

УДК 621.7.014.

М. Н. ВЕРЕЩАГИН¹, Г. Г. ГОРАНСКИЙ², М. Ю. ЦЕЛУЕВ¹,
С. И. КИРИЛЮК¹, С. Н. ЦЕЛУЕВА¹

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si

¹Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
²Белорусский национальный технический университет

Поступило 09.04.2004

Введение. В последнее время аморфные сплавы, полученные быстрой закалкой из расплава со скоростью 10^5 – 10^7 К/с в виде ленты толщиной несколько десятков микрон, находят все более широкое применение, поскольку обладают уникальными магнитными, электрическими, коррозионными и механическими свойствами при достаточной термической стабильности [1]. Уникальность механических свойств аморфных сплавов заключается, прежде всего, в сочетании высокой прочности, близкой к теоретически возможному пределу для твердого тела, и достаточной пластичности [2]. По своим прочностным характеристикам аморфные сплавы могут весьма успешно конкурировать с широко распространенными высокопрочными сталями и сплавами.

Структурно-чувствительные механические свойства в большой степени зависят от условий получения аморфных сплавов при быстрой закалке из расплава. Важное значение имеет вопрос повышения термической стабильности структуры аморфных сплавов в процессе получения. Цель настоящей работы — изучение влияния условий получения на физико-механические свойства и структуру быстрозакаленного аморфизуемого сплава системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала для получения высокопрочных лент в процессе быстрой закалки из расплава использовался аморфизуемый сплав состава (масс.): Fe — 6,68%; Ni — 2,42%; Co — 8,88%; Cr — 6,42%; Mo — 4,8%; B — 0,32%; Si. Высокопрочные ленты различной толщины получали методом спиннингования [3] расплава на цилиндрическую поверхность медного диска. Индукционное плавление исходного материала осуществляли в кварцевой трубке в атмосфере аргона. Геометрические параметры и микроструктуру быстрозакаленных образцов изучали на металлографическом микроскопе «Неофот-21». Микротвердость измеряли при вдавливании в образец алмазной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Предел прочности и относительное удлинение образцов при растяжении определяли на испытательной машине «Инстрон-1195» согласно ГОСТ 11701-84 и ГОСТ 1497-84. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ быстрозакаленных образцов выполняли на дифрактомере «Дрон-3» в монохроматизированном CoK_α -излучении. Степень дефектности кристаллической структуры материала образца оценивали по уширению линий дифракционных максимумов. За эталон принимали образец исследуемого состава отожженный в вакууме при 850 °С в течение 30 мин. Изотермический отжиг быстрозакаленных образцов выполняли в вакуумной электропечи СНВ-1.31. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов осуществляли в среде аргона на дериватографе Q-1000 системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely.

Результаты эксперимента и их обсуждение. 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 [4]. Зависимости предела прочности, микротвердости и относительного удлинения исследуемого сплава от толщины быстрозакаленных лент (рис. 1), полученных методом спиннингования расплава, показывают, что с увеличением скорости закалки из расплава прочность и твердость сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Очевидно, что указанные различия в механических свойствах лент обусловлены структурными изменениями в строении сплава, связанными с различными условиями получения быстрозакаленных образцов.

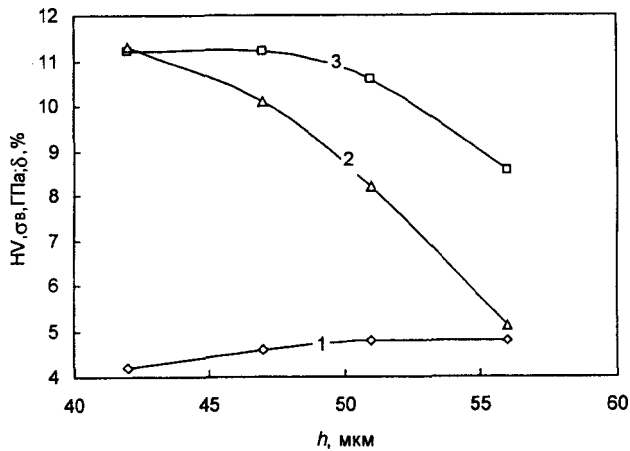


Рис. 1. Зависимость механических характеристик аморфного сплава от толщины h быстрозакаленных образцов (1 - δ , 2 - σ_v , 3 - HV)

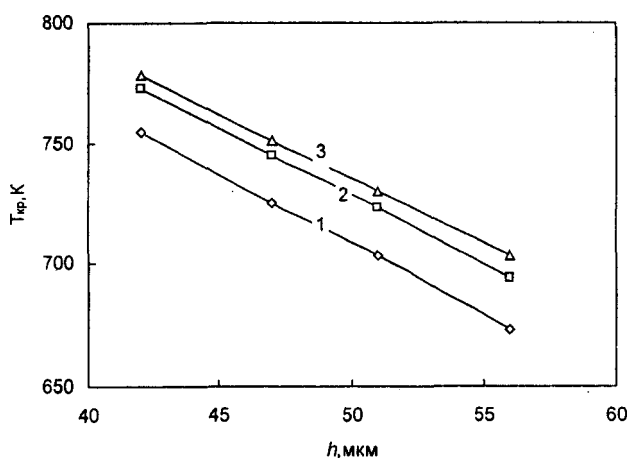


Рис. 2. Зависимость температуры $T_{кр}$ кристаллизации аморфного сплава от толщины h быстрозакаленных образцов при различных скоростях V_H нагрева в процессе ДТА (1 - $V_H = 2$ К/мин; 2 - $V_H = 5$ К/мин; 3 - $V_H = 10$ К/мин)

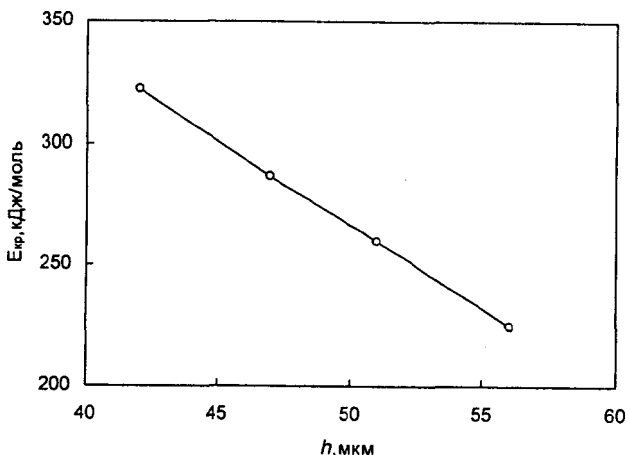


Рис. 3. Зависимость энергии $E_{кр}$ активации процесса кристаллизации аморфного сплава от толщины h быстрозакаленных образцов

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 не зависимо от толщины все быстрозакаленные образцы имеют рентгеноаморфное строение.

С целью оценки температурной стабильности структуры аморфного сплава быстрозакаленные ленты были исследованы методом ДТА. Зависимости температуры кристаллизации, оцененной по температуре начала экзотермического эффекта, при различных скоростях нагрева аморфного сплава в процессе ДТА от толщины быстрозакаленных лент (рис. 2) свидетельствуют, что термическая стабильность аморфной структуры увеличивается с ростом скорости закалки расплава. Кроме того, в результате исследования было обнаружено некоторое возрастание температуры экзотермического пика при увеличении скорости V_H нагрева быстрозакаленных образцов в процессе ДТА. Данное обстоятельство позволило использовать уравнение Киссинджера [5] для расчета энергии $E_{кр}$ активации процесса кристаллизации аморфного сплава при непрерывном нагреве. Согласно данному выражению, зависимость смещения температуры T_{max} экзотермического пика от изменения скорости V_H в координатах $\lg(T_{max}^2/V_H) - 1/T_{max}$ является прямой, с наклоном к оси $1/T_{max}$ равным отношению $E_{кр}/R$ (R — универсальная газовая постоянная). Обработка экспериментальных данных, полученных при нагреве быстрозакаленных лент в процессе ДТА с различной скоростью, по методу наименьших квадратов позволила установить зависимость энергии активации кристаллизации аморфного сплава от толщины быстрозакаленных образцов (рис. 3), согласно которой рост скорости закалки приводит к существенному увеличению $E_{кр}$. Увеличение температур кристаллизации при ДТА, а также рост энергий активации кристаллизации аморфных образцов с ростом скорости закалки из расплава свидетельствуют о наличии в строении их материала определенных отличий, повлекших за собой возрастание термической стабильности аморфной структуры.

Поскольку исследования микроструктуры различия в строении быстрозакаленного

сплава в зависимости от условий получения не выявили, очевидно, что все изменения структуры аморфного материала, сопровождающиеся различным уровнем его физико-механических

свойств, произошли на уровне кластеров — кристаллоподобных структурных единиц аморфных сплавов размером порядка 1 нм [6]. Непосредственное наблюдение кластеров в аморфных сплавах возможно [7] при использовании высокоразрешающей электронной микроскопии, однако в этом случае достаточно сложно судить об их количестве и распределении в материале. Качественно оценить влияние условий быстрой закалки на концентрацию кластеров в аморфных сплавах возможно косвенными методами, например, изучая механизм и кинетику кристаллизации аморфной фазы [4]. 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. Отметим, что данное предположение экспериментально подтверждается [4] для полиморфной и эвтектической кристаллизации аморфных сплавов.

С целью изучения механизма и кинетики кристаллизации аморфного сплава был выполнен изотермический отжиг двух разнотолщинных лент при температурах кристаллизации, определенных методом ДТА. Время отжига менялось с целью последующей оценки кинетики кристаллизации аморфного материала.

При исследовании характера изменения микроструктуры исследуемого сплава в процессе кристаллизации аморфной фазы методом оптической микроскопии участки, где произошла кристаллизация, легко выявляются травлением, тогда как аморфная фаза остается химически инертной. В медленнее закаленном материале на конечных этапах кристаллизации наблюдаемое число образовавшихся кристаллов велико, их размеры относительно небольшие. Напротив, в быстрее закаленном материале число образовавшихся кристаллов заметно меньше, а размеры больше.

Методом рентгеноструктурного рентгенофазового анализа было оценено содержание кристаллической фазы и особенности кристаллизующихся фаз на различных этапах изотермического отжига быстрозакаленных лент. Общая кинетика объемной кристаллизации аморфного материала для разнотолщинных быстрозакаленных лент представлена на рис. 4.

В соответствии с уравнением Джонсона-Мела-Аврами (Д-М-А) [8] кинетика изменения объемного содержания $X(t)$ кристаллической фазы в отжигаемых аморфных материалах может быть представлена в координатах $\ln(-\ln(X(t) - 1)) - \ln(t)$ в виде прямой линии, наклон которой к оси $\ln(t)$ представляет собой показатель n роста в уравнении Д-М-А. Обработка экспериментальных данных кинетики кристаллизации исследуемого аморфного сплава методом наименьших квадратов позволила определить численные значения показателя n роста в исследованных случаях.

На ранних стадиях изотермического отжига быстрозакаленных лент 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 [4] о первичной гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью, присутствующих в аморфной матрице закалочных зародышей (образование новых зародышей минимально и не оказывает существенного влияния на общую кинетику процесса). Появление интерметаллидных σ -фазы (FeCr), λ -фазы (FeCrMo), бориды Fe_2B происходит примерно через 10 мин отжига, тогда как бориды Ni_2B , Co_2B , силицид $FeSi$ начинают формироваться лишь через 15–20 мин. Инкубационный период, по-видимому, обусловлен необходимостью развития в материале диффузии для достижения в отдельных микрообъемах сплава требуемо-

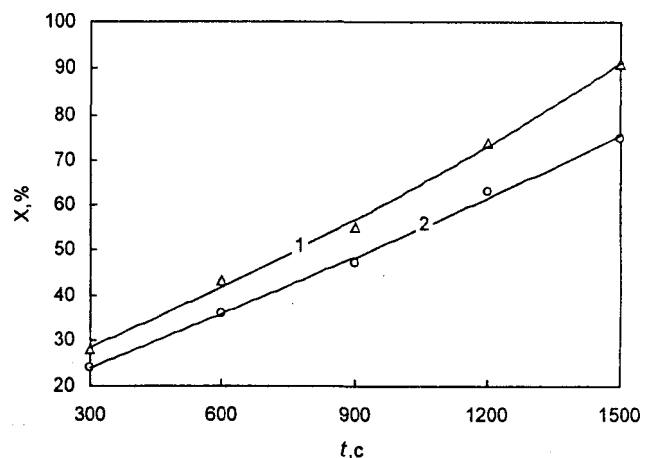


Рис. 4. Кинетика кристаллизации аморфного сплава в процессе изотермического отжига при температуре $T_{кр}$ кристаллизации для различных толщин h быстрозакаленных образцов (1 — $T_{кр} = 703$ К, $h = 51$ мкм; 2 — $T_{кр} = 755$ К, $h = 42$ мкм)

го стехиометрического соотношения образующих указанные соединения компонентов. Динамичнейший рост химических соединений идет практически с постоянными скоростями, что позволяет утверждать о преобладающем эвтектическом характере процесса их формирования. В целом для образцов закаленных с разной скоростью в кинетике формирования кристаллических фаз имеются определенные отличия. Так, общее количество кристаллических твердых растворов на основе α - и γ -фаз через равное время отжига существенно меньше в быстрее закаленном образце. 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. Согласно установившемуся мнению [4], все вышесказанное свидетельствует о наличии в медленнее закаленном материале существенно большего количества исходных закалочных зародышей.

Наличие кластеров в аморфных сплавах непосредственно связано с особенностями структуры металлических расплавов, обладающей [9] динамически устойчивыми флуктуациями химического состава и плотности — ассоциатами. Отличия 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, так как при увеличении переохлаждения их размеры становятся больше критического. Кроме того, в аморфных сплавах присутствуют не связанные с ассоциативной структурой металлических расплавов кластеры, которые образуются путем гомогенного зарождения в переохлажденном расплаве при быстрой закалке в интервале от температуры плавления до температуры стеклования. В соответствии с этим представлением возрастание скорости закалки расплава должно согласовываться с уменьшением количества кластеров в аморфных сплавах, что и было подтверждено экспериментально. Увеличение скорости закалки из расплава должно приводить к сдвигу распределения кластеров по размерам в сторону уменьшения, т. е. приводить к снижению степени их ближнего порядка.

Согласно дислокационной модели Гилмана [10] 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.

Литература

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., 1987.
2. Глезер А. М., Молотилев Б. В., Утевская О. Л. // Металлофизика. 1983. Т. 5, № 1. С. 29—45.
3. Дэвис Г. А. // Быстрозакаленные металлы. Сб. научн. трудов. М., 1983. С. 11—30.
4. Ефимов Ю. В., Варлимонд Г., Мухин Г. Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы. М., 1988.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978.
6. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М., 1992.
7. Глезер А. М., Молотилев Б. В., Овчаров В. П. и др. // ФММ. 1987. Т. 64, вып. 6. С. 1106—1109.
8. Льюис Б. Г., Дэвис Х. А., Уорд К. Д. // Быстрозакаленные металлы. Сб. научн. трудов. М., 1983. С. 180—188.
9. Арсентьев П. П., Каледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М., 1976.
10. Gilman J. J. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, N 4. P. 1625—1633.

VERESCHYAGIN M. N., GORANSKY G. G., TSELUEV M. Y., KIRILUK S. I., TSELUEVA S. N.

INFLUENCE OF PRODUCTION CONDITIONS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF AMORPHOUS Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si ALLOY

Summary

We show the results of study of structure and physical and mechanical properties of amorphous Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si alloy after rapid quenching and its structural peculiarities during the annealing at crystallization temperature. Direct connections between physical and mechanical properties and structure of amorphous alloy and its production conditions are confirmed.