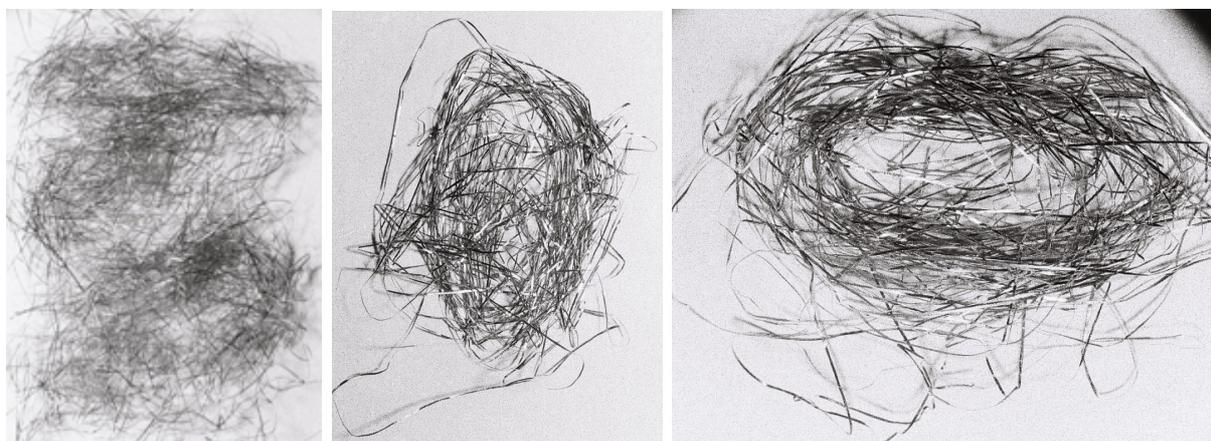


Рис. 4.13. Непрерывное металлическое волокно, полученное из расплава быстрой закалкой на комбинированном кристаллизаторе

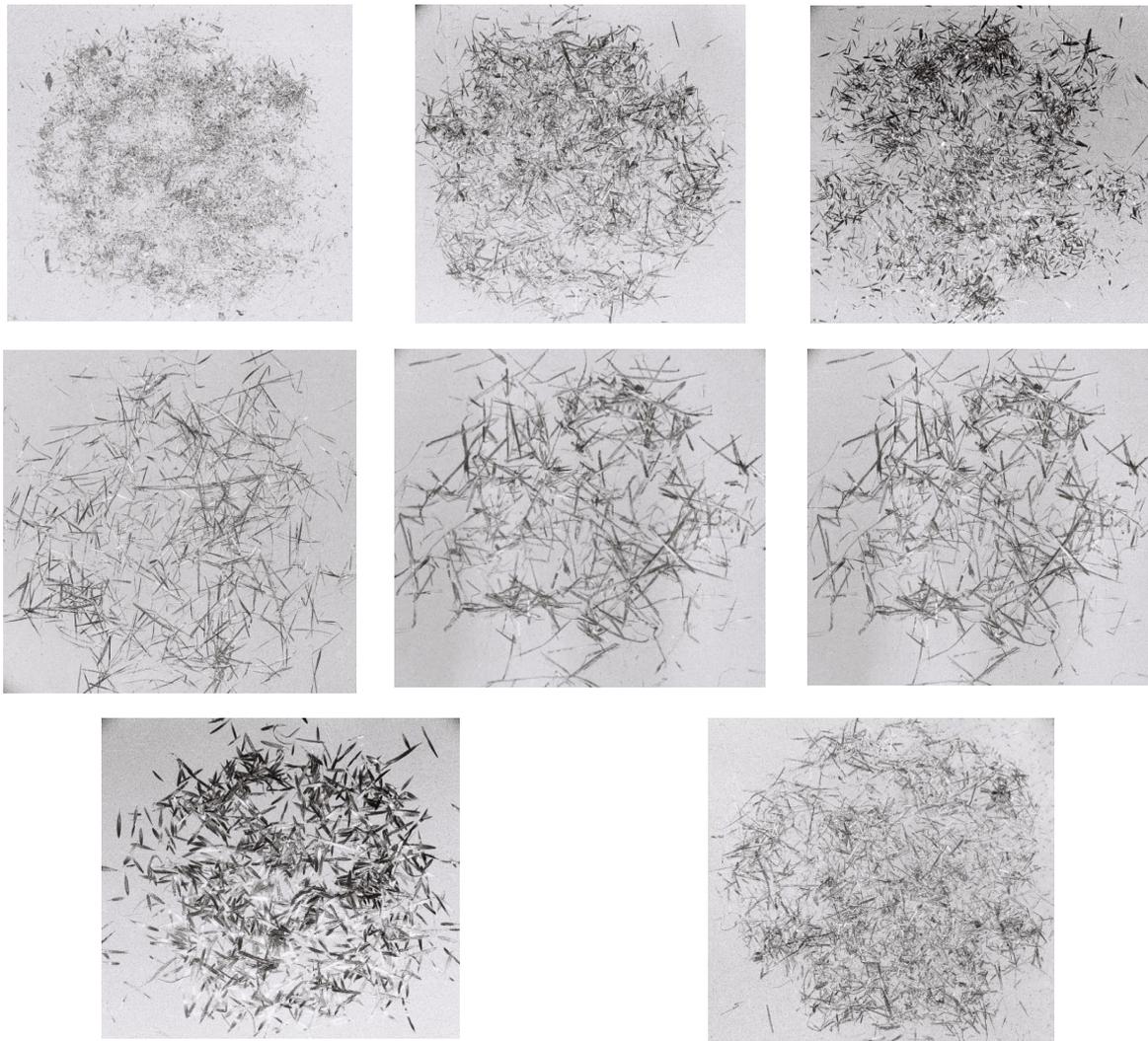


Рис. 4.14. Дискретное металлическое волокно, полученное на комбинированном кристаллизаторе, x100

Коэффициент парной корреляции (табл. 4.6) между HV, σ_B и $T_{кр}$ сплава изучаемой системы является значимым, что говорит о наличии тесной статистической связи между данными параметрами. Наибольшая связь проявляется между σ_B и $T_{кр}$, менее сильная – между HV и σ_B и наименьшая – между HV и $T_{кр}$.

Таблица 4.6

Коэффициенты парной корреляции между HV, σ_B и $T_{кр}$

Параметр	σ_B	$T_{кр}$
HV	0,78	0,68
σ_B	1	0,87

Уравнения линейной регрессии между HV , σ_B и $T_{кр}$, полученные методом наименьших квадратов [91], имеют вид:

$$\begin{aligned} HV &= 891,79 + 2,61\sigma_B; \\ T_{кр} &= 0,68HV - 338,22; \\ T_{кр} &= 0,26\sigma_B - 568,28. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Наблюдаемые экспериментальные данные HV , σ_B и $T_{кр}$, а также вид зависимостей (4.24) представлены на рис. 4.15–4.17.

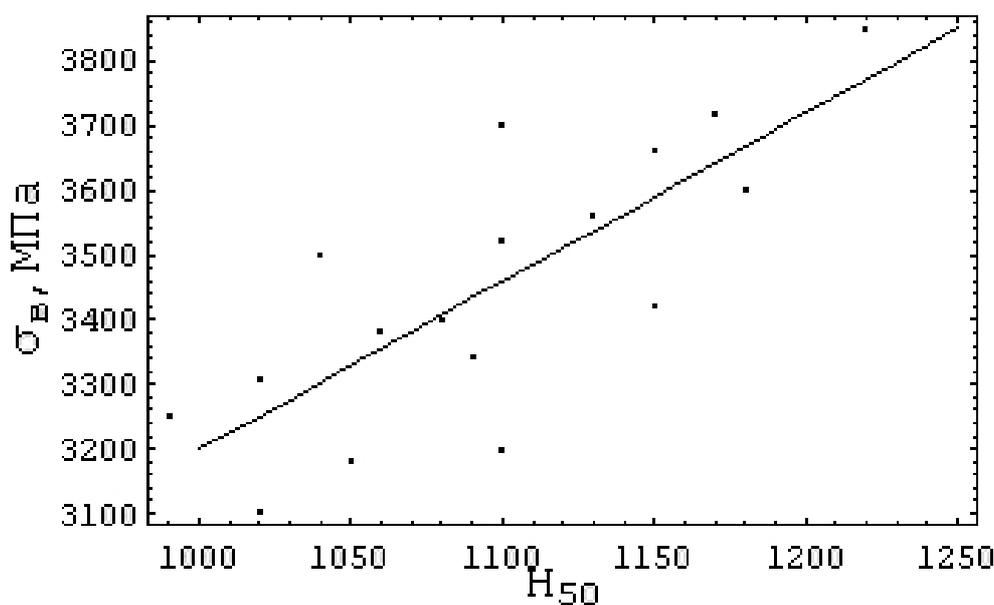


Рис. 4.15. Зависимость между пределом прочности на разрыв и микротвердостью аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si

Анализ эмпирических зависимостей (4.21)–(4.23) для HV , σ_B и $T_{кр}$ показывает, что в аморфизируемом сплаве системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si при замещении железа легирующими металлами их влияние на уровень механических свойств и структурную стабильность сплава неоднозначно. Элементы, стоящие в периодической системе правее железа (Ni, Co), снижают, а элементы, расположенные левее железа (Cr, Mo), увеличивают микротвердость, предел сопротивления на разрыв и температуру кристаллизации аморфизируемого сплава. Наибольшее повышение механических свойств и стабильности аморфной структуры при нагреве достигается при легировании сплава молибденом, наибольшее снижение – при легировании никелем.

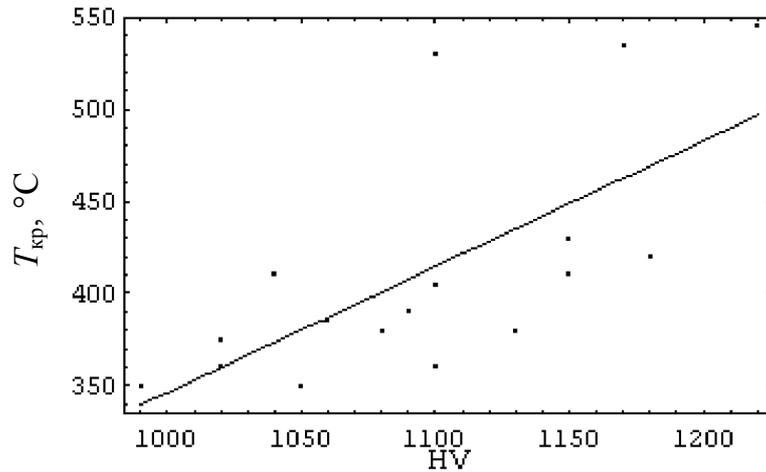


Рис. 4.16. Зависимость между температурой кристаллизации и микротвердостью аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si

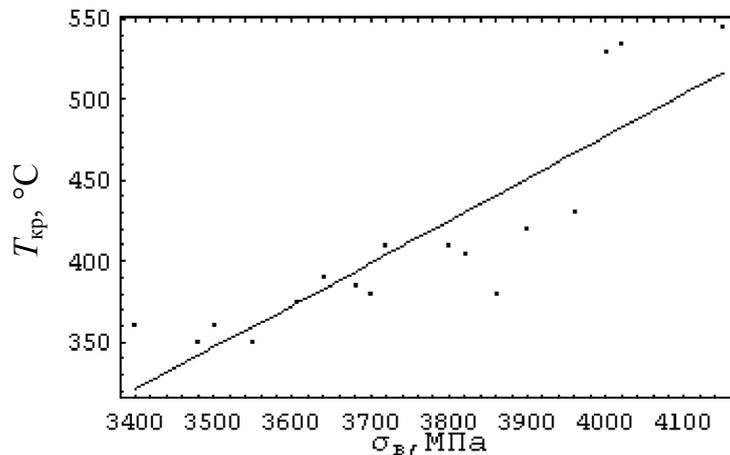


Рис. 4.17. Зависимость между пределом прочности на разрыв и температурой кристаллизации аморфизируемых сплавов системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si

Механические характеристики и стабильность структуры при нагреве связаны с особенностями топологического и химического ближнего порядка аморфизируемого сплава, которые определяются его составом и условиями получения. Исследования аморфных сплавов [51], [163] показывают, что их структура состоит из кластеров (структурных единиц около 1 нм), стереохимия которых сопоставима с равновесной кристаллической структурой сплава.

Быстрозакаленные образцы сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si были получены с различными скоростями охлаждения (различной толщины) по вышеописанной методике. Для изучения особенностей

кристаллизующихся фаз часть быстрозакаленных образцов подвергли изотермическому отжигу.

4.3. Особенности формирования структуры и физико-механических свойств аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si при высокоскоростной закалке расплава

Структурно-чувствительные механические свойства аморфизируемых сплавов в большой степени зависят от условий их получения при быстрой закалке из расплава. Кроме того, важное значение имеет вопрос повышения термической стабильности структуры аморфизируемых сплавов в процессе получения.

Существенным фактором для физико-механических характеристик сплава является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит полная аморфизация. Применительно к процессу спиннингования расплава скорость закалки может быть оценена по толщине ленты быстрозакаленного образца: скорость закалки обратно пропорциональна квадрату толщины образца [104]. Зависимости предела прочности, микротвердости и относительного удлинения исследуемого сплава от толщины быстрозакаленных лент (рис. 4.18), полученных методом спиннингования расплава, показывают, что с увеличением скорости закалки из расплава прочность и твердость сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается [21]. Очевидно, что указанные различия в механических свойствах лент обусловлены структурными изменениями в строении сплава, связанными с различными условиями получения быстрозакаленных образцов [21].

Анализ микроструктуры быстрозакаленных лент методом оптической микроскопии выявил, что сплав обладает пониженным химическим потенциалом и не реагирует на традиционные химические реактивы. Это говорит о высокой химической однородности материала быстрозакаленных лент. Оценка строения сплава методом рентгеноструктурного анализа показала, что независимо от толщины все быстрозакаленные образцы имеют рентгеноаморфное строение.

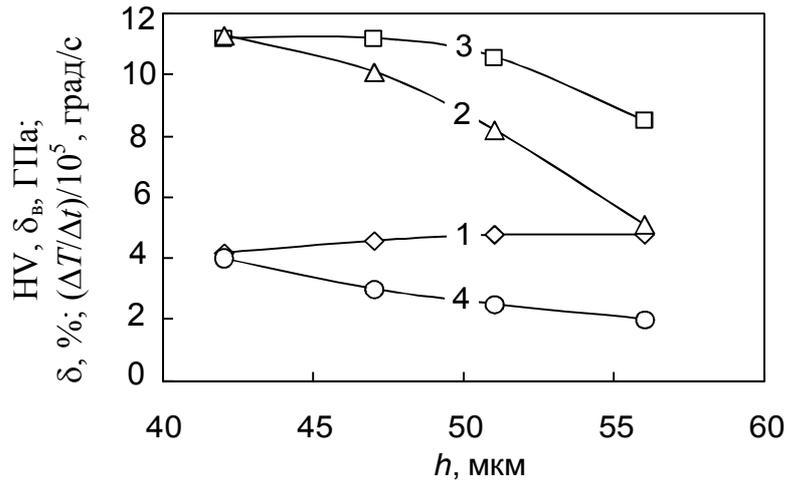


Рис. 4.18. Зависимость механических характеристик (HV , σ_b , δ) и скорости охлаждения $\Delta T/\Delta t$ аморфизируемого сплава от толщины h быстрозакаленных образцов:
 1 – δ , %; 2 – σ_b , ГПа; 3 – HV , ГПа; 4 – $\Delta T/\Delta t$, град/с

С целью оценки температурной стабильности структуры аморфизируемого сплава быстрозакаленные ленты были исследованы методом ДТА. Зависимости температуры кристаллизации, оцененной по температуре начала экзотермического эффекта при различных скоростях нагрева аморфизируемого сплава в процессе ДТА, от толщины быстрозакаленных лент (рис. 4.19) свидетельствуют, что термическая стабильность аморфной структуры увеличивается с ростом скорости закалки расплава [21].

Кроме того, в результате исследования было обнаружено некоторое возрастание температуры экзотермического пика при увеличении скорости V_H нагрева быстрозакаленных образцов в процессе ДТА. Это позволило использовать уравнение Киссинджера [180] для расчета энергии $E_{кр}$ активации процесса кристаллизации аморфизируемого сплава при непрерывном нагреве:

$$\ln \frac{T_v^2}{V_H} = \frac{E_{кр}}{RT_v} + A, \quad (4.25)$$

где T_v – температура нагрева, соответствующая максимуму экзотермического пика ΔT при кристаллизации образующейся из аморфизируемого материала фазы, К; A – постоянная, обусловленная физическими свойствами изучаемого материала.

Согласно данному выражению зависимость смещения температуры T_v экзотермического пика от изменения скорости V_H в координа-

тах $\ln(T_v^2/V_H) - 1/T_v$ является прямолинейной с наклоном к оси $1/T_v$, равным отношению $E_{кр}/R$.

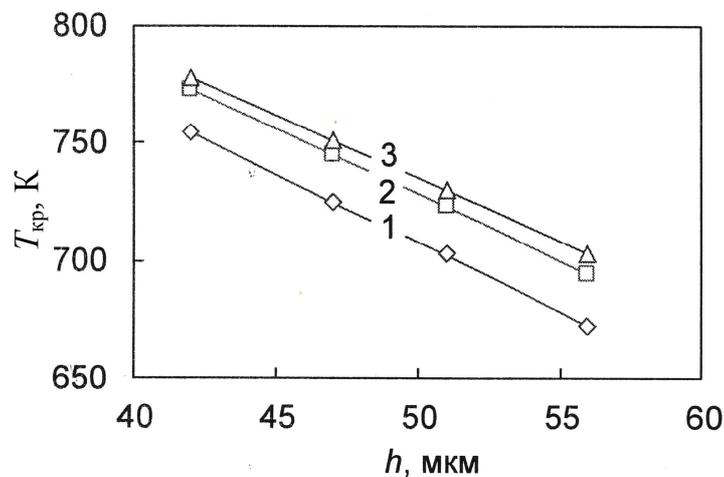


Рис. 4.19. Зависимость температуры $T_{кр}$ кристаллизации аморфизируемого сплава от толщины h быстрозакаленных образцов при различных скоростях V_H нагрева в процессе ДТА: 1 – $V_H = 2$ К/мин; 2 – $V_H = 5$ К/мин; 3 – $V_H = 10$ К/мин

Обработка экспериментальных данных, полученных при нагреве быстрозакаленных лент в процессе ДТА с различной скоростью, по методу наименьших квадратов позволила установить зависимость энергии активации кристаллизации аморфизируемого сплава от толщины быстрозакаленных образцов и скорости закалки (рис. 4.20), согласно которой рост скорости закалки приводит к существенному увеличению $E_{кр}$ [21]. Увеличение температур кристаллизации при ДТА, а также рост энергий активации кристаллизации аморфизируемых образцов с ростом скорости закалки из расплава свидетельствуют о наличии в строении их материала определенных отличий, повлекших за собой возрастание термической стабильности аморфной структуры [21].

Поскольку исследования микроструктуры различия в строении быстрозакаленного сплава в зависимости от условий получения не выявили, очевидно, что все изменения структуры аморфизируемого материала, сопровождающиеся различным уровнем его физико-механических свойств, произошли на уровне кластеров – кристаллоподобных структурных единиц аморфных сплавов размером около 1 нм [51]. Непосредственное наблюдение кластеров в аморфных сплавах возможно [174] при использовании высокоразрешающей электронной микроскопии, однако в этом случае достаточно сложно судить об их количестве и распределении в материале [21].

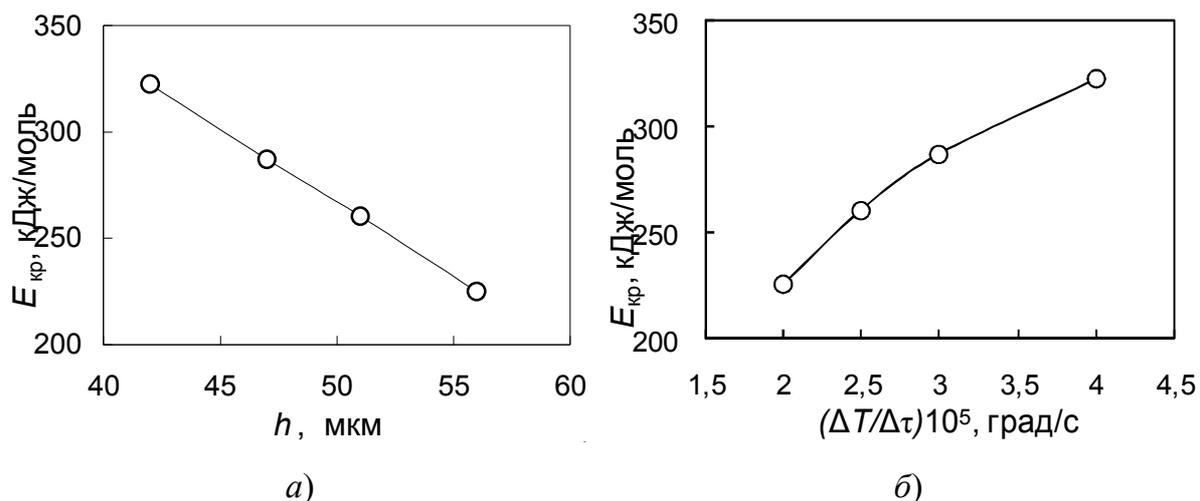


Рис. 4.20. Зависимости энергии $E_{кр}$ активации процесса кристаллизации аморизируемого сплава:
 а – от толщины h быстрозакаленных образцов;
 б – от скорости охлаждения $\Delta T/\Delta \tau$

Качественно оценить влияние условий быстрой закалки на концентрацию кластеров в аморфных сплавах возможно косвенными методами, например, изучая механизм и кинетику кристаллизации аморфной фазы [104]. Подобное исследование основывается на том, что кристаллизация аморфного материала в районе 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. Это предположение экспериментально подтверждается [104] для полиморфной и эвтектической кристаллизации аморфных сплавов.

Наличие кластеров в аморфных сплавах связано с особенностями структуры металлических расплавов, обладающей [7] динамически устойчивыми флуктуациями химического состава и плотности – ассоциатами. Отличие химического состава ассоциатов от окружающего расплава предопределяет в них другой композиционный, а следовательно, и топологический ближний 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, т. к. 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, т. е. к снижению степени их ближнего порядка.

Согласно дислокационной модели Гилмана (J. J. Gilman) [211] 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. 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. Очевиден вывод о возможности снижения количества закалочных зародышей в аморфных сплавах путем разумного увеличения скорости закалки из расплава в процессе их получения, тем самым, обеспечивая их повышенные термическую стабильность и прочностные характеристики.

Представляет интерес сравнение результатов исследования механических свойств многокомпонентных аморфных сплавов на железной основе [51], [76], [89], [103], [177], относящихся преимущественно к известным двух- или трехкомпонентным аморфным сплавам на основе железа, с результатами исследований многокомпонентного сплава состава Fe–Cr–Mo–Ni–Co–B–Si.

На рис. 4.21 представлены экспериментально полученные зависимости величины микротвердости H_{μ} и предела прочности σ_B сплава системы Fe–Cr–Mo–Ni–Co–B–Si от скорости охлаждения расплава $(\Delta T/\Delta \tau)10^5$ град/с. В металлических системах характеристики прочности и пластичности исследованных сплавов изменяются вполне закономерно в зависимости от состава и строения. По мере увеличения скорости охлаждения происходит резкое увеличение прочности с увеличением концентрации твердых растворов. На границе предельного насыщения твердых растворов имеет место максимальное его значение. Как видно из рис. 4.21, предел прочности сплава интенсивно повышается с ростом переохлаждения расплава и затем стабилизируется [33].

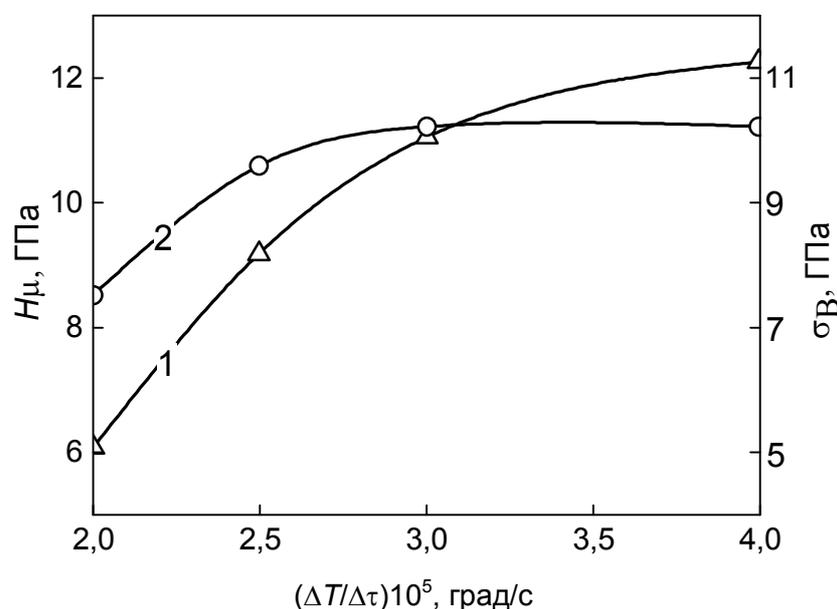


Рис. 4.21. Влияние скорости закалки расплава на предел прочности σ_B (1) и микротвердость H_{μ} (2) ленты из сплава на железной основе системы Fe–Cr–Mo–Ni–Co–B–Si [33]

Образование аморфной фазы по типу Me–Me и соединений Fe_2V , Co_2V , $FeSi_2$, Fe_3Mo_2 , Fe_3C и других при увеличении скорости закалки сопровождается резким изменением твердости (рис. 4.21). Образующиеся из α -твердого раствора аморфные фазы FeCr и FeCrMo, образование соединений Co_2V , Ni_2V , $FeSi_2$, Fe_2V значительно повышают твердость сплава по сравнению с исходным, литым, состоянием. В дальнейшем микротвердость H_{μ} возрастает плавно и стабилизируется на уровне 11,5–11,7 ГПа [33].

Особенности аморфной структуры оказывают решающее влияние на их устойчивость при нагреве. Ближний порядок и его химическая составляющая играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании и нагреве аморфных сплавов. Наличие закалочных зародышей в аморфном сплаве, близость их структуры строению образующихся на них кристаллических фаз, расщепление аморфной структуры на несколько аморфных фаз в процессе быстрой закалки расплава или докристаллизационного нагрева отражают возможность получения упорядоченных структур с более высокой степенью топологического и химического ближнего порядка, сходных с элементами кристаллической структуры промежуточных фаз [2]. Влияние легирования на аморфизацию сплава прослеживается с момента образования нескольких типов ассоциатов, которые образуются при усложнении химического состава сплава. Определяющую роль при образовании аморфной структуры играет сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами расплава по сравнению с однородными. Образование в структуре сплава новых ассоциатов, отличных от нелегированного аморфного сплава, может создать кинетически выгодные условия для изменения типа кристаллизации [19].

Стабильность структуры и физико-механических свойств высокопрочных сплавов на железной основе во многом зависит от соответствующего подбора легирующих компонентов. Взаимодействие переходных металлов с металлами подгруппы железа достаточно высокое, что приводит при закалке из жидкого состояния к образованию аморфной фазы типа $Me-Me$ в широком интервале концентраций [19]. Сплавы типа $Me-M$, где $M - B, C, Si, P, Al$, практически полностью аморфизируются при суммарном содержании Me в пределах 15–30 ат. %. Стабильность структуры определяют металлоиды, используемые для легирования сплавов. Особопрочные сплавы при быстрой закалке получают при легировании их бором [177]. Эффективной заменой бора является C, P и Si , хотя они дают менее заметный эффект влияния на стабильность структуры и свойства аморфных сплавов. При замене железа на другие металлы, такие как Cr, Mo, Mn , имеет место увеличение силы межатомной связи в аморфных сплавах и снижение подвижности атомов, что обеспечивает повышение температуры кристаллизации в сплаве системы $Me-M$.

Широко используемой легирующей добавкой для сплавов на основе железа является фосфор, который лучше использовать в ком-

плексе с другими легирующими добавками, особенно при разработке износостойких высокопрочных сплавов и сплавов специального назначения. Кремний и алюминий повышают устойчивость аморфного состояния. Добавки тугоплавких металлов повышают температуру перехода, где имеет значение увеличение прочности связи атома-основы $M1$ и легирующего металла $M2$, а в качестве критерия устойчивости аморфного состояния целесообразно использовать разницу электроотрицательности переходных металлов и металлов подгруппы железа или переходных металлов и металлоидов [140]. С ростом этой разницы наблюдается возрастание температуры термической стабильности аморфных сплавов. Повышение устойчивости аморфных сплавов за счет увеличения переохлаждения связано с уменьшением количества закалочных зародышей.

На рис. 4.22 представлены результаты исследований влияния скорости охлаждения при быстрой закалке расплава на удельное электросопротивление ρ и толщину ленты h для исследуемого сплава. Можно видеть, что удельное электросопротивление и толщина ленты монотонно уменьшается при росте скорости охлаждения, что связано с увеличением процентного содержания в структуре сплавов аморфных фаз типа $Me-Me$ (σ -фаза ($FeCr$), λ -фаза ($FeCrMo$)), которые немагнитны и отличаются высокой твердостью, а также соединений на основе металлоидов B , C , Si . Уменьшение толщины ленты связано с гидродинамикой ее формирования из расплава при увеличении скорости вращения кристаллизатора при спиннинговании [22].

Структура аморфных металлических сплавов во многом сходна со структурой разупорядоченной жидкости. Случайная упаковка атомов обусловлена различием атомных радиусов компонентов. В процессе аморфизации образуются упорядоченные массивы атомов с высокой плотностью упаковки (кластеры), т. е. можно говорить об образовании в аморфных сплавах твердых растворов различного класса. Не решен вопрос о концентрационном пределе существования и характере температурной зависимости предельной растворимости в аморфных твердых растворах. Следует отметить, что в образовании твердых растворов важное значение имеет отношение атомных радиусов компонентов и переохлаждение расплавов, причем перенасыщенные твердые растворы образуются непосредственно из расплава. Природа перенасыщенных твердых растворов в сплавах переходных металлов с бором до конца не изучена, что проявляется в противоречивости мнений различных авторов. С одной стороны, для создания

твердого раствора внедрения в междоузлия решетки переходных металлов без образования деформации последней размер атомного диаметра бора велик ($d = 1,94 \text{ \AA}$), а с другой – этого размера недостаточно для создания твердых растворов замещения. Авторами работ [55], [140] показано, что применение процесса быстрой закалки расплава расширяет область существования твердых растворов в сплавах железа, кобальта, никеля с бором и соответствующим уменьшением периода кристаллической решетки, причем максимальная растворимость бора в железе составляет 12 ат. %, кобальте – 11 ат. % и никеле – 4,5 ат. %.

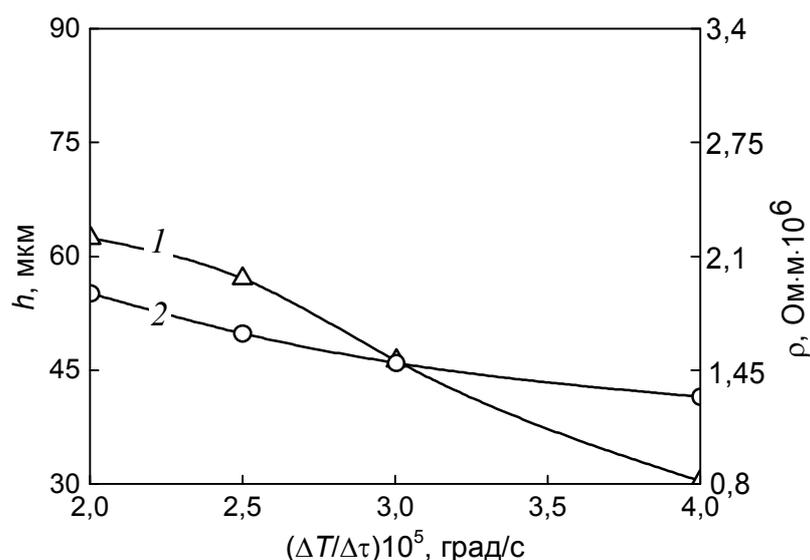


Рис. 4.22. Влияние скорости охлаждения при быстрой закалке расплава на удельное электросопротивление ρ (1) и толщину ленты h (2) из сплава на основе Fe системы Fe–Cr–Mo–Ni–Co–B–Si [33]

Как отмечалось выше, упорядоченные массивы атомов с высокой плотностью упаковки представляют не что иное, как твердые растворы внедрения и замещения, а также имеет место присутствие в них, по аналогии с кристаллическими веществами, так называемых псевдосоединений или аморфных фаз типа Me–Me (FeCr и FeCrMo). Кроме того, твердые растворы с ОЦК-решеткой железа формируются непосредственно из жидкости, причем рост скорости охлаждения ведет к усилению на рентгенограммах линий α -Fe. По своей растворимости в железе входящие в состав сплава элементы характеризуются следующим образом (табл. 4.7).

Растворимость элементов в железе в твердом состоянии [89]

Период	Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров по отношению к железу dr , %	Растворимость, ат. %	
				при комнатной температуре	в жидком состоянии
2	B	1,94	24	0,31	0,806 (1174 °C)
3	Si	2,34	8	26	31,2 (1195 °C)
4	Cr	2,57	1,5	Непрерывная	
	Co	2,5	2		
	Ni	2,49	2		
	Fe	2,54	–		
5	Mo	2,8	10	2,97	23 (1440 °C)
2	C	1,54	40	0,093	7,5 (1145 °C)
3	Al	2,8	10	50,3	52,8 (1232 °C)
	P	2,2	13	1,79	4,93 (1050 °C)

Для непрерывных твердых растворов [89] атомный диаметр растворимого элемента должен отличаться от атомного диаметра железа не более, чем на 8 % ($dr = R_{\text{атом}} - R_{\text{Fe}}$). Это дает возможность непрерывного замещения атомов растворителя близкими по размеру атомами растворяющегося вещества в соответствии с характером диаграммы состояния системы. В случае, если $dr = 8\text{--}15\%$, при замещении атомов Fe в кластере аморфной системы имеют место значительные искажения последней, которые увеличиваются по мере увеличения атомного диаметра примеси. В отдельных точках контакт между соседними атомами может нарушаться. Кластер имеет предельную степень деформации, что определяется ограниченной растворимостью. Рост деформации системы атомов или увеличение концентрации посторонних атомов в $\alpha\text{-Fe}$ не позволяет растворять атомы, следствием чего является образование нового качества – псевдофазы – по аналогии с кристаллическим веществом. Новая псевдофаза может представлять собой аморфную фазу типа Me–Me, предельный концентрированный твердый раствор или чистый металл в зависимости от индивидуальных особенностей металлов и характера связи при взаимодействии. И когда $dr > 15\%$, посторонние атомы не в состоянии замещать атомы растворителя. Новая псевдофаза образуется без заметного образования твердого раствора.

В соответствии с вышеизложенным Ni и Co в процессе аморфизации образуют непрерывные твердые растворы с Fe аустенитного класса. Но следует отметить, что непрерывность такого твердого раствора может быть нарушена вследствие двух модификаций Fe и Co, а также благоприятными условиями для протекания реакции в твердом состоянии, когда могут образоваться соединения типа FeCo или FeNi с упорядоченной структурой. Кроме того, взаимодействие переходных металлов группы VI подгруппы A, к которым относятся Cr и Mo, с металлами подгруппы железа (Fe, Ni, Co) достаточно высокое, что приводит к образованию аморфной фазы по типу Ме–Ме, которые в дальнейшем, при отжиге, трансформируются в химические соединения FeCr (σ -фаза) и FeCrMo (λ -фаза). Молибден образует с металлами подгруппы железа ограниченные твердые растворы, т. к. разрыв непрерывности твердых растворов связан с различием атомных диаметров (табл. 4.7). Так, если при 1440 °C растворимость Mo в α -Fe достигает 23 ат. %, то при комнатной температуре она составляет 2,97 ат. %. Это создает благоприятные условия для получения закалкой из расплава пересыщенных твердых растворов железа с молибденом, в результате последующего дисперсионного внедрения которых достигается высокая прочность сплава. В системе Fe–Cr при $dr \sim 1,5$ % образуется аморфная фаза FeCr, которая может быть названа как псевдо- σ -фаза, в дальнейшем трансформирующаяся в химическое соединение. Данная аморфная фаза FeCr отличается высокой твердостью и немагнитна [89]. Кроме того, следует добавить, что между фазами в системах Fe–Cr и Cr–Co присутствует изоморфизм.

Для систем с ограниченными твердыми растворами при $dr > 8$ % искажение системы кластера достигает своего критического значения при меньших концентрациях растворяющегося вещества. При предельной концентрации атомы растворенного элемента стремятся к переходу от статистического расположения в системе твердого раствора к образованию нового ассоциата или фазы. Образование аморфной фазы по типу Ме–Ме (FeCr или FeCrMo) между металлами проявляется непосредственно в процессе быстрой закалки расплава. В ограниченных твердых растворах за пределами насыщения последних образуются соединения, которые устойчивы в твердом состоянии. Признак ограниченности твердых растворов элементов в железе указывает на вероятность образования соединений при быстрой закалке расплава. К таким элементам, которые образуют ограниченные твердые растворы с железом ферритного класса (на основе α -Fe), относятся Si, Mo, V и др. В процессе переохлаждения данные элементы, вхо-

дящие в состав сплава, дают соединения типа Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , $FeSi$, Fe_3Mo_2 , которые устойчивы в твердом состоянии до температуры их плавления. Нужно отметить, что молибден, ограниченно растворимый в железе, по величине атомного диаметра дает непрерывный твердый раствор с хромом, т. к. расположены они в одной VI группе. Диаграмма состояния системы Cr–Mo аналогична диаграмме Fe–Cr. Образующийся тройной твердый раствор на основе α -Fe разделяет систему на две области: гомогенную (α_3 -твердый раствор) и гетерогенную (α_3 -твердый раствор + избыточное соединение Fe_3Mo_2). Изложенное выше относится к таким тройным системам, в которых третий компонент ограниченно растворяется в α -Fe, а также в Co и Ni. Твердые растворы данных систем характеризуются обязательным присутствием двух ограниченных твердых растворов – феррита (α -Fe) и аустенита (γ -Fe), переходящих друг в друга через двухфазную зону $\alpha + \gamma$ (системы Fe–Ni–B и Fe–Co–B). Для тройных систем вида Fe–Ni–Si и Fe–Ni–Mo, где растворимость Mo и Si больше 1 % в Ni или других аналогичных ему металлах (Co), образуется тройной аустенитный твердый раствор. В процессе быстрой закалки расплава с присутствием указанных компонентов сплавы приобретают высокую твердость и механическую прочность за счет распада аустенита и его дисперсионного твердения. Расширение областей твердых растворов при высокоскоростной закалке расплава сложнелегированного сплава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si эвтектического состава приводит к сильному измельчению структуры, повышению содержания легирующих элементов и аморфных фаз по типу Me–Me в базовом «кластере», что обеспечивает резкое повышение механических свойств сплава.

4.4. Изменение фазового состава и физико-механических свойств аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si в процессе изотермического отжига

С целью изучения механизма и кинетики кристаллизации аморфизируемого сплава был выполнен изотермический отжиг разнотолщинных лент при температурах кристаллизации. Время отжига менялось с целью последующей оценки кинетики кристаллизации аморфизируемого 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 большие. Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов было оценено содержание кристаллической фазы и особенности кристаллизующихся фаз на различных этапах изотермического отжига быстрозакаленных лент [28].

Если кристаллизация аморфного материала прошла лишь частично и образовавшаяся (кристаллическая) фаза беспорядочно распределена в матрице, то, в соответствии с уравнением Д–М–А [177], ее объемная доля $X(t)$ может быть определена следующим образом:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-b_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT_{кр}}\right) t^n\right), \quad (4.26)$$

где $X(t)$ – доля закристаллизовавшегося объема за время t ; b_0 – константа скорости; k – константа Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

В соответствии с уравнением Д–М–А кинетика изменения объемного содержания $X(t)$ кристаллической фазы в отжигаемых аморфизируемых 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 аморфизируемого сплава методом наименьших квадратов позволила определить его численные значения в исследованных случаях [28], [33].

В табл. 4.5 и 4.9 представлен фазовый состав и физико-механические свойства сплава Fe–Ni–Cr–Co–Mo–V–Si после высокоскоростной закалки из расплава, а в табл. 4.10 – изменение фазового состава и физико-механических свойств того же сплава в процессе изотермического отжига. На рис. 4.23 представлена рентгенограмма исследуемого сплава, прошедшего термообработку до 600 °С. В табл. 4.8 приведены параметры дифракционных максимумов, выявленных в процессе рентгенофазового анализа отжигаемых аморфизируемых сплавов, а также представлены виды идентифицированных фаз [28].

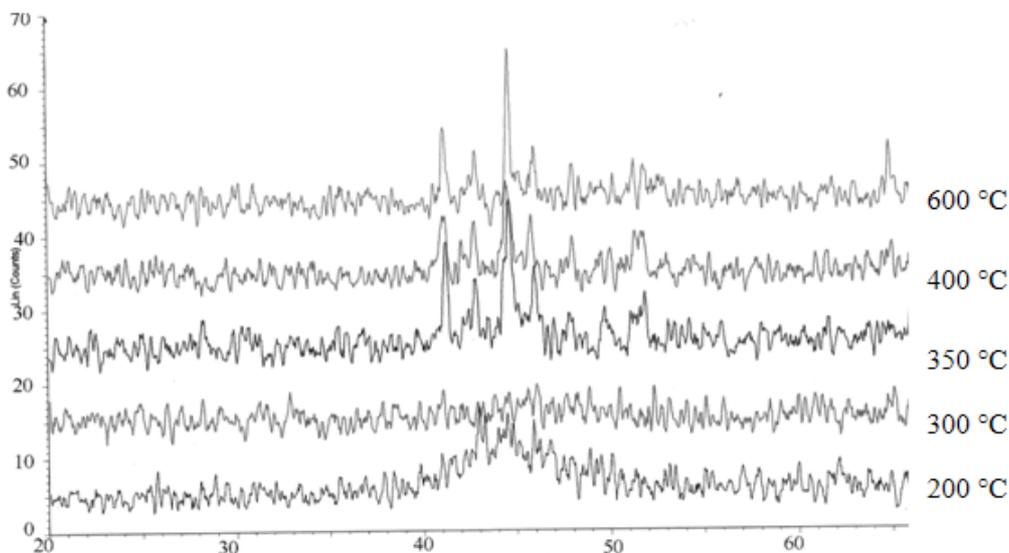


Рис. 4.23. Рентгенограмма аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si, прошедшего термообработку до 600 °C

На ранних стадиях изотермического отжига быстрозакаленных лент при температуре кристаллизации увеличивается общее количество ограниченных 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 от ~ 2 до ~ 3 , что говорит [104] о первичной гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью присутствующих в аморфной матрице закалочных зародышей (образование новых зародышей минимально и мало влияет на общую кинетику процесса). Появление интерметаллидных σ -фазы (FeCr), λ -фазы (FeCrMo), борида Fe_2B происходит примерно через 10 мин отжига, тогда как бориды Ni_2B , Co_2B , силицид FeSi_2 начинают формироваться через 15–20 мин. Инкубационный период, очевидно, обусловлен необходимостью развития 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 судить о преобладающем эвтектическом характере процесса их формирования [21], [28], [33]. 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 быстрее закаленном образце.

Таблица 4.8

Кристаллические фазы и параметры дифракционных максимумов

Вид кристаллической фазы	d , Å	2θ , град	I/I_0	hkl
Твердые растворы на основе α - и γ -Fe–Ni	4,24	20,94	60	
	3,34	26,67	100	
	2,88	31,04	80	
	2,53	35,51	80	220
Fe–Cr (σ -фаза)	2,13	42,4	100	410
	2,06	43,8	80	330
	2,01	44,9	60	202
	1,96	46,2	80	420
	1,93	47,1	100	411
	1,88	48,5	80	331
Fe–Cr–Mo (λ -фаза)	2,46	36,5	50	311
	2,37	37,9	50	002
	2,16	41,8	50	330
	2,13	42,4	100	
	2,11	42,9	50	202
	2,05	44,1	50	212
	2,01	45,0	100	411
	1,96	46,2	50	331
Fe ₂ B	3,61	24,6	7	110
	2,12	42,5	25	002
	2,01	45,0	100	121
FeSi	2,00	45,1	100	210
	1,83	49,7	48	211
Co ₂ B	3,53	25,1	6	110
	2,50	35,7	18	200
	1,97	45,7	100	211
Ni ₂ B	2,49	35,9	24	200
	1,97	45,8	100	211

Таблица 4.10

Изменение в процессе изотермического отжига физико-механических свойств сплава на основе железа системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-V-Si, полученного при высокоскоростной закалке расплава [21]

$t_{отж}$, °C	$(\Delta T/\Delta t) \times 10^5$, K/c	Π , %	ρ , Ом·м·10 ⁶	H_{μ} , ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	δ , %	Δm , %	Δt , °C	β_{110} , мм	Фазовый состав, % (α -Fe – основа)					
										Fe-Cr σ -фаза	Fe-Cr-Mo λ -фаза	Fe ₂ B	FeSi	Co ₂ B	Ni ₂ B
200	2,0	11,2	2,31	7,9–8,7	4,6	4,2	4	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,5	12,2	2,03	10,0–11,2	7,5	4,3	4	–	–	–	–	–	–	–	–
	3,0	10,6	1,54	10,0–11,9	10,1	4,3	6	–	–	–	–	–	–	–	–
	4,0	11,8	0,83	10,0–11,9	11,0	4,2	5	–	–	–	–	–	–	–	–
250	2,0	11,4	2,34	7,9–8,4	4,6	4,5	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,5	12,2	2,05	9,8–10,9	7,8	4,2	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	3,0	10,6	1,56	10,0–11,7	10,3	4,3	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	4,0	11,3	0,85	10,0–11,7	11,6	4,1	2	–	–	–	–	–	–	–	–
300	2,0	9,1	2,36	7,9–8,1	4,0	4,2	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,5	8,9	2,07	9,6–10,8	6,5	4,6	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	3,0	8,9	1,58	10,0–11,4	9,2	4,1	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	4,0	9,6	0,87	10,0–11,4	10,1	4,2	2	–	–	–	–	–	–	–	–
350	2,0	7,8	2,41	7,7–8,1	3,0	4,2	0	–	–	–	–	–	–	–	–
	2,5	8,2	2,09	9,5–10,7	5,0	4,4	0	–	–	–	–	–	–	–	–
	3,0	8,2	1,61	10,0–11,0	8,2	4,3	0	–	–	–	–	–	–	–	–
	4,0	7,6	0,89	10,0–11,0	9,8	4,1	0	–	–	–	–	–	–	–	–

$t_{отж}$ °C	$(\Delta T/\Delta \tau) \times 10^5$, К/с	Π , %	ρ , ом·м·10 ⁶	H_{μ} , ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, ГПа	δ , %	Δm , %	ΔT , °C	β_{110} , мм	Фазовый состав, % (α -Fe – основа)					
										Fe-Cr σ -фаза	Fe-Cr-Mo λ -фаза	Fe ₂ B	FeSi	Co ₂ B	Ni ₂ B
400	2,0	6,0	2,28	7,9–8,5	0,86	0,8	8	220	3,9	6	5	–	–	–	–
	2,5	8,3	2,12	9,3–10,6	4,5	4,2	0	–	–	–	–	–	–	–	–
	3,0	8,5	1,64	10,0–10,6	7,9	4,1	0	–	–	–	–	–	–	–	–
	4,0	7,7	0,91	10,0–10,6	9,9	4,0	0	–	–	–	–	–	–	–	–
450	2,0	5,2	2,29	8,2–8,7	0,72	0	3	–	3,6	8	9	3	–	–	–
	2,5	6,2	1,98	9,8–10,9	1,2	1,2	11	220	4,2	4	4	–	–	–	–
	3,0	6,2	1,52	10,7–11,0	2,6	1,3	14	210	4,6	5	4	–	–	–	–
	4,0	7,7	0,93	9,8–10,4	9,2	4,0	0	–	–	–	–	–	–	–	–
500	2,0	5,2	2,31	8,2–8,7	0,7	0	1	–	3,2	14	12	8	2	6	–
	2,5	5,5	2,02	10,2–11,2	0,86	0	4	–	3,9	9	7	5	1	2	–
	3,5	5,2	1,54	10,9–11,3	1,1	0	4	–	4,4	8	8	6	1	3	–
	4,0	6,0	0,82	10,5–10,9	3,7	0,9	21	220	5,2	5	5	–	–	–	–
550	2,0	5,2	2,33	8,5–8,7	0,65	0	1	–	2,9	14	12	11	4	8	1
	2,5	5,5	2,06	10,2–11,2	0,85	0	1	–	3,7	11	9	7	2	4	1
	3,0	5,2	1,57	11,2–11,7	0,85	0	1	–	4,0	12	10	9	2	6	1
	4,0	5,0	0,89	10,7–11,2	1,5	0	6	–	4,9	8	7	5	1	2	–
600	2,0	5,2	2,35	8,5–8,7	0,65	0	1	–	2,1	14	12	14	4	11	3
	2,5	5,5	2,08	10,3–11,4	0,85	0	0	–	3,3	13	12	13	4	6	3
	3,0	5,2	1,61	11,5–11,9	0,85	0	0	–	3,7	14	12	13	4	6	2
	4,0	5,0	0,92	11,4–12,1	0,92	0	1	–	4,7	11	10	8	3	4	2

Примечание. β_{110} – уширение дифракционных максимумов.

Скорости роста интерметаллидов ниже для образца сплава, закаленного быстрее. Общая кинетика роста для быстрее и менее закаленного сплава описывается уравнением Д–М–А с показателем роста 2,31 и 1,98 соответственно [28]. Согласно [104] все вышеизложенное свидетельствует о наличии в медленнее закаленном материале существенно большего количества исходных закалочных зародышей.

Изотермический отжиг изменяет структуру аморфизируемого сплава, что отражается на его механических характеристиках (рис. 4.24) [28], [33].

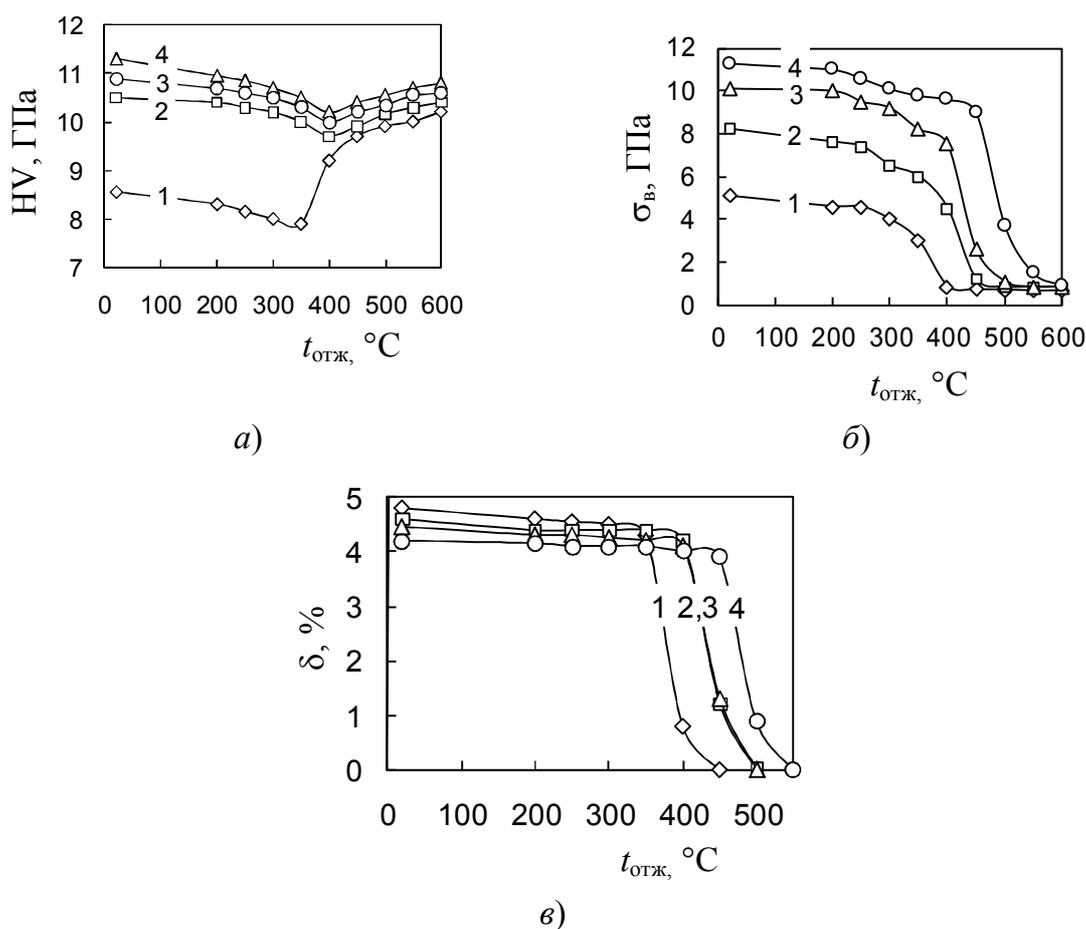


Рис. 4.24. Зависимость микротвердости HV (а), предела прочности $\sigma_{в}$ (б) и относительного удлинения δ (в) быстрозакаленных образцов различной толщины h от температуры $t_{отж}$ изотермического отжига:
 1 – $h = 56$ мкм; 2 – $h = 51$ мкм; 3 – $h = 47$ мкм; 4 – $h = 42$ мкм

По мере повышения температуры отжига, независимо от скорости охлаждения расплава, имеет место постепенное уменьшение прочности и твердости, однако степень разупрочнения сплава различна в зависимости от условий получения, превращений в твердом состоянии, фазового

строения. Сохранение прочности химической связи между разнородными атомами в сплаве обеспечивает стабильность прочности сплава при высоких температурах. Достижение температуры кристаллизации ведет к резкому падению прочности сплава, независимо от условий его получения, в то время как твердость при тех же температурах начинает расти, что связано, очевидно, со структурными изменениями сплава в процессе нагрева (образование хрупких химических соединений σ - и λ -фаз из аморфных, соответственно FeCr и FeCrMo).

Структурные изменения, вызванные низкотемпературным ($T_{\text{отж}} < T_{\text{кр}}$) 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, в связи с чем на зависимостях механических свойств от температуры отжига (рис. 4.24) вплоть до $t_{\text{отж}} = 350\text{--}400$ °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: имеют более высокую прочность и твердость и несколько меньшую пластичность [28].

С увеличением температуры изотермического отжига ($T_{\text{отж}} \geq T_{\text{кр}}$) развивается кристаллизация аморфной фазы, сопровождающаяся выделением α - и γ -твердых растворов на основе Fe и Ni, хрупких интерметаллидных σ - и λ -фаз, боридов Fe₂B, Ni₂B, Co₂B и силицида FeSi (химических соединений с ковалентной связью), что приводит к катастрофическому падению пластичности и прочности и некоторому росту микротвердости сплава [28], [33]. По мере роста количества кристаллической фазы уменьшается пластичность всех образцов до нуля, а предел прочности и микротвердость стабилизируются примерно на одном уровне, обусловленном равновесной структурой сплава.

Методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа оценено содержание кристаллической фазы (табл. 4.10) и особенности кристаллизующихся фаз на различных этапах изотермического отжига быстрозакаленных лент. Общая кинетика объемной кристаллизации аморфизируемого материала для разнотолщинных быстрозакаленных лент приведена на рис. 4.25 [21].

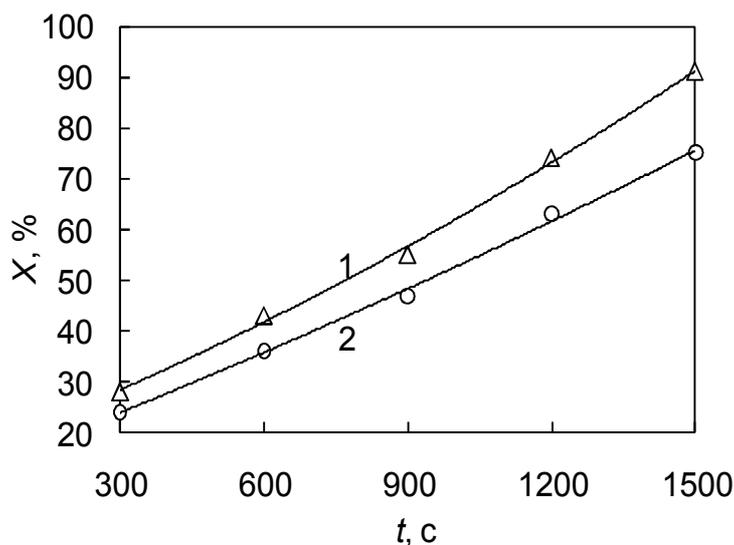


Рис. 4.25. Кинетика кристаллизации аморфизируемого сплава в процессе изотермического отжига при температуре $T_{кр}$ кристаллизации для различных толщин h быстрозакаленных образцов:
 1 – $T_{кр} = 703\text{ K}$, $h = 51\ \mu\text{м}$; 2 – $T_{кр} = 755\text{ K}$, $h = 42\ \mu\text{м}$

Зависимости микротвердости (рис. 4.24, а), предела прочности (рис. 4.24, б) и относительного удлинения (рис. 4.24, в) разнотолщинных быстрозакаленных лент от температуры $t_{отж}$ 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 спиннингования может быть оценена по толщине ленты быстрозакаленного образца.

С увеличением скорости закалки прочность и твердость (рис. 4.26) исследуемого сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Очевидно, 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.

Зависимость температуры кристаллизации, оцененной по температуре начала экзотермического эффекта, от толщины быстрозакаленных лент (рис. 4.27) свидетельствует, что термическая стабиль-

ность аморфной структуры увеличивается с ростом скорости закалки расплава [28], [33]. Увеличение температур кристаллизации при ДТА с ростом скорости закалки из расплава свидетельствует о наличии в строении их материала определенных отличий, повлекших за собой возрастание термической стабильности аморфной структуры.

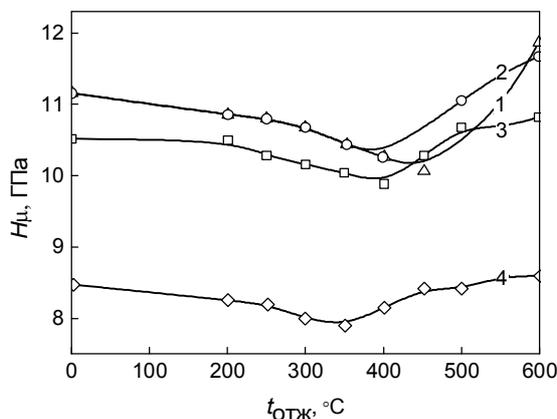


Рис. 4.26. Влияние температуры отжига на микротвердость H_{μ} лент аморфизируемого сплава системы Fe–Cr–Co–Mo–Ni–B–Si, полученного с различными скоростями охлаждения:
 1 – $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ K/c; 2 – $\Delta T/\Delta \tau = 3 \cdot 10^5$ K/c; 3 – $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ K/c;
 4 – $\Delta T/\Delta \tau = 2,0 \cdot 10^5$ K/c

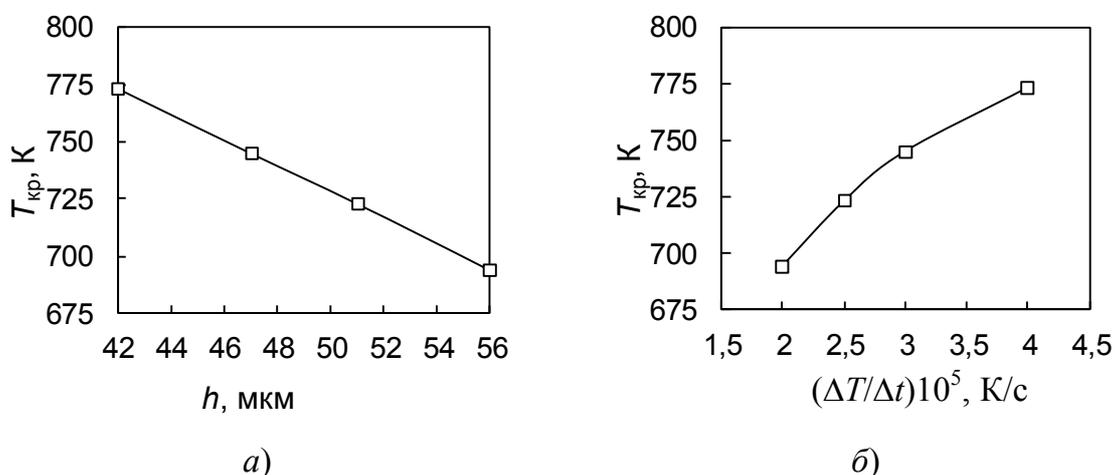
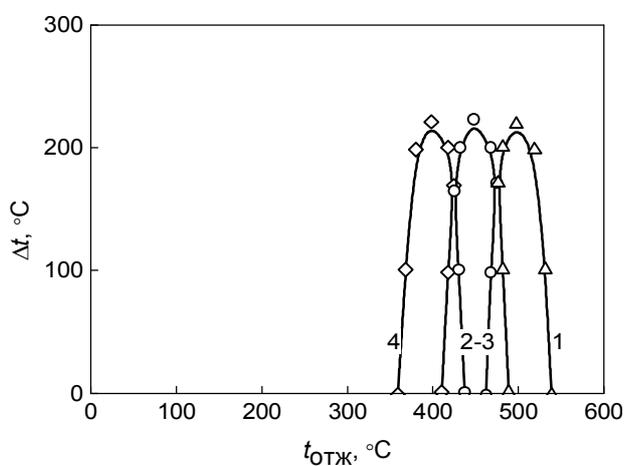


Рис. 4.27. Зависимость температуры $T_{кр}$ кристаллизации аморфизируемого сплава от толщины h быстрозакаленных образцов (а) и от скорости охлаждения $\Delta T/\Delta \tau$ (б)

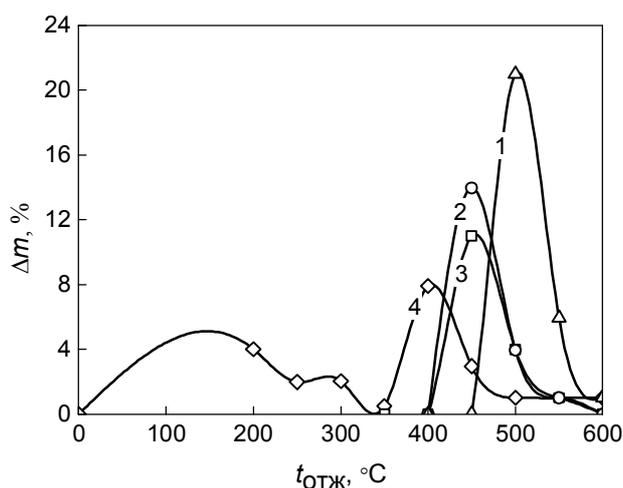
Существенным фактором для физико-механических характеристик исследованного сплава является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит пол-

ная аморфизация. Путем разумного увеличения скорости закалки имеется возможность снижения количества закалочных зародышей в аморфизируемом сплаве, что обеспечивает повышение его термической стабильности структуры и прочностных характеристик.

На рис. 4.28 показаны кривые ДТА образцов сплавов, закаленных с разной скоростью, в процессе изотермического отжига. Можно видеть, что материалы обладают высокой температурной стабильностью вплоть до температуры 400–500 °С. При данных температурах на кривой ДТА (рис. 4.28, а) имеет место образование пика вследствие интенсивного выделения тепла. Также наблюдается резкое падение удельного электросопротивления ρ (рис. 4.29).



а)



б)

Рис. 4.28. Кривые ДТА (а) и потери массы (б) образцов сплава системы Fe–Cr–Co–Mo–Ni–B–Si в процессе изометрического отжига:
 1 – $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ К/с; 2 – $\Delta T/\Delta \tau = 3 \cdot 10^5$ К/с; 3 – $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с;
 4 – $\Delta T/\Delta \tau = 2,0 \cdot 10^5$ К/с

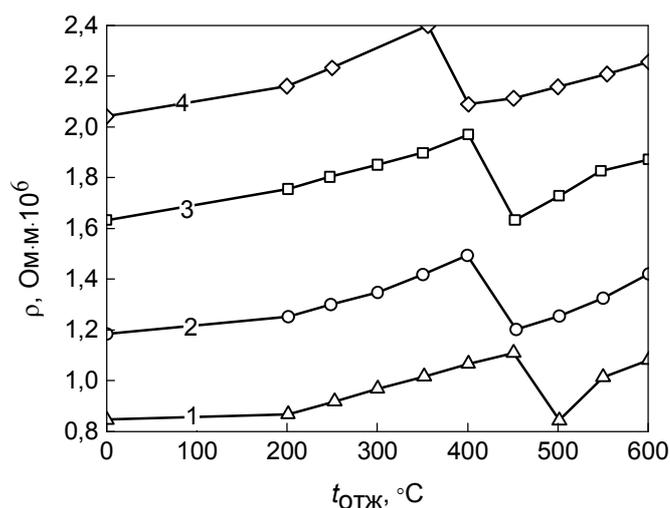


Рис. 4.29. Температурная зависимость удельного электросопротивления аморфизируемого сплава системы Fe–Cr–Co–Mo–Ni–B–Si в процессе изотермического отжига:
 1 – $\Delta T/\Delta\tau = 4 \cdot 10^5$ K/c; 2 – $\Delta T/\Delta\tau = 3 \cdot 10^5$ K/c; 3 – $\Delta T/\Delta\tau = 2,5 \cdot 10^5$ K/c;
 4 – $\Delta T/\Delta\tau = 2,0 \cdot 10^5$ K/c

Наряду с ДТА, для определения термической стабильности аморфной структуры в качестве критерия, характеризующего переход из аморфного в кристаллическое состояние, может быть взят параметр – потеря массы образца в процессе изотермического отжига. В момент перехода наблюдается резкое, в виде пика, повышение потери массы, причем тем больше, чем выше скорость закалки расплава (рис. 4.28, б).

Изменение ρ зависит от природы сплава. Непрерывные твердые растворы (системы Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cr) и ограниченные твердые растворы (системы Fe–Mo, Fe–B, Fe–Si, Ni–Cr) отражают в полном соответствии с характером диаграмм состояние закономерности изменения электрических свойств.

Как показали исследования (рис. 4.29), в пределах областей твердых растворов значение ρ повышается. Фазовые превращения и образование аморфных соединений из твердых растворов (FeCr и FeCrMo) вызывают значительные изменения данного свойства сплава. Величина ρ плавно изменяется в пределах твердого раствора, а в момент насыщения его происходит выделение σ -фазы (FeCr) и λ -фазы (FeCrMo), что приводит к резкому снижению ρ . Следует отметить, что минимум удельного электросопротивления соответствует температуре перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние в зависимости от скорости закалки расплава, после чего ρ монотонно увеличивает свою величину.

Получаемые быстрой закалкой расплавы дисперсий не являются чисто аморфными. Это подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Имеющие место кристаллические компоненты дисперсий являются зародышами новых фаз, поэтому отсутствует инкубационный период их образования. В процессе деформации кристаллические компоненты переходят в аморфное состояние, т. е. снижается количество кристаллических компонент. Таким образом, в процессе пластической деформации происходит сокращение количества кристаллитов в сплаве. Поэтому, чтобы впоследствии сформировать кристаллическую фазу, необходимо затратить некоторую энергию, таким образом повысить термическую стабильность сплава.

Возникновение дефектов в процессе пластической деформации способствует аккумуляции энергии материалом. На макроуровне происходит дробление и уничтожение закалочных зародышей, что повышает период инкубационного процесса. При этом потенциально должен быть рост энергии активации кристаллизации, температуры перекристаллизации. Это путь к повышению термической стабильности сплава.

Так как показано, что вполне реальна возможность повышения термической стабильности сплава, то для определения направлений и способов его практического применения необходимо изучить влияние атриторной обработки на исследуемый материал.

Глава 5. АТТРИТОРНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ИЗ АМОРФИЗИРУЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА

5.1. Оптимизация процесса аттриторного диспергирования волокон после высокоскоростной закалки расплава

Исследованию подвергались два типа металлических волокон аморфизируемого сплава на основе железа:

1. Быстрозакаленные металлические волокна, полученные методом спиннингования расплава на медный кристаллизатор (диск) при скоростях охлаждения $\Delta T/\Delta \tau = (2-4)10^5$ К/с. Дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализы показали рентгеноаморфную структуру с отсутствием на дифрактограмме максимумов кристаллической фазы, а на кривых ДТА при нагреве наблюдался сдвоенный экзотермический пик, эндотермический аналог которого при охлаждении отсутствовал, что подтверждает образование рентгеноаморфной структуры.

2. Быстрозакаленные металлические волокна, полученные методом спиннингования расплава и подвергнутые последующему изотермическому охрупчивающему отжигу при температуре 550 °С в течение одного часа. При рентгеноструктурном анализе установлено, что металлические волокна после отжига имели мелкокристаллическую структуру.

Процесс получения металлических порошков, их качество и геометрические размеры находятся в непосредственной зависимости от технологических характеристик процесса аттриторного диспергирования и свойств размалываемого материала. Для установления рациональных режимов получения порошков проводили исследования процесса аттриторного диспергирования металлических волокон при различных технологических параметрах.

Для систематизации экспериментальных данных при исследовании процесса аттриторного диспергирования металлических волокон

была проведена математическая обработка результатов экспериментов. Выведенные регрессионные уравнения позволяют определять параметры получаемых порошков при различных режимах процесса размола, а также производить их оптимизирование.

В качестве параметра оптимизации процесса диспергирования выбирали процентное содержание фракции порошка с размером менее 100 мкм. Изучали влияние на параметр оптимизации следующих факторов: n – частота вращения мешалки атритора, об/мин; t – время размола, мин; ΔV – коэффициент заполнения рабочего объема атритора размольными телами: $\Delta V = \frac{V_1}{V_2}$, где V_1 – объем размольных тел; V_2 – рабочий объем атритора; Δm – соотношение масс размалываемого материала к массе размольных тел: $\Delta m = \frac{m_1}{m_2}$.

Для изучения влияния указанных факторов на параметр оптимизации использовали методику планирования активного эксперимента с построением регрессионной зависимости (гл. 4).

Для атриторной обработки (АО) использовались два типа металлических волокон: 1) быстрозакаленные волокна, подвергнутые изотермическому охрупчивающему отжигу; 2) быстрозакаленные волокна, не подвергавшиеся изотермическому отжигу.

Диапазон варьирования изменяемых факторов при размолу металлических волокон представлен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Диапазон варьирования технологических факторов

Факторы	X1 n , об/мин	X2 t , мин	X3 ΔV	X4 Δm
Основной уровень (X_0)	680	250	0,5	0,08
Интервалы варьирования (ΔX_i)	50	50	0,1	0,01
Верхний уровень ($X_i = +1$)	730	300	0,4	0,09
Нижний уровень ($X_i = -1$)	630	200	0,6	0,07
Звездная точка $+\alpha$ ($X_i = +2$)	580	150	0,3	0,06
Звездная точка $-\alpha$ ($X_i = -2$)	780	350	0,7	0,1

Используя методы регрессионного анализа, факторную модель представляли в виде полного квадратичного полинома:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n b_{ijk} X_i X_j X_k + b_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4, \quad (5.1)$$

где n – количество варьируемых факторов, $n = 4$; b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ijk} , b_{1234} – коэффициенты регрессионной модели; X_i , X_j – значения нормированных факторов, связанные с натуральными значениями факторов следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{2n - (n_{\max} + n_{\min})}{n_{\max} + n_{\min}}; \\ X_2 &= \frac{2t - (t_{\max} + t_{\min})}{t_{\max} + t_{\min}}; \\ X_3 &= \frac{2V - (V_{\max} + V_{\min})}{V_{\max} + V_{\min}}; \\ X_4 &= \frac{2m - (m_{\max} + m_{\min})}{m_{\max} + m_{\min}}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где n , t , V , m – текущее значение соответствующего фактора; n_{\max} , n_{\min} , t_{\max} , t_{\min} , V_{\max} , V_{\min} , m_{\max} , m_{\min} – максимальное и минимальное значение соответствующего фактора.

Для определения коэффициентов уравнения, зависимости функции отклика от варьируемых факторов, а также значимости вычисленных коэффициентов и адекватности модели были обработаны результаты эксперимента. При этом проводили: усреднение результатов дублирующих опытов и расчет дисперсии в отдельных точках плана; проверку однородности дисперсии; определение дисперсии воспроизводимости и доверительных интервалов регрессии; расчет коэффициентов регрессии и проверку их значимости; проверку адекватности модели по критерию Фишера и критерию детерминации. Все расчеты выполняли с помощью интегрированных программных пакетов Excel, Mathematica.

Проверка адекватности полученной модели по критерию Фишера показала, что модель не соответствует реальному процессу. По-

этому регрессионную модель усложнили и искали схему в виде неполного квадратичного полинома:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i \bar{X}_i + \sum_{i=1}^3 b_{ij} \bar{X}_i \bar{X}_j + \sum_{i=1}^3 b_{ij} \bar{X}_i^2. \quad (5.3)$$

После обработки результатов эксперимента получили следующую регрессионную зависимость для волокон после изотермического отжига:

$$y = 120,19 - 1462,91X_4 - 6826,92X_4^2 + 0,3797X_1 \cdot X_4 + \\ + 0,879X_2 \cdot X_4 - 19,1X_3 + 125X_3 \cdot X_4 + 18,27X_3^2. \quad (5.4)$$

Проверка соотношения (5.4) по критерию Фишера и коэффициенту детерминации показала соответствие математической модели реальному процессу. Таким образом, полученная зависимость может быть использована в целях предсказания отклика в исследованном диапазоне изменения технологических факторов, значимости влияния отдельных факторов и их взаимодействий, для лучшего уяснения физических процессов, протекающих в объекте исследования, а также для рекомендации путей регулирования геометрических размеров получаемых металлических порошков.

Как показывают коэффициенты регрессии, наиболее существенное влияние на параметр оптимизации оказывают факторы X_3 и X_4 , менее существенное – X_1 и X_2 . Два других фактора оказывают меньшее значение, но пренебречь ими нельзя. Таким образом, интерес представляют зависимости $y = \varphi(X_1, X_4)$, $y = \varphi(X_3, X_4)$, $y = \varphi(X_2, X_4)$ (рис. 5.1, 5.2). Основными факторами, влияющими на размол металлических волокон, судя по полиномиальному ряду, являются заполнения рабочего объема шарами X_3 и соотношения масс шаров и загружаемой ленты X_4 .

Для быстрозакаленных волокон обработка результатов эксперимента дала следующую регрессионную зависимость:

$$y = -84,62 + 1014,05X_4 - 5781,25X_4^2 + 0,2797X_1 \cdot X_4 + \\ + 1,092X_2 \cdot X_4 + 261,563X_3 - 1062,5X_3 \cdot X_4 - 170,312X_3^2. \quad (5.5)$$

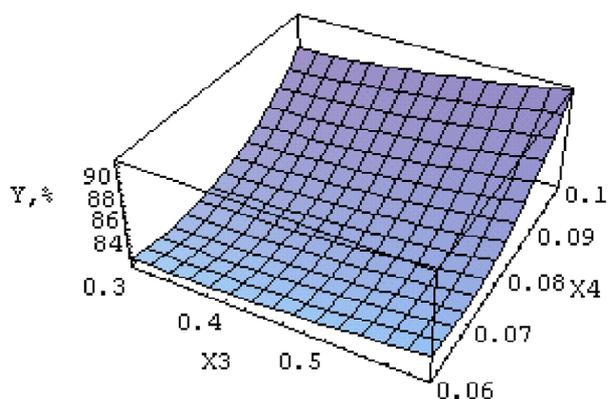


Рис. 5.1. Зависимость содержания фракции менее 160 мкм от заполнения рабочего объема шарами X_3 и соотношения масс шаров и загружаемого волокна X_4

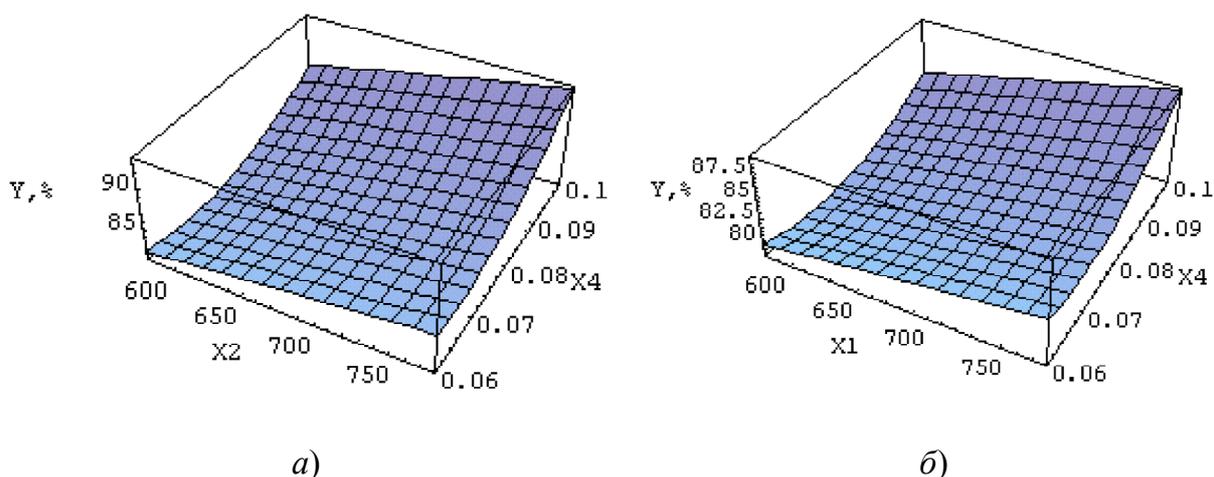


Рис. 5.2. Зависимость содержания фракции менее 160 мкм: а – от времени размола X_2 и соотношения масс шаров и загружаемого волокна X_4 ; б – частоты вращения импеллера X_1 и соотношения масс шаров и загружаемого волокна X_4

Интерес представляют зависимости $y = \varphi(X_1, X_4)$, $y = \varphi(X_3, X_4)$ (рис. 5.3).

Как показывают коэффициенты регрессии в выражениях (5.4) и (5.5), наиболее существенное влияние на параметр оптимизации оказывают факторы X_3 и X_4 , менее существенное – X_1 и X_2 . Оптимальными режимами размола являются: частота вращения импеллера $n = 730$ об/мин, заполнение шарами рабочего объема – 55 %, соотношение масс размольных тел и порошка 0,08 и время размола – 250–350 мин.

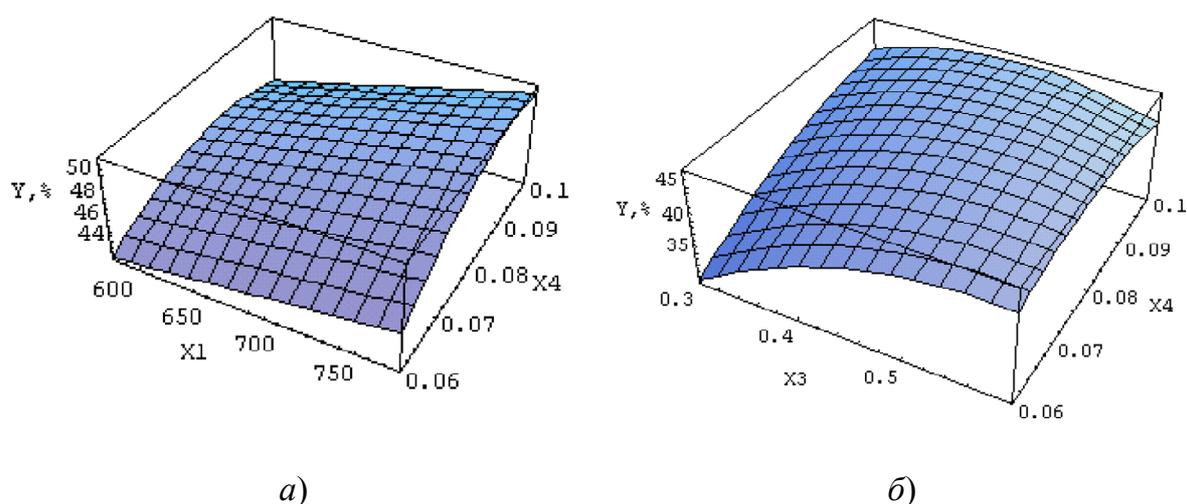


Рис. 5.3. Зависимости содержания фракции менее 160 мкм от частоты вращения импеллера X_1 и соотношения масс шаров и загружаемого волокна X_4 (а) и от коэффициента заполнения рабочего объема атритора размольными шарами X_3 и соотношения масс шаров и загружаемого волокна X_4 (б)

Наиболее эффективный размол происходит на начальном этапе. При увеличении времени скорость размола уменьшается. Это, по всей видимости, связано с приданием частицам порошка сферической формы и их наклепом. Процесс измельчения волокон, подвергнутому охрупчивающему отжигу, отличается большей эффективностью по сравнению с нетермообработанными. Это объясняется повышенной хрупкостью отожженных волокон. Вместе с тем этот порошок имеет повышенное содержание кислорода и оксидов. При измельчении волокон в жидкости размол идет интенсивнее, чем при сухом варианте.

5.2. Атриторное диспергирование быстрозакаленных из расплава металлических волокон из аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si

Процесс получения металлических порошковых композиций, их качество и геометрические размеры находятся в непосредственной зависимости от технологических характеристик процесса размола и свойств размалываемого материала. Для установления рациональных режимов получения порошковых композиций были выполнены исследования атриторного диспергирования аморфизированных металлических волокон при различных технологических параметрах.

Поскольку быстрозакаленные волокна обладают достаточно высокими механическими характеристиками, то оптимальным является сочетание пластического и ударного механизмов разрушения. Установлено, что на эффективность измельчения влияет размер мелющих тел, от которого зависят количество и интенсивность ударов в единицу времени, а также число точек соприкосновения между мелющими телами.

На рис. 5.4 показана зависимость процентного содержания фракции (менее 160 мкм) порошка от объема загрузки размольных тел.

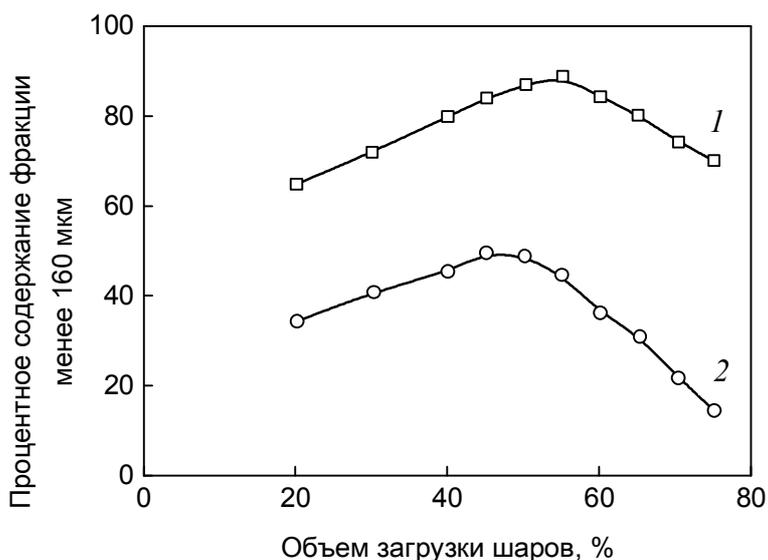


Рис. 5.4. Зависимость процентного содержания фракции менее 160 мкм от объема шаров в цилиндре атритора:

- 1 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с;
- 2 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ К/с

Результаты исследований показали, что наиболее оптимальным является сочетание размольных тел различного размера. Размольные тела больших размеров, имея большую кинетическую энергию, обладают и большей энергией удара, а размольные тела меньшего размера обеспечивают большее количество точек соприкосновения, что, в свою очередь, также способствует измельчению и улучшает качество измельчения.

Можно видеть, что максимальный выход достигается при 50–60 % объеме заполнения рабочей камеры размольными телами. Вероятно, при меньшем количестве шаров повышается их кинетическая энергия вследствие увеличения траектории, но снижается интенсивность ударов частицам порошка. В свою очередь, при большом содержании шаров (более 50–60 %) в результате сокращения пути движения зна-

чительно уменьшается их кинетическая энергия, и размол в основном происходит за счет истирания частиц ленты между размольными телами. Поскольку быстрозакаленные ленты обладают достаточно высокими механическими характеристиками, то оптимальным является сочетание истирающего и ударного механизмов разрушения. Это и объясняет максимум выхода фракции менее 160 мкм порошка при заполнении рабочей камеры на 50–60 %. На эффективность измельчения влияет также диаметр шаров: с увеличением диаметра шаров до 8 мм количество точек контакта уменьшается, что снижает намол порошка. В результате исследования установлено, что наиболее оптимально сочетание шаров меньшего (4,2 мм) и большего диаметра (8 мм). Шары большего диаметра, обладая большей кинетической энергией, обладают и большей энергией удара, а шары меньшего диаметра обеспечивают большее количество точек соприкосновения, что, в свою очередь, также способствует измельчению и улучшает его качество.

На рис. 5.5 представлена зависимость процентного содержания фракции (менее 160 мкм) порошка от количества загружаемого материала. Можно видеть, что наибольшее процентное содержание данной фракции достигается при соотношении между количеством материала и размольных тел в пределах 0,09–0,10 [18]. Уменьшение этого соотношения (менее 0,08) 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. При данном содержании размалываемого материала преобладает ударный механизм разрушения. С увеличением количества размалываемого материала (более 0,10) размалываемый порошок, заполняя все поры между размольными телами, демпфирует удары. Измельчение в основном происходит в результате истирающего механизма измельчения.

На рис. 5.6 представлена кинетика измельчения быстрозакаленных волокон. Для начала хрупкого разрушения необходимо затратить некоторое количество энергии, расходуемой на пластическую и упругую деформации. Из кинетической кривой измельчения следует, что начальный период отмечается повышением его кривой скорости и достигает максимума в момент, когда все или большинство частиц порошка становятся хрупко-упругими вследствие их наклепа после интенсивной пластической деформации, после чего возможно хрупкое разрушение [18].

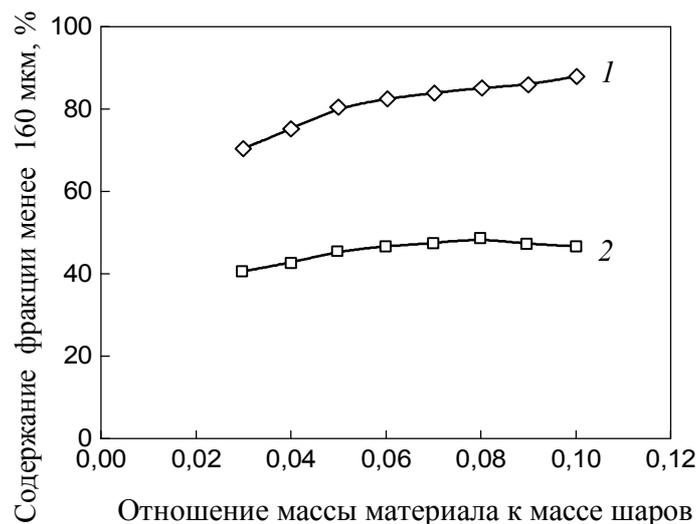


Рис. 5.5. Зависимость процентного содержания фракции порошка менее 100 мкм от количества загружаемого материала:
 1 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta\tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с;
 2 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta\tau = 4 \cdot 10^5$ К/с [18]

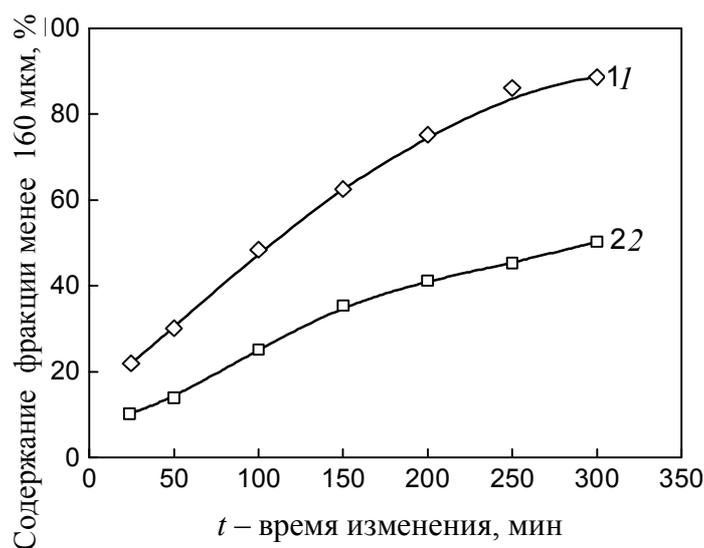


Рис. 5.6. Кинетика измельчения быстрозакаленных лент в центробежном атриторе:
 1 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta\tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с;
 2 – скорость охлаждения при закалке расплава $\Delta T/\Delta\tau = 4 \cdot 10^5$ К/с [18]

Наиболее эффективный размол происходит на начальном этапе. При увеличении времени скорость размола уменьшается, что связано с приданием частицам порошка сферобразной формы и их наклепом. Процесс измельчения волокна, подвергнутого охрупчивающему отжигу, отличается большей эффективностью по сравнению с нетермо-

обработанным, что объясняется повышенной хрупкостью отожженных волокон.

В табл. 5.2 представлена характеристика получаемых порошков, а на рис. 5.6 – их процентное содержание фракции с размерами менее 160 мкм в зависимости от технологических параметров процесса атриторного диспергирования.

Таблица 5.2

Характеристика получаемых порошков из аморфизируемого сплава на основе железа

Порошок сплава на основе железа	Размер частиц, мкм	Пикнометрическая плотность, кг/м ³	Микротвердость, ГПа	Удельная поверхность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Плотность утряски, кг/м ³	Текучесть, с
Fe–Ni– Co–Cr– Mo–B–Si	100–200	7200	8,2–12,4	0,179–0,182	3200	3500	25

Атриторная обработка волокнистых дисперсий может рассматриваться как одна из наиболее эффективных форм интенсивного термомодеформационного воздействия на материал. При АО наряду с изменением удельной поверхности порошка (обусловлено реализацией конкурирующих процессов – разрушение частиц вещества при их пластической деформации или ударе вследствие механического воздействия размольных тел и частичной сегрегации микрочастиц в конгломераты различной степени устойчивости) происходит существенное изменение строения обрабатываемого материала – интенсивный рост дефектов кристаллической структуры материала вплоть до частичной и даже полной его аморфизации; реализация различного типа механохимических реакций, сопровождающихся образованием новых, как устойчивых, так и метастабильных фаз; развитие релаксационных процессов, определяющихся распределением температурных полей в микрообъемах вещества при АО.

В итоге данные факторы определяют степень конечной аккумуляции материалом энергии термомодеформационного воздействия, степень химической активности вещества, уровень стабильности его составляющих. Атриторная обработка материалов с метастабильной структурой приобретает особую значимость, т. к. позволяет проводить формообразование полуфабрикатов при сохранении ранее полученного микрокристаллического или аморфного строения вещества, направленно

формировать оптимальную неравновесную структуру материала путем реализации прогнозируемых структурных и фазовых превращений, создавая новые композиции с высокой температурной стабильностью.

Волокна, полученные методом высокоскоростной закалки расплава с различными скоростями, подвергались АО в течение 6–8 ч с целью получения дисперсий размером менее 63 мкм при средней толщине 49 мкм. Данная обработка выполнялась для обеспечения оптимальных геометрических размеров аморфного материала для последующей модификации им традиционных порошковых материалов. В дальнейшем полученный аморфный полуфабрикат подвергался АО различной длительности с целью определения влияния параметров АО на уровень термической стабильности материала.

Выполненные экспериментальные исследования атриторного диспергирования металлического волокна свидетельствуют, что влияние технологических параметров на эволюцию строения быстрозакаленных металлических волокон может быть сведено к двум главным факторам – времени АО и энергонапряженности процесса. Определив аккумулируемую материалом энергию E_d за соответствующий промежуток времени, в сочетании с измеренными значениями степени аморфности исходного дисперсного материала и знанием его фазового состава можно комплексно диагностировать получаемый металлический порошок после АО при контролируемых технологических параметрах процесса, определяющих его энергонапряженность, а также степень термомодеформационного воздействия на материал.

В табл. 4.5 даны состав и исходные физико-механические свойства аморфизируемого сплава на основе железа после высокоскоростной закалки расплава.

Кинетика изменения удельной полезной мощности P_n при АО аморфизированного материала, закаленного из расплава при разных скоростях охлаждения, приведена в табл. 5.3 и на рис. 5.7 [18].

Таблица 5.3

Кинетика изменения удельной полезной мощности P_n при атриторной обработке аморфизированного материала

$\Delta T/\Delta t$, К/с	Время атриторной обработки, мин	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
$2,5 \cdot 10^5$	P_n , Дж · с ⁻¹ · г ⁻¹	10,7	11,5	13,1	12,8	11,9	9,1	8,3	6,4	4,2	3,7
$4,0 \cdot 10^5$	P_n , Дж · с ⁻¹ · г ⁻¹	9,3	10,2	12,4	12,1	10,2	8,3	7,1	5,9	4,1	3,0

Для исследуемого сплава (независимо от исходного состояния) основные процессы эволюции его строения реализуются в интервале 5–30 мин. Именно на этом этапе идет наиболее интенсивное поглощение энергии термомодеформационного воздействия и происходят основные процессы перестройки строения вещества, определяющие его структуру и свойства. В дальнейшем уровень удельной полезной мощности $P_{\text{п}}$ резко (почти в 4 раза) снижается, что свидетельствует о выходе процесса АО для данного сплава (при фиксированных параметрах) на заключительную стадию, когда преобладают релаксационные явления.

Результаты оценки удельной поверхности дисперсии в процессе АО представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ аморфного материала после атриторной обработки

$\Delta T/\Delta \tau$, К/с	Время атриторной обработки, мин	0	20	40	60
$2,5 \cdot 10^5$	$S_{\text{уд}}$, м ² /Г	0,084	0,126	0,169	0,182
$4,0 \cdot 10^5$	$S_{\text{уд}}$, м ² /Г	0,098	0,139	0,175	0,179

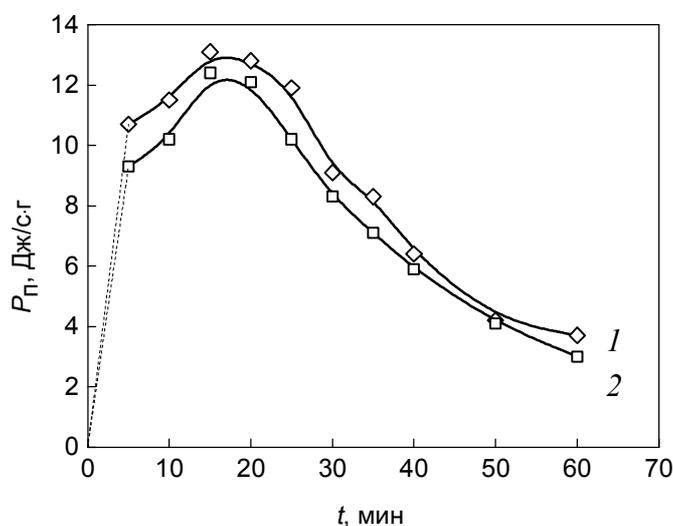


Рис. 5.7. Кинетика изменения удельной полезной мощности при атриторной обработке аморфизированных волокон сплава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si:

1 – $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с; 2 – $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ К/с [18]

Интенсивное поглощение энергии на ранних стадиях АО может быть связано не только с измельчением металлического волокна, но и обусловлено изменениями в строении материала.

Оценка строения обработанного в атриторе материала была осуществлена методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Рентгеноструктурный анализ материала, подвергнутого термомодеформационному воздействию при его АО, показал, что последний сохранил свое рентгеноаморфное состояние, и все изменения в его строении, сопровождающиеся поглощением энергии, произошли, очевидно, на уровне кластеров.

Кинетика процесса перехода кристаллической составляющей сплава системы Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si в аморфное состояние при его АО по мере аккумуляции им энергии деформации заключается в том, что основным механизмом пластической деформации металлов и сплавов при АО является генерация и движение дислокаций [2], [47], [177]. Интенсивная пластическая деформация при данной обработке захватывает весь объем металла, что ведет к росту плотности дислокаций в сплаве до уровня 10^{12} – 10^{14} см⁻². В модели аморфного материала с позиций случайной плотной упаковки атомов (СПУ-модель Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal)) трехмерные связи представляются в виде многогранников – полиэдров. Для аморфных структур характерны такие полиэдры, как тетрагональный додекаэдр и тригональная призма [103], [177]. Именно эти полиэдры описывают и ядро дислокаций. Известно, какими гранями и ребрами связаны полиэдры этих типов. Если считать, что сумма отрезков, связывающих два этих полиэдра, равна длине дислокации, то плотность дислокаций должна составлять $3,4 \cdot 10^{14}$ см⁻², т. е. рост числа дислокаций до указанного уровня означает переход материала из кристаллического состояния в аморфное, когда теряется дальний порядок взаимодействия, свойственный кристаллам [177].

В процессе аккумуляции энергии сплавом при АО зерна становятся более дисперсными, исчезает выраженная их ориентация, свойственная литым структурам, снижается объем пор, происходит частичное снятие внутренних напряжений. В дальнейшем кристаллическая фаза переходит в аморфную, при этом материал обладает пониженным химическим потенциалом, и образцы не реагируют на традиционные химические реактивы.

Механизм аккумуляции энергии кристаллической составляющей сплава при его АО следующий – рост плотности дислокаций до критического уровня с последующим исчезновением дальнего порядка (аморфизация). В аморфном материале поглощение энергии пластической деформации, согласно СПУ-модели Дж. Д. Бернала (J. D. Bernal), сопровождается переходом атомов сплава на более вы-

сокий энергетический уровень посредством их удаления от геометрического центра полиэдров [18]. Это означает уменьшение параметра аморфизации [177]:

$$\xi = \frac{r_s}{r_1}, \quad (5.6)$$

где r_s – расстояние прекращения осцилляций парной функции; r_1 – кратчайшее межатомное расстояние.

Для кристаллов ξ стремится к бесконечности (дальний порядок), для аморфных сплавов $\xi = 5,5$. Снижение ξ ведет к росту структурной разупорядоченности сплава, затрудняя его последующую кристаллизацию [177]. Данный эффект сопровождается изменением таких структурно-чувствительных физических и механических характеристик материала, как твердость, плотность, электросопротивление.

Поглощение энергии пластической деформации сплавом на начальной стадии процесса сопровождается ростом микротвердости его аморфной составляющей. Максимум микротвердости имеет место в интервале значений $E_d = 10\text{--}20$ кДж/г, которое аккумулируется, как правило, на начальном этапе АО. В этот период имеет место и максимум удельной полезной мощности АО (рис. 5.7). Рост микротвердости связан с фазовым расслоением его аморфной составляющей, вызывающим за счет структурной неоднородности появление локальных концентраторов напряжений. Последующее понижение микротвердости связано с процессом аккумуляции аморфной составляющей сплава энергии пластической деформации в форме нарушения ближнего порядка расположения атомов.

В результате поглощения всем объемом сплава при его АО энергии деформационно-термического воздействия происходят следующие процессы: интенсивная аморфизация кристаллической составляющей, ведущая к исчезновению основной массы закалочных зародышей; частичное снятие внутренних напряжений, являющихся движущей силой перемещения атомов; исчезновение трещин и, частично, пор; нарушение ближнего порядка в расположении атомов. Эти изменения сохраняются в определенной степени при отжиге сплава до момента начала его кристаллизации, оказывая существенное влияние на момент начала кристаллизации, экзотермический эффект, энергию активации и кинетику протекания процесса. В итоге это ведет к росту термической стабильности сплава.

5.3. Роль атриторного диспергирования в формировании метастабильного состояния аморфизирующего сплава на основе железа

Для оценки возможных изменений в строении вещества при его АО, а также определения температурной стабильности сплавов, закаленных с различными скоростями, выполнялся ДТА подвергнутых АО образцов.

Результаты экспериментов для полученных при различных скоростях закалки расплава и подвергнутых АО аморфизированных металлических волокон из сплава на основе железа представлены в табл. 5.5. В качестве контролируемых параметров рассматривались интенсивность экзотермического эффекта ΔT и температура его реализации T_v в процессе ДТА. Представленные результаты свидетельствуют о возрастании температуры начала кристаллизации сплавов (с 450 до 530 °С – для I сплава и с 500 до 560 °С – для II сплава), а также о существенном усилении экзотермического эффекта кристаллизации (с 220 до 355° – для I сплава и с 220 до 385 °С – для II сплава) по мере увеличения длительности АО материалов.

Таблица 5.5

Интенсивность экзотермического эффекта ΔT и температура его реализации T_v в процессе ДТА ($V_n = 5^\circ/\text{мин}$) аморфизированных волокон сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B, полученных при различных скоростях закалки $\Delta T/\Delta t$ расплава и подвергнутых последующей атриторной обработке

$\Delta T/\Delta t$, К/с	Время АО, мин	0	20	40	60
$2,5 \cdot 10^5$	ΔT , град	220	265	340	355
	T_v , К	723	783	803	803
$4,0 \cdot 10^5$	ΔT , град	220	310	370	385
	T_v , К	773	813	833	833

Выяснить причины подобного эффекта можно, рассчитав энергии активации процесса кристаллизации сплавов, подвергнутых термомодеформационному воздействию различной степени при АО. Для осуществления подобного расчета в соответствии с рекомендациями работы [203] был выполнен ДТА всех образцов еще при двух скоростях нагрева: 2 и 10°/мин.

Кристаллизация аморфного материала происходит на зародышах новой фазы, которыми являются присутствующие в аморфной матрице кластеры различных размеров, формирующиеся в процессе

высокоскоростной закалки. Закалочные зародыши по своему химическому и топологическому ближнему порядку отличны от кристаллизующихся метастабильных фаз, поэтому кристаллизация на них должна быть гетерогенной. В этом случае 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. Этим объясняется факт более высоких коэффициентов диффузии как неметаллов, так и металлов в аморфной матрице по сравнению с кристаллической [51].

При термомодеформационном воздействии (в частности, при АО) на аморфный материал в нем должны реализовываться 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, а значит, и существенным снижением коэффициентов диффузии элементов. Указанные факторы, снижая число зародышей и скорость их роста, должны затормозить процесс кристаллизации, т. е. повысить энергию ее активации и соответственно температуру начала реализации процесса. Усиление экзотермического эффекта кристаллизации по мере возрастания температур протекания процесса связано с ускорением структурной релаксации сплавов при большем нагреве [51].

Для оценки энергии активации кристаллизации аморфного материала используют уравнение Киссинджера (4.25).

Расчет, выполненный по методу наименьших квадратов, позволил определить значение энергии активации процесса кристаллизации (табл. 5.6).

Увеличение температур начала кристаллизации, существенный рост энергий активации кристаллизации аморфизируемых материалов свидетельствуют, что на начальном этапе их АО, когда шла интенсивная аккумуляция энергии термомодеформационного воздействия, в строении материалов происходили необратимые изменения, повлекшие рост их термической стабильности.

Для получения более объективной картины процесса кристаллизации аморфизируемого материала все определяющие параметры процесса были представлены как функции аккумулируемой материалом при предварительной АО энергии деформационно-термического воздействия E_d .

Результаты выполненных исследований сведены в табл. 5.7 [18], [29].

Таблица 5.6

Температура начала кристаллизации T_v , интенсивность экзотермического эффекта ΔT , энергия активации процесса E_a при изотермическом отжиге аморфизированного сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B, подвергнутого атриторной обработке [29]

$\Delta T/\Delta \tau$, К/с	Время атриторной обработки, мин	T_v , К	ΔT , град	E_a , кДж/моль	Состав и доля образующихся фаз, % (α -Fe – основа)
$2,5 \cdot 10^5$	0	703	220	260,4	Fe–Cr (σ -фаза) – 4; Fe–Cr–Mo (λ -фаза) – 4
	20	765	265	382,0	
	40	785	340	409,9	
	60	785	355	409,9	
$4,0 \cdot 10^5$	0	755	220	322,4	Fe–Cr (σ -фаза) – 5; Fe–Cr–Mo (λ -фаза) – 5
	20	798	310	434,6	
	40	818	370	520,7	
	60	818	385	520,7	

Образцы, закаленные из расплава, имеют первоначально очень близкое объемное содержание аморфной фазы (78 и 82 % для $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с и $4,0 \cdot 10^5$ К/с соответственно). Исходя из этого, первичный экзотермический эффект ΔT кристаллизации обоих сплавов совпадает (220°). Другие же параметры кристаллизации изначально существенно отличаются: температура начала кристаллизации T_v и энергия активации процесса E_a возрастают с 703 до 755 К и с 260,4 до 322,4 кДж/моль соответственно, обеспечивая большую температурную стабильность сплаву, закаленному быстрее.

В процессе АО по мере аккумуляции энергии деформационно-термического воздействия степень аморфизации обоих сплавов неуклонно растет, достигая в пределе 98 %, что позволяет (с точностью эксперимента) считать материалы полностью аморфизированными.

Указанный процесс сопровождается для обоих сплавов интенсивным увеличением экзотермического эффекта ΔT и температуры начала T_v кристаллизации, энергии активации процесса E_a . Для сплавов, закаленных с $\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с и $4,0 \cdot 10^5$ К/с, экзотермический эффект ΔT растет с 220 до 355 и 385° соответственно, температура начала T_v кристаллизации увеличивается от 703 до 785 К и от 755 до 818 К соответственно, энергия активации процесса E_a повышается с 260,4 до 409,9 кДж/моль

и с 322,4 до 520,7 кДж/моль. В принципе характер изменения указанных величин аналогичен, однако абсолютный их прирост к моменту завершения процесса аккумуляции энергии АО более выражен для быстрее закаленного сплава. Это обеспечивает ему большую температурную стабильность на всех стадиях обработки.

Таблица 5.7

Исходное количество кристаллизующейся аморфной фазы C_0 , температура начала кристаллизации T_v , интенсивность экзотермического эффекта ΔT , энергия активации процесса E_a при изотермическом отжиге закаленного из расплава сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B в зависимости от аккумулируемой материалом при предварительной атриторной обработке энергии деформационно-термического воздействия E_d [29]

$\Delta T/\Delta t$, К/с	Время атриторной обработки, мин	E_d , кДж/г	C_0 , %	T_v , К	ΔT , град	E_a , кДж/моль
$2,5 \cdot 10^5$	0	–	78	703	220	260,4
	10	5,18	80	736	246	362,4
	15	8,92	84	752	265	382,0
	20	12,80	85	765	265	382,0
	40	24,47	92	785	340	409,9
	60	30,09	98	785	355	409,9
$4,0 \cdot 10^5$	0	–	82	755	220	322,4
	10	4,44	82	764	245	392,8
	15	7,83	86	776	285	418,6
	20	11,36	88	798	310	434,6
	40	21,68	96	818	370	520,7
	60	26,72	98	818	385	520,7

Используя сочетание рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа, было оценено объемное содержание аморфной фазы при изотермическом отжиге закаленных из расплава и подвергнутых АО материалов сплава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si. Отжиг образцов с фиксированным начальным уровнем аморфизации и известным количеством аккумулированной в процессе АО энергии проводили при температурах, соответствующих температурам кристаллизации, измеренным в ранее описанных экспериментах по оценке параметров процесса кристаллизации методом ДТА. Время отжига при фиксируемой температуре менялось для последующей оценки кинетики процесса кристаллизации. Результаты представлены на рис. 5.8 и 5.9.

Использование уравнения Д–М–А (4.26) позволяет определить численные значения показателя n как функцию аккумулируемой материалом энергии деформационно-термического воздействия E_d (табл. 5.8).

В необработанных в атриторе образцах показатель n выше для закаленного быстрее сплава: соответственно 2,31 против 1,98, что свидетельствует о наличии в медленнее закаленном материале существенно большего количества исходных закалочных зародышей [2], [104].

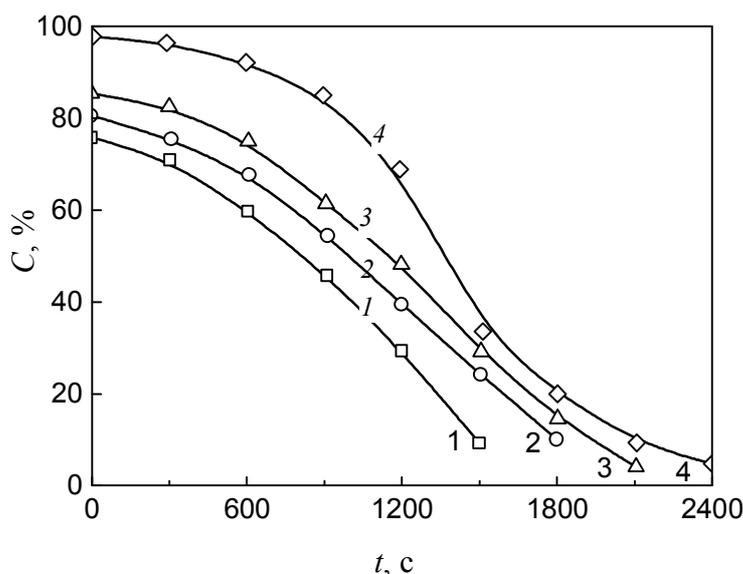


Рис. 5.8. Кинетика изменения содержания аморфной фазы C при изотермическом отжиге закаленных из расплава ($\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с) и подвергнутых атриторной обработке в течение τ_d волокон сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–В:

1 – $\tau_d = 0$, $T_v = 703$ К, $E_a = 260,4$ кДж/моль; 2 – $\tau_d = 10$ мин, $T_v = 736$ К, $E_a = 362,4$ кДж/моль; 3 – $\tau_d = 20$ мин, $T_v = 765$ К, $E_a = 382,0$ кДж/моль; 4 – $\tau_d = 40$ мин, $T_v = 785$ К, $E_a = 409,9$ кДж/моль

Таблица 5.8

Показатель n в уравнении Д–М–А при кристаллизации аморфизированного сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–В в зависимости от аккумулируемой материалом при предварительной атриторной обработке энергии деформационно-термического воздействия E_d

$\Delta T/\Delta \tau$, К/с	Время атриторной обработки, мин	E_d , кДж/г	n
$2,5 \cdot 10^5$	0	–	1,98
	10	5,18	2,05
	15	8,92	2,24
	20	12,80	2,42
	40	24,47	3,01
	60	30,09	3,09

$\Delta T/\Delta\tau$, К/с	Время атриторной обработки, мин	E_d , кДж/г	n
$4,0 \cdot 10^5$	0	–	2,31
	10	4,44	2,60
	15	7,83	2,66
	20	11,36	2,73
	40	21,68	2,96
	60	26,72	3,02

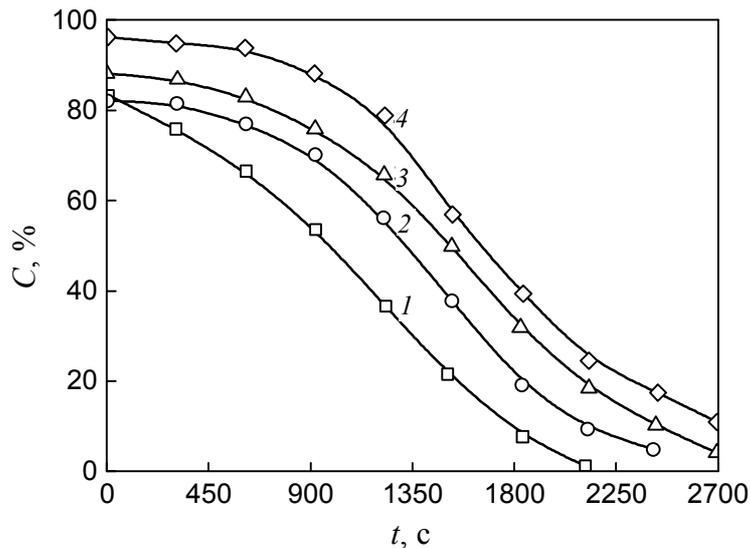


Рис. 5.9. Кинетика изменения содержания аморфной фазы C при изотермическом отжиге закаленных из расплава ($\Delta T/\Delta\tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) и подвергнутых атриторной обработке в течение τ_d волокон сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B:

1 – $\tau_d = 0$, $T_v = 755$ К, $E_a = 322,4$ кДж/моль;

2 – $\tau_d = 10$ мин, $T_v = 764$ К, $E_a = 392,8$ кДж/моль;

3 – $\tau_d = 20$ мин, $T_v = 798$ К, $E_a = 434,6$ кДж/моль;

4 – $\tau_d = 40$ мин, $T_v = 818$ К, $E_a = 520,7$ кДж/моль

Последующая АО, сопровождаясь аккумуляцией материалами энергии деформационно-термического воздействия E_d , ведет со временем к росту значений n (при одних значениях E_d большие значения n свойственны быстрее закаленному сплаву). На конечной же стадии АО значения n выходят на уровень около 3 (3,09 и 3,02) – для медленнее и быстрее закаленных сплавов в соответствии с количеством аккумулируемой E_d).

Это доказывает снижение количества закалочных зародышей в аморфизируемых сплавах до некоторого минимального уровня путем АО материалов, что обеспечивает их повышенную температурную стабильность. Изменение показателя n свидетельствует, что образование кристаллической фазы идет в основном за счет роста первичных зародышей с постоянной скоростью увеличения их радиуса. Частота образования новых зародышей минимальна и не оказывает существенного влияния на общую кинетику процесса. В работе [2] отмечается, что значения n , равные 1,5 и 3,0, соответствуют первичной и эвтектической кристаллизации, при меньших его значениях имеет место направленный рост кристаллов.

Полученные переменные значения n говорят о наложении различных механизмов кристаллизации в зависимости от степени аккумулируемой сплавом энергии E_d . В работе [104] полагается, что возрастание n до значения 3,0 означает при гетерогенном механизме процесса переход от поверхностных зародышей к преимущественно объемным.

Кинетика изменения содержания аморфной фазы при изотермическом отжиге закаленных при разных скоростях сплавов и подвергнутых АО зависит от показателя n в уравнении Д–М–А [177].

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 количества ограниченных 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 от ≈ 2 до ≈ 3 , что свидетельствует о первичной гетерогенной кристаллизации [29]. 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.

Основные результаты, характеризующие изменение в процессе изотермического отжига фазового состава сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B, закаленного при различных скоростях из расплава и подвергнутого последующей АО, приведены в табл. 5.9 [18], [29].

Для образцов без АО появление кристаллических (интерметаллидных) σ -фазы (Fe–Cr), λ -фазы (Fe–Cr–Mo), боридов Fe₂B, Ni₂B, Co₂B, силицидов FeSi происходит через 10 мин отжига. Инкубационный период обусловлен необходимостью развития в материале диффузии для достижения требуемого стехиометрического соотношения образующих интерметаллиды компонентов, после чего рост интерметаллидов идет с постоянной скоростью. Появление всех вышеперечисленных интерметаллидных фаз при кристаллизации обработанных в атриторе образцов затруднено.

Так, после 40 мин атриторного помола σ -фаза (Fe–Cr) и λ -фаза (Fe–Cr–Mo) появляется в процессе изотермического отжига через 15 мин (для медленнее закаленного сплава) и 20 мин (для быстрее закаленного). Образование боридов Fe₂B и Ni₂B начинается соответственно через 20 и 25 мин, а появление борида Co₂B и силицида FeSi обнаруживается лишь через 30 мин кристаллизации.

Дальнейший рост интерметаллидов идет практически с постоянными скоростями, что позволяет утверждать о преобладающем эвтектическом характере процесса их формирования. Скорости роста интерметаллидов ниже для образцов сплава, подвергнутых АО. Это может быть объяснено меньшим количеством исходных зародышей кристаллических фаз в сплаве после АО. Предельные количества интерметаллидов (на уровне которых со временем выходят кинетические кривые) обусловлены исходным содержанием компонентов в сплаве.

Представленные закономерности свидетельствуют о повышении температурной стабильности сплава при возрастании скорости его закалки и интенсивности АО. Для выяснения причин указанного эффекта были рассмотрены некоторые особенности изменения строения сплава в результате аккумуляции им энергии деформационно-термического воздействия.

В исходном закаленном сплаве зоны полной аморфизации перемешаны с участками кристаллической фазы, состав которых обусловлен химическим составом сплава. Количественное соотношение между ними связано со скоростью закалки расплава.

Вследствие малости роста удельной поверхности дисперсий основная доля энергии при АО, которая аккумулируется сплавом, связана с его структурными изменениями.

Таблица 5.9

**Кинетика изменения фазового состава при изотермическом отжиге сплава Fe-Ni-Mo-Cr-Co-Si-B
после его закалки и атриторной обработки**

Условия закалки и атриторной обработки. Параметры кристаллизации	Время отжига, с	Фазовый состав, %											
		Аморфная фаза	Твердые растворы на основе α - и γ -Fe-Ni	Fe-Cr (σ -фаза)	Fe-Cr-Mo (λ -фаза)	Fe ₂ B	FeSi	Co ₂ B	Ni ₂ B				
$\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с $\tau_d = 0$ $T_v = 703$ К $E_a = 260,4$ кДж/моль $n = 1,98$	0	78	22										
	300	72	28	4	2	1							
	600	57	36	7	4	3							1
	900	45	40	11	7	5	2						3
	1200	26	44	14	11	7	2						3
1500	9	48		14	11	7						4	3
$\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с $\tau_d = 40$ мин $T_v = 785$ К $E_a = 409,9$ кДж/моль $n = 3,01$	0	95	5										
	300	94	6										
	600	92	8										
	900	85	12	2	1	2							2
	1200	68	18	6	4	2							2
1500	34	42	10	7	6							2	
1800	19	67	14	12	9	4					5	2	2
$\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с $\tau_d = 0$ $T_v = 755$ К $E_a = 322,4$ кДж/моль $n = 2,31$	0	82	18										
	300	76	24										
	600	64	30	3	2	1							
	900	53	35	5	4	3							1
	1200	37	41	7	6	5	1						2
1500	21	45	10	8	7	3						3	3
1800	7	50	13	10	8	5						4	3

Условия закалки и атриторной обработки. Параметры кристаллизации	Время отжига, с	Фазовый состав, %											
		Аморфная фаза	Твердые растворы на основе α - и γ -Fe-Ni	Fe-Cr (σ -фаза)	Fe-Cr-Mo (λ -фаза)	Fe ₂ B	FeSi	Co ₂ B	Ni ₂ B				
$\Delta T/\Delta t = 4,0 \cdot 10^5$ K/c $\tau_d = 40$ мин $T_v = 818$ K $E_a = 520,7$ кДж/моль $n = 2,96$	0	96	4										
	300	94	6										
	600	92	8										
	900	87	13										
	1200	80	17	2	1								
	1500	57	28	6	4	3							2
	1800	39	33	8	7	5	2					3	3

Исходная кристаллическая составляющая исследуемого сплава представляет собой литую структуру с включениями игольчатого мартенсита. Рост скоростей закалки последовательно ведет к дроблению зерен и более равномерному их распределению. Это ограниченные твердые растворы Fe–Mo, Fe–B, Fe–Si, Ni–Cr и непрерывные твердые растворы аустенитного класса Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cr. Интерметаллиды σ -фаза (Fe–Cr), λ -фаза (Fe–Cr–Mo), бориды Fe₂B, Ni₂B, Co₂B, силицид FeSi, на наличие которых указывают дифракционные максимумы, присутствуют изначально в ограниченном количестве (до 6 % всей кристаллической составляющей) и распределены крайне неравномерно. Их разброс по объему наиболее проявляется для сплавов, закаленных медленнее. Типичные структуры кристаллической составляющей сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–Si–B, закаленного из расплава с разными скоростями охлаждения, представлены на рис. 5.10 и 5.11 [18].

Эти изменения сохраняются в определенной степени при отжиге сплава до момента начала его кристаллизации, оказывая существенное влияние на момент начала кристаллизации, экзотермический эффект, энергию активации и кинетику протекания процесса. В итоге это ведет к росту термической стабильности сплава.

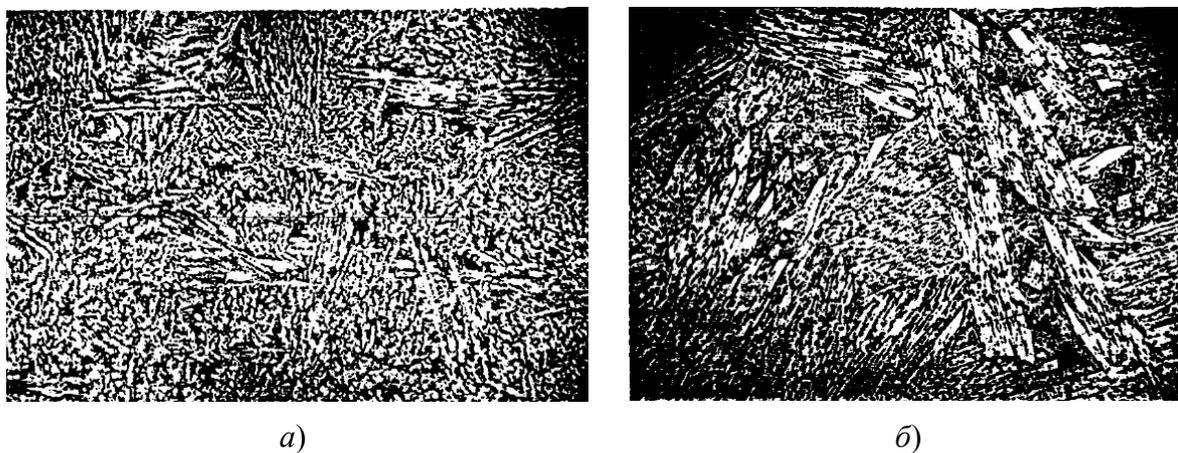
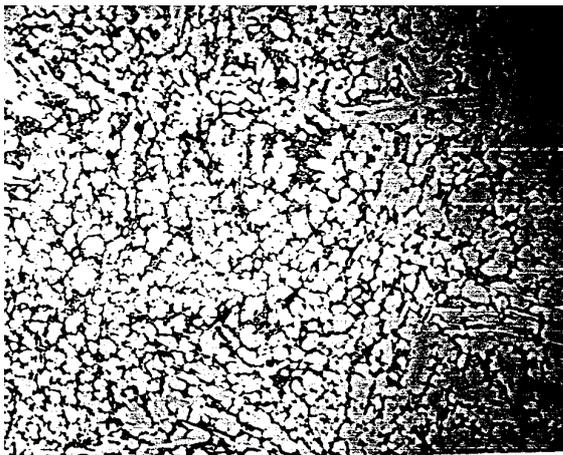
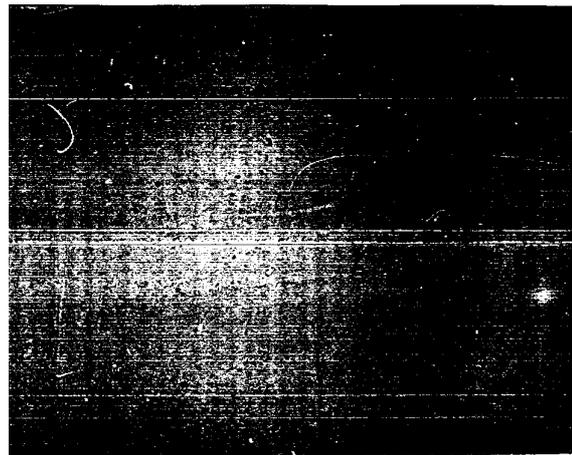


Рис. 5.10. Структура кристаллической составляющей сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si, закаленного из расплава с разными скоростями охлаждения:

$$a - \Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5 \text{ K/c}; \quad b - \Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5 \text{ K/c}$$



a)



б)

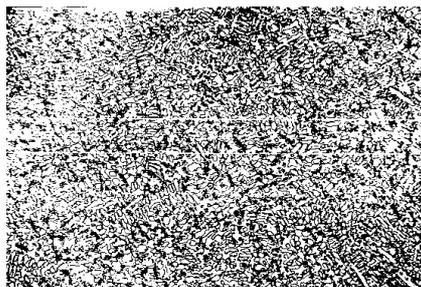
Рис. 5.11. Переход кристаллической составляющей сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si в процессе атриторной обработки в аморфное состояние:

$$a - E_d = 4,44 \text{ кДж/г}; \quad б - E_d = 26,72 \text{ кДж/г}$$

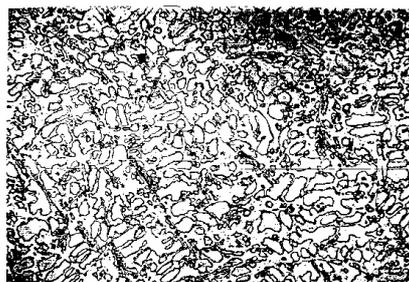
$$(\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5 \text{ К/с}, \quad C_0 = 82 \%, \quad C_t = 98 \%)$$

При отсутствии АО, когда в материале имеет место значительное количество закалочных зародышей, кристаллизация начинается при меньших температурах и идет гораздо быстрее. Число образующихся кристаллов велико, их размеры относительно небольшие (рис. 5.12, а).

Относительно кратковременная АО резко снижает количество закалочных зародышей за счет увеличения содержания аморфной фазы и устранения трещин, по которым происходит разделение волокна на отдельные чешуйки, частично снимает внутренние напряжения в сплаве [18]. Это ведет к росту температурной стабильности сплава, его кристаллизация начинается при большей температуре и развивается медленнее, число образовавшихся кристаллов заметно меньше, они не имеют преимущественной ориентации (рис. 5.12, б). Длительная АО сопровождается наряду с отмеченными эффектами нарушением ближнего порядка в расположении атомов. Это существенно снижает число потенциальных первичных зародышей кристаллической фазы. Кристаллизация начинается при еще более высоких температурах, развивается медленно. Число образующихся кристаллов невелико, они имеют почти равновесную структуру (рис. 5.12, в).



a)



б)



в)

Рис. 5.12. Структуры сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si ($\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ K/c) через 20 мин кристаллизации аморфной фазы:

a – без атриторной обработки: $T_v = 755$ K, $E_a = 322,4$ кДж/моль, $n = 2,31$;
б – атриторная обработка: $E_d = 7,83$ кДж/г, $T_v = 776$ K, $E_a = 418,6$ кДж/моль, $n = 2,66$;
в – атриторная обработка: $E_d = 21,68$ кДж/г, $T_v = 818$ K, $E_a = 520,7$ кДж/моль, $n = 2,96$ [18]

На рис. 5.13 и 5.14 представлены диаграммы кристаллизации при изотермическом отжиге закаленного из расплава и обработанного в атриторе аморфизированного сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si, из которых следует вывод о смещении зоны аморфизированного материала (ниже линии *C*) и зоны его кристаллизации (одновременно существование аморфной и кристаллической фаз между линиями *C* и *S*) в область более длительного и интенсивного нагрева по мере возрастания скорости закалки сплава и длительности его АО [18].

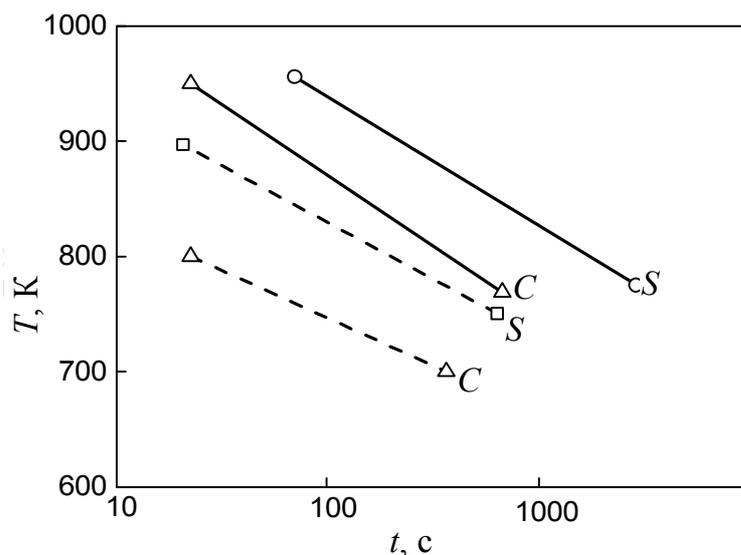


Рис. 5.13. Диаграммы кристаллизации при изотермическом отжиге закаленного из расплава и обработанного в атриторе аморфизированного сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si:

линии *C* соответствуют моменту начала кристаллизации аморфной составляющей; линии *S* – моменту завершения этого процесса, $\Delta T/\Delta\tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с; пунктирные линии – при отсутствии атриторной обработки ($E_a = 260,4$ кДж/моль, $n = 1,98$); сплошные линии – при атриторной обработке ($E_d = 24,47$ кДж/г, $E_a = 409,9$ кДж/моль, $n = 3,01$) [18], [29]

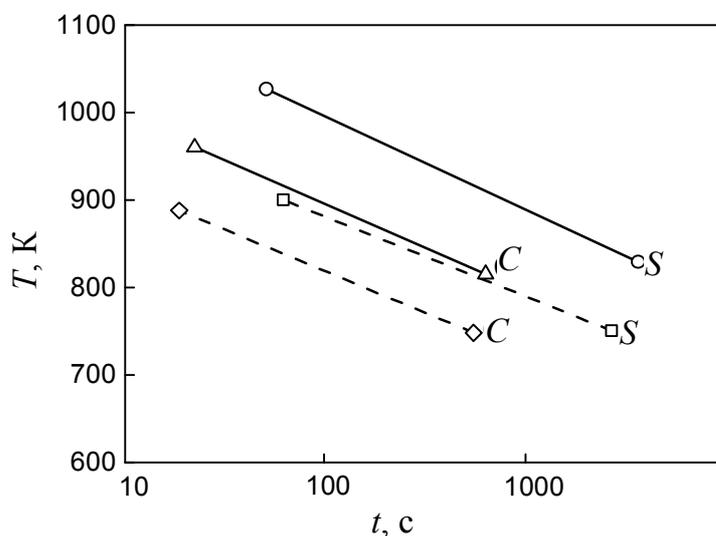


Рис. 5.14. Диаграммы кристаллизации при изотермическом отжиге закаленного из расплава и обработанного в атриторе аморфизированного сплава Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si:

линии *C* соответствуют моменту начала кристаллизации аморфной составляющей; линии *S* – моменту завершения этого процесса, $\Delta T/\Delta\tau = 4 \cdot 10^5$ К/с; пунктирные линии – при отсутствии атриторной обработки ($E_a = 322,4$ кДж/моль, $n = 2,31$); сплошные линии – при атриторной обработке ($E_d = 21,68$ кДж/г, $E_a = 520,7$ кДж/моль, $n = 2,96$) [18], [29]

Из рис. 5.13 видно, что АО сплава, закаленного при $\Delta T/\Delta\tau = 2,5 \cdot 10^{-5}$ К/с, для температуры отжига 793 К смещает момент начала кристаллизации к 500 с, а завершение процесса имеет место через 2700 с.

Наибольшая температурная стабильность достигнута для сплава, закаленного при $\Delta T/\Delta\tau = 4 \cdot 10^5$ К/с, обработанного в атриторе. В этом случае его отжиг при 793 К к кристаллизации не привел (рис. 5.14) [18].

Изменение структуры и фазового состава сплава в процессе кристаллизации сопровождается существенным изменением его физико-механических свойств.

Данный момент имеет особую значимость, т. к. определяет технологичность материала [19].

Глава 6. МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

6.1. Взаимодействие лазерного излучения с материалом при получении порошков и волокон*

Одним из перспективных направлений лазерной технологии является лазерная обработка металлов и сплавов, которая включает ряд технологических процессов – закалку, легирование и наплавку, ударно-импульсную обработку, аморфизацию поверхности и др. [82], [95], [96]. Перспективность данных технологий обусловлена возможностью создания новых структур с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Улучшение эксплуатационных свойств материалов связано с изменением структуры, фазового и химического составов слоев. Взаимодействие лазерного излучения с твердым телом обеспечивает возможность получения метастабильных структур, которые недостижимы или трудно достижимы традиционными методами обработки. Неравновесная структура образуется вследствие воздействия лазерного луча с высокой плотностью энергии с металлом за короткий промежуток времени. Такое воздействие позволяет фиксировать высокие скорости охлаждения расплава, около 10^5 – 10^6 °C/с. Импульсное плавление малых объемов металла обеспечивает получение гомогенных жидкостей (расплавов), которые после кристаллизации могут фиксировать структуру жидкостей или аморфное состояние с уникальными свойствами. Основные физические параметры процесса лазерной обработки твердых тел – удельная плотность мощности поглощенного лазерного потока (10^4 – 10^9 Вт/см²) и время взаимодействия металла с лучом (10^{-5} – 10^{-8} с) [95]. При взаимодействии подобных импульсов излучения с поверхностью происходит мгновенное взрывоподобное испарение части материала и перевод окружающего поверхность вещества в плазменное состояние. Последующее расширение плазмы сопровождается возникновением ударной волны с пиковым давлением 1–10 ГПа, которая действует на материал. Следствием распространения ударных

* Взаимодействие лазерного излучения с материалом при получении порошков и волокон приведено в [187].

волн в кристаллическом веществе является образование различного рода структурных дефектов, что, в свою очередь, приводит к изменению свойств материала.

Авторами монографии поставлена следующая цель – исследование процесса взаимодействия лазерного излучения с материалом при получении порошков и волокон.

В ходе исследования рассматривалась однородная цилиндрическая пластина радиуса ρ_0 и толщиной h , имеющая начальную температуру T_0 . С момента времени $t = 0$ поверхность пластины ($z = 0, 0 \leq \rho \leq \rho_0$) облучается нормально падающим световым потоком монохроматического импульсного лазерного излучения (рис. 6.1).

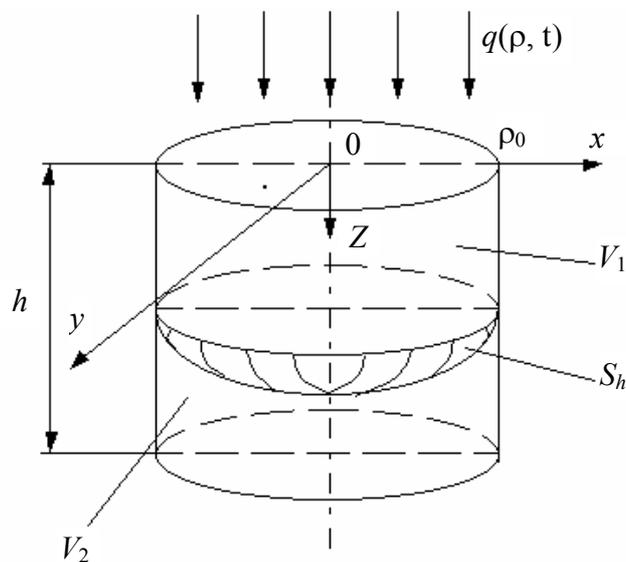


Рис. 6.1. Схема процесса нагрева и плавления материала

При нормальном падении лазерного излучения на поверхность цилиндрической пластины световой поток частично отражается от поверхности ($z = 0, 0 \leq \rho \leq \rho_0$) и частично проникает внутрь материала, поглощаясь в нем. Предполагалось, что распределение плотности поглощенного светового потока в сечении $z = \text{const}$ и изменение его во времени подчиняется закону Бугера–Ламберта [152]:

$$Q(\rho, z, t) = Aq(\rho, t) \exp \left\{ - \int_0^z \alpha(z') dz' \right\}, \quad (6.1)$$

где A – поглощательная способность материала, $A = 1 - R$; R – усредненный коэффициент отражения материала при нормальном падении

излучения; $\alpha(z)$ – коэффициент поглощения света в среде (для металлов $\alpha(z) = \alpha = \text{const}$).

Функция $q(\rho, t) = q(\rho)\rho(t)$ описывает пространственно-временное распределение плотности мощности светового потока в поперечном сечении лазерного луча. Можно считать, что пространственное распределение плотности мощности лазерного излучения описывается Гауссовским законом распределения [11]:

$$q(\rho) = q_0 \exp(-k\rho^2), \quad \rho \geq 0, \quad (6.2)$$

где q_0 – плотность мощности светового потока на оси лазерного луча; k – коэффициент сосредоточенности, см^{-2} , определяющий степень «остроты» источника.

Описание временной структуры квазистационарного монохроматического импульсного лазерного излучения, создаваемого оптическим квантовым генератором (ОКГ), выбрано в виде (рис. 6.2):

$$p(t) = \sum_{l=0}^{\infty} \{ \Theta(t - \tau_l) - \Theta(t - \tau_l - \tau_i) \} \sin\left(\frac{\pi}{\tau_i}(t - \tau_l)\right); \quad (6.3)$$

$$\tau_l = l\tau_{ip}; \quad \tau_{ip} = \tau_i + \tau_p,$$

где τ_i – длительность импульса лазерного излучения; τ_p – длительность паузы между двумя последовательными импульсами лазера;

$$\Theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0; \\ 1, & t \geq 0. \end{cases} \quad (6.4)$$

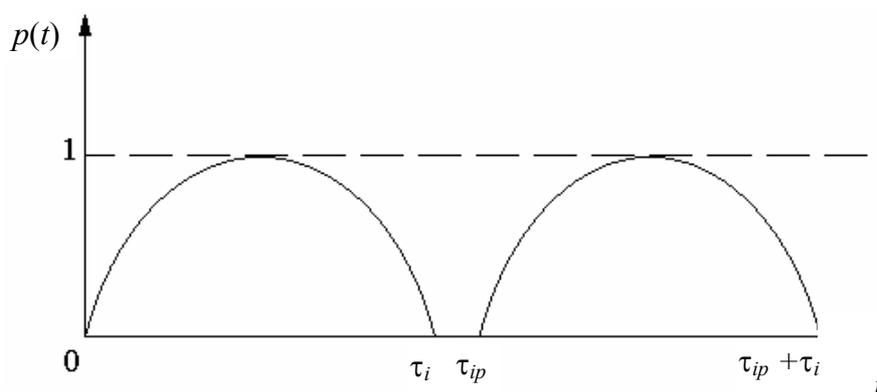


Рис. 6.2. Временная структура излучения

Предполагалось, что за время нагрева и плавления пластины теплообмен между поверхностью пластины и окружающей ее средой

(воздухом) подчиняется закону Ньютона. Потерями тепла с поверхности пластины за счет лучеиспускания по закону Стефана–Больцмана и за счет абляции можно пренебречь. Вся энергия лазерного излучения идет на нагрев и плавление материала пластины. Учитывая сделанные предположения, математическая модель нагрева и плавления цилиндрической пластины радиусом ρ_0 и толщиной h (рис. 6.1) нормально падающим на ее поверхность ($z = 0$) световым потоком лазерного излучения (6.1) описывается системой уравнений теплопроводности (задача Стефана [54],[138]):

$$C_2\gamma_2 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_2 \Delta T_2 + \alpha_2 A_2 q(\rho) p_2(t) e^{-\alpha_2 z};$$

$$(\rho, z) \in V_1 + V_2; 0 < t < t_m; \quad (6.5)$$

$$C_1\gamma_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \Delta T_1 + \alpha_1 A_1 q(\rho) p_1(t) e^{-\alpha_1 z}; (\rho, z) \in V_1; t < t_m; \quad (6.6)$$

$$C_2\gamma_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \Delta; (\rho, z) \in V_2; t_m < t < t_h. \quad (6.7)$$

С граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0} = 0; \quad (6.8)$$

$$\left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=h} = 0; \quad (6.9)$$

$$\left. \frac{\partial T_2}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad (6.10)$$

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=0} = 0; \quad (6.11)$$

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad (6.12)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=h} = 0; \quad (6.13)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (6.14)$$

На границе раздела фаз S_t с момента времени $t \geq t_m$ выполняются дополнительные условия [138]:

$$T_1 = T = T_m \quad \text{при } (\rho, z) \in S_t, \quad t_m \leq t \leq t_h; \quad (6.15)$$

$$(\lambda_2 \text{grad} T - \lambda_1 \text{grad} T_1) \text{grad} F + L_m \gamma_1 \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \quad (6.16)$$

при $(\rho, z) \in S_t, t_m \leq t \leq t_h$.

Начальные условия при $t = 0$ и $t = t_m$:

$$T_2(\rho, z, 0) = T_0; \quad (6.17)$$

$$T(\rho, z, t_m) = T_2(\rho, z, t_m). \quad (6.18)$$

В выражениях (6.5)–(6.18) приняты следующие обозначения: V_1, V_2 – области жидкой и твердой фаз соответственно; $C_1 \gamma_1, C_2 \gamma_2$ – коэффициенты объемной удельной теплоемкости жидкой и твердой фаз; λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности жидкой и твердой фаз; L_m – удельная теплота плавления материала; α_1, α_2 и A_1, A_2 – коэффициенты поглощения света и поглощательная способность жидкой и твердой фаз материала пластины; $F(\rho, z, t) = 0$ – уравнение границы S_t раздела фаз; t_m – момент времени, соответствующий началу образования жидкой фазы; t_h – момент времени, соответствующий завершению плавления пластины; T_m – температура плавления материала пластины.

Функции $p_i(t)$ ($i = 1, 2$) определяются через функции (6.3):

$$p_1(t) = p(t) \Theta(t - t_m);$$

$$p_2(t) = p(t) [\Theta(t) - \Theta(t - t_m)].$$

При формировании математической модели предполагалось, что теплофизические свойства материала соответствующих областей постоянны, т. е. коэффициенты $C_i, \gamma_i, \lambda_i, \alpha_i, A_i$ ($i = 1, 2$) постоянны. С учетом изложенного решение системы уравнений (6.5)–(6.7) с граничными (6.8)–(6.16) и начальными (6.17), (6.18) условиями распадается на следующие три задачи:

- *A.* Решение уравнения теплопроводности (6.5) с граничными условиями (6.8), (6.9), а также начальным условием (6.17) в области $V_1 + V_2, 0 \leq t \leq t_m$, а также определение времени t_m .

- *B.* Решение уравнения теплопроводности (6.6) с граничными условиями (6.10), (6.11) в области $V_1, t > t_m$.

• *C*. Решение уравнения теплопроводности (6.7) с граничными условиями (6.13), (6.14) и начальным условием (6.18) в области V_2 , $t_m \leq t \leq t_h$ с использованием решения *A*.

Дополнительные условия (6.15) и (6.16) необходимы для определения границы раздела фаз S_t .

Поскольку при радиусе пятна нагрева $r_0 \geq \rho_0$ выполняется условие $r_0 \gg \sqrt{a_j \tau_i}$, $j = 1, 2$, в задачах *A–C* можно полагать $\rho_0 = \infty$. Кроме того, длительность импульса лазера τ_i существенно больше длительности паузы τ_p : $\tau_i \gg \tau_p$. Поэтому выражение (6.3) при $\tau_p = 0$ можно представить в виде:

$$p(t) = \frac{1}{2}(1 - \cos \omega t), \quad \omega = \frac{2\pi}{\tau_i}. \quad (6.19)$$

Решение задач *A, B, C* ищем в цилиндрической системе координат (ρ, φ, z) в виде:

$$\begin{aligned} T_2(\rho, z, t) &= T_0 + U_2(\rho, z, t); \\ T_1(\rho, z, t) &= T_m + U_1(\rho, z, t); \\ T(\rho, z, t) &= T_m + U(\rho, z, t). \end{aligned} \quad (6.20)$$

Учитывая вышеизложенное, вместо уравнений (6.5)–(6.7) с краевыми и начальными условиями (6.8)–(6.18) имеем следующие задачи.

Задача A

$$\frac{1}{a_2} \frac{\partial U_2}{\partial t} = \Delta_\rho U_2 + \frac{\partial^2 U_2}{\partial z^2} + \frac{\alpha_2 A_2}{\lambda_2} q(\rho) p_2(t) e^{-\alpha_2 z}; \quad (6.21)$$

$$(\rho, z) \in V_1 + V_2, \quad 0 \leq t \leq t_m;$$

$$\left. \frac{\partial U_2}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial U_2}{\partial z} \right|_{z=h} = 0; \quad (6.22)$$

$$\left. \frac{\partial U_2}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad (6.23)$$

$$U_2|_{\rho=0} < \infty; \quad (6.24)$$

$$U_2|_{t=0} = 0. \quad (6.25)$$

Задача В

$$\frac{1}{a_1} \frac{\partial U_1}{\partial t} = \Delta_{\rho} U_1 + \frac{\partial^2 U_1}{\partial z^2} + \frac{\alpha_1 A_1}{\lambda_1} q(\rho) p_1(t) e^{-\alpha_1 z}; \quad (6.26)$$

$$(\rho, z) \in V_1(t), \quad t > t_m;$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0; \quad (6.27)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad (6.28)$$

$$U_1|_{\rho=0} < \infty, \quad (6.29)$$

Задача С

$$\frac{1}{a_2} \frac{\partial U}{\partial t} = \Delta_{\rho} U + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}, \quad (\rho, z) \in V(t), \quad t_m < t < t_h; \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0; \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad (6.32)$$

$$U|_{\rho=0} < \infty; \quad (6.33)$$

$$U = U_0 = U_2 + T_0 - T_m \text{ при } t = t_m. \quad (6.34)$$

К задачам В и С необходимо присоединить дополнительные условия, которые в принятых обозначениях принимают следующий вид:

$$U_1 = U = 0 \text{ при } (\rho, z) \in S_t, \quad t_m \leq t \leq t_h; \quad (6.35)$$

$$(\lambda_2 \text{grad} U - \lambda_1 \text{grad} U_1) \text{grad} F + L_m \gamma_m \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \text{ при } (\rho, z) \in S_t, \quad t_m \leq t \leq t_h.$$

Здесь введены следующие обозначения:

$a_j = \frac{c_j \gamma_j}{\lambda_j}$ – коэффициент температуропроводности ($j = 1, 2$);

$\Delta \rho = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right)$ – радиальная часть оператора Лапласа в цилиндрической системе координат.

Для решения задачи A применяется интегральное преобразование Лапласа по переменной t :

$$\tilde{U}(\rho, z, s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} U(\rho, z, t), \quad (6.36)$$

интегральное преобразование Ханкеля по переменной ρ ($0 \leq \rho < \infty$):

$$V(r) = \int_0^{\infty} d\rho \sqrt{r\rho} J_0(r\rho) \tilde{\mathfrak{G}}(\rho, z, s); \quad (6.37)$$

$$\tilde{\mathfrak{G}}(\rho, z, s) = \sqrt{\rho} \tilde{U}(\rho, z, s),$$

где $J_0(r\rho)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, а также обратные интегральные преобразования Ханкеля:

$$\tilde{\mathfrak{G}}(\rho, z, s) = \sqrt{\rho} \tilde{U}(\rho, z, s) = \int_0^{\infty} dr \sqrt{r\rho} J_0(r\rho) V(r, z, s) \quad (6.38)$$

и Лапласа

$$U(\rho, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x_0 - i\infty}^{x_0 + i\infty} ds e^{st} \tilde{U}(\rho, z, s), \quad x_0 > \operatorname{Re} s. \quad (6.39)$$

Решение уравнения теплопроводности (6.21) с граничными и начальными условиями (6.22)–(6.25) с учетом интегрального преобразования Лапласа (6.36), интегрального преобразования Ханкеля (6.37), а также обратных интегральных преобразований Ханкеля (6.38) и Лапласа (6.39) принимает следующий вид (решение задачи A):

$$\begin{aligned}
U_2(\rho, z, t) = & \frac{\alpha_2^2 q_2}{2\pi} e^{-\alpha_2^2 h} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{t'} d\sigma \frac{e^{\alpha_2^2 \frac{\rho^2}{4(\sigma+\eta)}}}{\sigma+\eta} \sin^2 \left[\frac{\omega_2}{2} (t' - \sigma) \right] \times \\
& \times \int_{t'-\sigma}^{t'} d\tau' \frac{e^{-\alpha_2^2 (t'-\tau') - (h^2+z^2)/4(t'-\tau')}}{\sqrt{t'-\tau'}} \operatorname{sh} \left[\frac{hz}{2(t'-\tau')} \right] \times \\
& \times \int_0^{t'-\tau'} d\tau'' \frac{e^{-\alpha_2^2 \tau''}}{\sqrt{\tau''}} \left(1 + \Theta_0 \left(0, e^{-\frac{h^2}{\tau''}} \right) \right) - \frac{\alpha_2^2 q_2}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{t'} d\sigma \frac{e^{\alpha_2^2 \sigma - \frac{\rho^2}{4(\sigma+\eta)}}}{\sigma+\eta} \times \\
& \times \sin^2 \left[\frac{\omega_2}{2} (t' - \sigma) \right] \int_0^{\tau'} d\tau' \frac{e^{-\alpha_2^2 \tau' - \frac{z^2}{4\tau'}}}{\sqrt{\tau'}} + \frac{\alpha_2 q_2}{2} e^{-\alpha_2 z} \times \\
& \times \int_0^{t'} d\sigma \frac{e^{\alpha_2^2 \sigma - \frac{\rho^2}{4(\sigma+\eta)}}}{\sigma+\eta} \sin^2 \left[\frac{\omega_2}{2} (t' - \sigma) \right], \tag{6.40}
\end{aligned}$$

где Θ_0 – эллиптическая тэта-функция.

Для решения задачи B применим преобразование Лапласа (6.36) к соотношениям (6.26)–(6.29), проведя в них преобразование новой переменной $\tau : \tau = t - t_m \geq 0$. При этом функция $p_1(t)$ переходит в функцию $p_1(\tau) = \Theta(\tau) p(\tau + t_m)$, $\tau \geq 0$. При решении задачи используются также обратные интегральные преобразования Ханкеля (6.38) и Лапласа (6.39).

Окончательно решение задачи B записывается в виде:

$$\begin{aligned}
U_1(\rho, z, t) = & \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\tau_1} d\tau' \frac{e^{-\frac{(h^2+z^2)}{4(\tau_1-\tau')}}}{\sqrt{\tau_1-\tau'}} \operatorname{sh} \left[\frac{hz}{2(\tau_1-\tau')} \right] C_1(\rho, \tau_1, \tau') + \\
& + \frac{\alpha_1 q_1}{2} e^{-\alpha_1^2 \eta - \alpha_1 z} \int_{\eta}^{\tau_1+\eta} d\tau'' \frac{e^{\alpha_1^2 \tau'' - \frac{\rho^2}{4\tau''}}}{\tau''} \sin^2 \left[\frac{\omega_1}{2} (\tau_1 - \tau'' + t'_m + \eta) \right] - \\
& - \frac{\alpha_1^2 q_1 e^{-\alpha_1^2 \eta}}{2\sqrt{\pi}} \int_{\eta}^{\tau_1+\eta} d\tau'' \frac{e^{\alpha_1^2 \tau'' - \frac{\rho^2}{4\tau''}}}{\tau''} \sin^2 \left[\frac{\omega_1}{2} (\tau_1 - \tau'' + t'_m + \eta) \right] \int_0^{\tau_1+\eta} d\tau' \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau' - \frac{z^2}{4\tau'}}}{\sqrt{\tau'}}. \tag{6.41}
\end{aligned}$$

Переходим к решению задачи *C*. Для этого применяем преобразование Лапласа (6.36) к соотношениям (6.30)–(6.34), проведя в них также преобразование к новой переменной $\tau : \tau = \tau - \tau_m \geq 0$. В результате приходим к следующему уравнению с граничными и начальными условиями:

$$\Delta \rho \tilde{U} + \frac{d^2 \tilde{U}}{dz^2} - \frac{s}{a_2} \tilde{U} = -\frac{U_0}{a_2}; \quad (6.42)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{U}}{\partial z} \right|_{z=h} = 0; \quad (6.43)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\infty} = 0, \quad \tilde{U}|_{\rho=0} < \infty. \quad (6.44)$$

Для решения уравнений (6.42) с граничными условиями (6.43) и (6.44) будем предполагать, что к моменту времени $\tau = 0$ ($t = t_m$) температура T_2 достигает значения T_m (задача *A*) и только после этого происходит плавление (задачи *B* и *C*). Из такой модели нагрева и плавления следует, что в начальном условии (6.34) $U_0 = 0$. Вводя функцию $\tilde{\mathfrak{U}}(\rho, z, s)$ и применяя интегральное преобразование Ханкеля (6.37) к уравнению (6.42), считая $U_0 = 0$, и граничному условию (6.43), приходим к следующей задаче:

$$\frac{\partial^2 V(r, z, s)}{\partial z^2} - \left(r^2 + \frac{s}{a_2} \right) V(r, z, s) = 0; \quad (6.45)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=h} = 0. \quad (6.46)$$

Решение соотношений (6.45), (6.46) представим в виде:

$$U(r, z, s) = \tilde{A}(r, s) \left[e^{-z\sqrt{(s+a_2r^2)/a_2}} + e^{-(z-2h)\sqrt{(s+a_2r^2)/a_2}} \right]. \quad (6.47)$$

Применяя обратные преобразования Ханкеля (6.38) и Лапласа (6.39), решение задачи *C* запишем в виде:

$$U(\rho, z, t) = T(\rho, z, t) - T_m = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\tau_2} d\tau' e^{\frac{-h^2 + (h-z)^2}{4(\tau_2 - \tau')}} \frac{1}{\sqrt{\tau_2 - \tau'}} \times \quad (6.48)$$

$$\times \operatorname{sh} \frac{h(h-z)}{2(\tau_2 - \tau')} C(\rho, \tau_2, \tau'), \quad \tau_2 = a_2 \tau, \quad \tau = t - t_m,$$

где

$$C(\rho, \tau_2, \tau') = \int_0^{\infty} dr \sqrt{r} J_0(\rho r) A(r, \tau') e^{-r^2(\tau_2 - \tau')}; \quad (6.49)$$

$$A(r, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x_0 - i\infty}^{x_0 + i\infty} ds e^{s\tau} \tilde{A}(r, s). \quad (6.50)$$

Для определения коэффициентных функций $C(\rho, \tau_1, \tau')$, $C(\rho, \tau_2, \tau')$ и уравнения границы плавления S_t необходимо использовать дополнительные условия (6.35). Подстановка в условия (6.35) решений и (6.41)–(6.48) дает следующие выражения:

$$\frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\tau_2} d\tau' e^{\frac{-h^2 + (h-z)^2}{4(\tau_2 - \tau')}} \operatorname{sh} \left[\frac{h(h-z)}{2(\tau_2 - \tau')} \right] C(\rho, \tau_2, \tau') = 0; \quad (6.51)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\tau_1} d\tau' e^{\frac{-h^2 + z^2}{4(\tau_1 - \tau')}} \operatorname{sh} \left[\frac{hz}{2(\tau_1 - \tau')} \right] C_1(\rho, \tau_1, \tau') + \frac{\alpha_1 q_1}{2} e^{-\alpha_1^2 \tau'} \alpha_1 z \times$$

$$\times \int_{\eta}^{\tau_1 + \eta} dt'' e^{\frac{\alpha_1^2 \tau'' - \rho^2}{4\tau''}} \sin^2 \left[\frac{\omega_1}{2} (\tau_1 - \tau'' + t'_m + \eta) \right] \int_{\eta}^{\tau_1 - \eta} d\tau' e^{\frac{-\alpha_1^2 \tau' - \frac{z^2}{4\tau'}}} = 0, \quad (6.52)$$

которые должны выполняться по границе раздела фаз, задаваемой уравнением $z = f(\rho, \tau)$, для любого момента времени τ . Отсюда следует, что

$$C_1(\rho, \tau_1, \tau') \equiv 0, \quad C(\rho, \tau_2, \tau') \equiv 0. \quad (6.53)$$

Тогда условие (6.52) можно представить в виде:

$$e^{\alpha_1 z} \int_0^1 dx \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{\tau_1 x + \eta} = \frac{\alpha_1 \sqrt{\tau_1}}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 dx \sqrt{x} \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{\tau_1 x + \eta} \times$$

$$\times \int_0^1 dy \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau_1 xy - \frac{z^2}{4\tau_1 xy}}}{\sqrt{y}} \quad (6.54)$$

при $z = f(\rho, \tau)$.

Постановка в условия (6.35) решений (6.41), (6.48) и (6.53) приводит к условию:

$$\frac{\rho \alpha_1 \lambda_1 q_1 \tau_1}{4} \frac{\partial f}{\partial \rho} \left\{ e^{-\alpha_1 z} \int_0^1 dx \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{(\tau_1 x + \eta)^2} - \frac{\alpha_1 \sqrt{\tau_1}}{2\sqrt{\pi}} \int_0^1 dx \sqrt{x} \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{(\tau_1 x + \eta)^2} \times \right.$$

$$\left. \times \int_0^1 dy \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau_1 xy - \frac{z^2}{4(\tau_1 xy)}}}{\sqrt{y}} \right\} - \frac{\alpha_1 \lambda_1 q_1 \tau_1}{2} \left\{ e^{-\alpha_1 z} \int_0^1 dx \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{(\tau_1 x + \eta)} - \right.$$

$$\left. - \frac{z}{2\sqrt{\pi \tau_1}} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{x}} \frac{e^{\alpha_1^2 \tau_1 x - \frac{\rho^2}{4(\tau_1 x + \eta)}}}{(\tau_1 x + \eta)} \int_0^1 dy \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau_1 xy - \frac{z^2}{4\tau_1 xy}}}{\sqrt{y}} \right\} + L_m \gamma_1 \frac{\partial f}{\partial \tau} = 0, \quad (6.55)$$

которое должно выполняться на границе раздела фаз и служит вместе с условием (6.54) для определения уравнения этой границы $z = f(\rho, \tau)$.

Учитывая условия (6.53), решение задач *B* и *C* принимает вид:

$$U(\rho, z, t) = T(\rho, z, t) - T_m = 0, \quad (\rho, z) \in V_2; \quad (6.56)$$

$$U_1(\rho, z, t) = T_1(\rho, z, t) - T_m = \frac{\alpha_1 q_1 e^{-\alpha_1^2 \eta - \alpha_1 z}}{2} \int_{\eta}^{\tau_1 + \eta} d\tau'' \frac{e^{\alpha_1^2 \tau'' - \frac{\rho^2}{4\tau''}}}{\tau''} \sin^2 \left[\frac{\omega_1}{2} (\tau_1 - \tau'' + \eta) \right] -$$

$$- \frac{\alpha_1^2 q_1 e^{-\alpha_1^2 \eta}}{2\sqrt{\pi}} \int_{\eta}^{\tau_1 + \eta} d\tau'' \frac{e^{\alpha_1^2 \tau'' - \frac{\rho^2}{4\tau''}}}{\tau''} \sin^2 \left[\frac{\omega_1}{2} (\tau_1 - \tau'' + \eta) \right] \int_0^{\tau'' - \eta} d\tau' \frac{e^{-\alpha_1^2 \tau' - \frac{z^2}{4\tau'}}}{\sqrt{\tau'}}, \quad (\rho, z) \in V_1. \quad (6.57)$$

Одним из основных результатов воздействия лазерного излучения на металлические материалы является изменение температурного поля в объеме вещества. Процесс нагрева материала, характеризующийся достигаемыми температурами, температурными градиентами, скоростью нагрева, наличием структурных и фазовых переходов, зависит от оптических и теплофизических свойств материала и энергетических условий воздействия излучения. Фазовые переходы при нагреве металлов сопровождаются поглощением значительного количества скрытой теплоты, учет влияния которой на развитие температурных полей в веществе возможен при решении соответствующей задачи Стефана.

На рис. 6.3 и 6.4 даны расчетные зависимости изменения температуры поверхности металлических сплавов (X18H10T и X15H60) в течение воздействия импульса излучения лазера длительностью $\tau = 5$ мс.

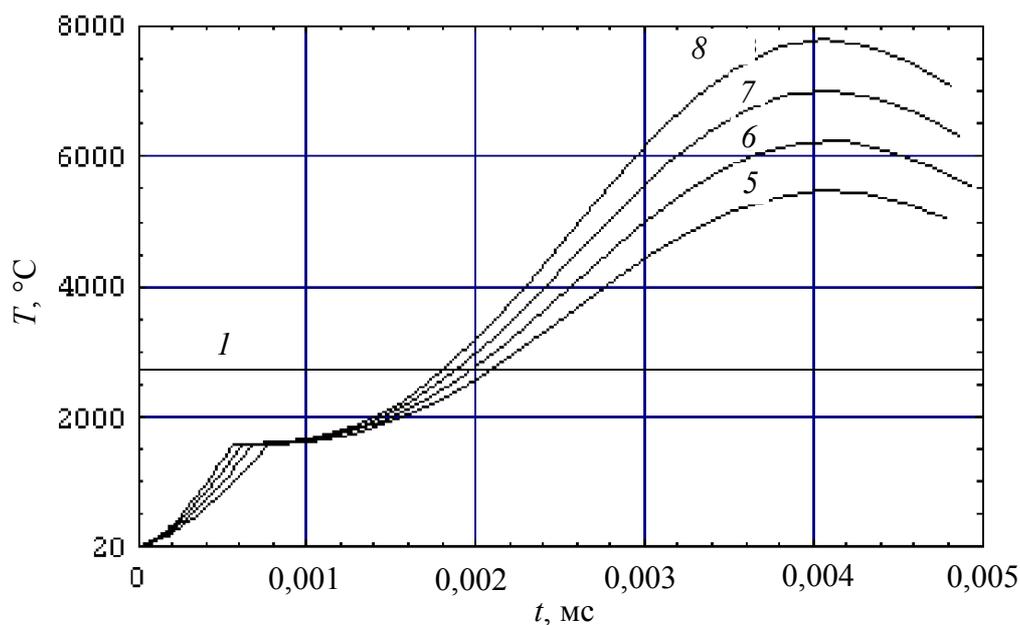


Рис. 6.3. Изменение температуры поверхности заготовки в течение длительности импульса излучения: материал – X18H10T; $h = 300$ мкм; 1 – температура кипения сплава; надписи на кривых соответствуют энергии в импульсе излучения, Дж

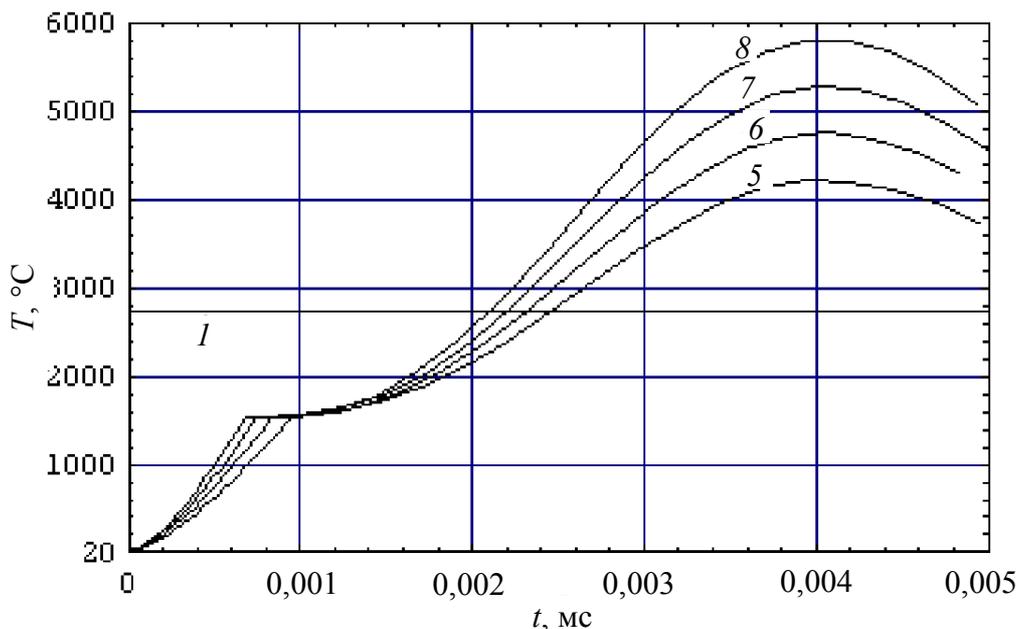


Рис. 6.4. Изменение температуры поверхности заготовки в течение длительности импульса излучения:
 материал – X15H60; h – 300 мкм; l – температура кипения сплава;
 надписи на кривых соответствуют энергии в импульсе излучения, Дж

В расчетах использовалась симметричная колонообразная (синусоида) временная форма импульса. Наличие фазового перехода, связанного с плавлением металла (перегиб на кривых), ведет к временному снижению скорости роста температуры, которая восстанавливается после полного расплавления заготовки. Ход температурных кривых при различных энергиях импульса и толщинах заготовки соответствует структуре импульса со сдвигом пика температуры на $\sim 1,5$ мс относительно пика выделения энергии излучения.

Распределение температурных полей в жидкой фазе сплавов X15H60 и X15H10T представлено на рис. 6.5–6.8. Графики показывают значительную неоднородность в распределении температуры по толщине материалов, которая достигает $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более в зависимости от толщины металла и условий воздействия. Температурные кривые нагрева поверхности и околоповерхностных слоев повторяют форму импульса, температура остального объема металла имеет нелинейную тенденцию к повышению с выходом на асимптоту.

Реализация процесса взрывного распыления металла требует прогрева объема материала выше температуры кипения. С этой точки зрения целесообразно использовать заготовки сплавов X18H10T и X15H60 толщиной 300–350 мкм при энергии воздействия 7–8 Дж, что

обеспечивает прогрев выше точки кипения более 50 % толщины заготовки (рис. 6, 8). Снижение уровня энергетического воздействия до 5–6 Дж и увеличение толщин заготовки более 500 мкм не обеспечивают требуемого для реализации процесса распыления распределения температурных полей.

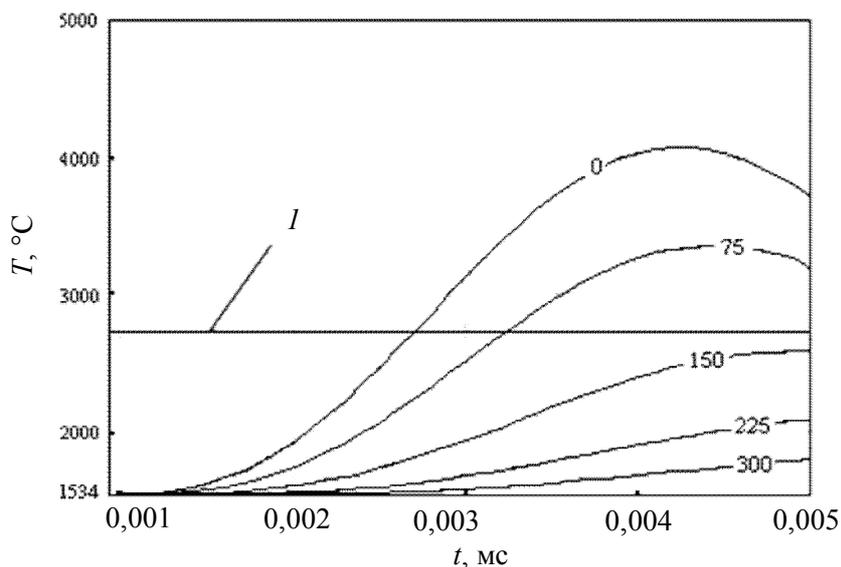


Рис. 6.5. Температурное поле в расплаве (X15H60) при толщине исходной заготовки $h = 300$ мкм и энергии в импульсе излучения $E = 5$ Дж: I – температура кипения сплава; надписи на кривых соответствуют расстоянию, мкм, отсчитываемому от поверхности нагрева

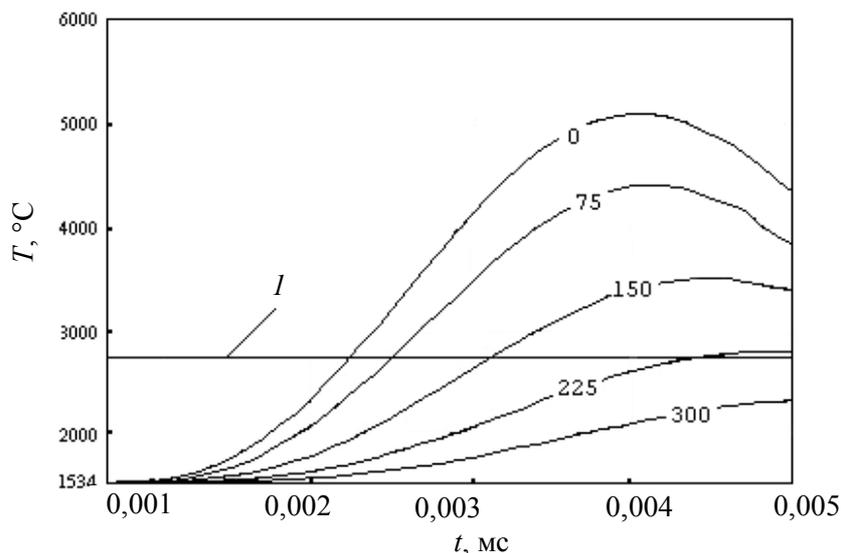


Рис. 6.6. Температурное поле в расплаве (X15H60) при толщине исходной заготовки $h = 300$ мкм и энергии в импульсе излучения $E = 7$ Дж: I – температура кипения сплава; надписи на кривых соответствуют расстоянию, мкм, отсчитываемому от поверхности нагрева

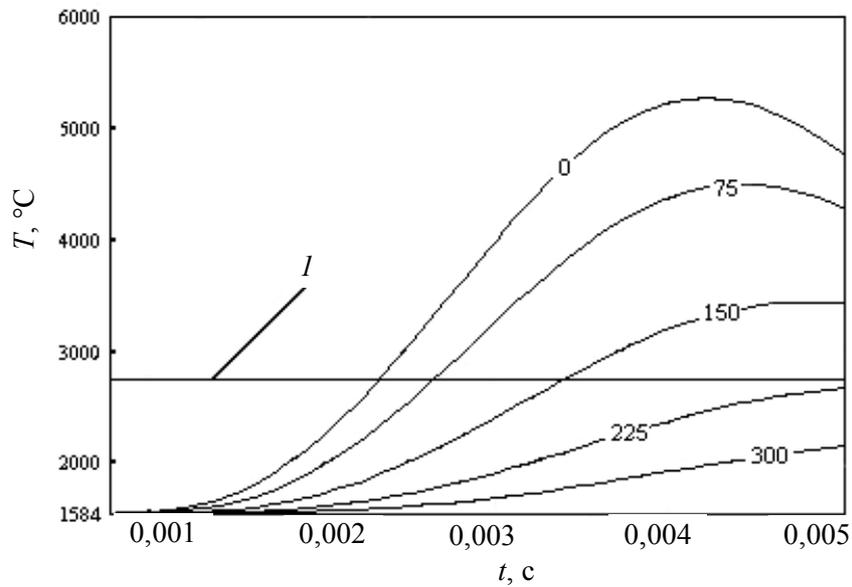


Рис. 6.7. Температурное поле в расплаве (X18N10T) при толщине исходной заготовки $h = 300$ мкм и энергии в импульсе излучения $E = 5$ Дж: I – температура кипения сплава; надписи на кривых соответствуют расстоянию, мкм, отсчитываемому от поверхности нагрева

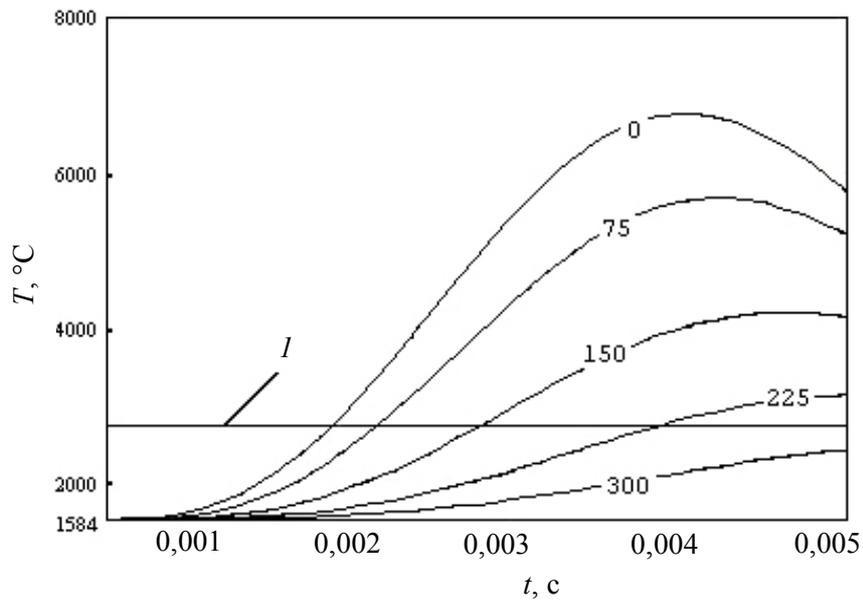


Рис. 6.8. Температурное поле в расплаве (X18N10T) при толщине исходной заготовки $h = 300$ мкм и энергии в импульсе излучения $E = 7$ Дж: I – температура кипения сплава; надписи на кривых соответствуют расстоянию, мкм, отсчитываемому от поверхности нагрева

6.2. Модифицирование поверхностных слоев высокоэнергетической обработкой*

Лазерное излучение – это вынужденное электромагнитное монохроматическое излучение широкого диапазона длин волн. Наряду с волновой природой лазерное излучение проявляет также и корпускулярные свойства.

Одним из основных результатов воздействия лазерного излучения является изменение температурного поля обрабатываемого вещества. Характер нагрева, определяющийся скоростями изменения температуры, температурных градиентов, временем достижения температур структурных и фазовых переходов и другими параметрами процесса, оказывается различным в зависимости от свойств обрабатываемого материала и условий обработки.

Лазерная обработка включает различные технологические процессы, отличающиеся результатом воздействия излучения на поверхность материала, характером протекающих процессов, условиями обработки и т. д. При обработке лазерным лучом различают закалку, легирование и нанесение покрытий, а также ударно-импульсное упрочнение. Улучшение эксплуатационных свойств металлических материалов при данном виде высокоэнергетической обработки связано с изменением структурного состояния, фазового и химического состава поверхностных слоев обрабатываемых изделий. В ряде случаев лазерная обработка позволяет получать на поверхности материалов слои с составом, структурой и свойствами, которые недостижимы или труднодостижимы традиционными методами обработки.

Лазерная закалка может осуществляться без оплавления и с оплавлением поверхности. Метод поверхностной закалки из жидкого состояния получил название «лазерное глазурирование» [96]. Для осуществления данного процесса, как правило, используют непрерывное излучение с плотностью мощности 10^4 – 10^7 Вт/см². При перемещении обрабатываемой поверхности под лучом лазера (или луча по поверхности изделия) тонкие слои материала расплавляются, а затем быстро затвердевают за счет передачи тепла нижележащим холодным слоям металлической основы. Изменяя мощность и время воздействия лазерного излучения на обрабатываемые участки поверхности материала, можно получить широкий спектр структурных состояний: ультра-

* Модифицирование поверхностных слоев высокоэнергетической обработкой описано в [24].

микроструктурные структуры, пересыщенные твердые растворы, структуры с повышенной гомогенностью, тонкие дендритные структуры. При экстремально высоких скоростях охлаждения, наблюдаемых при лазерном глазуировании, на кристаллической основе сплава могут быть зафиксированы аморфные структуры.

Результаты лазерной закалки (равномерность по глубине, качество поверхности) определяются не только теплофизическими свойствами материала, энергетическими (мощность излучения для непрерывных лазеров или энергия импульса для твердотельных лазеров) и технологическими факторами (скорость перемещения детали или луча, коэффициент поглощения излучения данной длины волны), но и характером распределения излучения в сечении лазерного пучка.

Для закалки наибольший интерес представляет распределение излучения, близкое к прямоугольному и имеющее небольшую величину пространственных и временных флуктуаций. Для обеспечения равномерного распределения энергии в пучке применяют сканирование лазерного пучка, например, за счет вибрации зеркала с большой частотой [96].

Лазерную обработку со сканированием лазерного луча по поверхности следует осуществлять высококонцентрированным потоком энергии с большими скоростями его перемещения. В этом случае нагретая область имеет малую ширину и представляет собой узкую полосу, вытянутую по траектории перемещения лазерного луча, а тепло распространяется в основном в направлении, перпендикулярном поверхности обработки. Это обстоятельство позволяет перейти к рассмотрению упрощенной (одномерной) задачи нагрева лазерным излучением двухслойной металлической системы с различными теплофизическими параметрами слоев металла:

$$\frac{1}{a_1} \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_1(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6.58)$$

$$\frac{1}{a_2} \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_2(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6.59)$$

где $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$ – температурное поле покрытия и основы соответственно; a_1 , a_2 – коэффициент температуропроводности материала покрытия и основы соответственно.

Начальное условие системы (6.58), (6.59) примет вид:

$$T_1(x, 0) = T_2(x, 0) = T_0, \quad (6.60)$$

а граничные условия:

$$\frac{\partial T_1(0,t)}{\partial x} = \frac{qA}{\lambda_1}, \quad (6.61)$$

где q – равномерно распределенная по сечению пучка лазерного излучения плотность мощности, $q = \frac{P}{\pi r_{\text{л}}^2}$; P – мгновенная мощность лазерного излучения,

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(h,t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(h,t)}{\partial x}; \quad (6.62)$$

$$T_1(h,t) = T_2(h,t); \quad (6.63)$$

$$T_2(\infty, t) = T_0, \quad (6.64)$$

где h – толщина покрытия.

Приводя систему (6.58)–(6.64) к начальным нулевым условиям заменой:

$$U_1(x,t) = T_1(x,t) - T_0; \quad (6.65)$$

$$U_2(x,t) = T_2(x,t) - T_0, \quad (6.66)$$

а затем применяя интегральное преобразование Лапласа [9] по переменной времени:

$$U(x,s) = \int_0^{\infty} T(x,t) e^{-st} dt, \quad (6.67)$$

для системы (6.58)–(6.64) получим:

$$\frac{\partial^2 U_1(x,s)}{\partial x^2} - \frac{s}{a_1} U_1(x,s) = 0; \quad (6.68)$$

$$\frac{\partial^2 U_2(x,s)}{\partial x^2} - \frac{s}{a_2} U_2(x,s) = 0; \quad (6.69)$$

$$\frac{\partial U_1(0,s)}{\partial x} = -\frac{qa}{\lambda_1 s}; \quad (6.70)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial U_1(h,s)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial U_2(h,s)}{\partial x}; \quad (6.71)$$

$$U_1(h,s) = U_2(h,s); \quad (6.72)$$

$$U_2(\infty, s) = 0. \quad (6.73)$$

Общие решения однородных дифференциальных уравнений второго порядка (6.68) и (6.69) имеют вид [88]:

$$U_1(x, s) = Ae^{-x\sqrt{s/a_1}} + Be^{x\sqrt{s/a_1}}; \quad (6.74)$$

$$U_2(x, s) = Ce^{-x\sqrt{s/a_1}} + De^{x\sqrt{s/a_1}}, \quad (6.75)$$

где A, B, C, D – постоянные интегрирования.

Определяя постоянные величины, входящие в равенства (6.74), (6.75), с помощью граничных условий (6.70)–(6.73), частные решения уравнений (6.68) и (6.69) запишем в виде:

$$U_1(x, s) = \frac{qA\sqrt{a_1}}{\lambda_1} \left(\frac{e^{-x\sqrt{s/a_1}}}{s\sqrt{s}} + He^{-h\sqrt{s/a_1}} \frac{e^{x\sqrt{s/a_1}} + e^{-x\sqrt{s/a_1}}}{e^{h\sqrt{s/a_1}} - He^{-h\sqrt{s/a_1}}} \right); \quad (6.76)$$

$$U_2(x, s) = \frac{qA\sqrt{a_1}}{\lambda_1} e^{(h-x)\sqrt{s/a_2}} \left(e^{-h\sqrt{s/a_1}} + He^{-h\sqrt{s/a_1}} \frac{e^{h\sqrt{s/a_1}} + e^{-h\sqrt{s/a_1}}}{e^{h\sqrt{s/a_1}} - He^{-h\sqrt{s/a_1}}} \right); \quad (6.77)$$

$$\text{где } H = \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{a_2/a_1} - 1}{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{a_2/a_1} + 1}. \quad (6.78)$$

Поскольку $|H| < 1$, используя разложение [88]:

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=1}^{\infty} x^{n-1}, \quad (6.79)$$

справедливое при $|x| < 1$, представим один из множителей, входящих во второе слагаемое равенств (6.76) и (6.77), в виде:

$$\frac{1}{e^{h\sqrt{s/a_1}} - He^{-h\sqrt{s/a_1}}} = \frac{e^{-h\sqrt{s/a_1}}}{1 - He^{-2h\sqrt{s/a_1}}} = \sum_{n=1}^{\infty} H^{n-1} e^{-(2n-1)\sqrt{s/a_1} \cdot h}. \quad (6.80)$$

С учетом (6.80) равенства (6.76) и (6.77) представим в виде:

$$U_1(x, s) = \frac{qA\sqrt{a_1}}{\lambda_1} \left[\frac{e^{-x\sqrt{s/a_1}}}{s\sqrt{s}} + \frac{\sum_{n=1}^{\infty} H^n \left(e^{-(2hn-x)\sqrt{s/a_1}} + e^{-(2hn+x)\sqrt{s/a_1}} \right)}{s\sqrt{s}} \right]; \quad (6.81)$$

$$U_2(x, s) = \frac{qA\sqrt{a_1}}{\lambda_1} \left[\frac{e^{\left(\frac{h-x}{\sqrt{a_2}} - \frac{h}{\sqrt{a_1}}\right)\sqrt{s}}}{s\sqrt{s}} + \frac{\sum_{n=1}^{\infty} H^n \left(e^{\left(\frac{h-x}{\sqrt{a_2}} - \frac{2n-1}{\sqrt{a_1}}\right)\sqrt{s}} + e^{\left(\frac{h-x}{\sqrt{a_2}} - \frac{2n+1}{\sqrt{a_1}}\right)\sqrt{s}} \right)}{s\sqrt{s}} \right]. \quad (6.82)$$

Используя известное свойство обратного преобразования Лапласа [9]:

$$L^{-1}\left(\frac{e^{-k\sqrt{s}}}{s\sqrt{s}}\right) = 2\sqrt{t} \operatorname{ierfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right), \quad (6.83)$$

где $\operatorname{ierfc}(x) = \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(\xi) d\xi$ – интегральная функция ошибок [99];

$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$ – дополнительная функция ошибок [99].

Для оригиналов изображений (6.81) и (6.82) с учетом равенств (6.65) и (6.66) получим:

$$T_1(x, s) = T_0 + \frac{2qA\sqrt{a_1}t}{\lambda_1} \times \left(\operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1}t}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} H^n \left(\operatorname{ierfc}\left(\frac{2hn-x}{2\sqrt{a_1}t}\right) + \operatorname{ierfc}\left(\frac{2hn+x}{2\sqrt{a_1}t}\right) \right) \right); \quad 6.84$$

$$T_2(x, s) = T_0 + \frac{2qA\sqrt{a_1 t}}{\lambda_1} \left(\text{ierfc} \left(\frac{\frac{h}{\sqrt{a_1}} - \frac{h-x}{\sqrt{a_2}}}{2\sqrt{t}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} H^n \left(\text{ierfc} \left(\frac{\frac{(2n-1)h}{\sqrt{a_1}} - \frac{h-x}{\sqrt{a_2}}}{2\sqrt{t}} \right) + \text{ierfc} \left(\frac{\frac{(2n+1)h}{\sqrt{a_1}} - \frac{h-x}{\sqrt{a_2}}}{2\sqrt{t}} \right) \right) \right). \quad (6.85)$$

Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при сканировании лазерного излучения по поверхности заготовки представлен на рис. 6.9. Выбор технологических режимов воздействия определяется сочетанием скорости сканирования лазерного луча и мощности излучения (рис. 6.10).

После прекращения подвода тепловой энергии к образцу происходит сверхбыстрое охлаждение и затвердевание расплавленной зоны, что при соответствующих условиях обуславливает образование метастабильных кристаллических и аморфных фаз.

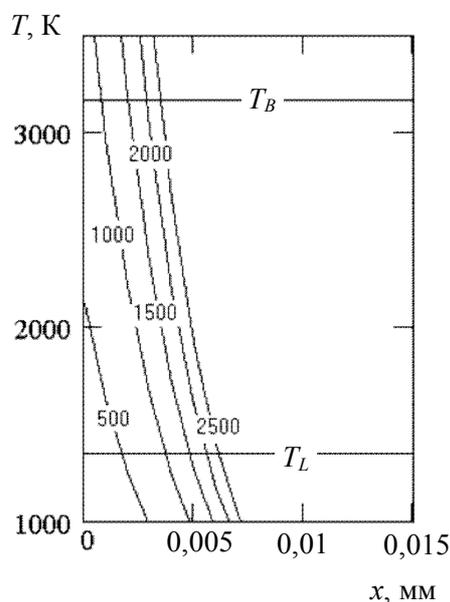


Рис. 6.9. Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при сканировании лазерного излучения по поверхности (режим обработки: $V = 200$ см/с, $d_n = 0,5$ мм, T_L – температура плавления, T_B – температура кипения; цифры на кривых – мощность излучения, Вт)

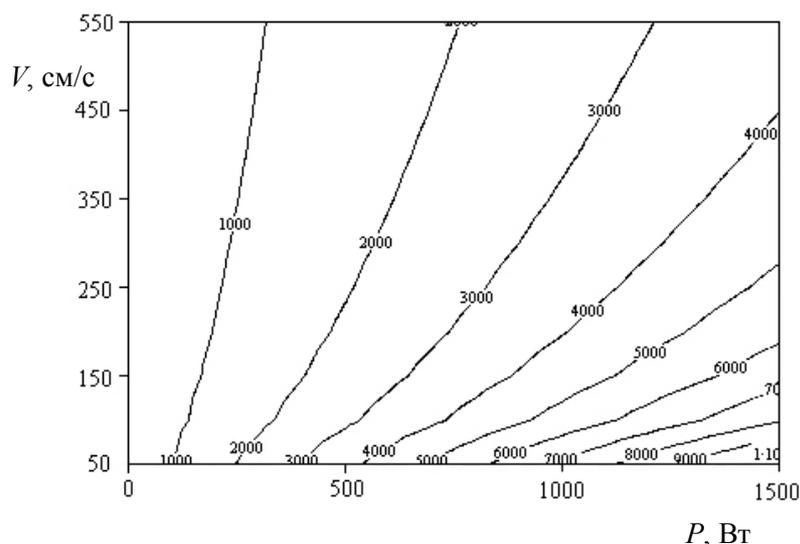


Рис. 6.10. Температура поверхности стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si в центре пятна лазерного излучения в зависимости от скорости сканирования и мощности излучения ($d_{\text{л}} = 0,5$ мм; цифры на кривых – температура, К)

Рассмотрим задачу охлаждения полубесконечного тела после окончания действия импульса лазерного излучения с нормальным законом распределения плотности мощности по сечению луча. Математически задачу охлаждения сформулируем в следующем виде:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial z^2}, \quad (6.86)$$

где $T(x, y, z, t)$ – температурное поле охлаждаемого полубесконечного тела.

При начальном условии:

$$T(x, y, z, 0) = T_0 + f(x, y, z), \quad (6.87)$$

где $f(x, y, z)$ – функция, описывающая температурный профиль полубесконечного тела в конце действия источника тепла.

Температурное поле в цилиндрической системе координат полубесконечного тела в любой момент времени действия импульса тепла определяется выражением:

$$f(x, y, z) = \frac{q_m A}{4k\lambda\sqrt{\pi a}} \int_0^T \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{y^2+z^2}{4a(t+t_0)}}}{\sqrt{t(t+t_0)}} dt, \quad (6.88)$$

где t – длительность импульса теплового источника.

Граничные условия для дифференциального уравнения теплопроводности (6.86) имеют вид:

$$\frac{\partial T(0, y, z, t)}{\partial x} = \frac{\partial T(x, 0, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial T(x, y, 0, t)}{\partial z}; \quad (6.89)$$

$$T(\infty, y, z, t) = T(x, \infty, z, t) = T(x, y, \infty, t). \quad (6.90)$$

Применяя тройное косинус-преобразование Фурье по пространственным координатам, для системы (6.86)–(6.90) получим:

$$\frac{\partial U(n, p, s, t)}{\partial t} + (n^2 + p^2 + s^2)aU(n, p, s, t) = 0; \quad (6.91)$$

$$U(n, p, s, 0) = -\frac{q_m A \pi}{4k\lambda} \frac{e^{-(p^2+s^2)at_0} (e^{-(n^2+p^2+s^2)at} - 1)}{n^2 + p^2 + s^2}. \quad (6.92)$$

Общее решение однородного дифференциального уравнения первого порядка (6.91) имеет вид:

$$U(n, p, s, t) = Ce^{-(n^2+p^2+s^2)at}, \quad (6.93)$$

в котором постоянную интегрирования C определяем из условия (6.92):

$$C = \frac{q_m A \pi}{4k\lambda} \frac{e^{-(p^2+s^2)at_0} (1 - e^{-(n^2+p^2+s^2)at})}{n^2 + p^2 + s^2}. \quad (6.94)$$

С учетом (6.93) и (6.94) частное решение уравнения (6.91) примет вид:

$$U(n, p, s, t) = \frac{q_m A \pi}{4k\lambda} e^{-(p^2+s^2)at_0} \frac{1 - e^{-(n^2+p^2+s^2)at}}{n^2 + p^2 + s^2} e^{-(n^2+p^2+s^2)at}. \quad (6.95)$$

В области оригиналов будем искать решение для первой производной равенства (6.95) по времени:

$$\frac{\partial U(n, p, s, t)}{\partial t} = \frac{q_m A \pi a}{4k\lambda} e^{-(p^2+s^2)at_0} (e^{-(n^2+p^2+s^2)at} - 1) e^{-(n^2+p^2+s^2)at}, \quad (6.96)$$

для чего применим к выражению (6.96) тройное обратное косинус-преобразование Фурье по пространственным координатам. В результате вычислений получаем:

$$\frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{q_m A}{4k\lambda\sqrt{\pi a}} \left(\frac{e^{-\frac{x^2}{4a(t+t_0)}} e^{-\frac{y^2+z^2}{4a(t+t_0)}}}{(t+t_0)\sqrt{t}} - \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{y^2+z^2}{4a(t+t_0)}}}{\sqrt{t}(t+t_0)} \right). \quad (6.97)$$

Равенство (6.97) описывает мгновенное изменение температурного поля в охлаждаемом теле. Используя принцип наложения мгновенных источников [58] с учетом (6.87), получим следующую зависимость температурного поля в охлаждаемом материале в цилиндрической системе координат ($r^2 = y^2 + z^2$):

$$T(x, r, t) = T_0 + \frac{q_m A}{4k\lambda\sqrt{\pi a}} \int_t^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{r^2}{4a(t+t_0)}}}{\sqrt{t}(t+t_0)} dt. \quad (6.98)$$

Скорость охлаждения полубесконечного тела при сканировании по его поверхности лазерного пучка можно получить из равенства (6.98) в случае квазистационарного состояния путем дифференцирования его по времени.

На рис. 6.11–6.13 представлены ТВП-диаграммы (I–II) и кривые охлаждения прецизионных сплавов на поверхности двухслойной металлической системы после нагрева их лазерным излучением. При построении диаграмм использовалась методика работы [30].

Форма ТВП-диаграмм определялась конкурированием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением подвижности атомов [30].

Для получения аморфной структуры кривые, характеризующие тепловые условия охлаждения сплава, должны находиться левее линии ТВП-диаграммы.

Анализ кривых ТВП показывает, что метод модифицирования поверхности движущимся лазерным излучением позволяет получать аморфные функциональные слои из изучаемых сплавов на поверхности металлических изделий. Скорость охлаждения металла после нагрева одиночным импульсом излучения более высока, чем в случае сканирования луча по поверхности. Таким образом, обработка деталей импульсным излучением обеспечивает получение аморфных поверхностных слоев на металлических изделиях большей толщины.

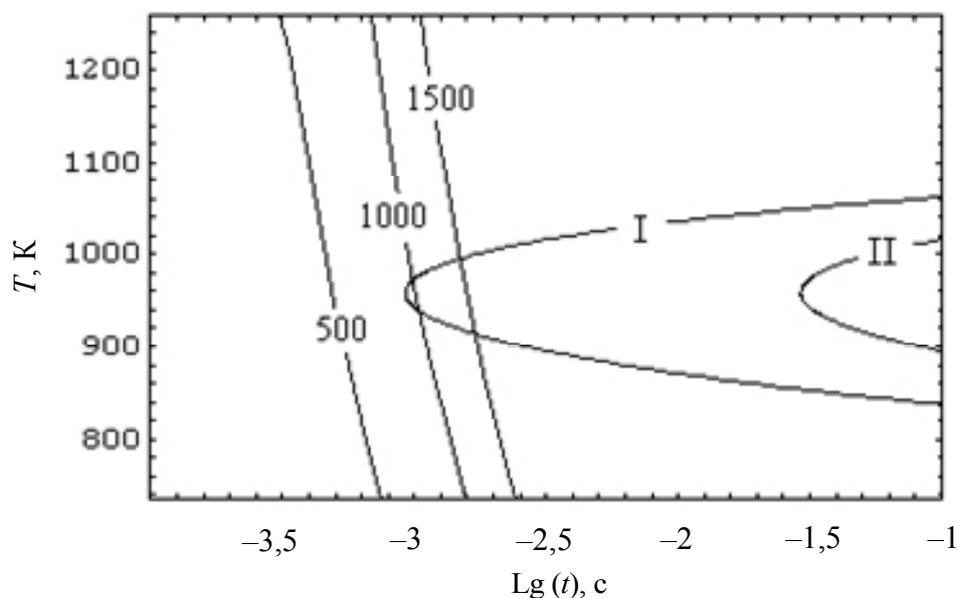


Рис. 6.11. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения поверхности металлического (Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si) изделия при его обработке движущимся источником лазерного излучения (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – мощность источника излучения, Вт; параметры обработки: $d_{\text{л}} = 0,5$ мм, $V = 200$ см/с)

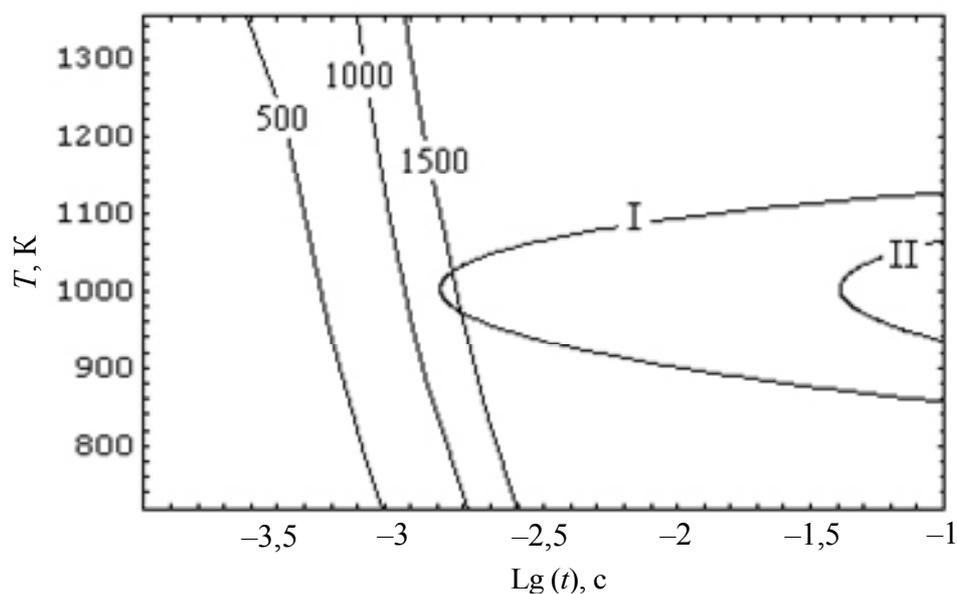


Рис. 6.12. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения поверхности металлического (Fe–Cr–Ni–Mo–Mn–Al–B–C) изделия при его обработке движущимся источником лазерного излучения (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – мощность источника излучения, Вт; параметры обработки: $d_{\text{л}} = 0,5$ мм, $V = 200$ см/с)

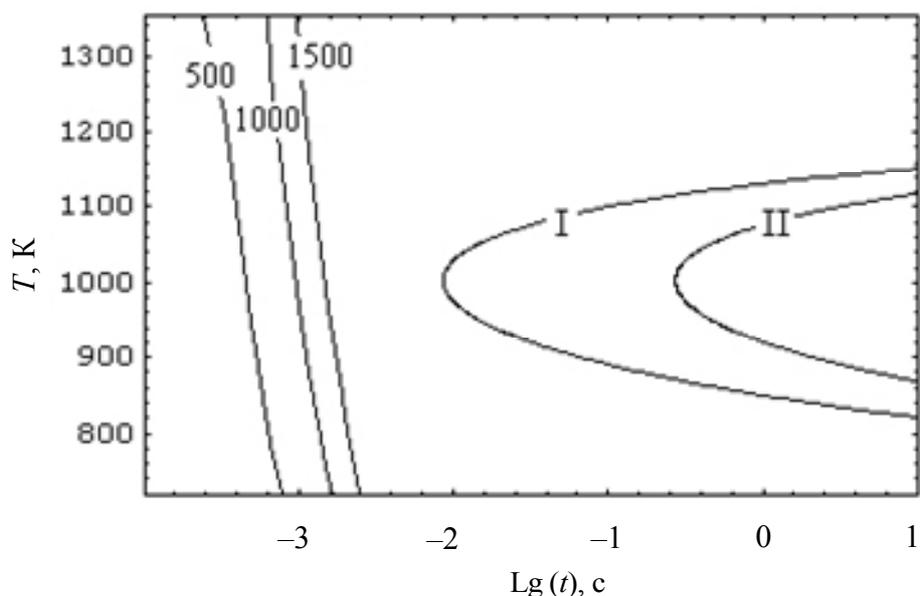


Рис. 6.13. ТВП-диаграмма (I–II) и кривые охлаждения поверхности металлического (Fe–Al–P–C) изделия при его обработке движущимся источником лазерного излучения (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – мощность источника излучения, Вт; параметры обработки: $d_{\text{л}} = 0,5$ мм, $V = 200$ см/с)

6.3. Теплофизический анализ модифицирования поверхности заготовки лазерным излучением*

Один из основных результатов воздействия электромагнитного потока лазерного излучения на металлические материалы – это изменение температурного поля обрабатываемого вещества, определение которого при воздействии импульсов излучения с продолжительностью более 10^{-9} с при плотностях мощности энергетического потока, не превосходящих 10^9 Вт/см², возможно при использовании закономерностей классической теории теплопроводности [95]. Теоретическое определение результатов лазерного воздействия при заданных технологических параметрах обработки упрощает выбор оптимальных режимов воздействия лазерного излучения, в связи с чем актуальна разработка простых методик определения температурных полей в обрабатываемых материалах.

В исследуемом процессе модифицирование поверхности заготовки осуществлялось за счет оплавления предварительно нанесен-

*Теплофизический анализ модифицирования поверхности заготовки лазерным излучением дан в [31].

ного на поверхность основного металла слоя легирующего вещества, в результате чего происходит сплавление легирующего слоя с материалом основы. Оплавление поверхности можно осуществлять лазерным излучением непрерывного или импульсного действия со сканированием лазерного луча по поверхности заготовки. Сплавление основного и легирующего слоев приводит к изменению химического состава сплава вблизи поверхности образца, а последующее быстрое охлаждение расплава (за счет отвода тепла вглубь холодного материала основы) – к фиксации метастабильных структур, которые недостижимы (или труднодостижимы) при традиционных методах обработки. При данном способе лазерной обработки улучшение эксплуатационных свойств металлических материалов связано с изменением структуры, фазового и химического состава поверхностного слоя изделия.

Аналитическое решение теплофизической задачи при воздействии лазерного излучения на двухслойные материалы в точной постановке физического процесса представляет значительные математические трудности. Зависимость оптических и теплофизических свойств обрабатываемых материалов от текущей температуры, учет скрытых теплот фазовых и структурных превращений, наличие теплообмена с окружающей средой, возможность различного рода гидродинамических возмущений в зоне нагрева и другие особенности процесса приводят дифференциальное уравнение теплопроводности к нелинейному виду, решение которого в аналитической форме известно только в отдельных случаях [58], [95]. Получение простой аналитической модели возможно в случае принятия некоторых упрощений процесса.

Рассмотрим процесс нагрева двухслойной металлической системы импульсом лазерного излучения с нормальным распределением плотности мощности по сечению пучка. Так как коэффициент поглощения электромагнитного излучения для металлов мал ($\approx 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$), источник тепла будем считать поверхностным, кроме того, пренебрегаем потерями энергии на скрытую теплоту фазовых переходов, а теплофизические и оптические свойства обрабатываемых металлов считаем постоянными. В случае идеального контакта металлических слоев с примерно одинаковыми теплофизическими свойствами с учетом принятых выше допущений математическая формулировка данной теплофизической задачи примет вид:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, t)}{\partial z^2}, \quad (6.99)$$

где $T(x, y, z, t)$ – температурное поле нагреваемого тела; a – коэффициент температуропроводности; x, y, z – пространственные координаты; t – переменная времени,
при начальном условии

$$T(x, y, z, 0) = T_0, \quad (6.100)$$

где T_0 – температура окружающей среды,

и граничных условиях: $\frac{\partial T(0, x, y, z, t)}{\partial T} = -\frac{q_m A}{\lambda} \exp(-k(y^2 + z^2))$, (6.101)

где q_m – плотность мощности источника нагрева в центре пятна лазерного излучения, $q_m = \frac{Pk}{\pi}$; A – поглощательная способность материала; λ – коэффициент теплопроводности; k – коэффициент сосредоточенности, характеризующий форму кривой нормального распределения, $k = \frac{3}{r_{\text{п}}^2}$; $r_{\text{п}}$ – радиус пятна лазерного излучения; P –

мгновенная мощность лазерного излучения:

$$T(\infty, y, z, t) = T_0; \quad (6.102)$$

$$\frac{\partial T(x, 0, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial T(x, \infty, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial T(x, y, 0, t)}{\partial z} = \frac{\partial T(x, y, \infty, t)}{\partial z} = 0. \quad (6.103)$$

Приводя систему уравнений (6.99)–(6.103) к начальным нулевым условиям заменой:

$$U(x, y, z, t) = T(x, y, z, t) - T_0, \quad (6.104)$$

а затем применяя тройное косинус-преобразование Фурье [99] по пространственным координатам:

$$U(n, p, s, t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} U(x, y, z, t) \cos(nx) \cos(py) \cos(sz) dx dy dz, \quad (6.105)$$

с учетом (6.102) и (6.103) получим:

$$\frac{\partial U(n, p, s, t)}{\partial t} + a(n^2 + p^2 + s^2)U(n, p, s, t) = \frac{\pi q_m A a}{4k\lambda} e^{-\left(\frac{p^2 + s^2}{4k}\right)}, \quad (6.106)$$

с начальным условием:

$$U(n, p, s, 0) = 0. \quad (6.107)$$

Общее решение неоднородного дифференциального уравнения первого порядка имеет вид [88]:

$$U(n, p, s, t) = e^{-(n^2+p^2+s^2)at} \left(C + \frac{\pi q_m A}{4k\lambda} \frac{e^{-\frac{p^2+s^2}{4k}} e^{(n^2+p^2+s^2)at}}{n^2 + p^2 + k^2} \right), \quad (6.108)$$

в котором постоянная интегрирования C определяется из условия (6.107):

$$C = -\frac{\pi q_m A}{4k\lambda} \frac{e^{-\frac{p^2+s^2}{4k}}}{n^2 + p^2 + s^2}. \quad (6.109)$$

С учетом (6.108) и (6.109) частное решение уравнения (6.106) примет вид:

$$U(n, p, s, t) = \frac{\pi q_m A}{4k\lambda} \frac{e^{-\frac{p^2+s^2}{4k}}}{n^2 + p^2 + k^2} \left(1 - e^{-(n^2+p^2+s^2)at} \right). \quad (6.110)$$

В области оригиналов будем искать решение для производной выражения (6.110) по времени:

$$\frac{\partial U(n, p, s, t)}{\partial t} = \frac{\pi q_m A a}{4k\lambda} e^{-n^2 at - p^2 \left(\frac{1}{4k} + at \right) - s^2 \left(\frac{1}{4k} + at \right)}, \quad (6.111)$$

для чего применим к равенству (6.111) тройное обратное косинус-преобразование Фурье по пространственным координатам:

$$U(x, y, z, t) = \frac{8}{\pi^3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} U(n, p, s, t) \cos(nx) \cos(py) \cos(sz) dn dy dz. \quad (6.112)$$

В результате вычислений получаем:

$$\frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{q_m A}{4k\lambda \sqrt{\pi a}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{y^2+z^2}{4a(t+t_0)}}}{t_0 + t}, \quad (6.113)$$

где

$$t_0 = \frac{1}{4ka}. \quad (6.114)$$

Выражение (6.113) дает мгновенное приращение температуры при действии на поверхность полубесконечного тела неподвижного источника тепла с нормальным законом распределения плотности мощности.

Согласно принципу наложения мгновенных приращений температуры [58], [99] температурное поле в цилиндрической системе координат ($r^2 = y^2 + z^2$) для полубесконечного тела в любой момент времени действия импульса тепла прямоугольной формы с учетом равенств (6.104) и (6.113) примет вид:

$$T(x, r, t) = T_0 + \frac{q_m A}{4k\lambda\sqrt{\pi a}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{r^2}{4a(t+t_0)}}}{\sqrt{t(t+t_0)}} dt. \quad (6.115)$$

Используя принцип наложения, перейдем от мгновенного приращения температуры (6.113) к температурному полю в полубесконечном теле, по поверхности которого прямолинейно с постоянной скоростью движется источник тепла с нормальным распределением плотности мощности:

$$T(x, y, z, t) = T_0 + \frac{q_m A}{4k\lambda\sqrt{\pi a}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4at}} e^{-\frac{(y+Vt)^2+z^2}{4a(t+t_0)}}}{t(t+t_0)} dt, \quad (6.116)$$

где V – скорость перемещения источника тепла вдоль оси OY .

При длительном действии теплового источника постоянной мощности, перемещающегося прямолинейно с постоянной скоростью, процесс распространения теплоты стремится к предельному квазистационарному состоянию. В предельном состоянии температурное поле, связанное с источником теплоты, не изменяется во времени и перемещается вместе с источником. Время установления предельного состояния можно ориентировочно установить по времени $t_{\text{п}}$ прохождения пятна лазерного излучения своего диаметра:

$$t_{\text{п}} = \frac{2r_{\text{п}}}{V}. \quad (6.117)$$

В случае времени нагрева $t > t_{\text{п}}$ успевает произойти теплонасыщение в зоне обработки, т. е. устанавливается квазистационарный режим нагрева.

Полученные зависимости позволяют произвести оценку влияния режима лазерной обработки на распределение температурных полей, установить закономерности распространения тепла и связать их с фазовыми превращениями в металле.

С точки зрения получения качественного изделия при выполнении лазерного легирования или плакирования металлических деталей необходимо выполнение двух условий: проплавление всего легирующего слоя и части основного металла (условие получения надежного соединения слоев) и недостижение на поверхности обработки температуры кипения (условие получения качественного рельефа поверхности).

Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при взаимодействии лазерного импульса длительностью 5 мс диаметром 0,5 мм в центре зоны воздействия представлен на рис. 6.14. Как видно из рис. 6.14, технологические режимы воздействия ограничены значениями энергии в импульсе от 4 до 12 Дж. При воздействии излучения с энергией импульса вне указанного диапазона будет отсутствовать проплавление легирующего слоя или произойдет его закипание с испарением в окружающую среду. Максимальная глубина проплавления соответствует энергии воздействия 12 Дж и не превышает 130 мкм. Последовательным перемещением зоны воздействия можно получить модифицированные участки поверхности в виде полос и значительных площадей поверхности.

Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при сканировании лазерного излучения по поверхности заготовки представлен на рис. 6.15 и 6.16. В данном случае выбор технологических режимов воздействия определяется сочетанием скорости сканирования лазерного луча V и мощности излучения P . Выбор сочетаний V и P из условия отсутствия кипения поверхности обработки можно осуществить по рис. 6.17. В диапазоне температуры поверхности 1200–3000 К обработку следует проводить с мощностью излучения 100–500 Вт. В общем случае воздействия подвижного лазерного излучения глубина проплавления уменьшается с увеличением скорости сканирования (рис. 6.18) и с уменьшением мощности излучения (рис. 6.19). Как видно из рис. 6.14–6.19, глубина проплавления при сканировании луча в условии получения качественного изделия не превышает 200 мкм.

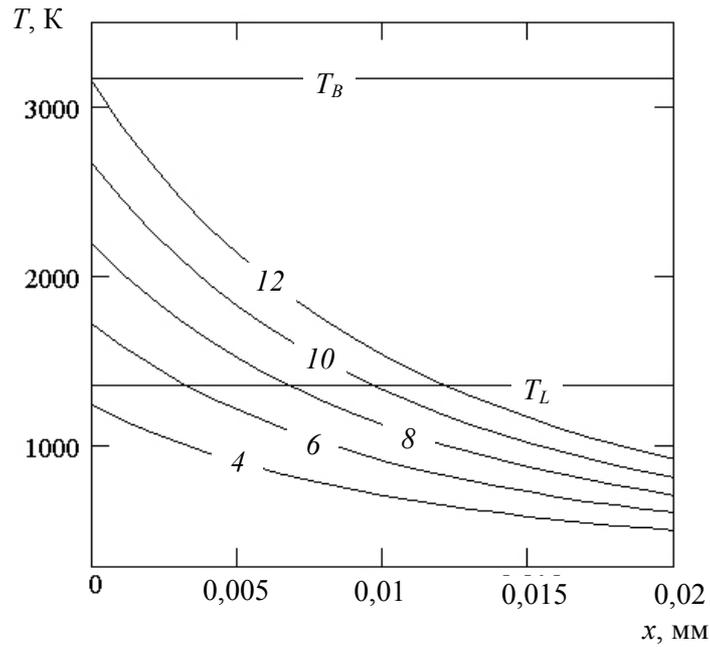


Рис. 6.14. Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при импульсном воздействии лазерного излучения (режим обработки: $T = 5$ мс, $d_n = 0,5$ мм, T_L – температура плавления, T_B – температура кипения; цифры на кривых – энергия импульса, Дж)

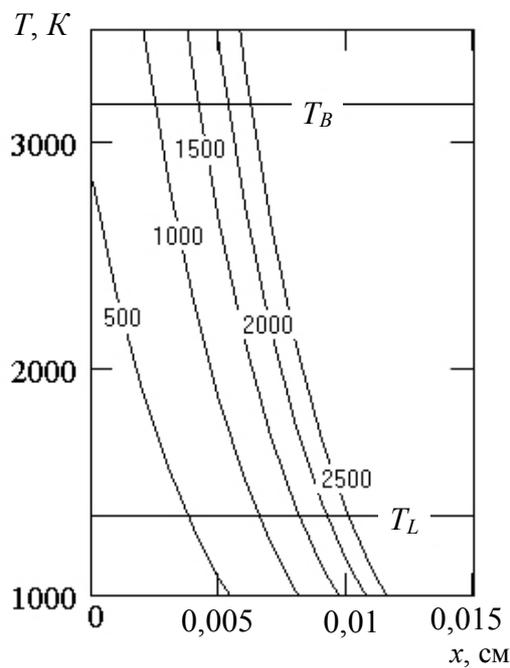


Рис. 6.15. Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при сканировании лазерного излучения по поверхности (режим обработки: $V = 100$ см/с, $d_n = 0,5$ мм, T_L – температура плавления, T_B – температура кипения; цифры на кривых – мощность излучения, Вт)

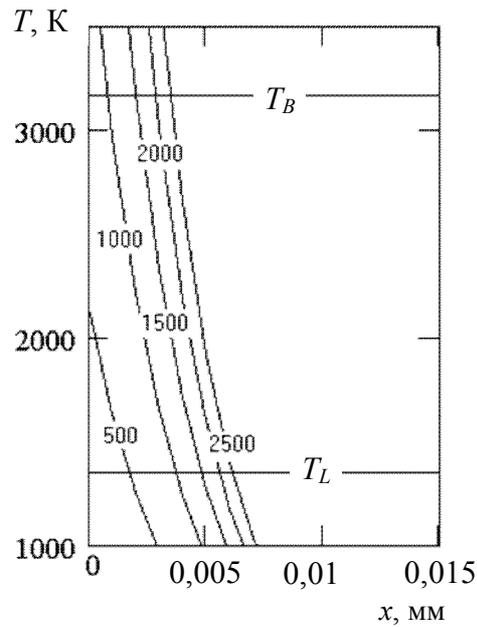


Рис. 6.16. Распределение температуры по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при сканировании лазерного излучения по поверхности (режим обработки: $V = 200$ см/с, $d_n = 0,5$ мм, T_L – температура плавления, T_B – температура кипения; цифры на кривых – мощность излучения, Вт)

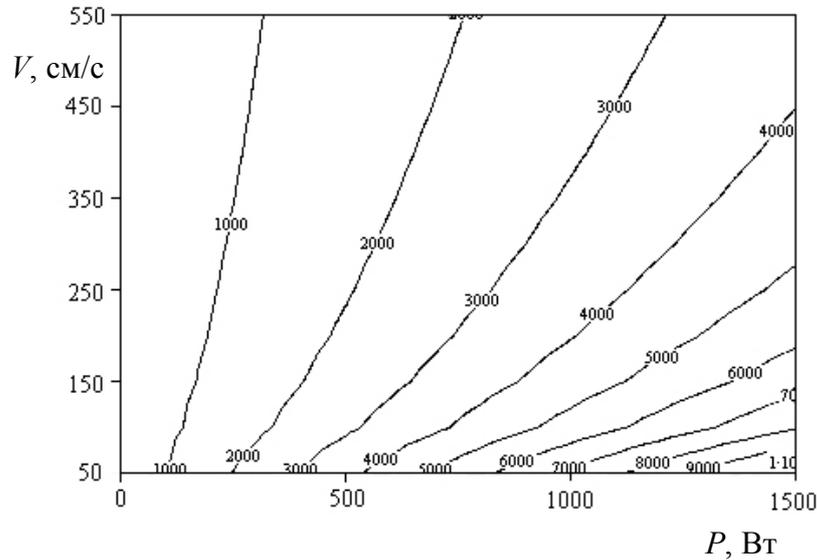


Рис. 6.17. Температура поверхности стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si в центре пятна лазерного излучения в зависимости от скорости сканирования и мощности излучения ($d_n = 0,5$ мм; цифры на кривых – температура, К)

При лазерной обработке со сканированием луча лазера зоной термического влияния является полоса (рис. 6.20–6.22). С увеличени-

ем скорости сканирования луча лазера по поверхности ширина зоны лазерного влияния уменьшается (рис. 6.20, 6.21), что также происходит при уменьшении мощности источника излучения (рис. 6.20, 6.22).

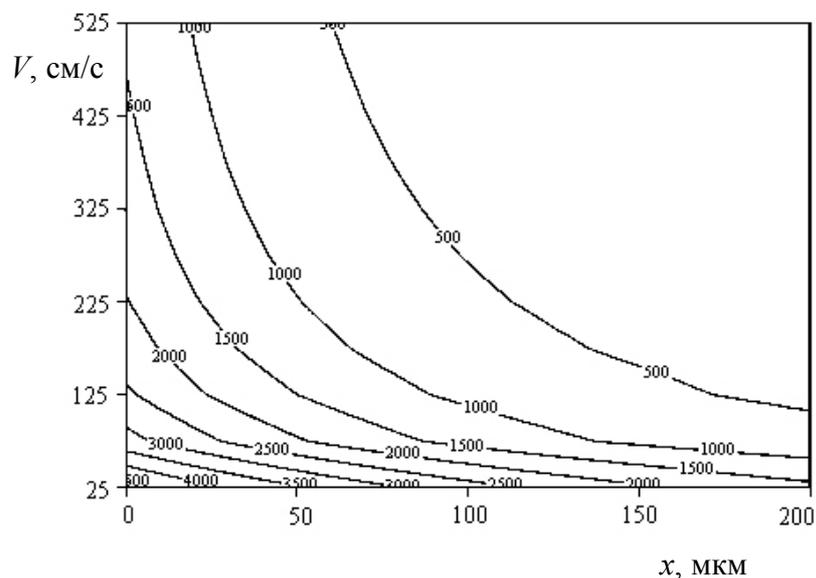


Рис. 6.18. Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si в зависимости от скорости сканирования лазерного излучения по поверхности (режим обработки: $V = 500$ Вт, $d_{\text{л}} = 0,5$ мм)

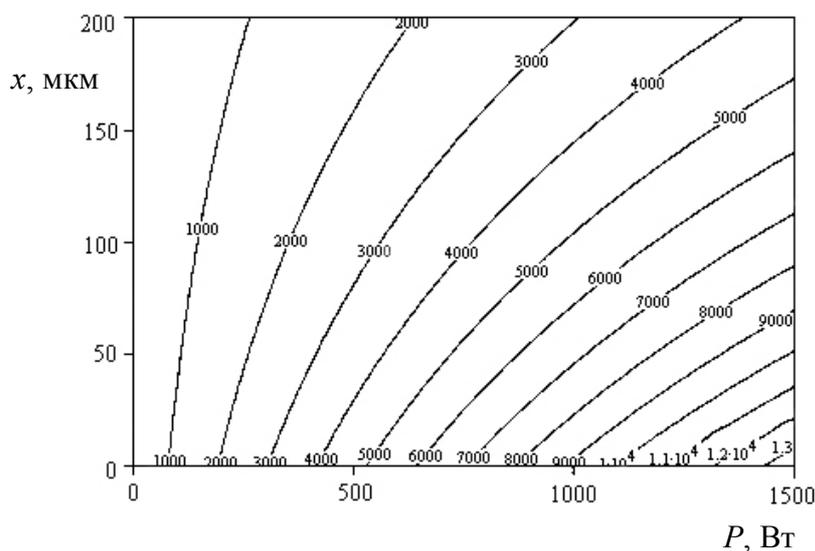


Рис. 6.19. Температурный профиль по глубине стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si в зависимости от мощности лазерного излучения при сканировании лазерного луча по поверхности (режим обработки: $V = 50$ см/с, $d_{\text{л}} = 0,5$ мм)

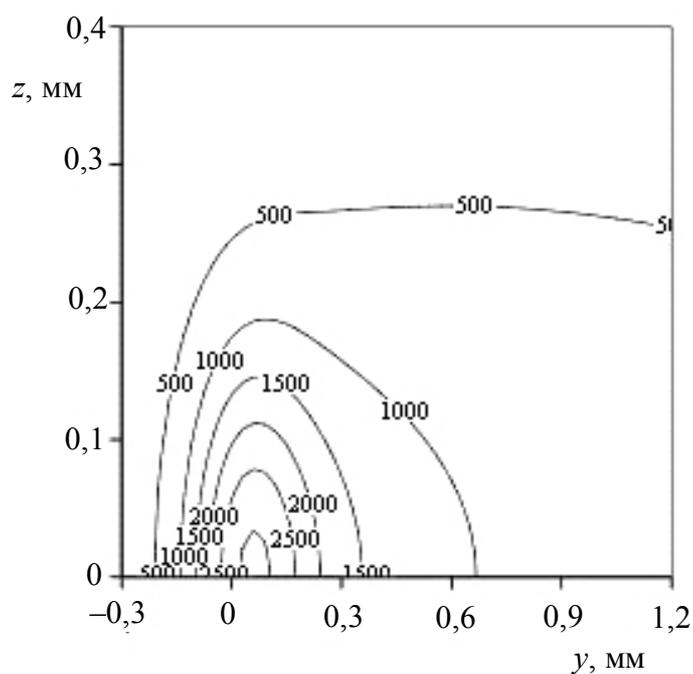


Рис. 6.20. Температурное поле поверхности стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при сканировании лазерного излучения вдоль оси y в отрицательном направлении (центру пятна излучения соответствует координата $z = 0, y = 0$; режим обработки: $V = 100$ см/с, $P = 500$ Вт, $d_{\text{л}} = 0,5$ мм)

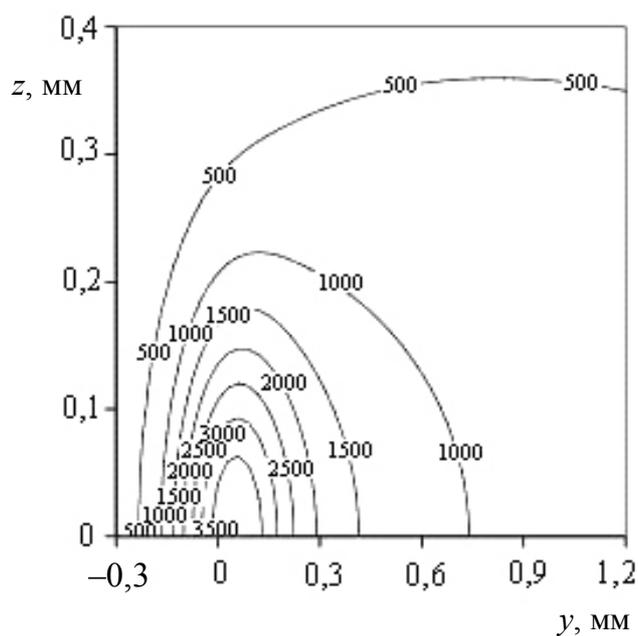


Рис. 6.21. Температурное поле поверхности стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–V–Si при сканировании лазерного излучения вдоль оси y в отрицательном направлении (центру пятна излучения соответствует координата $z = 0, y = 0$; режим обработки: $V = 50$ см/с, $P = 500$ Вт, $d_{\text{л}} = 0,5$ мм)

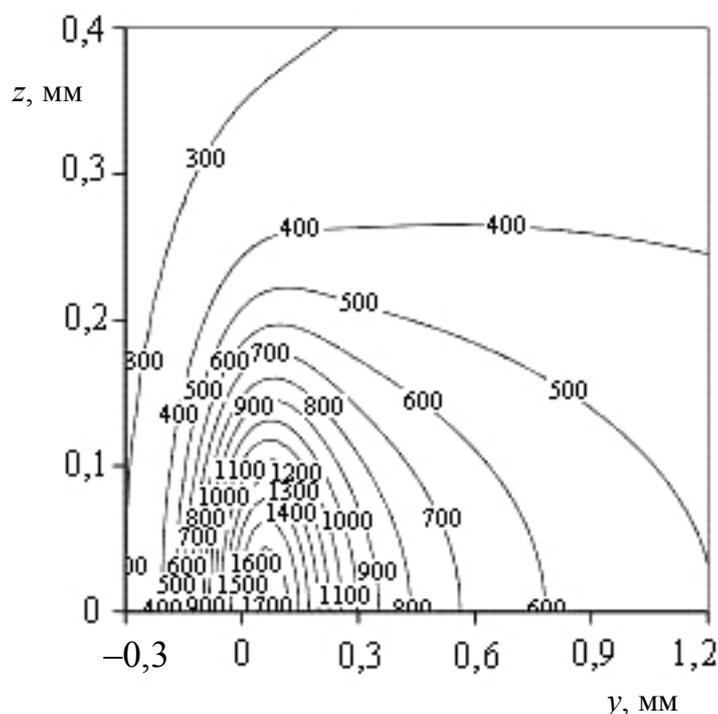


Рис. 6.22. Температурное поле поверхности стальной заготовки с покрытием из сплава системы Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si при сканировании лазерного излучения вдоль оси y в отрицательном направлении (центру пятна излучения соответствует координата $z = 0$, $y = 0$; режим обработки: $V = 100$ см/с, $P = 250$ Вт, $d_{\text{л}} = 0,5$ мм)

6.4. Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой*

Одним из основных результатов воздействия лазерного излучения является изменение температурного поля обрабатываемого вещества. Характер нагрева, определяющийся скоростями изменения температуры, температурных градиентов, временем достижения температур структурных и фазовых переходов и другими параметрами процесса, оказывается различным в зависимости от свойств обрабатываемого материала и условий обработки.

Одна из распространенных технологических схем процесса лазерной обработки металлических деталей – лазерное «глазурирование» нанесенного тонкого слоя порошка на подложку [58], [96].

Взаимодействие лазерного излучения с твердым телом обеспечивает возможность получения микрокристаллических и аморфных

* Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой представлено в [25].

структур в тонких поверхностных слоях деталей [92]. Неравновесная структура образуется вследствие воздействия лазерного луча с высокой плотностью энергии на металл за короткий промежуток времени. При этом основная часть лазерного излучения идет на локальное расплавление малых объемов металла вблизи поверхности, тогда как основная масса детали остается «холодной». Наличие такого взаимодействия пары «расплав–деталь» позволяет фиксировать высокие скорости охлаждения, около 10^5 – 10^7 К/с. Импульсное плавление малых объемов металла на поверхности обеспечивает получение однородных жидкостей (расплавов), которые после кристаллизации могут фиксировать структуру жидкости с уникальными свойствами.

Основными физическими параметрами процесса импульсной лазерной поверхностной обработки (ИЛПО) твердых тел является удельная плотность мощности поглощенного лазерного потока (10^3 – 10^6 Вт/см²) и время взаимодействия металла с лучом (10^{-3} – 10^{-5} с).

В данном параграфе представлены результаты исследования процесса модифицирования поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой.

Для экспериментального изучения влияния технологических факторов на свойства изделий, получаемых методом модифицирования поверхностных слоев лазерной обработкой, разработана экспериментальная установка, включающая лазерную установку для импульсной сварки, резки и термообработки «Квант-15» и координатный стол. Общий вид экспериментальной установки представлен на рис. 6.36, структурная схема – на рис. 6.24.



Рис. 6.23. Общий вид экспериментального оборудования для модифицирования поверхности металлической детали лазерной обработкой

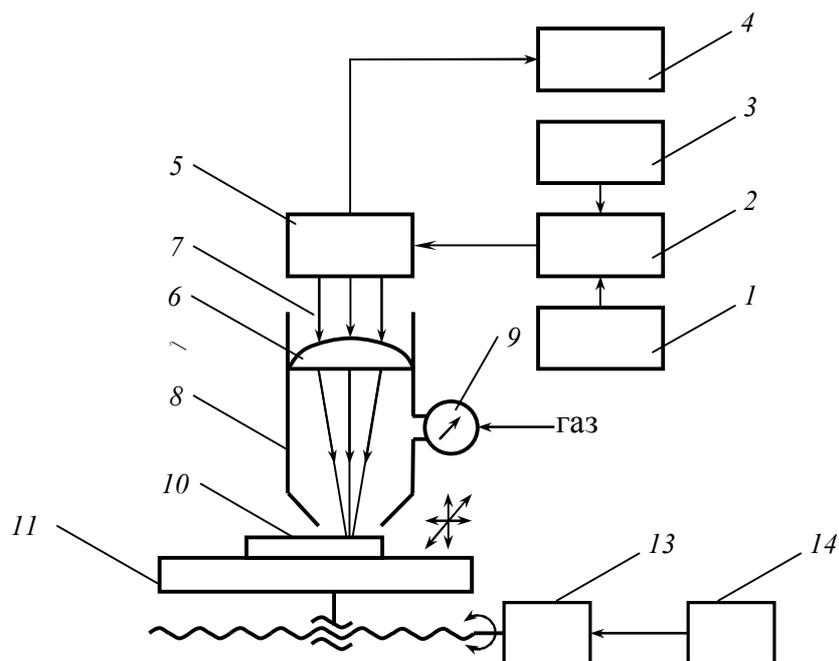


Рис. 6.24. Структурная схема экспериментального оборудования для модифицирования поверхности металлической детали лазерной обработкой: 1 – система управления модуляторами; 2 – блок накопительных конденсаторов; 3 – источник тока; 4 – индикатор энергии; 5 – оптический квантовый генератор; 6 – оптико-механический блок; 7 – излучение лазера; 8 – сопло; 9 – ротаметр; 10 – заготовка; 11 – координатный стол; 12 – ходовой винт; 13 – электродвигатель; 14 – электропривод

Лазерная установка «Квант-15» состоит из системы управления модуляторами 1 СУМ-10А, блока накопительных конденсаторов 2, источника тока 3 ИТ-ЗА-1 и индикатора энергии 4 ИЭ-ЗА, смонтированных в стойке шкафного типа, а также стола с оптическим квантовым генератором 5 и оптико-механическим блоком 6. Основные технические характеристики лазерной установки «Квант-15» приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Основные технические характеристики лазерной установки «Квант-15»

Наименование параметра	Характеристика
Активный элемент	Алюмоиттриевый гранат ГП-6,3 × 100-20
Длина волны излучения, мкм	1,06
Частота следования импульсов, Гц	0,1–10
Диаметр пятна излучения в фокальной плоскости, мм	0,3 ^{+0,2} –1,3 ^{+0,2}
Энергия импульса, Дж	0–10
Длительность импульса, мс	2; 2,5; 4; 5

В основу работы лазерной установки «Квант-15» положен принцип зарядки накопительных конденсаторов от источника ИТ-ЗА-1 до заданного напряжения и их разрядки по сигналу от системы СУМ-10А на нагрузку – оптический квантовый генератор. Далее квантовый генератор генерирует импульс лазерного излучения в виде параллельного пучка электромагнитных лучей 7, которые фокусируются оптико-механической системой в пятно требуемого размера.

Напряжение разрядки конденсаторов (энергия импульса), длительность и частоту следования импульсов лазерного излучения задают на приборной панели системы СУМ-10А. Индикацию энергии импульсов лазерного излучения осуществляют по предварительно откалиброванному стрелочному микроамперметру индикатора энергии ИЭ-ЗА, в основе работы которого лежит принцип преобразования световой энергии импульса в электроэнергию с помощью фотодиода. Точность показаний индикатора ИЭ-ЗА составляет 5 %. Требуемый диаметр светового пятна лазерного излучения в фокальной плоскости устанавливается путем регулировки градуированного верньера оптико-механической системы.

При необходимости проведения технологического процесса в среде защитного газа последний подают через штуцер сопла 8. Давление газа определяют по показаниям ротаметра 9.

Координатный стол 11 обеспечивает установку заготовки 10 в рабочей зоне лазерной установки «Квант-15» и ее непрерывное перемещение в горизонтальной плоскости в режиме сканирования лазерного излучения по поверхности. Требуемое положение заготовки достигается путем перемещения координатного стола в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Точность позиционирования заготовки составляет 10 мкм. Привод координатного стола в режиме сканирования лазерного излучения осуществляется через ходовой винт 12 от электродвигателя 13 СД-09, управляемого тиристорным электроприводом 14. Скорость сканирования равна 0–10 мм/с с точностью 10 %.

Перед модифицирующей обработкой на очищенную от окислов и загрязнений поверхность заготовки наносили предварительный слой из легирующего сплава. Легирующий слой толщиной 100 мкм приклеивали на металлическую основу быстрозакаленных лент из аморфизируемого сплава $Fe_{63}Ni_5Co_3Cr_7Mo_4V_{18}$, которые получали на вышеописанном экспериментальном оборудовании для спиннингования металлического расплава. При склеивании применяли клей на нитроцеллюлозной основе «Суперцемент» с малым содержанием су-

хого остатка. В качестве металлической основы использовали шлифованные образцы толщиной 6–10 мм из исходных деформированных сталей Ст3 ГОСТ 380–2005, 45 ГОСТ 1050–2013, 20Х13 ГОСТ 5632–2014 и меди М2 ГОСТ 859–2014. С целью исключения окисления в процессе высокоэнергетической обработки перед нанесением легирующего слоя стальную основу подвергали бурированию в водном растворе буры (концентрация 200 г/дм³) при 92 ± 6 °С в течение 5–7 мин и последующей сушке при 135–140 °С в течение 5–7 мин.

Процесс модифицирования поверхностных слоев металлических деталей лазерной обработкой осуществляли на вышеописанном экспериментальном оборудовании.

Исходную заготовку помещали на координатный стол и путем его регулировки добивались расположения обрабатываемой поверхности в точке фокуса оптико-механической системы лазерной установки. Длительность импульса излучения лазера устанавливали равной $t_{и} = 5$ мс.

После подготовки экспериментального оборудования к работе задавали требуемые технологические параметры процесса: диаметр светового пятна лазерного излучения в фокальной плоскости, частоту следования импульсов и энергию импульса излучения лазера, а также скорость перемещения заготовки в режиме сканирования лазерного излучения по обрабатываемой поверхности. С целью воспроизводимости экспериментальных результатов скорость перемещения заготовки определяли из соотношения:

$$U_3 = (1 - x)vD_{л}, \quad (6.118)$$

где x – коэффициент перекрытия световых пятен лазерного излучения, $x = 0–1$; v – частота следования импульсов излучения лазера; $D_{л}$ – диаметр светового пятна лазерного излучения в фокальной плоскости.

Коэффициент перекрытия световых пятен лазерного излучения в соответствии с известными рекомендациями [82] принимали равным 0,25. Затем генерировали импульсное лазерное излучение, а в фокальную зону его действия непрерывно перемещали исходную заготовку. Для предотвращения окисления исходного материала в зону обработки подавали от баллона защитный газ (аргон) давлением 0,15 МПа с расходом 0,6 м³/ч.

Воздействие импульса лазерного излучения с высокой плотностью мощности приводит к быстрому локальному разогреву и плавлению поверхности заготовки, в результате чего происходит сплавле-

ние легирующего слоя с материалом основы. После прекращения действия лазерного излучения происходит быстрое охлаждение расплавленной зоны (за счет отвода тепла вглубь холодного материала основы), что приводит к фиксации метастабильных структур на поверхности заготовки, которые недостижимы или труднодостижимы при традиционных условиях обработки. При данном способе лазерной обработки улучшение эксплуатационных свойств металлических материалов связано с изменением структуры, фазового и химического состава поверхностного слоя изделия.

После однократного сканирования поверхности заготовки лазерным излучением подачу заготовки и генерацию излучения лазера прекращали, а заготовку регулированием координатного стола перемещали в горизонтальной плоскости в направлении, перпендикулярном подаче заготовки на величину:

$$h = (1 - x)D_{\text{л}}. \quad (6.119)$$

Затем многократно повторяли цикл лазерной обработки заготовки до получения модифицированной поверхности требуемой площади. После чего работу экспериментального оборудования останавливали, обработанное изделие удаляли из зоны обработки, а оборудование готовили к следующему опыту.

После реализации процесса высокоэнергетического модифицирования поверхности металлических изделий определяли геометрические параметры, структуру и физико-механические свойства полученных изделий.

Микротвердость определяли при вдавливании в образец алмазной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3 в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 9450–76. Усилие вдавливания пирамиды составляло 0,98 Н, а продолжительность выдержки под нагрузкой – 10 с. Выбор усилия вдавливания обусловлен стремлением уменьшить влияние многофазной структуры на характеристику микротвердости.

Структуру и фазовый состав материала образцов получали методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа [137] на дифрактометре «Дрон-3» в монохроматизированном CoK_α излучении при следующих режимах: напряжение – 30 кВ, ток – 20 мА, скорость счетчика 2°/мин, скорость диаграммной ленты – 720 мм/ч. В качестве монохроматизатора использовалась пластина пиролитического графита. За эталон принимали образец исследуемого состава, отожженный в вакууме при 850 °С. Степень аморфизации материала образца

оценивали по уширению линий дифракционных максимумов дифрактограмм методами аппроксимации. Идентификацию фаз, присутствующих в материале, проводили расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM.

Изучение микроструктуры образцов выполняли на металлографическом микроскопе «Метам-Р1». При подготовке шлифов для микроанализа в качестве травителей использовали Нитал (состав смеси: 5 мл азотной кислоты и 95 мл этилового спирта) и Царскую водку (состав смеси: 1 часть азотной кислоты и 3 части соляной кислоты).

Триботехнические характеристики образцов определяли при торцевом трении в соответствии с ГОСТ 23.211–80. Амплитуда виброперемещений составляла 100 мкм, удельная нагрузка – 40 МПа, частота вибраций – 30 Гц, число циклов – $1,5 \cdot 10^5$, температура – 20 °С. Износ определяли как разность размеров до и после испытаний. Эталонном служил закаленный образец из стали 45.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что результаты ИЛПО с изменением химического состава, определяемые конечными свойствами и структурой обработанных материалов, в значительной степени зависят от уровня технологических факторов процесса.

Одним из наиболее значимых факторов процесса ИЛПО является плотность мощности (величина энерговыклада) лазерного излучения (ЛИ) на обрабатываемой поверхности. Полученные экспериментальные данные о результатах ИЛПО с изменением химического состава поверхности заготовки позволяют сделать вывод о наличии трех диапазонов энерговыклада. При малом энерговыкладе (отсутствует проплавление материала основы или присутствуют только локальные очаги оплавления) процессы легирования и наплавки не осуществляются в связи с отсутствием адгезионной связи между металлом основы и легирующим слоем. При среднем энерговыкладе (однородное по длине лазерной дорожки проплавление материала основы на небольшую глубину) происходит процесс лазерной наплавки материала с незначительным изменением химического состава наплавляемого слоя, при этом за счет сплавления материала основы с наплавляемым металлом формируется высокая адгезионная связь между покрытием и заготовкой. Сплавление разнородных участков изделия осуществляется за счет конвективного массопереноса в жидкой фазе, инициированного в поле высоких температурных градиентов. При высоком

энерговкладе (значительное проплавление материала основы) происходит процесс легирования поверхности изделия со значительным перераспределением легирующего слоя вглубь основы. При этом температура поверхности обработки значительно превышает температуру кипения материала, что приводит к удалению жидкой фазы из зоны обработки механизмами плавления-вымывания и взрывного объемного кипения [95] с образованием кратеров и наплывов на поверхности изделия. В общем случае при увеличении энерговклада происходит ухудшение характеристик качества поверхности изделия.

Конкретные диапазоны энергетических воздействий зависят от теплофизических и оптических характеристик обрабатываемых материалов, а также качества теплового контакта основы образца и предварительно нанесенного покрытия. Диаграммы результатов ИЛПО с изменением химического состава поверхности образцов из сталей Ст3, 45, 20Х13 и меди М2 с предварительно нанесенным слоем толщиной 100 мкм из аморфизируемого сплава $Fe_{63}Ni_5Co_3Cr_7Mo_4V_{18}$ представлены на рис. 6.25–6.28. Для установления границ интервалов энерговклада, определяющих соответствующие результаты ИЛПО, использовали обработку экспериментальных данных (точки на графиках) методом наименьших квадратов [91]. Моменты начала наплавки и легирования фиксировали металлографически (начало наплавки – по моменту формирования непрерывного адгезионного контакта между покрытием и основой; начало легирования – по моменту проплавления материала основы на глубину более 30 мкм).

Данные, представленные на рис. 6.25–6.27, свидетельствуют о том, что наплавка покрытия на металлическую основу из сталей Ст3, 45, 20Х13 начинается при средней плотности мощности ЛИ на поверхности обработки около $1800\text{--}2000\text{ Вт/мм}^2$, а легирование – при $3500\text{--}4000\text{ Вт/мм}^2$. При обработке образца с основой из меди М2 момент начала формирования адгезионной связи между покрытием и основой соответствует плотности мощности ЛИ на поверхности обработки около $3600\text{--}3900\text{ Вт/мм}^2$. Практически одинаковые границы диапазонов энерговклада при обработке образцов с основой из сталей Ст3, 45 и 20Х13 объясняются их незначительно различающимися теплофизическими характеристиками. Значительное увеличение граничных значений энерговклада при обработке образцов с основой из меди М2 связано с ее высокой теплопроводностью, что не позволяет создать высокую концентрацию тепловой энергии на поверхности образца.

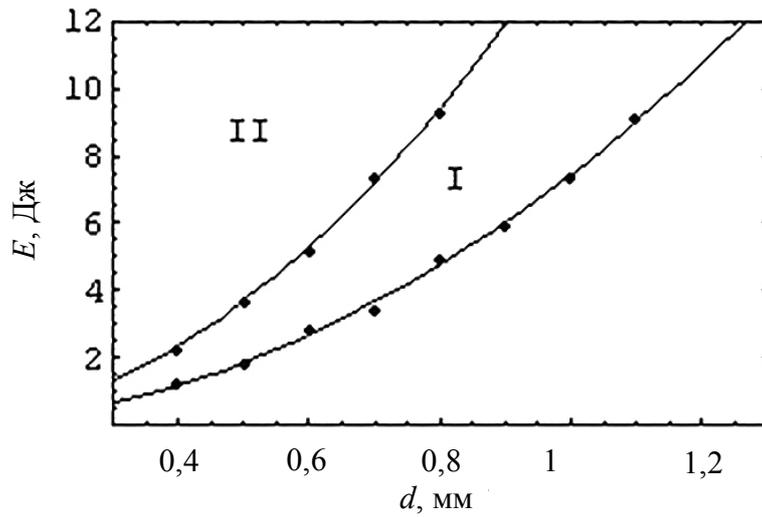


Рис. 6.25. Диаграмма результатов ИЛПО с изменением химического состава поверхности заготовки (материал заготовки – Ст3; I – область наплавки; II – область легирования)

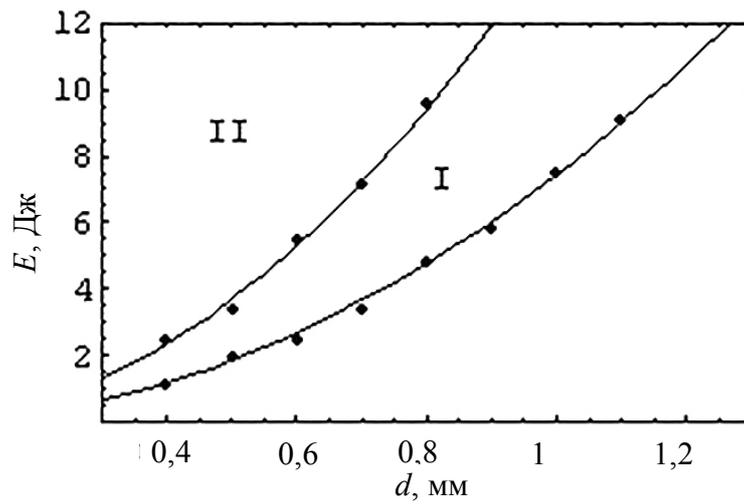


Рис. 6.26. Диаграмма результатов ИЛПО с изменением химического состава поверхности заготовки (материал заготовки – сталь 45; I – область наплавки; II – область легирования)

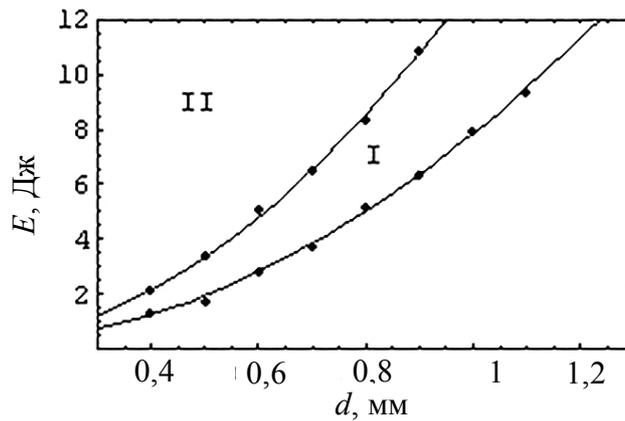


Рис. 6.27. Диаграмма результатов ИЛПО с изменением химического состава поверхности заготовки (материал заготовки – 20X13; I – область наплавки; II – область легирования)

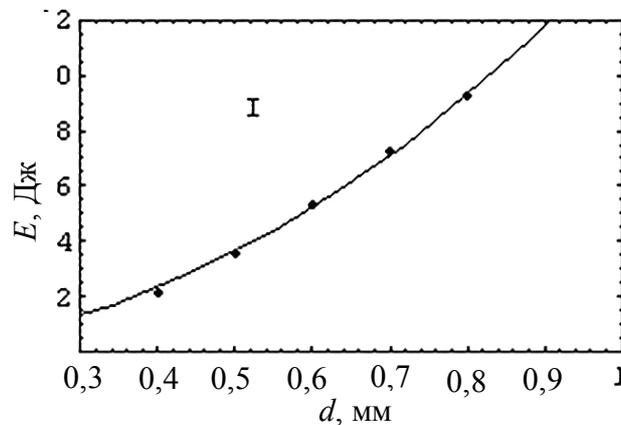


Рис. 6.28. Диаграмма результатов ИЛПО с изменением химического состава поверхности заготовки (материал заготовки – медь М2; I – область наплавки)

Другим важным фактором ИЛПО является частота следования импульсов ЛИ. С увеличением этого технологического параметра процесса происходит снижение времени остывания металла в паузах между импульсами, что ведет к повышению энергонакопления, а значит, и средней температуры в материале образца. В процессах высокоскоростной закалки металлических расплавов, направленных на аморфизацию материала, это негативно сказывается на структуре в связи с уменьшением скорости охлаждения затвердевающего расплава на нагретой подложке. В ходе экспериментов установлено, что для получения аморфно-кристаллического слоя на поверхности изделия частота следования импульсов ЛИ не должна превышать 3–8 Гц. При увеличении частоты следования импульсов ЛИ более 10 Гц аморфизация поверхности не происходит.

Поскольку при ИЛПО различные слои материала нагревались до разных температур, зона лазерного воздействия (ЗЛВ) имеет слоистое строение. По результатам измерения микротвердости и исследования микроструктуры по глубине ЗЛВ в общем случае зафиксировано три принципиально различных по природе фазовых превращений слоя.

Первый слой от поверхности образца – зона оплавления (ЗО), получен при закалке из расплавленного состояния. В случае среднего энерговыклада при частоте следования импульсов излучения до 3–8 Гц вне зависимости от материала основы все образцы имели аморфно-кристаллическую структуру данного слоя, о чем свидетельствовало размытие и (или) исчезновение на дифрактограммах, снятых с поверхности, соответствующих дифракционных максимумов от кристаллических фаз, а также отсутствие травимости поверхностного слоя в Царской водке. Количество аморфной фазы в поверхностном слое изделия, определенное по уширению линий дифракционных максимумов дифрактограмм методами аппроксимации, составляло 70–80 %. Кристаллическая составляющая была представлена α -фазой, интерметаллическими соединениями FeCr и FeCrMo и металлическим соединением Fe₂V. По-видимому, кристаллическая фаза была образована при отпуске аморфной фазы в зоне термического влияния очередного лазерного импульса. Микротвердость ЗО составляла 800–910 HV, причем большие значения наблюдались в нижней части зоны. Кроме того, зафиксировано небольшое повышение микротвердости ЗО с ростом теплопроводности материала основы образца. Повышение микротвердости ЗО в данных случаях связано с увеличением скорости охлаждения материала и, как следствие, фиксированием более совершенной аморфной структуры (имеющей меньшее количество зародышей кристаллической фазы), обладающей повышенными механическими характеристиками.

Характерной особенностью микроструктуры ЗО образцов, обработанных излучением лазера с высоким энерговыкладом при частоте следования импульсов более 10 Гц, является ее тонкое столбчатодендритное строение (рис. 6.29, 6.30) с преимущественной ориентировкой главных осей дендритов в направлении теплоотвода (перпендикулярно к границе раздела оплавленной зоны и основы металла). Фазовый состав ЗО по данным качественного рентгенофазового анализа состоял из α -фазы, металлических Fe₂V, Co₂V, Ni₂V и интерметаллических FeCr и FeCrMo соединений. Отсутствие аморфной фазы в поверхностном слое образцов в данном случае связано с увеличени-

ем средней температуры материала основы (за счет увеличения количества подводимой энергии) и, как следствие, со снижением достигаемой скорости охлаждения металлического расплава, а также с уменьшением стеклообразующей способности расплавленного материала, связанным со значительным изменением химического состава наплавляемого аморфизирующегося сплава при конвективном перемешивании с расплавом материала основы.

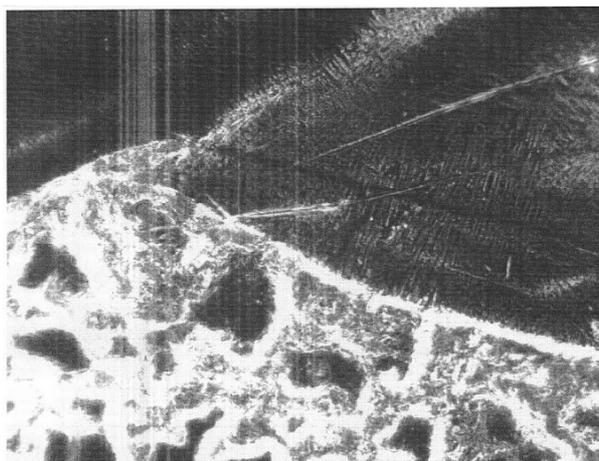


Рис. 6.29. Микроструктура ($\times 1000$) образца после ИЛПО с изменением химического состава поверхности (материал основы – Ст3, $\nu = 10$ Гц, $E = 8$ Дж, $d = 0,6$ мм)

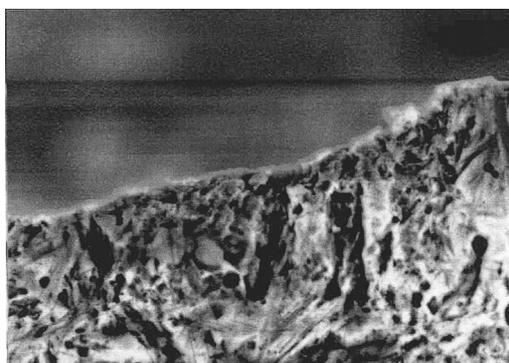


Рис. 6.30. Микроструктура ($\times 4000$) образца после ИЛПО с изменением химического состава поверхности (материал основы – Ст3, $\nu = 3$ Гц, $E = 7$ Дж, $d = 1$ мм)

Второй слой ЗЛВ – зона термического влияния (ЗТВ), получен при закалке из твердого состояния. Особенности структуры данного слоя для сталей обусловлены неполной и неомогенной (по углероду) аустенизацией материала основы образцов в условиях высокоскоростного лазерного нагрева и, следовательно, закалкой из двухфазной

($\alpha + \gamma$ -фаза) области. Различия структуры и микротвердости в ЗТВ исследованных сплавов определяются отличиями в химическом составе, исходной структуре, температуре полиморфных и фазовых превращений, а также разными температурными условиями обработки.

Третий слой имеет структуру и микротвердость исходного состояния материала основы образцов.

Наибольший интерес представляет структура и микротвердость соответствующих слоев ЗЛВ в случаях, когда в процессе ИЛПО с изменением химического состава в поверхности зафиксирована аморфно-кристаллическая структура.

При обработке образцов с основой из стали Ст3 30 представляет собой нетравящийся в Царской водке аморфно-кристаллический (до 20 % кристаллической фазы) слой толщиной 70–100 мкм, имеющий микротвердость 820–870 HV. ЗТВ имеет толщину 10–25 мкм со структурой, состоящей из небольших участков мартенсита, образованного на месте бывшего перлита, и большого количества феррита. Микротвердость ЗТВ составляет 230–300 HV. Такая структура обусловлена закалкой из двухфазной ($\alpha + \gamma$ -фазы) области, образующейся вследствие неполного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в условиях высоких скоростей нагрева и существования широкого температурного интервала равновесия между α и γ -фазами. ЗТВ переходит в исходную феррито-перлитную структуру с микротвердостью 130–160 HV.

При наплавке аморфизируемого сплава $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_5\text{Co}_3\text{Cr}_7\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ на металлическую основу из стали 45 (рис. 6.31) нетравящийся аморфно-кристаллический (до 25 % кристаллической фазы) слой имеет толщину 75–100 мкм и микротвердость 800–870 HV. ЗТВ характеризуется структурной неоднородностью: вблизи границы оплавления вокруг мартенсита, сформированного на месте бывших перлитных колоний, образуется тростито-ферритная сетка, переходящая в ферритную вблизи к границе с зоной, имеющей исходную структуру основы металла. Микротвердость ЗТВ – 290–350 HV. Особенности структуры ЗТВ в данном случае обусловлены неполной и негомогенной (по углероду) аустенизацией при нагреве и, как следствие, закалкой из двухфазной ($\alpha + \gamma$ -фазы) области, а также, в отличие от стали Ст3, увеличением содержания углерода в химическом составе сплава. ЗТВ имеет толщину 15–25 мкм и переходит в исходную феррито-перлитную структуру с микротвердостью 120–140 HV.

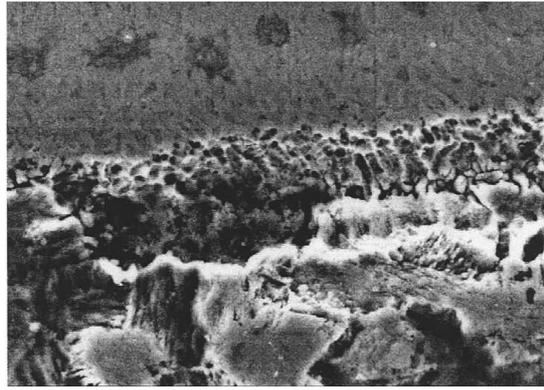


Рис. 6.31. Микроструктура ($\times 4000$) образца после ИЛПО с изменением химического состава поверхности (материал основы – сталь 45, $\nu = 5$ Гц, $E = 7$ Дж, $d = 1$ мм)

В случае обработки образцов с основой из стали 20Х13 (рис. 6.32) ЗО представляет собой нетравящийся аморфно-кристаллический слой (до 20 % кристаллической фазы) толщиной 70–90 мкм с микротвердостью 800–850 НV. ЗТВ толщиной 15–30 мкм имеет микротвердость 430–470 НV и состоит из мартенсита и большого количества остаточного аустенита. Исходная структура основы образцов феррито-перлитная с микротвердостью – 210–280 НV.

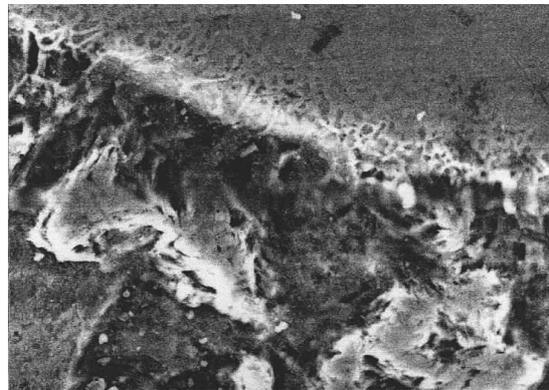


Рис. 6.32. Микроструктура ($\times 1000$) образца после ИЛПО с изменением химического состава поверхности (материал основы – сталь 20Х13, $\nu = 3$ Гц; $E = 8$ Дж, $d = 1$ мм)

Для образцов с основой из меди М2 (рис. 6.33) – нетравящийся аморфно-кристаллический (до 25 % кристаллической фазы), толщина слоя равна 100–120 мкм и микротвердость – 870–910 НV. ЗТВ имеет 10–25 мкм и двухфазную структуру: большое количество α -Cu (твёрдый раствор примесей в меди на основе ГЦК-решетки) и серый эвтектид (α -Fe и α -Cu). Микротвердость ЗТВ – 150–170 НV. Металлическая основа имеет исходную структуру α -Cu с микротвердостью 45–60 НV.

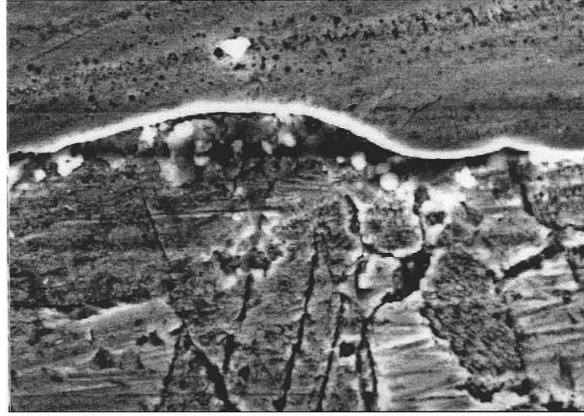


Рис. 6.33. Микроструктура ($\times 4000$) образца после ИЛПО с изменением химического состава поверхности (материал основы – медь М2, $\nu = 4$ Гц, $E = 9$ Дж, $d = 0,8$ мм)

Типичные распределения микротвердости по глубине для образцов с основой из исследованных материалов представлены на рис. 6.34–6.37. Во всех представленных случаях повышение микротвердости в ЗТВ по сравнению с основой образца связано с закалкой и (или) наклепом (в том числе и фазовым) вследствие пластического деформирования материала в поле высоких термических напряжений. Разрыв и скачкообразное увеличение показаний на кривой микротвердости обусловлены резким изменением химического состава образцов на границе оплавления.

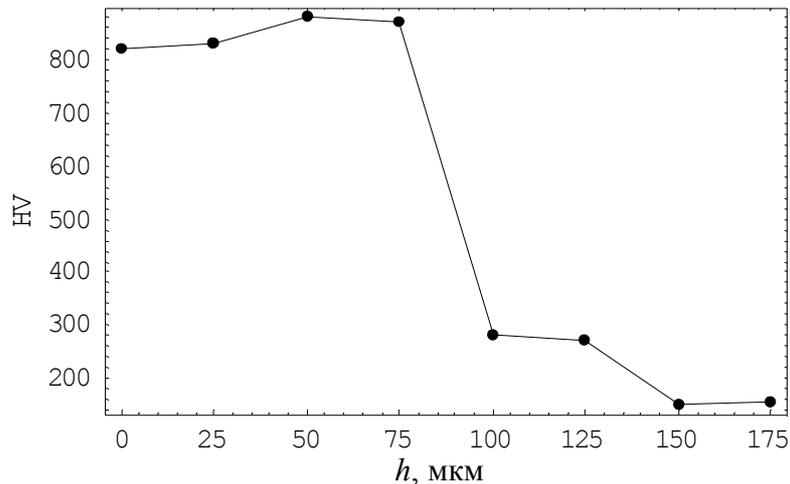


Рис. 6.34. Типичное распределение микротвердости в образце с основой из стали Ст3 после лазерной наплавки покрытия

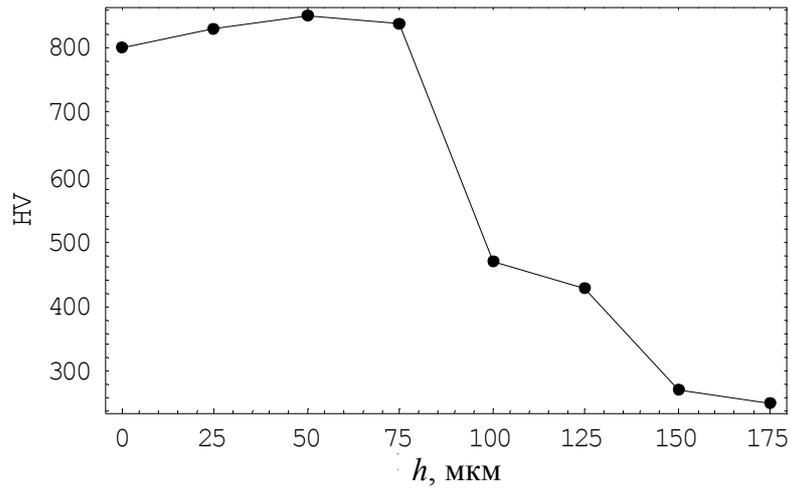


Рис. 6.35. Типичное распределение микротвердости в образце с основой из стали 45 после лазерной наплавки покрытия

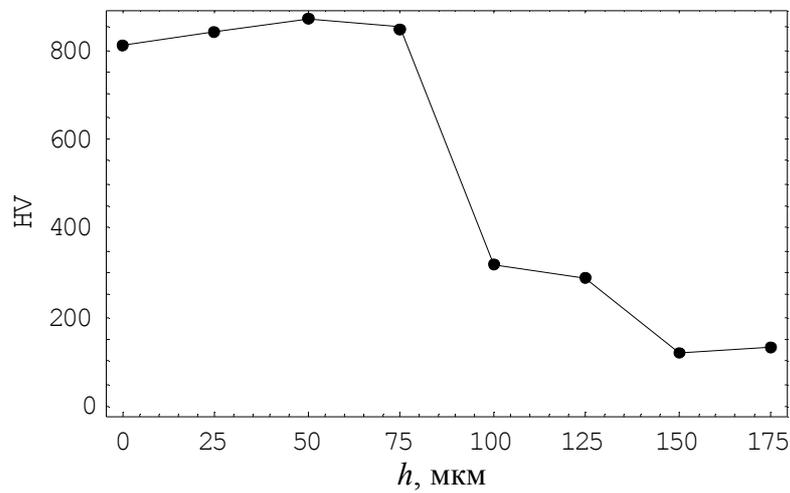


Рис. 6.36. Типичное распределение микротвердости в образце с основой из стали 20X13 после лазерной наплавки покрытия

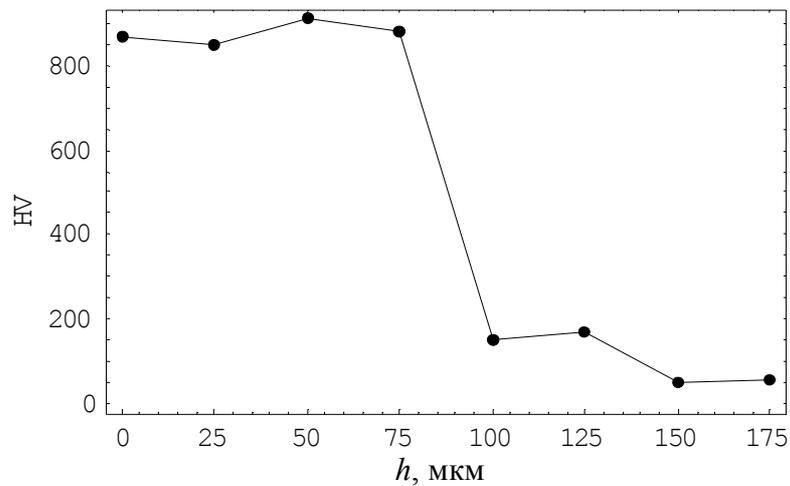


Рис. 6.37. Типичное распределение микротвердости в образце с основой из меди М2 после лазерной наплавки покрытия

Наблюдаемое выше увеличение ЗТВ связано со снижением температуры полиморфных и фазовых превращений. У стали это проявляется с ростом концентрации углерода до 0,8 % и расширением в связи с этим температурного интервала аустенизации. Одновременно с этим у сталей снижается критическая скорость закалки и уменьшается теплопроводность, что создает условия для концентрации тепла в околоповерхностной зоне и увеличения глубины ЗТВ.

Для всех образцов, обработанных в режиме наплавления покрытия, анализ микроструктуры материала в месте контакта ЗО и ЗТВ показывает хорошую адгезию наплавленного слоя к металлической основе. На всем протяжении границы оплавления наличия пор, трещин или каких-либо других дефектов не обнаружено. Испытания на изгиб приводили к появлению сетки трещин на поверхности образцов, однако отделения наплавленного покрытия от основы образца не наблюдалось.

Результаты исследований триботехнических характеристик полученных образцов показывают, что ИЛПО с изменением химического состава поверхности в режиме наплавки позволяет получать износостойкие (рис. 6.38) покрытия без пор и дефектов. У аморфно-кристаллического покрытия фактически отсутствует период приработки и снижается склонность к схватыванию, при этом коэффициент трения составляет 0,17–0,2, что свидетельствует о наличии на поверхности диссипативных пленок, которые и обеспечивают снижение интенсивности изнашивания покрытия.

В общем случае ИЛПО с оплавлением поверхности ухудшает качество рельефа поверхности, поскольку высокие градиенты температуры, имеющиеся в зоне оплавления, приводят к значительным градиентам поверхностного натяжения жидкой фазы и образованию циркуляционного движения в жидкости [95]. Изменение давления внутри расплава требует компенсации, является причиной искривления поверхности жидкой ванны. Наибольшее влияние на рельеф поверхности оказывает плотность мощности ЛИ на поверхности обработки. Обработка поверхности в режиме наплавки при средних величинах энергозатрат приводит к формированию зоны оплавления, имеющей небольшую глубину и относительно большую ширину. В этом случае циркуляционные вихри распадаются на целый ряд завихрений, что умеренно искривляет поверхность. При среднем энергозатрате дорожка наплавленного материала представляет собой «валик» с выпуклостью, направленной вверх.

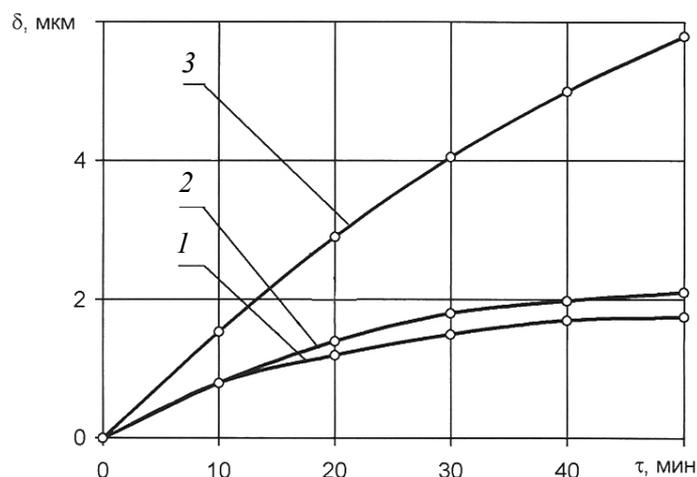


Рис. 6.38. Зависимость износа покрытий от времени испытаний:
 1 – лазерная наплавка (аморфно-кристаллическая структура);
 2 – лазерная наплавка (кристаллическая структура);
 3 – сталь 45 после закалки (эталон)

В случае увеличения энерговклада происходит значительное резкое ухудшение качества поверхностного слоя, определяемое волнистостью (максимальной высотой наплывов) и микрогеометрией (шероховатостью). Более всего ухудшается волнистость поверхности. С увеличением энерговклада температура обрабатываемой поверхности начинает превышать температуру кипения материала, что ведет к развитию процессов существенного испарения материала с поверхности обработки. Возникающая при испарении реактивная сила отдачи паров искривляет поверхность расплава и способствует образованию в застывшем поверхностном слое металла наплывов и каверн (неглубоких кратеров). Кроме того, высокие температуры перегрева жидкости могут привести к объемному вскипанию материала и его удалению из зоны обработки в виде жидкой фазы. Движение расплава, частично выбрасываемого на поверхность изделия, провоцирует образование наплывов и кратеров.

На основании полученного экспериментального материала при получении износостойких покрытий с аморфной и аморфно-кристаллической структурой на поверхности металлических изделий методом ИЛПО с изменением химического состава поверхности рекомендуется использовать средний диапазон энерговклада (определяемый для различных материалов экспериментально или с помощью соответствующих математических моделей) и частоту следования импульсов излучения до 3–8 Гц.

Дальнейшим совершенствованием процесса ИЛПО с изменением химического состава поверхности, по-видимому, будет являться улучшение теплового контакта наплавляемого слоя с материалом основы за счет его предварительного нанесения методами газотермического и электроискрового напыления, а также обработка поверхности ЛИ с непрерывной генерацией.

6.5. Оптимизация процесса получения дисперсных металлических волокон при лазерном диспергировании заготовки*

Одним из перспективных направлений лазерной технологии является лазерная обработка металлов и сплавов, которая включает ряд технологических процессов – закалку, легирование и наплавку, ударно-импульсную обработку, аморфизацию поверхности и др. [82], [95], [96]. Перспективность данных технологий обусловлена возможностью создания новых поверхностных структур с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Улучшение эксплуатационных свойств материалов связано с изменением структуры, фазового и химического составов слоев. Взаимодействие лазерного излучения с твердым телом обеспечивает возможность получения метастабильных структур, которые недостижимы (или труднодостижимы) традиционными методами обработки. Неравновесная структура образуется вследствие воздействия лазерного луча с высокой плотностью энергии на металл за короткий промежуток времени. Такое взаимодействие позволяет фиксировать высокие скорости охлаждения расплава – около 10^5 – 10^6 °C/с. Импульсное плавление малых объемов металла обеспечивает получение однородных жидкостей (расплавов), которые после кристаллизации могут фиксировать структуру жидкостей или аморфное состояние с уникальными свойствами. Основными физическими параметрами процесса лазерной обработки твердых тел являются удельная плотность мощности поглощенного лазерного потока 10^4 – 10^9 Вт/см² и время взаимодействия металла с лучом 10^{-5} – 10^{-8} с [95]. При взаимодействии подобных импульсов излучения с поверхностью происходит мгновенное взрывоподобное испарение части металла и перевод окружающего по-

* Оптимизация процесса получения дисперсных металлических волокон при лазерном диспергировании заготовки дана в [27].

верхность вещества в плазменное состояние. Последующее расширение плазмы сопровождается возникновением ударной волны с пиковым давлением 1–10 ГПа, которая действует на материал. Для получения таких давлений при лазерном облучении используют предварительное нанесение покрытий на поверхность обрабатываемого изделия [96]. Вследствие распространения ударных волн в кристаллическом веществе образуются различного рода структурные дефекты, что, в свою очередь, приводит к изменению свойств материала.

В данном параграфе представлены результаты разработки способа получения металлических волокон путем генерирования лазерного излучения в импульсном режиме на поверхности заготовки и последующего охлаждения распыленных частиц металла на движущейся поверхности холодильника.

В качестве исходной заготовки при получении дискретных металлических волокон использовалась металлическая проволока диаметром 0,2–0,3 мм из стали X18H10T.

Основными элементами устройства (рис. 6.39) для получения дискретных металлических волокон являются: источник импульсного лазерного излучения (оптический квантовый генератор 1, фокусирующая линза 2, установленная в сопле 3), правильно-подающее устройство 4 с направляющей 5, теплоприемник 6, выполненный в виде диска и установленный в горизонтальной плоскости с зазором «h» относительно расходуемого металла 7, привод вращения теплоприемника (на схеме условно не показан), устройство вертикального перемещения теплоприемника (на схеме условно не показано) для регулирования зазора «h» и сборник 8 готовой продукции [168].

В качестве источника импульсного лазерного излучения использована лазерная установка для импульсной сварки, резки и термообработки «Квант-15». Основные технические характеристики лазерной установки «Квант-15» приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Основные технические характеристики лазерной установки «Квант-15»

Параметр	Значение
Диаметр светового пятна в фокальной плоскости оптической системы, мм	0,3–1,3
Энергия импульса излучения лазера на выходе оптической системы, Дж	1–5–8
Частота повторения импульсов излучения, Гц	0,1–10
Длительность импульсов излучения, мс	2; 2,5; 4; 5

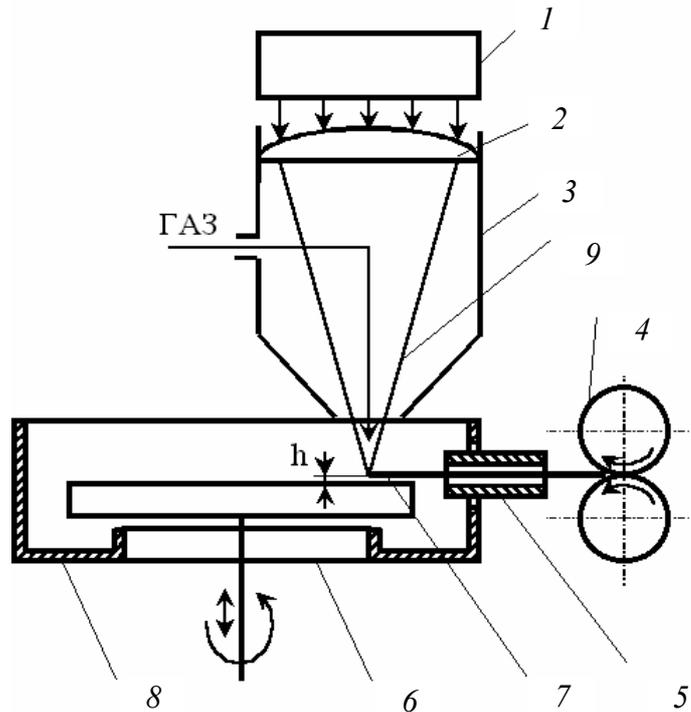


Рис. 6.39. Схема экспериментальной установки для получения дискретных металлических волокон:

- 1 – оптический квантовый генератор; 2 – линза фокусирующая; 3 – сопло;
 4 – правильно-подающее устройство; 5 – направляющая; 6 – теплоприемник;
 7 – расходуемый металл; 8 – сборник; 9 – фокус лазерного излучения

Диск-теплоприемник, а также его привод вращения расположены на массивной станине, конструкционно-разомкнутой с лазерной установкой и правильно-подающим устройством для исключения передачи вибрации станины на последние. Вращение теплоприемника обеспечивается двигателем постоянного тока, связанного с валом теплоприемника через клиноременную передачу. Управление двигателем осуществляется с помощью привода вращения электродвигателя модели «ЭПУ2-1», обеспечивающего плавное регулирование изменения скорости вращения двигателя в диапазоне 0–2500 об/мин. Частоту вращения диска-теплоприемника измеряли с помощью датчика модели ПДФ-3, связанного с валом теплоприемника, сигнал с которого отображался на индикаторе Ф207.

Правильно-подающее устройство содержит систему из пяти правильных и двух подающих роликов, приводимых в действие от двигателя постоянного тока, управляемого с помощью привода его вращения. Правильно-подающее устройство обеспечивает плавное изменение скорости подачи расходуемого металла в диапазоне 0–50 мм/с.

Процесс осуществляется следующим образом.

Расходуемый металл 7 (в виде ленты шириной B или проволоки диаметром D , меньшим диаметра пятна $d_{\text{п}}$ лазерного излучения в точке фокуса) с помощью правильно-подающего устройства 4 через направляющую 5 непрерывно подается со скоростью V , меньшей произведения $d_{\text{п}} \times \nu$, где ν – частота следования импульсов излучения, в точку фокуса лазерного излучения 9. При этом требуемое положение металлической заготовки устанавливается с помощью перемещения направляющей 5 в трех взаимно перпендикулярных направлениях. При воздействии импульса лазерного излучения необходимой мощности на поверхность расходуемого металла 7 происходит плавление обрабатываемого участка металла, а затем его взрывное распыление в результате интенсивного роста паровых пузырьков в объеме перегретого расплава. Полученные таким образом мельчайшие частицы расплава попадают на движущуюся поверхность охлаждения теплоприемника 6. В результате взаимодействия расплавленных частиц с движущейся поверхностью охлаждения происходит их растекание по поверхности охлаждения и последующее затвердевание в виде волокон. Далее волокна под действием центробежных сил попадают в сборник 8. Для исключения окисления распыление металла осуществляется в среде инертного газа Ar, подаваемого через сопло 3.

Процесс формирования металлических волокон, их качество и геометрические размеры находятся в непосредственной зависимости от технологических характеристик процесса быстрой закалки расплава и свойств закаливаемого материала. Для установления рациональных режимов получения дискретных металлических волокон проводилось исследование процесса быстрой закалки расплава при различных технологических параметрах. Геометрические размеры металлических волокон при этом зависят от целого ряда факторов.

В качестве параметра оптимизации процесса быстрой закалки расплава выбрано количество выхода металлических волокон с размером фракции менее 50 мкм. В качестве расходуемого металла использовалась металлическая проволока из цветного сплава X18H10T. Изучалось влияние на параметр оптимизации следующих факторов: q – плотность мощности импульсного лазерного излучения в точке фокуса, МВт/см²; ν – частота импульсов лазерного излучения, Гц; V – скорость охлаждающей поверхности теплоприемника, м/с; d – диаметр металлической заготовки (проволоки), мм; x – шаг подачи металлической заготовки, мм/импульс. Для изучения влияния указанных

факторов на параметр оптимизации использовалась методика планирования активного эксперимента с построением регрессионной зависимости [91], [64].

Очевидно, что весь процесс получения металлических волокон можно разбить на две стадии: распыление металлической заготовки и охлаждение распыленных капель на поверхности теплоприемника, поэтому для уменьшения количества необходимых опытов на первом этапе в качестве варьируемых были выбраны факторы, характеризующие процесс распыления металла: плотность мощности импульсного лазерного излучения в точке фокуса; диаметр металлической заготовки (проволоки); шаг подачи металлической заготовки. При этом скорость охлаждающей поверхности теплоприемника поддерживалась на одном уровне: $V = 15$ м/с. Остальные неизменяемые параметры процесса имели следующие значения: диаметр пятна лазерного излучения в точке фокуса $d_{\text{п}} = 0,5$ мм; длительность импульса излучения $t_{\text{имп}} = 5$ мс.

Диапазон варьирования изменяемых факторов представлен в табл. 6.3 и определяется технологическими возможностями экспериментальной установки.

Таблица 6.3

Диапазон варьирования технологических факторов

Наименование	Фактор			
	q , МВт/см ²	ν , Гц	d , мм	x , мм/импульс
1. Верхний предел изменения фактора	0,8	3	0,3	0,35
2. Нижний предел изменения фактора	0,4	10	0,2	0,25

На первом этапе использовалась схема полного факторного эксперимента для четырех факторов с варьированием каждого фактора на двух уровнях. Таким образом, план эксперимента представлял собой набор из 16 опытов при полном переборе сочетаний всех значений факторов. При проведении эксперимента выполнялось равномерное дублирование каждого опыта не менее трех раз. Кроме того, для исключения влияния случайных погрешностей использовалась рандомизация порядка выполнения опытов.

Фракционный состав полученных при соответствующих режимах металлических волокон определялся 15-минутным рассевом на приборе для определения зернового состава формовочных материалов, снабженном набором сит, с последующим взвешиванием остат-

ков в ситах на весах модели ВЛР-200 с точностью до 0,01 г. Дополнительно для определения характерных геометрических размеров каждой фракции полученных изделий металлические волокна исследовались с помощью металлографического микроскопа «Метам-Р1».

Используя методы регрессивного анализа [91], факторную модель представляли в виде полного квадратичного полинома:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n b_{ijk} X_i X_j X_k + b_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i^2 X_j, \quad (6.120)$$

где n – количество варьируемых факторов, $n = 4$; b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ijk} , b_{1234} – коэффициенты регрессионной модели; X_i , X_j – значения нормированных факторов, связанные с натуральными значениями факторов.

Для определения коэффициентов уравнения зависимости функции отклика от варьируемых факторов, а также значимости вычисленных коэффициентов и адекватности модели были обработаны результаты эксперимента. При этом проведено: усреднение результатов дублирующих опытов и расчет дисперсии в отдельных точках плана; проверка однородности дисперсии; определение дисперсии воспроизводимости и доверительных интервалов регрессии; расчет коэффициентов регрессии и проверка их значимости; проверка адекватности модели по критерию Фишера и критерию детерминации. Для соответствия регрессионной модели реальному процессу выполнен поиск схемы в виде неполного квадратичного полинома, при этом в плане эксперимента использовано варьирование факторов v и q на трех уровнях. Применялся полный факторный план. Все расчеты выполнены с помощью интегрированного программного пакета Excel.

После обработки результатов эксперимента получена следующая регрессионная зависимость:

$$y = 37,208 + 9,563X_1 - 25,167X_2 - 11,125X_3 - 1,153X_4 - 4,875X_1X_2 - 3,854X_1X_3 + 7X_2X_3 + 1,75X_1X_2X_3 - 1,188X_1^2 + 1,25X_1^2X_2 + 0,451X_1^2X_3 - 0,792X_2^2 - 1,438X_2^2X_1 + 1,097X_2^2X_3 - 0,542X_1^2X_2^2. \quad (6.121)$$

Проверка соотношения (6.121) по критерию Фишера и коэффициенту детерминации показала соответствие математической модели реальному процессу. Таким образом, полученная зависимость может быть использована в целях предсказания отклика в исследованном диапазоне изменения технологических факторов, значимости влияния отдельных факторов и их взаимодействий, для лучшего уяснения физических процессов, протекающих в объекте исследования, а также рекомендаций путей регулирования геометрических размеров получаемых металлических волокон. Как показывают коэффициенты регрессии, наиболее существенное влияние на параметр оптимизации оказывают факторы v и q . Из двух остальных факторов более существенен фактор d . Фактор x оказывает малозначимое влияние на y в исследованном диапазоне. Таким образом, наибольший интерес представляет зависимость $y = \varphi(v, q)$, для исследования которой были зафиксированы факторы d и x на среднем уровне. Можно утверждать, что уменьшение частоты повторения импульсов излучения и увеличение плотности мощности и ведет к возрастанию параметра оптимизации.

Исследования показали, что плотность мощности лазерного излучения, при которой осуществим процесс взрывного распыления металла, имеет некоторое критическое значение q_{\min} , такое, что процесс воздействия лазерного излучения на металл при $q < q_{\min}$ приводит к плавлению без распыления металла. Для сплава X18H10T экспериментально установлен уровень $q_{\min} = 0,25-0,3$ МВт/см².

На рис. 6.40 и 6.41 представлен фракционный состав получаемых дискретных волокон в зависимости от технологических факторов в виде диаграмм распределения волокон по размерам, а в табл. 6.4 – характерные размеры волокон каждой фракции.

На основании экспериментальных данных можно утверждать, что с ростом плотности мощности лазерного излучения количество волокон (фракция с размером менее 50 мкм) нелинейно увеличивается (рис. 6.42) и носит характер насыщения при дальнейшем увеличении q . Таким образом, существует некоторый энергоэкономический диапазон значений q , при котором целесообразно проводить распыление металла (рис. 6.43).

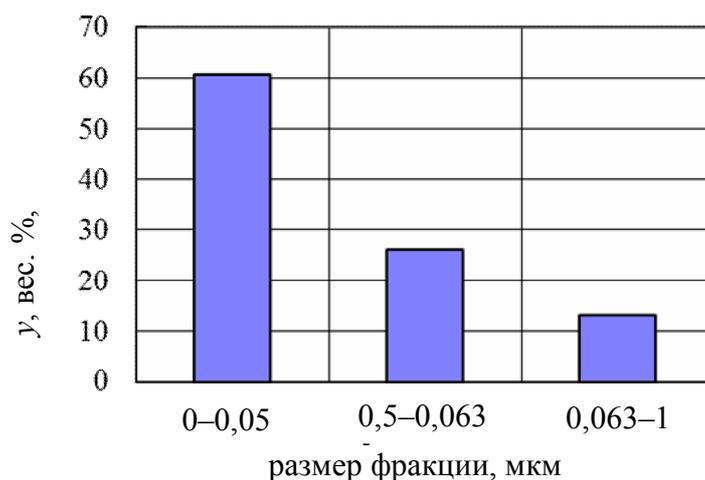


Рис. 6.40. Фракционный состав получаемых волокон при $q = 0,4 \text{ МВт/см}^2$, $\nu = 3 \text{ Гц}$, $d = 0,2 \text{ мм}$, $x = 0,25 \text{ мм/импульс}$

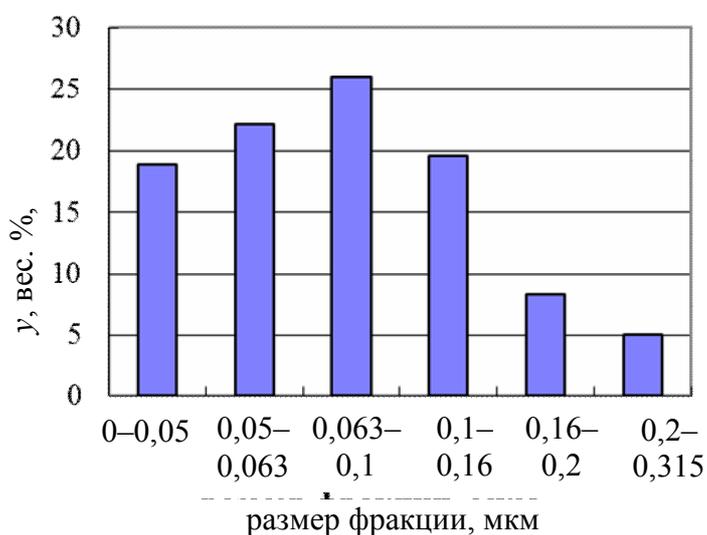


Рис. 6.41. Фракционный состав получаемых волокон при $q = 0,4 \text{ МВт/см}^2$, $\nu = 10 \text{ Гц}$, $d = 0,2 \text{ мм}$, $x = 0,25 \text{ мм/импульс}$

Таблица 6.4

Характерные размеры металлических волокон

Параметр волокна, мкм	Размер фракции, мкм				
	0-50	50-63	63-100	100-160	160-200
Длина	100-1500	400-3000	500-4000	800-4000	1000-4500
Ширина	10-50	50-63	63-100	100-160	160-200
Толщина	4-8	6-15	9-15	9-15	9-15

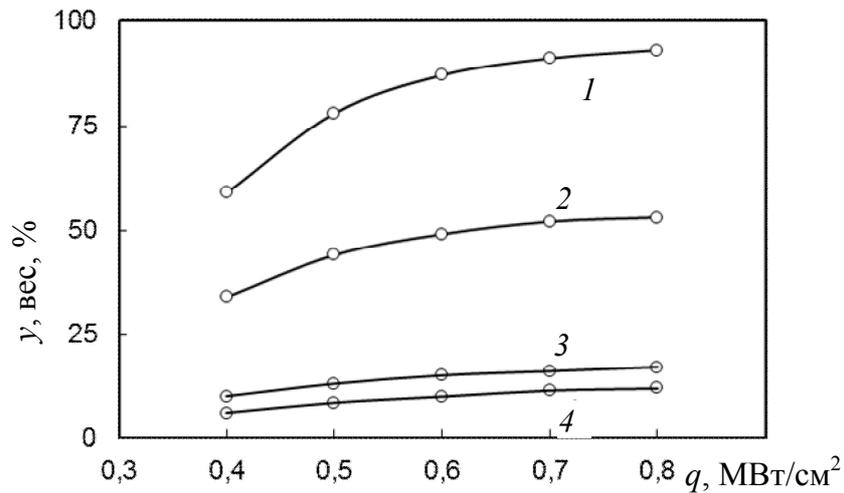


Рис. 6.42. Зависимость выхода металлических волокон с размером фракции менее 50 мкм от плотности мощности лазерного излучения: (1 – $\nu = 3$ Гц, $d = 0,2$ мм; 2 – $\nu = 5$ Гц, $d = 0,2$ мм; 3 – $\nu = 3$ Гц, $d = 0,3$ мм; 4 – $\nu = 5$ Гц, $d = 0,2$ мм)

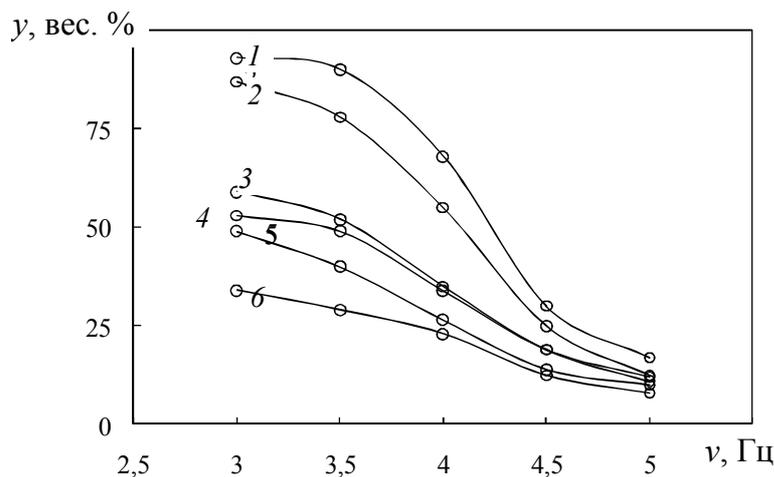


Рис. 6.43. Зависимость выхода металлических волокон с размером фракции менее 50 мкм от частоты импульсов излучения: 1 – $q = 0,8$ МВт/см², $d = 0,2$ мм; 2 – $q = 0,6$ МВт/см², $d = 0,2$ мм; 3 – $q = 0,4$ МВт/см², $d = 0,2$ мм; 4 – $q = 0,8$ МВт/см², $d = 0,3$ мм; 5 – $q = 0,6$ МВт/см², $d = 0,3$ мм; 6 – $q = 0,4$ МВт/см², $d = 0,3$ мм

Одной из особенностей процесса воздействия на металл лазерного излучения является экранировка последними продуктами эрозии, существенно изменяющая характер условий нагрева металла. В целях исключения экранировки лазерного излучения продуктами разрушения целесообразно иметь временную структуру следования импульсов, когда к началу очередного импульса излучения эрозионное облако удалится на значительное расстояние от поверхности воздействия.

Установлено, что в диапазоне изменения частоты импульсов излучения 3–5 Гц процесс взрывного кипения резко переходит в процесс плавления металла (X18H10T), что значительно снижает дисперсность получаемых изделий.

Изменение шага подачи x расходуемого металла в исследованном диапазоне мало влияет на параметр оптимизации. Однако при подачах, когда $x \geq d_{\text{п}}$ ($d_{\text{п}}$ – диаметр пятна лазерного излучения), имеет место неполное распыление металла, а процесс становится неустойчивым. С точки зрения однородности получаемых изделий целесообразно вести процесс при $x = 0,7d_{\text{п}}$.

Влияние толщины h металлической заготовки на процесс получения дискретных металлических волокон неоднозначно. Так, при $h = 50$ мкм происходит полное испарение металла с последующим конденсированием субмикронных порошков. В таких условиях волокна не образуются. При $h \geq 400$ мкм металл заготовки на участке воздействия не распыляется полностью за один импульс излучения, что создает нежелательное направление движения капель расплава с получением значительного количества порошка. В диапазоне $h = 200$ – 300 мкм количество выхода волокон (фракция размером менее 50 мкм) носит нелинейную тенденцию уменьшения с увеличением толщины заготовки (рис. 6.44).

Регрессионная зависимость позволяет осуществлять вероятностную оценку (с точностью до 5 %) количества выхода волокон фракцией менее 50 мкм в зависимости от значений технологических факторов, определяющих данный процесс. Это расширяет информацию об объекте исследования за счет получения данных в экспериментально неисследованных точках факторного пространства.

Вид зависимости отклика от конкретного технологического фактора определяется максимальной степенью полинома, аппроксимирующего воздействие фактора.

На рис. 6.45–6.47 представлены линии равного уровня выхода металлических волокон фракции 0–50 мкм в зависимости от величины технологических параметров процесса лазерного распыления металла.

Анализ графических данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Увеличение уровня плотности q мощности энергии излучения ведет к увеличению количества выхода волокон фракцией менее 50 мкм.
2. Снижение уровня шага подачи, частоты ν излучения, диаметра d заготовки ведет к увеличению количества выхода волокон фракцией менее 50 мкм.

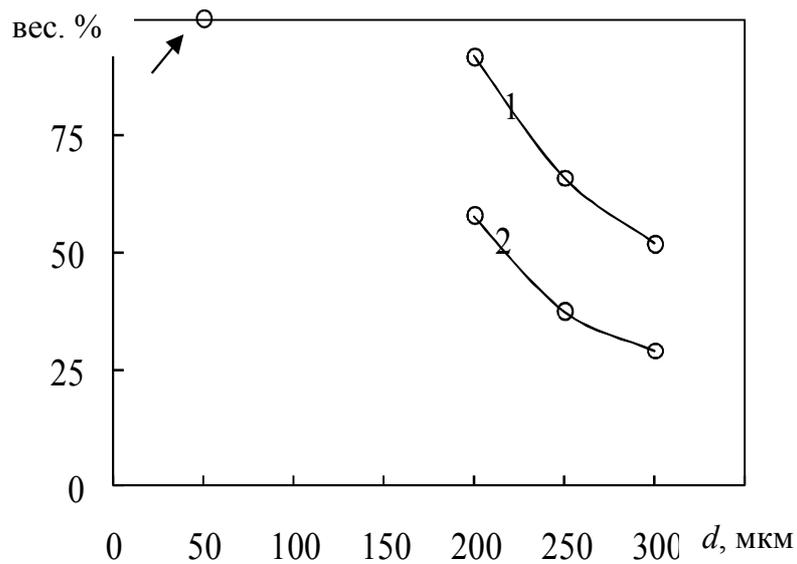


Рис. 6.44. Влияние толщины заготовки на выход металлических волокон с размером фракции менее 50 мкм:

1 – $q = 0,8 \text{ МВт/см}^2$, $\nu = 3 \text{ Гц}$; 2 – $q = 0,4 \text{ МВт/см}^2$, $\nu = 3 \text{ Гц}$

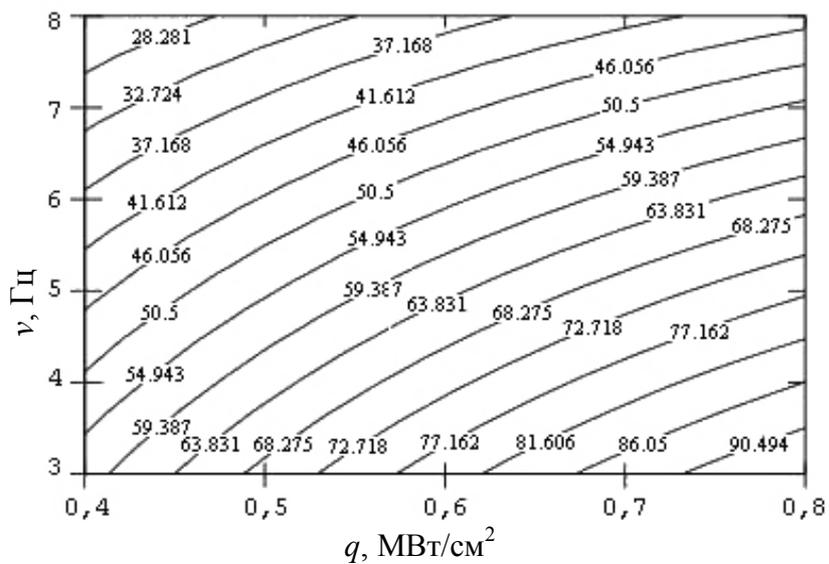


Рис. 6.45. Линии равного уровня выхода, мас. %, металлических волокон фракции 0–50 мкм в зависимости от плотности q мощности излучения и частоты ν следования импульсов излучения (материал X18H10T; диаметр заготовки $d = 0,2 \text{ мм}$, шаг подачи материала $x = 0,25 \text{ мм/импульс}$)

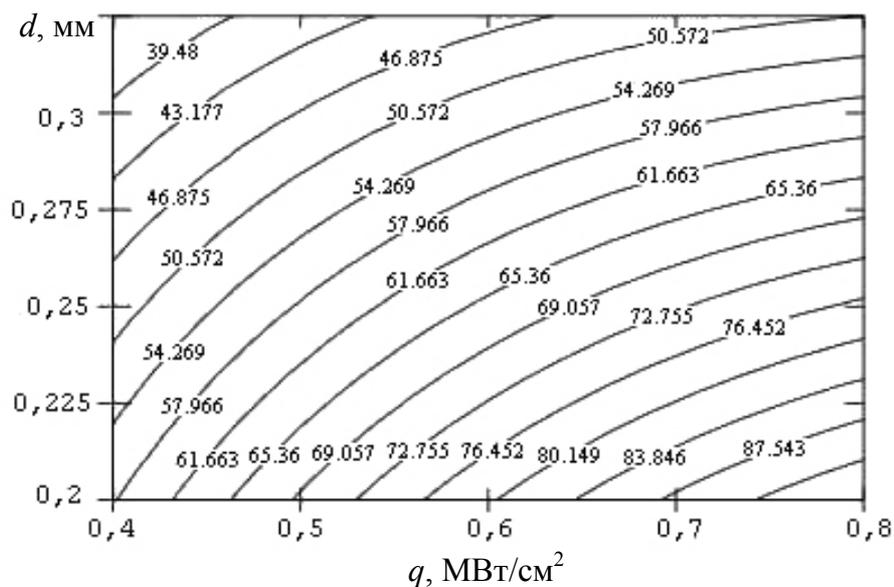


Рис. 6.46. Линии равного уровня выхода, мас. %, металлических волокон фракции 0–50 мкм в зависимости от плотности q мощности излучения и диаметра d заготовки (материал X18H10T; частота следования импульсов излучения $\nu = 3$ Гц; шаг подачи материала $x = 0,25$ мм/импульс)

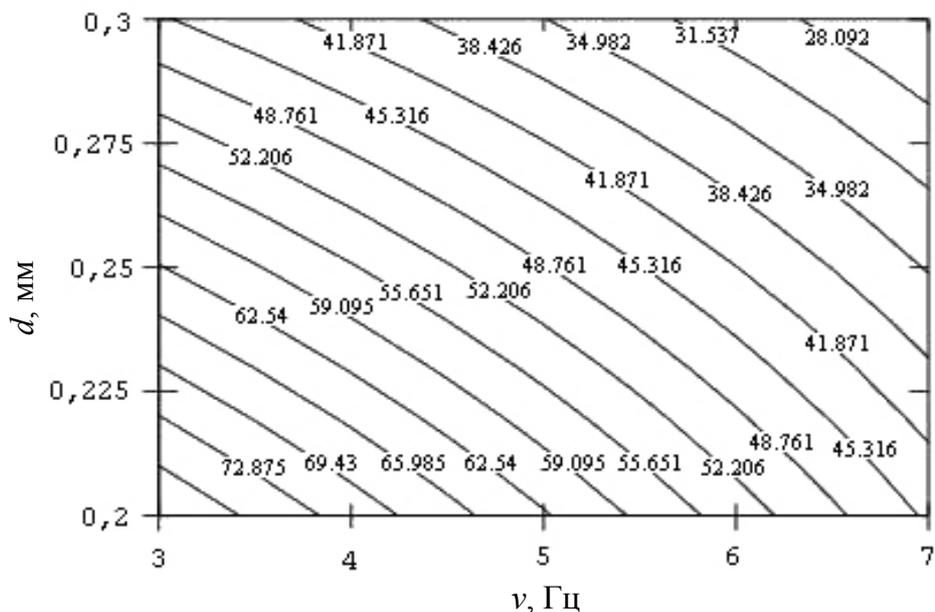


Рис. 6.47. Линии равного уровня выхода, мас. %, металлических волокон фракции 0–50 мкм в зависимости от частоты ν следования импульсов излучения и диаметра d заготовки (материал X18H10T; плотность мощности излучения $q = 0,6$ МВт/см²; шаг подачи материала $x = 0,25$ мм/импульс)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия некристаллического затвердевания аморфизируемых сплавов на основе железа. Получено кинетическое уравнение для оценки критической скорости охлаждения, определяющее возможность образования аморфной структуры металлических сплавов в процессе высокоскоростной закалки из расплава в зависимости от его физико-химических свойств. Установлено, что возможность образования аморфной структуры сплава в процессе быстрой закалки из расплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и временем переохлаждения до момента затвердевания, причем контролирующей переменной для критической скорости охлаждения является относительная температура стеклования, что позволяет определять количественный состав сплава, выявить физико-химические факторы для образования аморфной фазы при быстрой закалке из расплава и определить критическую толщину образца с полностью аморфной структурой.

В процессе высокоскоростной закалки из расплава методом спиннингования при получении волокон из аморфизируемых сплавов на основе железа экспериментально установлена взаимосвязь атомной структуры и физико-механических свойств сплавов. Определяющую роль в упрочнении сплава системы Fe–Cr–Co–Mo–Ni–B–Si играет скорость охлаждения расплава и соотношение атомных диаметров легирующих элементов с атомным диаметром железа, что ведет к образованию пересыщенных твердых растворов различного класса. Увеличение скорости охлаждения расплава при спиннинговании с $2,5 \cdot 10^5$ до $4,0 \cdot 10^5$ К/с повышает прочность сплава с 5,1 до 11,3 ГПа с одновременным увеличением твердости с 8,2–8,9 до 10–12,4 ГПа. Определено, что в диапазоне скоростей охлаждения расплава $2,5 \cdot 10^5$ – $4,0 \cdot 10^5$ К/с исследованный сплав является рентгено-аморфным с объемным содержанием аморфной фазы 78–82 %. Рост скорости закалки расплава в процессе спиннингования обеспечивает повышение термической стабильности сплава до 775 К и прочностных характеристик за счет снижения в нем количества закалочных зародышей, при этом энергия активации кристаллизации увеличивается с 230 до 330 кДж/моль.

Выявлено, что на ранних стадиях изотермического отжига быстрозакаленных волокон идет увеличение общего количества ограни-

ченных твердых растворов Fe–Mo, Fe–Si, Ni–Cr, Fe–В и непрерывных твердых растворов аустенитного класса Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cr с показателем n в уравнении Д–М–А – 1,98 для скорости охлаждения $2,5 \cdot 10^5$ К/с и 2,31 – для скорости охлаждения $4,0 \cdot 10^5$ К/с, свидетельствующих о первичной гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью закалочных зародышей в аморфной матрице. Появление интерметаллидных σ -фазы (FeCr), λ -фазы (FeCrMo) и борида Fe₂B происходит через 10 мин, тогда как бориды Ni₂B, Co₂B и силицид FeSi начинают формироваться через 15–20 мин, что обусловлено необходимостью развития в материале диффузии для достижения в отдельных микрообъемах сплава требуемого стехиометрического соотношения образующих указанные соединения компонентов.

Установлено, что структурные изменения, вызванные низкотемпературным отжигом ($t_{\text{отж}} < T_{\text{кр}}$) быстрозакаленных волокон, связаны с атомной перестройкой без диффузии, сопровождающейся снятием закалочных напряжений и аннигиляцией избыточного объема до $t_{\text{отж}} = 350\text{--}400$ °С. Микротвердость и предел прочности плавно снижаются, а пластичность остается постоянной по мере релаксации неравновесной структуры. При $t_{\text{отж}} \geq T_{\text{кр}}$ развивается кристаллизация аморфной фазы, что приводит к резкому падению пластичности и прочности сплава и росту микротвердости. Показано, что температура кристаллизации определяется по эффекту потери массы образца в процессе изотермического отжига: наблюдается резкое повышение потери массы, причем для скорости охлаждения расплава $2,5 \cdot 10^5$ К/с потеря массы образцов – 7 %, а при $4,0 \cdot 10^5$ К/с – 21 %.

Используя методы регрессионного анализа, проведена оптимизация процесса атриторного диспергирования металлических волокон из аморфизируемого сплава Fe_{70,48}–Ni_{6,68}–Co_{2,42}–Cr_{8,88}–Mo_{6,42}–В_{4,8}–Si_{0,32}, вес. %, после высокоскоростной закалки расплава и изотермического отжига. Выведены регрессионные уравнения для определения процентного содержания полученных порошков с размером фракции менее 160 мкм при различных режимах процесса размола быстрозакаленных волокон, полученных со скоростями охлаждения $(2\text{--}4)10^5$ К/с, и волокон после последующего изотермического отжига при температуре 550 °С в течение 1 ч. Доказано, что наиболее существенное влияние на параметр оптимизации Y (процентное содержание фракции порошка с размером менее 160 мкм) оказывают факторы ΔV и Δm . Два других фактора оказывают меньшее значение, но пренебречь ими нельзя, поэтому рассмотрены зависимости $Y = f(n, \Delta m)$ и $Y = f(t, \Delta m)$. Для быстрозакаленных волокон наибольший интерес представляют зависимости $Y = f(n, \Delta m)$ и $Y = f(\Delta V, \Delta m)$.

Выявлено, что на начальном этапе АО увеличивается объемное количество аморфной фазы до 98 % независимо от скорости охлаждения исходного материала при высокоскоростной закалке из расплава. При этом для сплавов, закаленных с $\Delta T/\Delta \tau = 2 \cdot 10^5$ К/с и $4,0 \cdot 10^5$ К/с, экзотермический эффект ΔT растет с 220 до 340 и 385 К соответственно, температура начала кристаллизации $T_{кр}$ увеличивается с 723 до 803 К и с 775 до 833 К соответственно, энергия активации процесса E_a повышается с 260,4 до 409,9 кДж/моль и с 322,4 до 520,7 кДж/моль. Численное значение показателя n в уравнении Д–М–А увеличивается до 3,01 и 3,02 соответственно за счет аккумуляции энергии деформационно-термического воздействия $E_d = 10\text{--}26$ кДж/г.

Установлено, что появление интерметаллидных фаз при кристаллизации закаленного из расплава при спиннинговании и подвергнутого АО аморфизируемого сплава на основе железа затруднено. После АО σ -фаза (FeCr) и λ -фаза (FeCrMo) появляются в процессе кристаллизационного отжига через 15 мин ($\Delta T/\Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$ К/с) и 20 мин ($\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) соответственно. Образование боридов Fe_2B и Ni_2B начинается соответственно через 20 и 25 мин, а появление борида Co_2B и силицида $FeSi$ обнаруживается лишь через 30 мин кристаллизации.

Анализ диаграмм кристаллизации при изотермическом отжиге закаленного из расплава при спиннинговании и подвергнутого АО аморфизированного сплава системы Fe–Ni–Mo–Cr–Co–B–Si показал смещение зоны аморфизированного состояния и зоны его кристаллизации в область более длительного и интенсивного нагрева по мере возрастания скорости закалки и длительности его АО. Атриторная обработка сплава, закаленного при скорости $2,5 \cdot 10^5$ К/с, для температуры отжига 793 К смещает момент начала кристаллизации к 500 с, а завершение процесса имеет место через 2700 с. Для сплава, закаленного при скорости $4,0 \cdot 10^5$ К/с и подвергнутого АО, при температуре отжига 793 К кристаллизации не наблюдалось.

Воздействие лазерного излучения на твердое тело приводит к изменению температурного поля обрабатываемого вещества. Характер нагрева, определяющийся скоростями изменения температуры, температурных градиентов, оказывается различным в зависимости от свойств обрабатываемого материала и условий обработки. Основными физическими параметрами процесса лазерной обработки твердых тел является удельная мощность поглощенного лазерного потока – $10^4\text{--}10^9$ Вт/см² и время взаимодействия металла с лучом – $10^{-5}\text{--}10^{-8}$ с.

Решена математическая задача нагрева и плавления цилиндрической пластины нормально падающим на ее поверхность световым потоком лазерного излучения, описываемая системой уравнений теплопроводности в трех сечениях нагреваемой пластины, которые характеризуются временным фактором воздействия лазерного излучения на вещество: 1) $0 \leq t \leq t_m$; 2) $t > t_m$; 3) $t_m < t < t_h$ (здесь t_m , t_h – момент времени, соответствующий началу образования жидкой фазы и завершению плавления пластины соответственно).

Температурные кривые нагрева поверхности повторяют форму импульса, а температура остального металла имеет нелинейную тенденцию к повышению с выходом на асимптоту.

Определено, что процесс взрывного расплывания металла требует прогрева объема материала выше температуры плавления при толщине 300–350 мкм и энергии воздействия 7–8 Дж. Снижение уровня энергетического воздействия до 5–6 Дж и увеличение толщины заготовки более 500 мкм не обеспечивает требуемого для реализации процесса расплывания распределения температурных полей.

При модифицировании поверхностных слоев высокоэнергетической обработкой изменением мощности и времени воздействия лазерного излучения можно получить широкий спектр структурных состояний обрабатываемых участков поверхности материала.

Показано, что форма ТВП-диаграмм и кривые охлаждения прецизионных сплавов на поверхности двухслойной металлической системы после нагрева их лазерным излучением определяются конкурентированием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением поверхности атомов.

При действии теплового источника постоянной мощности, перемещающегося прямолинейно с постоянной скоростью, процесс распространения теплоты стремится к предельному квазистационарному состоянию, когда температурное поле не изменяется во времени и перемещается вместе с источником.

Полученные зависимости позволяют оценивать влияние режима лазерной обработки на распределение температурных полей, установить закономерности распространения тепла и связать их с фазовыми превращениями в металле. Выявлено, что технологические режимы воздействия лазерного излучения ограничены значением энергии в импульсе от 4 до 12 Дж. Выбор технологических режимов воздействия определяется сочетанием скорости сканирования лазерного луча и мощности излучения.

Экспериментально установлено наличие трех диапазонов энергозатрат при импульсном лазерном воздействии с изменением химического состава поверхности заготовки. При малом энергозатрате (отсутствует плавление материала основы) процессы лазерного легирования и наплавки не осуществляются в связи с отсутствием адгезионной связи между металлом основы и легирующим слоем. При среднем энергозатрате (незначительное плавление материала основы) происходит процесс лазерной наплавки материала основы с незначительным изменением химического состава наплавляемого слоя, при этом формируется высокая адгезионная связь между покрытием и заготовкой. Наплавка покрытия из сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–V на металлическую основу из сталей Ст3, 45, 20Х12 начинается при плотности ЛИ на поверхности обработки 1800–2000 Вт/мм², а легирование – при 3500–4000 Вт/мм². При высоком энергозатрате (значительное проплавление материала основы) происходит процесс лазерного легирования поверхности изделия со значительным перераспределением легирующего слоя вглубь заготовки.

При ИЛПО зона лазерного воздействия имеет слоистое строение: зона оплавления – количество аморфной фазы составляет 70–80 %, кристаллическая составляющая представлена α -фазой, интерметаллическими соединениями FeCr и FeCrMo и металлическими соединениями Fe₂V, микротвердость зоны оплавления – 800–900 HV; зона термического влияния – структура слоя обусловлена неполной и неомогенной (по углероду) аустенизацией материала основы образцов в условиях высокоскоростного лазерного нагрева; третий слой имеет структуру и микротвердость исходного состояния материалаосновы образцов.

При наплавке аморфизируемого сплава на основе железа на металлическую основу из стали 45 аморфно-кристаллический (до 25 % кристаллической фазы) слой имеет толщину 75–100 мкм и микротвердость 800–870 HV. Зона термического влияния характеризуется структурной неоднородностью – вблизи границы оплавления вокруг мартенсита образуется тростито-ферритная сетка, переходящая в ферритную. Микротвердость ЗТВ – 290–350 HV. Данная зона имеет толщину 15–25 мкм и переходит в исходную феррито-перлитную структуру с микротвердостью 12–140 HV.

Увеличение частоты следования импульсов излучения лазера в процессе поверхностной обработки негативно сказывается на возможности получения аморфной структуры в наплавленном слое из-за

повышения средней температуры материала основы и снижения скорости охлаждения наплавляемого материала. Для получения аморфной или аморфно-кристаллической структуры необходима обработка с частотой следования импульсов лазера до 3–8 Гц. При большей чем 10 Гц частоте имеет место образование мелкокристаллической структуры и снижение уровня физико-механических свойств.

Импульсная лазерная поверхностная обработка с изменением химического состава поверхности в режиме наплавки позволяет получать износостойкие покрытия, причем для аморфно-кристаллического покрытия практически отсутствует период приработки и снижается склонность к схватыванию при коэффициенте трения 0,17–0,2.

Применение технологии лазерного диспергирования заготовки для получения дискретных металлических волокон при определенных технологических параметрах (плотности мощностью импульсного лазерного излучения в точке фокуса, частоты импульсов лазерного излучения, диаметра проволоки, шага подачи металлической заготовки) позволяет получать до 60 % изделий фракционного состава менее 50 мкм. Повышение уровня плотности мощности энергии излучения ведет к увеличению количества волокон фракции менее 50 мкм. Уменьшение уровня шага подачи, частоты излучения, диаметра заготовки увеличивает количество выхода волокон фракции менее 50 мкм.

Литература

1. Алехин, В. П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В. П. Алехин, В. А. Хоник. – М. : Металлургия, 1992. – 248 с.
2. Аморфные металлические сплавы / Ф. Е. Люборский [и др.] ; под ред. Ф. Е. Люборского ; пер. с англ. А. М. Глезера ; под ред. А. Ф. Прокошина. – М. : Металлургия, 1987. – 584 с.
3. Аморфные прецизионные сплавы / под ред. А. Ф. Прекашина. Б. В. Молотилев [и др.]. – М. : Металлургия, 1981. – 44 с.
4. Аморфные сплавы / А. И. Манохин [и др.] ; под общ. ред. А. И. Манохина. – М. : Металлургия, 1984. – 160 с.
5. Андриевский, Р. А. Аморфные и ультрадисперсные порошки и материалы на их основе / Р. А. Андриевский, А. А. Нуждин. – М. : ВИНТИ РАН, 1986. – С. 3–64. – (Итоги науки и техники. Серия: Порошковая металлургия ; т. 2).
6. Андриевский, Р. А. Прочность наноструктур / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337–358.
7. Арсентьев, П. П. Металлические расплавы и их свойства / П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов. – М. : Металлургия, 1976. – 376 с.
8. Бакай, А. С. Поликластерные аморфные тела / А. С. Бакай. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 192 с.
9. Бейтмен, Г. Таблицы интегральных преобразований : в 2 т. / Г. Бейтмен, А. Эрдейн. – М. : Наука, 1969. – Т. 1 : Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. – 344 с.
10. Белашенко, Д. К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ / Д. К. Белашенко. – М. : МИСИС, 2005. – 408 с.
11. Бреховских, В. Ф. Определение вида пространственного распределения мощности теплового источника при действии луча лазера на сталь / В. Ф. Бреховских, А. Н. Кокора, А. А. Углов // Физика и химия обработки материалов. – 1967. – № 6. – С. 3–9.
12. Быстрозакаленные металлические сплавы : материалы V Междунар. конф. Вюрцбург, ФРГ, сент. 1984 г. / под ред. С. Штиба, Г. М. Варлимонта ; пер. с англ. А. В. Рязкина [и др.]. – М., 1989. – 376 с.
13. Быстрозакаленные металлы / под ред. А. Ф. Прокошина. – М. : Металлургия, 1983. – 472 с.
14. Варлимонт, Г. Аморфное и микрокристаллическое состояние быстрозакаленных сплавов / Г. Варлимонт // Метастабильные и равно-

весные сплавы / Ю. В. Ефимов [и др.] ; под ред. Ю. В. Ефимова. – М. : Металлургия, 1988. – С. 10–48.

15. Васеда, И. Структурное исследование проволоки из металлического стекла $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ / И. Васеда, К. Т. Ауст, Г. С. Чен // Быстрозакаленные металлические сплавы : материалы V Междунар. конф., Вюрцбург, ФРГ, сент. 1984 г. / под ред. С. Штиба, Г. Варлимонта ; пер. с англ. под ред. Ю. К. Ковнеристого. – М., 1989. – С. 130–134.

16. Васильев, Л. С. Механизм зарождения пор и микротрещин вблизи дислокационных скоплений / Л. С. Васильев // Вестн. Самар. гос. технич. ун-та. Серия: Физ.-мат. науки. – 2004. – № 27. – С. 106–110.

17. Векилов, Ю. Х. Беспорядок в твердых телах / Ю. Х. Векилов // Сорос. образоват. журн. – 1999. – № 9. – С. 105–109.

18. Верещагин, М. Н. Атриторное диспергирование быстрозакаленных из расплава волокон / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, С. Н. Целуева // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 54–59.

19. 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.

20. Влияние изотермического отжига на формирование полос сдвига в аморфных сплавах на основе железа / М. Н. Верещагин [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия. – 2005. – № 2. – С. 33–36.

21. Влияние условий получения на физико-механические свойства и структуру аморфного сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si / М. Н. Верещагин [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 4. – С. 111–114.

22. Верещагин, М. Н. Гидродинамика получения тонких волокон из расплава / М. Н. Верещагин, А. А. Бабич // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. физ.-техн. наук. – 1991. – № 3. – С. 63–68.

23. Верещагин, М. Н. Исследование особенностей структурообразования износостойких аморфизированных покрытий самофлюсующихся сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский // Трение и износ. – 1997. – Т. 18, № 6. – С. 827–831.

24. Верещагин, М. Н. Модифицирование поверхностных слоев высокоэнергетической обработкой / М. Н. Верещагин, С. Н. Целуева, М. Ю. Целуев // Литье и металлургия. – 2019. – № 2. – С. 109–116.

25. Верещагин, М. Н. Модифицирование поверхностных слоев металлических деталей импульсной лазерной обработкой / М. Н. Ве-

рещагин, С. Н. Целуева, М. Ю. Целуев // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 1. – С. 99–109.

26. Верещагин, М. Н. Негомогенная пластическая деформация аморфных сплавов на основе железа : монография / М. Н. Верещагин, В. Г. Шепелевич, О. М. Остриков. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2004. – 134 с.

27. Верещагин, М. Н. Оптимизация процесса получения дисперсных металлических волокон при лазерном диспергировании заготовки / М. Н. Верещагин, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого*. – 2019. – № 4. – С. 20–29.

28. Особенности формирования структуры и механических свойств аморфизируемых сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин [и др.] // *Изв. НАН Беларуси. Серия физико-технических наук*. – 2006. – № 4. – С. 29–33.

29. Верещагин, М. Н. Роль атриторного диспергирования в формировании метастабильного состояния сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, С. Н. Целуева // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2012. – Т. 17, № 4. – С. 60–64.

30. Верещагин, М. Н. Структурообразование прецизионных сплавов при быстрой закалке из расплава / М. Н. Верещагин, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого*. – 2019. – № 1. – С. 41–49.

31. Верещагин, М. Н. Теплофизический анализ модифицирования поверхности заготовки лазерным излучением / М. Н. Верещагин, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева // *Литье и металлургия*. – 2019. – № 2. – С. 92–98.

32. Верещагин, М. Н. Условия некристаллического затвердевания металлических сплавов / М. Н. Верещагин, М. Ю. Целуев, С. Н. Целуева // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 82–85.

33. 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. Верещагин [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 43–47.

34. Верещагин, М. Н. Формирование высокопрочных износостойких покрытий из аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si методом газопламенного напыления / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, С. Н. Целуева // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого*. – 2016. – № 4. – С. 72–78.

35. Влияние структурных параметров нанокристаллов на механические свойства аморфно-нанокристаллических сплавов / А. М. Глезер [и др.] // Вестн. Том. гос. ун-та. – 2010. – Т. 15, вып. 3. – С. 1169–1176.

36. Влияние температуры расплава $Fe_{79,5}B_{20,5}$ на его переохлаждение и аморфизуемость / В. И. Ладьянов [и др.] // Вестн. Удмурт. ун-та. – 2005. – № 4. – С. 129–134.

37. Влияние химического состава аморфных сплавов на свойства металлических нитей / М. Н. Верещагин [и др.] // Современные проблемы машиноведения : материалы науч.-техн. конф. (науч. чтения, посвящ. П. О. Сухому), Гомель, 1–3 июля 1998 г. / Гомел. политехн. ин-т. – Гомель, 1998. – Т. 2. – С. 52–54.

38. Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов / под ред. И. С. Мирошниченко. – Днепропетровск : Днепропетр. ун-т, 1987. – 136 с.

39. Вуд, Дж. В. Быстрозакаленные кристаллические сплавы на основе железа / Дж. В. Вуд, Р. У. К. Хоникомб // Сверхбыстрая закалка жидких сплавов : сб. науч. тр. / под ред. Г. Германа ; пер. с англ. Е. А. Жураковского, В. В. Федорова. – М., 1986. – С. 94–145.

40. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев [и др.] ; под ред. Б. С. Митина. – М. : Интремет Инжиниринг, 1988. – 400 с.

41. Газотермические покрытия из порошковых материалов : справочник / Ю. С. Борисов [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1987. – 544 с.

42. Газотермическое напыление : учеб. пособие / Л. Х. Балдаев [и др.] ; под общ. ред. Л. Х. Балдаева. – М. : Маркет ДС, 2007. – 344 с.

43. Герольд, У. Влияние замещения металла или металлоида в аморфных сплавах железо-бор на их кристаллизацию / У. Герольд, У. Кестер // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 147–154.

44. Глезер, А. М. Электронно-микроскопическое изучение полос деформации при неомогенном пластическом течении аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов, О. Л. Утевская // Докл. Акад. наук СССР. – 1985. – Т. 283, № 1. – С. 106–109.

45. Глезер, А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57–63.

46. Глезер, А. М. Влияние ультразвука на отпускную хрупкость аморфных сплавов / А. М. Глезер, О. М. Смирнов // Физика металлов и металловедение. – 1992. – Т. 68, № 34. – С. 1411–1612.

47. Глезер, А. М. Механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов, О. Л. Утевская // Металлофизика. – 1983. – Т. 5, № 1. – С. 29–45.

48. Глезер, А. М. Механические свойства сплавов Co–Fe–Si–В и Fe–Ni–P–В в аморфном и квазиаморфном состоянии / А. М. Глезер, О. Л. Утевская // Аморфные прецизионные сплавы / А. Г. Ильинский, В. В. Немешкаленко, А. В. Романова. – М., 1981. – С. 23–28.

49. Глезер, А. М. Пластицирующий эффект при переходе из аморфного состояния сплавов в нанокристаллическое / А. М. Глезер, И. Е. Пермякова, С. Е. Манаенков // Докл. Акад. наук. – 2008. – Т. 418, № 2. – С. 181–183.

50. Глезер, А. М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А. М. Глезер // Успехи физ. наук. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 559–566.

51. Глезер, А. М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов. – М. : Metallurgia, 1992. – 208 с.

52. Глезер, А. М. Структурные причины отпускной хрупкости аморфных сплавов типа металл-металлоид / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов, О. Л. Утевская // Физика металлов и металловедение. – 1984. – Т. 58, вып. 5. – С. 991–1000.

53. Глезер, А. М. Эффекты квазиаморфного упрочнения и механизмы пластической деформации аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов, О. Л. Утевская // Докл. Акад. наук СССР. – 1982. – Т. 263, № 1. – С. 84–89.

54. Гольдфарб, Э. М. Теплотехника металлургических процессов / Э. М. Гольдфарб. – М. : Metallurgia, 1967. – 439 с.

55. Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт. – М. : Мир, 1971. – 424 с.

56. Горобцов, В. Г. Методы консолидации аморфных порошков и свойства материалов на их основе / В. Г. Горобцов. – М. : ВИНТИ РАН, 1991. – С. 3–77. – (Итоги науки и техники. Серия: Порошковая металлургия ; т. 3).

57. Грабчиков, С. С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы / С. С. Грабчиков. – Минск : Издат. центр БГУ, 2006. – 188 с.

58. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – М. : Машиностроение, 1989. – 304 с.
59. Грир, А. Л. Стабильность и превращения металлических стекол $Fe_{80}B_{20}$ / А. Л. Грир, Дж. А. Лик // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 160–165.
60. Гусак, А. А. Справочник по высшей математике / А. А. Гусак, Г. М. Гусак. – Минск : Навука і тэхніка, 1991. – 480 с.
61. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
62. Гуткин, М. Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах : монография / М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько. – М. : Янус, 2000. – 178 с.
63. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
64. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: методы планирования эксперимента : пер. с англ. / Н. Джонсон, Ф. Лион. – М. : Мир, 1981. – 520 с.
65. Дональд, И. В. Образование и стабильность некоторых аморфных сплавов на основе железа и никеля / И. В. Дональд, Х. А. Дэвис // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 139–147.
66. Электрофизические методы получения покрытий из металлических порошков / Н. Н. Дорожкин [и др.]. – Рига : Зинатне, 1985. – 131 с.
67. Дураченко, А. М. Влияние условий получения на структуру аморфных сплавов на основе железа / А. М. Дураченко, Е. А. Малиночка, Н. Д. Маркелова // Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – № 4. – С. 171–175.
68. Дэвис, Г. А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов / Г. А. Дэвис // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М. : Металлургия, 1983. – С. 11–30.
69. Дэвис, Г. А. Механизмы затвердевания при литье расплава с получением аморфной и микрокристаллической лент / Г. А. Дэвис // Быстрозакаленные металлические сплавы : материалы Междунар. конф. / под ред. С. Штиба и Г. Варлимонта ; пер. с англ. А. В. Ревякина [и др.]. – М., 1989. – С. 19–27.
70. Дэвис, Г. А. Прочность, пластичность и вязкость разрушения / Г. А. Дэвис // Металлические стекла : сб. науч. тр. / под ред. Дж. Дж. Гилмана и Х. Дж. Лими. – М., 1984. – С. 150–173.

71. Жукова, Л. А. Структура и свойства двойных металлических сплавов в жидком и аморфном состояниях / Л. А. Жукова. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2007. – 70 с. – Режим доступа: <http://www.ustu.ru>. – Дата доступа: 02.03.2011.

72. Зайченко, С. Г. Дисклинационная модель пластической деформации аморфных металлических сплавов / С. Г. Зайченко, В. Т. Борисов // Докл. Акад. наук СССР. – 1982. – Т. 263, № 3. – С. 622–626.

73. Золотухин, И. В. Аморфные металлические материалы / И. В. Золотухин // Сорос. образоват. журн. – 1997. – № 4. – С. 73–78.

74. Золотухин, И. В. Аморфные металлические сплавы / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин // Успехи физ. наук. – 1990. – Т. 160, вып. 9. – С. 75–110.

75. Золотухин, И. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах / И. В. Золотухин, Ю. В. Бармин. – М. : Металлургия, 1991. – 158 с.

76. Золотухин, И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – М. : Металлургия, 1986. – 176 с.

77. Иноуэ, А. Охрупчивание при кристаллизации аморфных сплавов на основе Fe, Ni Co, содержащих металлоиды / А. Иноуэ, Т. Масумото, Х. Кимура // Нихон кендзоку гаккайси. – 1978. – Т. 42, № 3. – С. 303–309.

78. Кибанова Е. А. Структурно-информационные уровни в процессах эволюции и самоорганизации (компьютерные модели, фракталы и синергетика) / Е. А. Кибанова, В. А. Полухин // Изв. Челяб. науч. центра. – 1999. – Вып. 2 (4). – Режим доступа: http://csc.ac.ru:8002/LANG=ru/news/1999_2/99-2-2-1.pdf.

79. Кипарисов, С. С. Определение оптимальных условий работы по измельчению порошковых материалов во вращающемся магнитном поле / С. С. Кипарисов, С. А. Левитан, Т. О. Цеврова. – Черкассы : НИИТЭХИМ, 1987. – С. 12–87.

80. Кипарисов, С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1980. – 496 с.

81. Коба, Е. С. Влияние отжига на микротвердость, пластичность и температуру хладноломкости аморфных металлических сплавов / Е. С. Коба, Ю. В. Мильман, С. В. Постой // Порошковая металлургия. – 1991. – № 10. – С. 57–61.

82. Коваленко, В. С. Обработка материалов импульсным излучением лазеров / В. С. Коваленко. – Киев : Выща шк., 1977. – 144 с.

83. Прецизионные аморфные материалы и их применение в приборостроении / Ю. К. Ковнеристый [и др.] // Прецизионные аморфные материалы и их применение в приборостроении : сб. докл. – Севастополь, 1981. – С. 17–18.

84. Ковнеристый, Ю. К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю. К. Ковнеристый, Э. К. Осипов, Е.А. Трофимова. – М. : Наука, 1983. – 144 с.

85. Колмогоров, А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Серия математическая. – 1937. – Вып. 3. – С. 355–359.

86. Композиционный аморфный металлический сплав и способ его синтезирования : пат. 4859413 США, МКИ В 22 F 1/00 / Harris J. H., Heights S., Tenbover M. A., Henderson R. S. – опубл. 10.09.90 // РЖ ИСМ. – № 9. – С. 39.

87. Коржик, В. Н. Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом напылении. I. Определение скоростей охлаждения дисперсного напыленного материала / В. Н. Коржик // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 56–61.

88. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М. : Наука, 1968. – 720 с.

89. Корнилов, И. И. Железные сплавы / И. И. Корнилов. – М. : Изд-во АН СССР, 1951. – Т. 2: Твердые растворы железа. – 222 с.

90. Крапошин, В. С. Физические свойства металлов и сплавов в аморфном состоянии / В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М. : ВИНТИ РАН, 1982. – С. 3–68. – (Итоги науки и техники. Серия: Металловедение и термическая обработка ; т. 16).

91. Красовский, Г. И. Планирование эксперимента / Г. И. Красовский, Г. Ф. Филаретов. – Минск : Изд-во БГУ, 1982. – 302 с.

92. Криштал, М. Л. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера / М. Л. Криштал, А. А. Жуков, А. Н. Кокора. – М. : Металлургия, 1973. – 192 с.

93. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник / О. Кубашевски ; пер. с англ. Л. М. Бернштейна. – М. : Металлургия, 1985. – 184 с.

94. Куницкий, Ю. А. Некристаллические материалы и покрытия в технике / Ю. А. Куницкий, В. Н. Коржик, Ю. С. Борисов. – Киев : Техника, 1988. – 198 с.

95. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов : справочник / Н. Н. Рыкалкин [и др.]. – М. : Машиностроение, 1985. – 496 с.

96. Леонтьев, П. А. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов / П. А. Леонтьев, Н. Г. Чеканова, М. Г. Хан. – М. : Металлургия, 1986. – 142 с.

97. Либенсон, Г. А. Основы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1987. – 208 с.

98. Либерман, Х. Х. Эффекты газового граничного слоя при изготовлении лент из аморфного сплава / Х. Х. Либерман // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 37–40.

99. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М. : Высш. шк., 1967. – 600 с.

100. Льюис, Б. Г. Образование аморфных металлических фаз при непрерывном охлаждении расплава / Б. Г. Льюис, Г. А. Дэвис // Жидкие металлы : материалы III Междунар. конф. по жидким металлам / под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда ; пер. с англ. – М., 1980. – С. 193–203.

101. Марингер, Р. Е. Успехи метода экстракции расплава / Р. Е. Марингер, К. Е. Мобли // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 44–49.

102. Металлические стекла / под ред. Г. Гюнтеродта, Г. Бека ; пер. с англ. под ред. В. А. Алексеева, Е. Г. Максимова. – М. : Мир, 1983. – Т. 1. – 376 с. ; 1987. – Т. 2. – 396 с. – (Проблемы прикладной физики).

103. Металлические стекла / под ред. Дж. Дж. Гилмана, Х. Дж. Лими ; пер. с англ. М. А. Дроздова, В. В. Федорова. – М. : Металлургия, 1984. – 264 с.

104. Метастабильные и неравновесные сплавы / Ю. В. Ефимов [и др.] ; под ред. Ю. В. Ефимова. – М. : Металлургия, 1988. – 383 с.

105. Метастабильные фазы в быстрозакаленных сплавах Fe–V / Х. Франке [и др.] // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 91–97.

106. Механические свойства и термическая стабильность высокоуглеродистых аморфных сталей нового типа / А. Иноуэ [и др.] // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 132–139.

107. Микротвердость аморфных металлических сплавов Fe–Cr–V / Ю. В. Мильман [и др.] // Порошковая металлургия. – 1990. – № 8. – С. 49–53.

108. Мину, М. Математическое программирование. Теория и алгоритмы / М. Мину ; пер. с фр. и предисл. А. И. Штерна. – М. : Наука, 1990. – 488 с.

109. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Физматгиз, 1961. – 862 с.

110. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М. : Metallurgia, 1982. – 168 с.

111. Митин, Б. С. Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов / Б. С. Митин, В. А. Васильев. – М. : Metallurgia, 1992. – 128 с.

112. Митин, Б. С. Технология получения аморфных изделий методами порошковой металлургии / Б. С. Митин // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий : материалы Всесоюз. конф. / Белорус. науч.-исслед. ин-т науч.-техн. информ. – Минск, 1984. – С. 12–17.

113. Моделирование и статистический анализ структуры термообработанных аморфных сплавов / А. С. Прохода [и др.] // Вестн. Днепропетр. ун-та. Серия «Физика. Радиоэлектроника». – 2007. – Вып. 14, № 12/1. – С. 90–93.

114. Морачевский, А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии : справочник / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Metallurgia, 1993. – 304 с.

115. Морфологические особенности роста кристаллов и кинетика кристаллизации в детонационнопыленных слоях / Т. П. Шмырева [и др.] // Вопросы формирования метастабильных структур : сб. науч. тр. / Днепропетр. ун-т. – Днепропетровск, 1982. – С. 58–62.

116. Мухин, Г. Г. Метастабильные и неравновесные материалы и их устойчивость / Г. Г. Мухин // Метастабильные и неравновесные сплавы / Ю. В. Ефимов [и др.] ; под ред. Ю. В. Ефимова. – М., 1988. – С. 205–260.

117. Нанокристаллизация аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ под действием интенсивной пластической деформации / Г. Е. Абросимова [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 6. – С. 983–989.

118. Ничипоренко, О. С. Распыленные металлические порошки / О. С. Ничипоренко, Ю. И. Найда, А. Б. Медведовский. – Киев : Наук. думка, 1980. – 240 с.

119. Носкова, Н. И. Структура, прочность и механизм деформации и разрушения нанокристаллических материалов / Н. И. Носкова // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Серия: Физ.-мат. науки. – 2004. – Т. 27. – С. 151–157.

120. О стабильности и кристаллизации сплавов Fe–В / Т. Кемени [и др.] // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 154–160.
121. Овсиенко, Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава / Д. Е. Овсиенко. – Киев : Наук. думка, 1994. – 254 с.
122. Осипов, К. А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы / К. А. Осипов. – М. : Наука, 1972. – 76 с.
123. Осипов, К. А. Уравнения коэффициентов самодиффузии в границах зерен и аморфных материалах / К. А. Осипов // Докл. Акад. наук СССР. – 1981. – Т. 261, № 3. – С. 693–697.
124. Осипов, Э. К. Оценка стеклообразующей способности сплавов в системах типа металл–металл / Э. К. Осипов, Ю. К. Ковнеристый, Е. А. Трофимова // Аморфные металлические материалы : сб. ст. / АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова ; отв. ред. А. И. Манохин. – М., 1984. – С. 13–16.
125. Осипьян, Ю. А. Аморфные металлы и сплавы / Ю. А. Осипьян // Вестн. АН СССР. – 1987. – № 9. – С. 3–13.
126. Особенности образования аморфной структуры в металлических сплавах при детонационно-газовой обработке / Т. П. Шмырева [и др.] // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов : сб. науч. тр. / Днепропетр. ун-т. – Днепропетровск, 1987. – С. 109–114.
127. Островский, О. И. Свойства металлических расплавов / О. И. Островский, В. А. Григорян, А. Ф. Вишкарев. – М. : Металлургия, 1988. – 304 с.
128. Отжиг под напряжением и отпускная хрупкость аморфных сплавов / А. М. Глезер [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65, № 5. – С. 1035–1037.
129. Покатилов, В. С. Ближний атомный порядок в аморфных Fe–В сплавах / В. С. Покатилов // Аморфные металлические материалы : сб. ст. / АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова ; отв. ред. А. И. Манохин. – М., 1984. – С. 28–33.
130. Полк, Д. Е. Влияние добавок кислорода на свойства аморфных сплавов переходных металлов / Д. Е. Полк, К. Е. Дьюб, Б. К. Гиссен // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М. : Металлургия, 1983. – С. 121–130.
131. Полухин, В. А. Моделирование аморфных металлов / В. А. Полухин. – М. : Наука, 1985. – 288 с.

132. Полухин, В. А. Молекулярно-динамическое моделирование аморфного и жидкого кремния в процессе стеклования / В. А. Полухин, Е. В. Аликина. // Изв. Челяб. науч. центра. – 2000. – Вып. 1. – С. 11–16.

133. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В. А. Анциферов [и др.] – М. : Металлургия, 1987. – 792 с.

134. Процессы формирования газотермических покрытий и их моделирование / А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2011. – 357 с.

135. Радьков, А. И. Прецизионные сплавы : справочник / А. И. Радьков [и др.] ; под ред. Б. В. Молотилова. – М. : Металлургия, 1974. – С. 11–16.

136. Ревколевский, А. Быстрая закалка неметаллических расплавов / А. Ревколевский, Ж. Ливаж // Сверхбыстрая закалка жидких сплавов : сб. науч. тр. / под ред. Г. Германа ; пер. с англ. Е. А. Жураковского, В. В. Федорова ; под ред. В. Т. Борисова. – М., 1986. – С. 68–78.

137. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов : справочник / Н. Н. Рыкалин [и др.]. – М. : Машиностроение, 1985. – 496 с.

138. Рубинштейн, Л. И. Проблема Стефана / Л. И. Рубинштейн. – Рига : Звайгзне, 1967. – 457 с.

139. Салли, И. В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И. В. Салли. – Киев : Наукова думка, 1972. – 136 с.

140. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов : сб. науч. тр. / под ред. Г. Германа ; пер. с англ. Е. А. Жураковского, В. В. Федорова. – М., 1986. – 375 с.

141. Себер, Дж. Линейный регрессионный анализ / Дж. Себер ; под ред. М. В. Малютова ; пер. с англ. В. П. Носко. – М. : Мир, 1980. – 456 с.

142. Семин, А. П. Влияние микролегирования на механические свойства аморфных сплавов / А. П. Семин // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Серия: Физ.-мат. науки. – 2004. – Вып. 27. – С. 172–175.

143. Силаев, А. Ф. Диспергирование жидких металлов и сплавов / А. Ф. Силаев, Б. Д. Фишман. – М. : Металлургия, 1983. – 144 с.

144. Структура аморфных металлических сплавов / Ю. А. Скаков [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия : тез. докл. МИСиС. – 1980. – С. 136.

145. Скаков, Ю. А. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол /

Ю. А. Скаков, В. С. Крапошин. – М. : ВИНТИ РАН, 1979. – С. 3–78. – (Итоги науки и техники. Серия: Metalловедение и термическая обработка ; т. 13).

146. Скаков, Ю. А. О фигурах травления в аморфных сплавах / Ю. А. Скаков, М. В. Финкель // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия. – 1986. – № 9. – С. 84–88.

147. Скаков, Ю. А. Упорядочение и внутрифазовые превращения / Ю. А. Скаков, А. М. Глезер. – М. : Винити РАН, 1975. С. 5–72. – (Итоги науки и техники. Серия: Metalловедение и термическая обработка ; т. 9).

148. Скаков, Ю. А. Фазовые превращения при нагреве и изотермических выдержках в металлических стеклах / Ю. А. Скаков. – М. : Винити РАН, 1987. – С. 53–97. – (Итоги науки и техники. Серия: Metalловедение и термическая обработка ; т. 2).

149. Скотт, М. Термическая стабильность и кристаллизация металлических стекол / М. Скотт // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 106–117.

150. Скотт, М. Г. Кристаллизация : М. Г. Скотт // Аморфные металлические сплавы / Ф. Е. Люборский [и др.] ; под ред. Ф. Е. Люборского ; пер. с англ. А. М. Глезера. – М., 1987. – С. 137–164.

151. Скрипов, В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. – М. : Наука, 1984. – 232 с.

152. Соколов А. В. Оптические свойства металлов / А. В. Соколов. – М. : Физмашгиз, 1961. – 464 с.

153. Спейпен, Ф. Структура и пластическое течение аморфных сплавов / Ф. Спейпен // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 366–379.

154. Способ и устройство для изготовления сферического металлического порошка : заявка 1-42352 Япония, МКИ В 22 F 9/10. – № 59-259917 ; заявл. 11.12.84 ; опубл. 20.04.90 // РЖ ИСМ. – № 5. – С. 48.

155. Способ и устройство для изготовления тонких металлических нитей : заявка 3739847 ФРГ, МКИ В 22 D 11/01, В 22 F 9/08 / Schroeder H.-W.Dr., Tenhaven U. D. – заявл. 25.11.87 ; опубл. 19.12.89 // РЖ ИСМ. – № 1. – С. 29.

156. Способ и устройство для получения порошка аморфного сплава : заявка 59-5641 Япония, МКИ В 22 F 9/00, С 22 С 1/00 / Сибаура Д. – № 56-118442 ; заявл. 30.07.81 ; опубл. 13.09.84 // РЖ ИСМ. – № 10. – С. 64.

157. Способ и устройство для получения проволоки из аморфных металлических сплавов : заявка 2636552 Франция, В 22 D 11/01 / Bijaoni D., Duchefdelaville G. – опубл. 18.12.90 // РЖ ИСМ. – № 1. – С. 30.

158. Способ и устройство для получения тонкого порошка путем охлаждения капель расплава в сжиженном газе : пат. 4824478 США, МКИ В 22 F 9/08, 9/10 / Roberts P. R., Airey J. J., Blout J. E. – опубл. 17.01.90 // РЖ ИСМ. – № 2. – С. 43.

159. Способ изготовления порошков и фасонных изделий с нанокристаллической структурой : заявка № 0 288 785 ЕПВ, МКИ В 22 F 9/04 / Schlump W. – № 3714239 ; заявл. 29.04.87 ; опубл. 17.05.89 // РЖ ИСМ. – № 6. – С. 27.

160. Способ изготовления проволоки из легкоплавкого сплава для запайки люминисцентных ламп путем непрерывного выдавливания расплава через насадок в хладогент : заявка 60-72644 Япония, МКИ В 22 D 11/04, 11/10, С 22 С 1/02 / Yoshito H. – № 58-180532 ; заявл. 30.09.83 ; опубл. 12.12.86 // РЖ ИСМ. – № 1. – С. 54.

161. Способ изготовления тонкой металлической проволоки: заявка 3-1098 Япония, МКИ В 22 D 11/06. – № 57-215238 ; заявл. 07.12.82 ; опубл. 10.12.91 // РЖ ИСМ. – № 12. – С. 60.

162. Способ получения аморфной ленты из металлических сплавов методом спиннингования : пат. № 2277995, Россия, МКИ В 22 D 11/06 / Ковнеристый Ю. К., Шоршоров М. Х., Мальцев Т. Г., Коваленко Л. В. – № 2005105818/02 ; заявл. 02.03.05 ; опубл. 20.06.06 // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюл. – 2006. – № 17. – С. 271.

163. Способ получения аморфных металлических порошков : пат. № 4 406 700, США, МКИ В 22 F 9/04 / Arnulf J. Maeland, Succasunna N. J. – № 282898 ; заявл. 13.07.81 ; опубл. 27.09.83 // РЖ Мет. – 1984. – 7Е60.

164. Способ получения аморфных порошков из аморфных сплавов : пат. № 4 353 737 США, МКИ В 22 F 9/04, В 22 F 9/06 / R. Ranjam. – № 255020 ; опубл. 12.10.82 // РЖ Мет. – 1983. – 11Е148.

165. Способ получения дисперсного металлического материала : пат. 14214 Респ. Беларусь, МПК (2009) С1 В 22F 9/02 // Верещагин М. Н., Горанский Г. Г., Целуева С. Н., Кирилюк С. И. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого». – № а 20090767 ; заявл. 27.05.09 ; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 6. – С. 17.

166. Способ получения затвердевшего металлического порошка посредством быстрого охлаждения : заявка 1-136909 Япония, МКИ В

22 F 9/08, 9/10 / Shigezo F. (JP). – № 62-296346 ; заявл. 24.11.87 ; опубл. 27.3.90 // РЖ ИСМ. – № 4. – С. 56.

167. Способ получения композиционного порошка : заявка № 1-56810 Япония, МКИ В 22 F 9/08, 9/02. – № 62-214879 ; заявл. 28.08.87 ; опубл. 19.12.89 // РЖ ИСМ. – № 1. – С. 43.

168. Способ получения металлических волокон : пат. 4366 Респ. Беларусь, МПК В 22 F 9/08, В 22 D 11/04 / Верещагин М. Н., Целуев М. Ю., Кирилюк С. И. ; опубл. 30.03.02 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2002. – № 2.

169. Способ получения нанокристаллического сплава : пат. № 2348485, Россия, МКИ В 22 D 11/112, В 22 D 11/06, С 21 D 8/12 / Андреев С. В. [и др.]. – № 2006129591/02 ; заявл. 15.08.07 ; опубл. 10.03.09 // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюл. – 2009. – № 7.

170. Способ получения порошка металлического стекла : пат. 4523621 США, МКИ В 22 D 23/00 / Ranjom R. R. – опубл. 13.12.85 // РЖ ИСМ. – № 1. – С. 53.

171. Способ получения порошков аморфных сплавов : заявка № 0 131 969 ЕПВ, МКИ В 22 F 9/08, С 22 С 1/00 / Kumai K., Ichiyama T., Satoh T. – опубл. 23.09.85 // РЖ ИСМ. – № 10. – С. 26.

172. Способ производства металлического порошка : заявка 2-258906 Япония, В 22 F 9/10. – № 64-80545 ; заявл. 30.03.89 // РЖ ИСМ. – № 11. – С. 53.

173. Строение и природа металлических и неметаллических стекол / С. Г. Зайченко [и др.]. – Ижевск : Удм. гос. ун-т, 1987. – С. 100–101.

174. Структура и механические свойства сплавов Fe–Cr–В при переходе из аморфного состояния в кристаллическое / А. М. Глезер [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 64, № 6. – С. 1106–1109.

175. Структура и свойства газотермических покрытий из сплавов Fe–В–С и Fe–Ti–В–С / Ю. С. Борисов [и др.] // Порошковая металлургия. – 1987. – № 4. – С. 50–56.

176. Структурные превращения в газотермических покрытиях из сплава Ni₆₀Nb₄₀ при вакуумных отжигах / Ю. С. Борисов [и др.] // Порошковая металлургия. – 1986. – № 10. – С. 39–45.

177. Судзуки, К. Аморфные металлы : пер. с япон. / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото ; под ред. Ц. Масумото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.

178. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Бел. наука, 1998. – 583 с.

179. Ураяма, Киеск. Размол с помощью мельницы Angmill и ее применение при обработке порошков / Киеск Ураяма, Муцуро Есимуро, Тохай Екояма / Фуксай. Mikrometrics. – 1987. – № 3. – С. 66–69. – РЖ Мет, 1988. – 2Е24.

180. Уэндландт, У. Термические методы анализа : монография / У. Уэндландт ; пер. с англ. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – М. : Мир, 1978. – 527 с.

181. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела : пер. с нем. / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.

182. Хангер, Д. Механические свойства металлических стекол / Д. Хангер, Б. Л. Мордаик // Быстрозакаленные металлические сплавы : материалы V Междунар. конф., Вюрцбург, ФРГ, сент. 1984 г. / под ред. С. Штиба, Г. Варлимонда ; пер. с англ. А. В. Ревякина [и др.]. – М., 1989. – С. 258–264.

183. Хансен, М. Структуры двойных сплавов : справочник / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Metallurgizdat, 1962. – Т. 1. – 608 с.

184. Хильман, Х. О приготовлении аморфных лент методом спиннингования расплава / Х. Хильман, Х. Р. Хилбцингер // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 30–34.

185. Хоникомб, Р. У. К. Быстрозакаленные кристаллические сплавы / Р. У. К. Хоникомб // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. ; пер. с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 58–66.

186. Хорнбоген, Э. Метастабильные кристаллические фазы и стекла в тройных сплавах Fe–C–X / Э. Хорнбоген, И. Шмидт // Быстрозакаленные металлы : сб. науч. тр. / под ред. Б. Кантора ; пер с англ. под ред. А. Ф. Прокошина. – М., 1983. – С. 130–132.

187. Взаимодействие лазерного излучения с материалом при получении порошков и волокон / Ю. Д. Черниченко [и др.] // Литье и металлургия. – 2021. – № 1. – С. 114–123.

188. Шанк, Ф. А. Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М. : Металлургия, 1973. – 760 с.

189. Шаповалов, В. А. Получение быстрозакаленных лент способом спиннингования при плазменно-дуговой плавке / В. А. Шаповалов, Ю. А. Никитенко // Вопр. атомной науки и техники. Серия 98, Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. – 2011. – № 4. – С. 150–153.

190. Шмырева, Т. П. Особенности структуры и свойства детонационных покрытий / Т. П. Шмырева // Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий : материалы Всесоюз. конф., Минск, 24–26 мая 1983 г. – Минск, 1984. – Ч. 3: Принципы оптимизации структуры и свойств порошковых покрытий. – С. 166–169.

191. Эллиот, Р. П. Структуры двойных сплавов / Р. П. Эллиот. – М. : Металлургия, 1970. – Т. 2. – 472 с.

192. Argon, A. S. Inelastic deformation mechanisms in glassy and microcrystalline alloys / A. S. Argon // RQM : proc. fifth int. conf., 1985 / Elsevier sci. publ. – 1985. – Vol. 2. – P. 1325–1335.

193. Argon, A. S. Rapidly Quenched Metals / A. S. Argon, H. Y. Kuo // The Metals Society : int. conf. 3 rd., London, 1978 / B. Contor, ed. – London, 1978. – Vol. II. – P. 269–276.

194. Binary amorphous alloys of iron or cobalt and boron : pat. 4036638, International Classes : C 22 C 45/00 ; H 01 F 1/153 ; (IPC1-7): C 22 C 38/00 ; C 22 C 19/07 / Ray Ranjan (Morristown, NJ), Kavesh Sheldon (Whippany, NJ). – № 05/636323 ; filing date 11.28.75 ; publ. date 07.19.77.

195. Butyagin, P. Yu. Determination of energy yield of mechanochemical reactions / P. Yu. Butyagin, I. K. Pavlichev // Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 1. – P. 361–372.

196. Chen, H. S. Mechanical properties of Ni-Fe based alloy glasses / H. S. Chen, D. E. Polk // Non-Cryst. Solids. – 1974. – Vol. 15, № 2. – P. 174–178.

197. Chen, H. S. Stored energy in a cold – rolled metallic glass / H. S. Chen // Appl. Phys. Lett. – 1976. – № 29. – P. 328–330.

198. Chen, H. S. Ductile-brittle transition in metallic glasses / H. S. Chen // Materils Science and Engineering. – 1976. – Vol. 26, № 1. – P. 79–82.

199. Chen, H. S. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses / H. S. Chen, D. Turnbull // Acta Metal. – 1969. – Vol. 17. – P. 1021–1031.

200. Chen, H. S. Mater Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses / H. S. Chen // Mater. Sci. Eng. – 1976. – Vol. 23. – P. 151–154.

201. Chen, H. S. The Influence of Alloy Composition on Glass Formation and Properties / H. S. Chen, K. A. Jackson // Metallic Glasses, American Society for Metals / ASM, Metals Park (Ohio). – 1978. – P. 74.

202. Chen, H. S. Thermal and mechanical stability of metallic glass ferromagnets / H. S. Chen // *Scr. Met.* – 1977. – Vol. 11, № 5. – P. 367–370.
203. Etude de la cristallisation d'un alliage amorphe à base d'aluminium / B. Chenal [et al.] // *C. R. Acad. Sc. Paris. – Serie II.* – 1987. – Vol. 304, № 10. – P. 501–506.
204. Cheng, Y. Q. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng, E. Ma // *Progress in Materials Science.* – 2011. – Vol. 56. – P. 379–473.
205. Chou, C. P. Transformation behavior of Pd-Au-Si metallic glasses / C. P. Chou, D. Turnbull // *Non-Cryst. Solids.* – 1975. – Vol. 17. – P. 169–188.
206. Cohen, M.H. Molecular Transport in Liquids and Glasses / M.H. Cohen, D. Turnbull // *Chemical Physics.* – 1959. – Vol. 31, № 5. – P. 1164–1169.
207. Davis, L. A. Mechanics of metallic glasses / L. A. Davis // *RQM : prepr. second int. conf., Cambridge, 1975 / Cambr. univ. – Cambridge, 1975.* – 23 p.
208. Gaskell, P. H. On the density of transition metal-metalloid glasses / P. H. Gaskell // *Acta Met.* – 1981. – Vol. 29. – P. 1203–1211.
209. Gaskell, P. H. A new structural model for amorphous transition metals, silicides, borides, phosphorides and carbides / P. H. Gaskell // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1979. – Vol. 32, № 1. – P. 207–224.
210. Gaskell, P. H. Local and medium range structure in amorphous alloys / P. H. Gaskell // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – Vol. 75, № 2. – P. 329–346.
211. Gilman, J. J. Mechanical behavior of Metallic Glasses // *J. Appl. Phys.* – 1975. – Vol. 46, № 4. – P. 1625–1633.
212. Greer, A. L. Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass / A. L. Greer // *Acta Metall.* – 1982. – № 30. – P. 171.
213. Handnagy, T. Load relaxation studies of a metallic glass / T. Handnagy, D. Krenitsky, D. Ast. Li-Che-Yu. // *Scr. Met.* – 1978. – Vol. 12, № 1. – P. 45–48.
214. Hirth, J. P. Mechanism of shear of an amorphous metal / J. P. Hirth // *J. Mater. Sci.* – 1977. – Vol. 12, iss. 12. – P. 2540–2542.
215. Hume-Rothery, W. Eutectic compositions and liquid immiscibility in certain binary alloys / W. Hume-Rothery, E. Anderson // *Philos. Mag.* – 1960. – Vol. 5. – P. 383–405.
216. Inoue, A. / A. Inoue, K. Kobayashi, M. Nose // *Phys. (France).* – 1980. – Vol. 41. – № 8 – P. 831–834.

217. Superconductivity, magnetic susceptibility, and electronic properties of amorphous $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ru}_x)_80\text{P}_{20}$ alloys obtained by liquid quenching / W. L. Johnson [at al.] // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 18. – P. 206.
218. Jones, H. *Rapid Solidification of Metals and Alloys* : monograph / H. Jones. – London : Nortway Haouse, 1982. – 83 p.
219. Klement, W. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys / W. Klement, R. H. Willens, Pol Duwez // *Nature*. – 1960. – № 187. – P. 869–870.
220. On the hardness of coated systems / A. M. Korsunsky [at al.] // *Surfase and Coatinds Technology*. – 1998. – № 99. – P. 171–183.
221. Kovacs, I. / I. Kovacs, J. Lendvai // *Rev. Deform. Behaviour Mater.* – 1982. – Vol. 9. – P. 5–21.
222. Kovneristy, Yu. K. Investigation of phase equilibrium in mul TI-component titaniumbased alloys / Yu. K. Kovneristy, B. V. Molotilov, S. P. Alisova // *Awstr. of the 4-th Inter Conf. on Rapid Quenched Alloys / Jap. Inst. Of Metals*. – 1981. – P. 1.2 (7).
223. Latuszkiewicz, J. Ductile-to-brittle transition in Fe–Ni–Si–B metallic glasses / J. Latuszkiewicz, F. G. Zielinski, H. Matyja // *Proc. Int. Conf. Metal. Glass.: Science and Technology, Budapest, Hungary*. – Hungary, 1980. – Vol. 2. – P. 283–290.
224. Li, J. C. M. *Metallic Glasses* / J. C. M. Li. // *American Society of Metals Seminar*. – 1978. – P. 224–246.
225. Ma, D. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses / D. Ma, A. D. Stoica, X. L. Wang // *Nat Mater.* – 2009. – Vol. 8 (1). – P. 30–34.
226. Manan, M. K. / M. K. Manan, B. L. Jha // *Mater. Letters*. – 1980. – Vol. 15. – P. 1596–1598.
227. Marcus, M. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys / M. Marcus, D. Turnbull // *Materials Science and Engineering*. – 1976. – Vol. 23. – P. 211–214.
228. Masumoto, T. Mechanical characteristics of amorphous metals / T. Masumoto // *Sci. Repts. Res., Tohoku Univ.* – 1977. – Vol. A 26, № 4/5. – P. 246–262.
229. *Metal. Glass.: Science and Technology – conf., Budapest, Hungary, 1980 / Hungarian Foreign Trading Comp.* – Hungary, 1981. – 419 c.
230. Nagel, S. R. / S. R. Nagel, J. Tanc // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – Vol. 35. – P. 380.
231. Neuhauser, H. Rate of shear band formation in metallic glasses / H. Neuhauser // *Scr. Met.* – 1978. – Vol. 12, № 5. – P. 471–474.

232. Nielsen, N. J. V. // *Ztsch. Metallk.* – 1980. – Bd. 70, H. 3. – P. 180–186.

233. Pampillo, C. A. *Comprehensive Plastic-Deformation of a Bulk Metallic Glass* / C. A. Pampillo, H. S. Chen // *Mater. Sci. Eng.* – 1974. – Vol. 13. – P. 181–188.

234. Polk, D. E. The preparation and thermal and mechanical properties of new titanium rich metallic glasses / D. E. Polk, B. C. Giessen // *Metallic Glasses* / J. J. Gilman, H. J. Leamy / ASM Metals Park (Ohio). – 1978. – P. 1.

235. Polk, D. E. Flow of melt and glass forms of metallic alloys / D. E. Polk, D. Turnbull // *Acta Metall.* – 1972. – № 20. – P. 493–498.

236. Magini, M. Power measurements during mechanical milling. II. The case of «single path cumulative» solid state reaction / M. Magini // *Acta Materialia.* – 1998. – Vol. 46, № 8. – P. 2841–2850.

237. Ramachandrarao, P. On glass-formation in metal-metal systems / P. Ramachandrarao // *Ztsch. Metallk.* – 1980. – Bd. 71, H. 3. – P. 172–177.

238. Sethi, V. K. Transmission electron microscopy of shear bands in amorphous metallic alloys / V. K. Sethi, R. Gibala, A. H. Heuer // *Scr. Met.* – 1978. – Vol. 12, № 2. – P. 207–209.

239. Spaepen, F. A. Structural Model for the Solid-Liquid Interface in Monatomic Systems / F. A. Spaepen // *Acta Metallurgica.* – 1975. – Vol. 23, № 6. – P. 729–743.

240. Structural defects in amorphous solids Statistical analysis of a computer model / D. Srolovitz [et al.] // *Philosophical Magazine A.* – 1981. – Vol. 44. – P. 847–866

241. Streletskii, A. N. Mechanical alloying for structural applications / A. N. Streletskii // *Proceedings of II Int. Conf. of Structural Application of Mech. Alloying, Vancouver, Canada* // ASM International Materials Park Publishing, Ohio. – 1993. – P. 51–58.

242. Structure of bulk amorphous Pd–Ni–P alloys determined by synchrotron radiation / T. Egami [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A. Phys Metall Mater Sci.* – 1998. – Vol. 29 (7). – P. 1805–1809.

243. Takahashi, M. The Change in Static Magnetic Properties with Isothermal Annealing in Amorphous Ferromagnetic Alloys / M. Takahashi, T. Miyazaki, A. Watanabe // *Japan Inst. Metals.* – 1979. – Vol. 43. – P. 339–347.

244. Takayama, S. Review amorphous structures and their formation and stability / S. Takayama // *Material Science.* – 1976. – Vol. 11, № 2. – P. 164–165.

245. Taub, A. I. Scaling the kinetics of flow and relaxation in amorphous alloys / A. I. Taub, J. L. Walter // Mater. Sci. And Eng. – 1984. – Vol. 62, № 66. – P. 249–260.

246. Taub, A. I. The kinetics of structural relaxation of a metallic glass / A. I. Taub, F. Spaepen // Acta Met. – 1980. – Vol. 28, № 10. – P. 1781–1788.

247. Tsao, S. S. Effects of annealing on the isoconfigurational flow of a metallic glasses / S. S. Tsao, F. Spaepen // Acta. Met. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 891–895.

248. Vogel, W. Struktur und kristallisation der gläser / W. Vogel. – Leipzig : VEB Dentscher Vegal fur Grundstoffindustrie, 1975. – 281 s.

249. Wang, R. Non-crystallinity and polymorphism in elemental solids / R. Wang, M. D. Merz / Nature. – 1976. – Vol. 260. – P. 35–36.

250. Zielinski, P. O. Slip bands in metallic glasses / P. O. Zielinski, D. G. Ast // Phil. Mag. – 1983. – Vol. 48 A, № 5. – P. 811–824.

Научное издание

Верещагин Михаил Николаевич
Целуева Светлана Николаевна
Целуев Михаил Юрьевич

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ
ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ**
Монография

Ответственный за выпуск *Н. Г. Мансурова*
Редактор *Т. Н. Мисюрова*
Компьютерная верстка *И. П. Минина*

Подписано в печать 30.06.22.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Ризография. Усл. печ. л. 17,44. Уч.-изд. л. 16,94.
Тираж 100 экз. Заказ № 389/39.

Издатель и полиграфическое исполнение
Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого.
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.
пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель