

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.7.014

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ РАСПЛАВА

М. Н. ВЕРЕЩАГИН⁺, Д. Л. СТАСЕНКО, М. Ю. ЦЕЛУЕВ

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, пр. Октября 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.

Представлены результаты исследований особенностей аморфизации сложнолегированных сплавов на железной основе при быстрой закалке из расплава. Показано, что в процессе аморфизации образуются упорядоченные массивы атомов с высокой плотностью упаковки – пересыщенные твердые растворы различных классов. Сложное легирование сплавов на основе железа обеспечивает значительное упрочнение получаемого продукта в процессе быстрой закалки расплава и высокую температурную стабильность сплавов в процессе нагревания. Выполнена оценка аморфизирующей способности сложнолегированных железных сплавов.

Введение

Особое место среди современных сплавов занимают прецизионные сплавы – материалы с заранее заданными физическими свойствами. Одним из основных направлений развития металлургии в области прецизионных сплавов является получение материалов в аморфном и микрокристаллическом состояниях. Особенности аморфного состояния металлических сплавов обычно рассматривают с учетом двух основных аспектов: анализа процесса формирования аморфного состояния и изучения структуры аморфных металлических сплавов. Первый аспект обычно рассматривают на основе аппарата термодинамики, второй – с использованием структурных моделей.

Переход вещества из жидкой фазы в твердую стеклообразную характеризуется специфическими особенностями, которые не наблюдаются при обычной кристаллизации. Функции состояния (энтропия, энтальпия, энергия) изменяются с уменьшением температуры непрерывно и почти линейно, однако вблизи температуры стеклования на кривых появляются перегибы. Первые производные от функции состояния по температуре (теплоемкость, коэффициент термодинамического расширения) меняются вблизи температуры стеклования скачкообразно, а вторые производные (теплопроводность, диэлектрические потери) характеризуются наличием максимума, что позволяет феноменологически рассматривать стеклообразование как термодинамический переход II рода [1].

Цель работы – анализ процесса аморфизации сложнолегированных сплавов на железной основе при быстрой закалке расплава.

Методика исследований

В качестве исходного материала для получения волокон в процессе быстрой закалки расплава использовали прецизионные сплавы Fe–B–Si–Cr, Fe–Cr–Ni–Mo–B–Si и Fe–P–C–Al. После вакуумного переплава шихты соответствующего состава методом быстрой закалки расплава спиннингованием на торцевую поверхность диска-кристаллизатора при температуре 1200–1400 °С были получены дискретные волокна. В качестве тигля для плавления сплавов применяли кварцевую трубку с капиллярным отверстием 0,25–0,3 мм при избыточном давлении аргона 0,2–0,5 МПа. Температуру расплава фиксировали с помощью прецизионного пирометра «Крок-2» с погрешностью измерения ± 2 °С. Угловую скорость диска-кристаллизатора фиксировали датчиком оборотов ПДФ-1 в системе управления электроприводом. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре «Дрон-3» в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении в следующем режиме: напряжение 30 кВ, ток 20 мА, скорость счетчика 2 %/мин, скорость диаграммной ленты 720 мм/ч. В качестве монохроматизатора использована пластина пиролитического графита. В качестве эталона приняты сплавы указанных составов, отожженные в вакууме при 850 °С. Степень аморфизации материала оценивали по уширению линий рентгенограмм методом аппроксимации. Идентификацию фаз, присутствующих в материале, проводили расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM. Изуче-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

ние структуры проводили на оптическом микроскопе Neophot-21. Микротвердость исследуемых образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76 при нагрузке 0,5 Н и временем выдержки под нагрузкой 10 с.

Размер получаемых изделий определяли путем рассева в наборе микропрецизионных сит на специальном встряхивающем устройстве в течение 30 мин с последующим определением массы каждой фракции при помощи аналитических весов.

Результаты исследований

В сплавах системы ТМ–М (ТМ–переходный металл; М–металлоид) максимальная устойчивость соответствует эвтектическим точкам равновесных диаграмм состояния. При этом определяющую роль в образовании аморфной структуры играет сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами расплава. Образование в структуре ассоциатов, отличных от нелегированного аморфного сплава, создает кинетически выгодные условия для изменения типа кристаллизации. Ключевую роль во взаимодействии между атомами, влияющими на рост температуры перехода из аморфного в кристаллическое состояние, играет увеличение электронной концентрации d - и s -электронов [1].

На повышение стабильности структуры и улучшение физико-механических свойств высокопрочных сплавов на железной основе наибольшее влияние оказывает соответствующий набор легирующих компонентов. Вследствие высокого взаимодействия переходных металлов с металлами подгруппы железа при закалке из жидкого состояния образуется аморфная фаза типа $Me-Me$ в широком интервале концентраций. Бор является наиболее эффективной легирующей добавкой в прецизионных сплавах на основе железа для по-

лучения аморфной структуры при быстрой закалке расплава [2], при этом оптимальная концентрация бора в сплавах на железной основе составляет 3,7÷4,5 мас. %.

Небольшие добавки тугоплавких металлов также повышают температуру перехода. Здесь имеет значение увеличение прочности связи атома – основы M_1 и легирующего металла M_2 , а в качестве критерия устойчивости аморфного состояния целесообразно использовать разницу электроотрицательности переходных металлов и металлов подгруппы железа, переходных металлов и металлоидов. С ростом этой разницы наблюдается возрастание температуры термической стабильности аморфных сплавов.

Повышение устойчивости аморфных сплавов за счет увеличения переохлаждения или скорости охлаждения связано с уменьшением закалочных зародышей, причем склонность к аморфизации определяется кинетическими критериями, что задерживает зарождение и рост кристаллов в расплаве [3]. К ним относятся: высокие значения скорости охлаждения, коэффициента вязкости, энергии поверхностного натяжения на границе раздела жидкой и твердой фаз, энтропии плавления сплава.

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния скорости охлаждения при быстрой закалке расплавов систем Fe–Cr–Ni–Mo–B–Si (а) и Fe–P–C–Al (б) на предел прочности σ_b сплавов и микротвердость H_u . Можно видеть, что предел прочности сплавов интенсивно повышается с ростом переохлаждения расплава.

Образование аморфной фазы по типу $Me-Me$ при увеличении скорости закалки расплава или в результате распада твердых растворов сопровождается резким изменением твердости (рис. 1). Образующиеся из α -твердого раствора аморфные

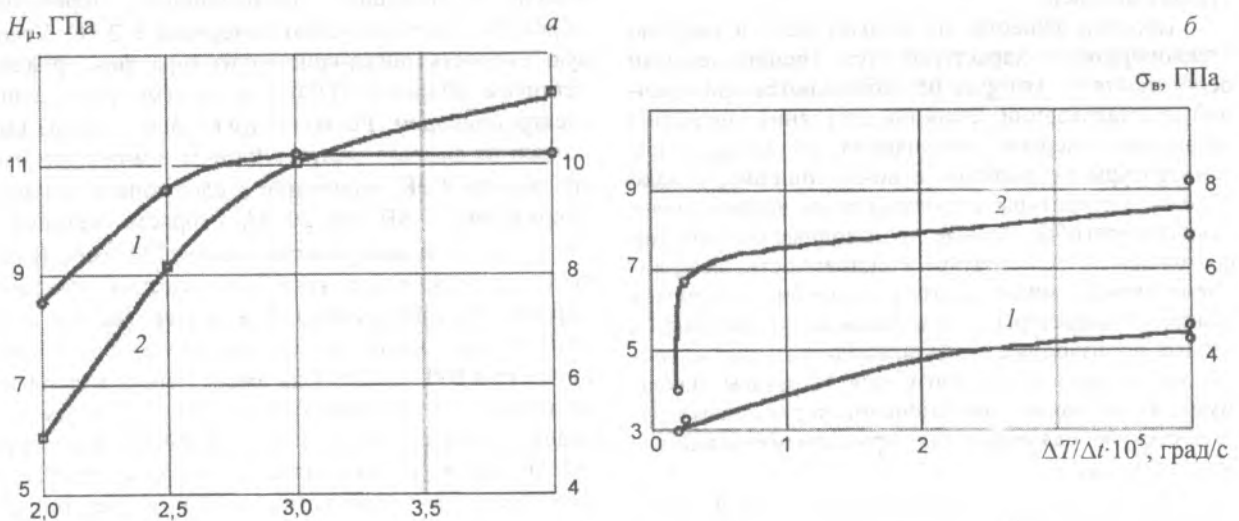


Рис. 1. Влияние скорости закалки расплава на: 1 – предел прочности и 2 – микротвердость высокопрочной нити из сплавов на железной основе: а – система Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si; б – Fe–Al–P–C–Si–B)

фазы FeCr и FeCrMo, а также соединения на основе металлов с В, Р, С, Si имеют твердость на порядок выше твердости α -фазы, из которой они образуются. В дальнейшем микротвердость возрастает плавно и стабилизируется при скорости охлаждения $\sim 3 \cdot 10^5$ К/с. Структура аморфных сплавов во многом схожа 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 [3]. В выбранном диапазоне режимов высокоскоростной закалки материалы являлись рентгеноаморфными, о чем свидетельствует размытие всех дифракционных максимумов. На рис. 2 показаны кривые ДТА образцов сплава, закаленных с разной скоростью, в процессе изотермического отжига. Можно видеть, что данные сплавы обладают высокой температурной стабильностью вплоть до температуры ~ 450 – 500 °С.

Твердые растворы с объемно-кристаллической решеткой железа формируются непосредственно из

жидкости, причем рост скорости охлаждения ведет к усилению на рентгенограммах линий α -Fe.

С точки зрения кинетики кристаллизации возможность образования аморфной структуры прецизионного сплава определяется частотой образования способных к росту зародышей кристаллической фазы, скоростью роста кристаллов и охлаждения расплава.

Согласно теории Джонсона–Мела–Аврами [1] относительное количество X малой доли кристаллической фазы, образующейся за время t , в предположении постоянства частоты гомогенного зародышеобразования и роста сферических кристаллов определяется выражением:

$$x = \pi/3 (I_{\text{гом}} u_k^3 t^4), \quad (1)$$

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

Частота гомогенного образования кристаллического зародыша в стационарных температурных условиях равна:

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

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 кристаллического зародыша в 1 моль вещества.

Для металлических расплавов согласно теории Ульмана–Девиса [4]:

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

где $T_{\text{от}} = T/T_{\text{пл}}$; $\Delta T_{\text{от}} = (T_{\text{пл}} - T)/T_{\text{пл}}$; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления сплава.

Скорость роста кристалла [4]:

$$U_k = \frac{fD}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{\text{от}} \cdot \Delta H_{\text{от}}}{RT}\right) \right], \quad (4)$$

где f – относительное количество узлов на поверхности растущего кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из жидкости; $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления.

Считая, что выполняется соотношение Стокса–Эйнштейна [1] вида:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta(T)a_0}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; $\eta(T)$ – температурная зависимость динамического коэффициента вязкости, из уравнения (1) с учетом равенств (2)–(5) получим:

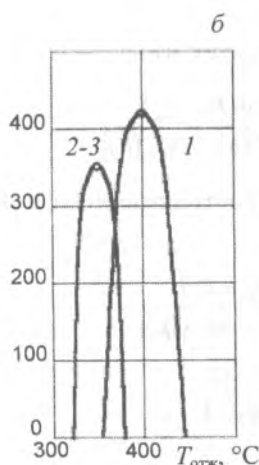
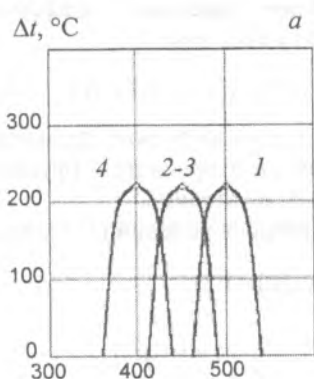


Рис. 2. Термограммы образцов металлических нитей в процессе их изотермического отжига при различных скоростях охлаждения: 1 – $\Delta T/\Delta t$, 10^5 К/с = 4; 2 – 3; 3 – 2,5; 4 – 2; а – система Fe–Cr–Ni–Mo–Co–B–Si; б – Fe–Al–P–C–Si–B

$$t = \frac{9,3\eta(T)}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 \exp\left(\frac{1,07}{T_{от}^3 \Delta T_{от}^2}\right)}{f^3 N \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_{от} \Delta H_{от}}{RT}\right)\right]^3} \right\}^{1/4} \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет построить зависимости температура–время–превращения (ТВП) и определить время, необходимое для образования заданного количества кристаллической фазы.

Как отмечалось выше, процесс аморфизации сплавов в условиях сверхбыстрого охлаждения из расплава можно рассматривать как фазовый переход II рода [1]. Поэтому наличием скрытых теплот фазовых переходов при затвердевании металла можно пренебречь. Наличие окислов и газов на поверхности кристаллизатора препятствуют теплопереносу от охлаждаемого материала. Неидеальность теплового контакта учтем введением коэффициента теплопередачи по закону Ньютона. В предположении одномерного теплового потока в направлении теплоприемника и постоянства теплофизических свойств охлаждаемого материала математическую задачу охлаждения волокна сформулируем в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (7)$$

при краевых условиях $T = T_0$ при $t = 0$,

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ при } r = 0;$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T - T_d) \text{ при } r = h, \quad (8)$$

где $\alpha = K^n/\lambda$; λ – коэффициент теплопроводности; K^n – коэффициент теплообмена (по закону Ньютона); T_d – температура диска кристаллизатора; T_0 – температура расплава.

Для решения параболического уравнения (7) необходимо сделать следующие допущения: расчет ведется только для однофазной части (жидкой и твердой), когда отсутствуют внутренние источники тепла; несмотря на большие градиенты, соблюдается неравенство $\tau_p(\partial q/\partial t) \ll \lambda \Delta T$, где τ_p – время релаксации; q – тепловой поток; конвективным теплообменом можно пренебречь, т. к. $(Gr, Pr) \ll 10^3$, где Gr, Pr – критерии Грасгофа и Прандтля соответственно.

С учетом допущений для интегрирования уравнений (7) с краевыми условиями (8) используем интегральное преобразование Лапласа:

$$L[T(t)] = \bar{T}(s) = \int_0^\infty e^{-st} T(t) dt = u, \quad (9)$$

где t – действительная переменная (время); $s = \sigma$

+ $i\omega$ – комплексная переменная; $L[T(t)]$ – операция прямого интегрирования Лапласа.

С учетом выражения (9) вместо уравнений (7) и (8) имеем зависимости:

$$ah^2 \left[\partial^2 u / \partial r^2 + (1/r) \partial u / \partial r \right] = su - T_0', \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=h} = -\alpha \left(u - \frac{T_d}{s} \right). \quad (11)$$

Уравнение (10) можно привести к однородному уравнению путем замены:

$$u = v + T_0'/s. \quad (12)$$

Учитывая соотношение (12) и замену переменных $r = hx$, можно получить выражения:

$$\left[\partial^2 v / \partial x^2 + (1/x) \partial v / \partial x - sh^2 v / a^2 \right] = 0; \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x=1} = -\alpha h \left(v + \frac{T_0' - T_d}{s} \right). \quad (14)$$

Вводя в уравнение (13) обозначение $\mu^2 = -sh^2/a^2$, можно получить уравнение для функции Бесселя. Общее решение дифференциального уравнения (13) имеет вид:

$$v(r, s) \equiv v(hx, s) \equiv v(x, s) = c_1 J_0(\mu x) + c_2 N_0(\mu x), \quad (15)$$

где J_0, N_0 – цилиндрические функции нулевого порядка первого и второго рода (функции Бесселя и Неймана) соответственно.

Из пограничных условий (14) можем найти:

$$\mu_1 J_0'(\mu) + \mu_2 N_0'(\mu) = 0,$$

$$\mu_1 c_1 J_1(\mu) = \alpha h \left[c_1 J_0(\mu) + \frac{T_0' - T_d}{s} \right].$$

Отсюда следует, что

$$c_2 = 0, \quad c_1 = \frac{\alpha h (T_0' - T_d)}{s [\mu J_1(\mu) - \alpha h J_0(\mu)]}. \quad (16)$$

С учетом соотношений (16) общее решение (15) имеет вид:

$$u(r, s) = \frac{\alpha h (T_0' - T_d)}{s [\mu J_1(\mu) - \alpha h J_0(\mu)]} \times \\ \times J_0 \frac{\mu r}{h} + \frac{T_0'}{s} \equiv \frac{q_1(s)}{s q_2(s)}, \quad (17)$$

$$\text{где } q_1(s) = \alpha h (T_0' - T_d) J_0 \left(\frac{\mu r}{h} \right) + T_0' q_2(s),$$

$$q_2(s) = \mu J_1(\mu) - \alpha h J_0(\mu).$$

Применив к функции (17) обратное преобразование Лапласа получим выражение вида:

$$T(r, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\omega}^{\sigma_0 + i\omega} u(r, s) e^{st} ds.$$

Замкнув контур интегрирования в левой полуплоскости можно получить выражения:

$$T(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \text{выч} \left[u(r, s) e^{st}; s = s_n \right] + \text{выч} \left[u(r, s) e^{st}; s = 0 \right], \quad (18)$$

где s_n – корни уравнения $q_2(s) = \mu J_1(\mu) - \alpha h J_0(\mu) = 0$; $\mu = h \sqrt{-s/a}$.

Таким образом, если s_n – n -й корень уравнения $q_2(s) = 0$, то $s_n = -\mu_n^2 a^2 / h^2$. Корни s_n – действительные, простые и лежат в отрицательной части оси абсцисс. Поэтому получаем выражение следующего вида:

$$\begin{aligned} \text{выч} \left[u(r, s) e^{st}; s = s_n \right] &= \frac{q_1(s_n) e^{s_n t}}{s_n q_2'(s_n)} = \\ &= \frac{2(T_0' - T_d) J_0\left(\frac{\mu_n r}{h}\right) J_1(\mu_n)}{\mu_n [J_1^2(\mu_n) + J_0^2(\mu_n)]} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 a^2}{h^2} t\right), \end{aligned}$$

$$\text{выч} \left[u(r, s) e^{st}; s = 0 \right] = \frac{q_1(0)}{q_2(0)} = T_d.$$

С учетом полученных выражений решение (18) примет вид:

$$\begin{aligned} T(r, t) &= T_d + (T_0' - T_d) \times \\ &\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0\left(\frac{\mu_n r}{h}\right) J_1(\mu_n)}{\mu_n [J_1^2(\mu_n) + J_0^2(\mu_n)]} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 a^2}{h^2} t\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Дифференцируя выражение (19) по времени t , можно получить уравнение для определения скорости охлаждения капле расплава, попавших на диск кристаллизатора:

$$\begin{aligned} \dot{T}(r, t) &= \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = -\frac{a^2 (T_0' - T_d)}{h^2} \times \\ &\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0\left(\frac{\mu_n r}{h}\right) J_1(\mu_n) \mu_n}{J_1^2(\mu_n) + J_0^2(\mu_n)} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 a^2}{h^2} t\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Равенства (19) и (20) позволяют определить температурное поле и скорость охлаждения волокна, что в совокупности с равенством (6) дает возможность установить связь между тепловыми условиями охлаждения и процессами структурообразования в охлаждаемом материале.

Объемное содержание кристаллической фазы в быстро охлаждаемом материале волокна можно определить графически – путем наложения ТВП-диаграммы и температурно-временных зависимостей охлаждения сплава.

ТВП – диаграммы и кривые охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 3.

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 α -Fe фазы, которая с большей вероятностью образуется по эвтектической реакции при сверхбыстрой закалке и кристаллизации аморфных сплавов на основе железа.

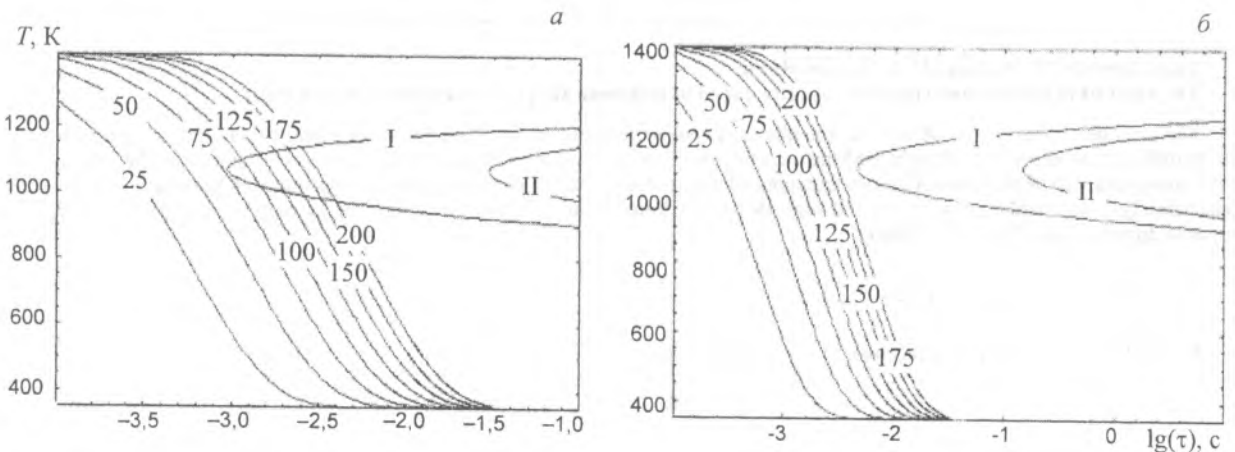


Рис. 3. ТВП-диаграмма (I-II) и кривые охлаждения сплавов: а – Fe-Cr-Ni-Mo-Co-B-Si; б – Fe-Al-P-C-Si-B при их высокоскоростном затвердевании из расплава. (I – начало кристаллизации; II – окончание кристаллизации; цифры на кривых – толщина охлаждаемых изделий, мкм)

Форма ТВП-диаграмм определяется конкурсованием двух процессов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением подвижности атомов. 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).

Заключение

Ближний порядок, а также его топологическая и химическая составляющие играют ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании, при этом определяющую роль в образовании аморфной структуры играет сильное межатомное взаимодействие между разнородными атомами расплава. В процессе аморфизации образуются упорядоченные массивы атомов с высокой плотностью упаковки – пересыщенные твердые растворы различных классов [3]. Между структурой аморфного сплава сложнoleгированной системы и их механическими свойствами существует непосредственная связь. В зависимости от атомного диаметра легирующих элементов по сравнению с атомным диаметром железа имеет место образование непрерывных и ограниченных твердых растворов, а также без их образования. Ограниченность растворимости элементов в твердом состоянии приводит к образованию в процессе быстрой закалки расплава аморфных фаз по типу $Me-Me$, которые обеспечивают упрочнение сплава за счет распада аустенита и его дисперсионного твердения [3].

Сложное легирование сплавов на основе железа обеспечивает значительное упрочнение по-

лучаемого продукта в процессе быстрой закалки расплава и высокую температурную стабильность сплавов в процессе нагревания.

Обозначения

$I_{\text{гом}}$ – частота гомогенного образования кристаллического зародыша кристаллической фазы; u_k – скорость роста кристалла; 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 кристаллического зародыша в моле вещества; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления сплава; f – относительное количество узлов на поверхности растущего кристалла, в которых может происходить присоединение атомов из жидкости; $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления; где k – постоянная Больцмана; $\eta(T)$ – температурная зависимость динамического коэффициента вязкости; λ – коэффициент теплопроводности; K'' – коэффициент теплообмена; T_d – температура диска кристаллизатора; T'_0 – температура расплава; τ_p – время релаксации; q – тепловой поток; Gr, Pr – критерии Грасгофа и Прандтля соответственно; J_0, N_0 – цилиндрические функции нулевого порядка первого и второго рода соответственно; s_n – корни уравнения.

Литература

1. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф. Е. Любурского. Пер. с англ. М.: Металлургия (1987)
2. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир (1971)
3. Верещагин М. Н., Доранский Г. Т., Голубцова Е. С. Взаимосвязь структуры и механических свойств аморфных сплавов на железной основе // Расплавы (1999), № 4, 40–51
4. Девис Г. А. Методы быстрой закалки и образования аморфных металлических сплавов // Сб. научн. трудов «Быстрозакаленные металлы» / Под ред. Б. Контора. Пер. с англ. М.: Металлургия (1983), 11–30

Vereschagin M. N., Stasenko D. L., Celuev M. Yu.

The analysis of process amorphous composite doped of iron-base alloys at a hardening from a melt.

The outcomes of researches of features amorphoused composite doped of iron-base alloys are submitted at a fast hardening from a melt. Is rotined, that in process amorphoused the ordered massifs of atoms with high packing density – supersaturated solid solutions of the different class will be derivated. Composite doping of alloys on the basis fery lactase provides considerable hardening of a received product during a fast hardening of melts and high thermal stability of alloys during heating. The estimation amorphous of capacity composite doped of iron alloys is executed.

Поступила в редакцию 05.11.2001.

© М. Н. Верещагин, Д. Л. Стасенко, М. Ю. Целуев, 2003