

УДК 621.7.014

М. Н. ВЕРЕЩАГИН, Г. Г. ГОРАНСКИЙ, М. Ю. ЦЕЛУЕВ,  
С. И. КИРИЛЮК, С. Н. ЦЕЛУЕВА

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФИЗИРУЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

*Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого*

*(Поступила в редакцию 20.05.2004)*

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

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

**Методика эксперимента.** В качестве исходного материала для получения высокопрочных лент в процессе быстрой закалки из расплава использовались аморфизируемые сплавы состава (мас.%): Fe–6,68 Ni–2,42 Co–8,88 Cr–6,42 Mo–4,8 B–0,32 Si и Fe–0,97 C–5,35 P–0,48 Si–0,49 Al–0,64 B. Высокопрочные ленты различной толщины получали методом спиннингования [3] расплава на цилиндрическую поверхность медного диска. Индукционное плавление исходного материала осуществляли в кварцевой трубке в атмосфере аргона. Геометрические параметры и микроструктуру быстрозакаленных образцов изучали на металлографическом микроскопе «Неофот-21». Микротвердость измеряли при вдавливании в образец алмазной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450–76. Предел прочности и относительное удлинение образцов при растяжении определяли на испытательной машине «Инстрон-1195» в соответствии с рекомендациями ГОСТ 11701–84 и ГОСТ 1497–84. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы быстрозакаленных образцов выполняли на дифрактомере «Дрон-3» в монохроматизированном  $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Степень дефектности кристаллической структуры материала образца оценивали по уширению линий дифракционных максимумов. За эталон принимали образец исследуемого состава, отожженный в вакууме при 850 °С в течение 30 мин. Изотермический отжиг быстрозакаленных образцов в интервале 200–600 °С выполняли в вакуумной электропечи СНВ-1.31 в течение 15 мин. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов осуществляли в среде аргона на дериватографе Q-1000 системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey при скорости нагрева 5 °С/мин.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Зависимости микротвердости (рис. 1), предела прочности (рис. 2) и относительного удлинения (рис. 3) разнотолщинных быстрозакаленных лент от температуры  $T_{\text{отж}}$  изотермического отжига показывают, что существенными факторами для механических характеристик исследуемых сплавов являются как сама температура отжига, так и скорость закалки образцов из расплава, которая применительно к процессу спиннингования может

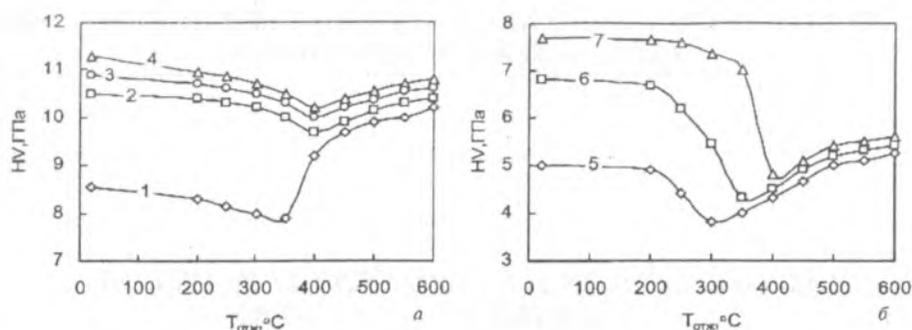


Рис. 1. Зависимость микротвердости  $HV$  аморфизируемых сплавов систем Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si (а) и Fe-C-P-Si-Al-B (б) для быстроокаленных образцов различной толщины  $h$ , мкм (1 –  $h=56$ ; 2 – 51; 3 – 47 мкм; 4 –  $h=42$ ; 5 – 57; 6 – 48; 7 –  $h=40$ ) от температуры изотермического отжига  $T_{отж}$

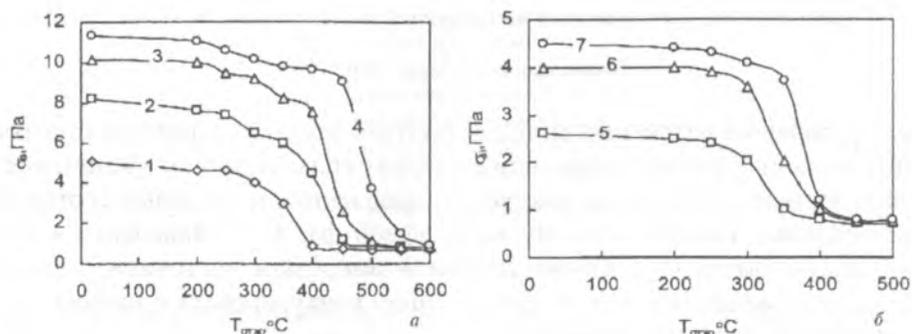


Рис. 2. Зависимость предела прочности  $\sigma_y$  аморфизируемых сплавов систем Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si (а) и Fe-C-P-Si-Al-B (б) для быстроокаленных образцов различной толщины  $h$ , мкм от температуры изотермического отжига  $T_{отж}$ : 1–7 см. на рис. 1

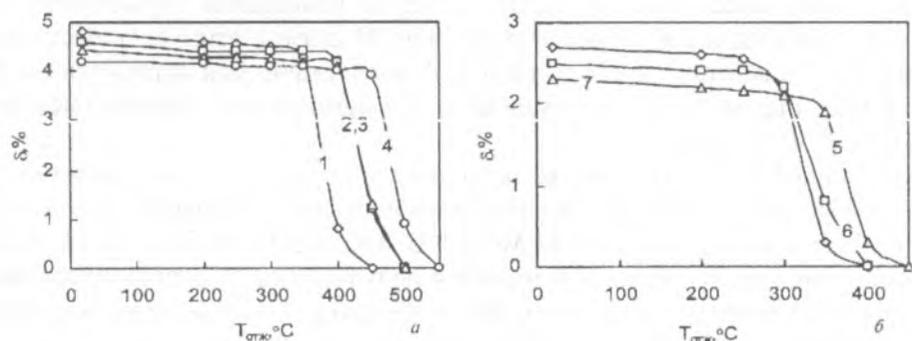


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения  $\delta$  аморфизируемых сплавов систем Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si (а) и Fe-C-P-Si-Al-B (б) для быстроокаленных образцов различной толщины  $h$ , мкм от температуры изотермического отжига  $T_{отж}$ : 1–7 см. на рис. 1

быть оценена по толщине ленты быстроокаленного образца: скорость закалки обратно пропорциональна квадрату толщины образца [1].

В исходном быстроокаленном состоянии ( $T_{отж} = 20^\circ\text{C}$ ) с увеличением скорости закалки из расплава прочность и твердость сплавов существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Очевидно, что указанные различия в механических свойствах лент обусловлены структурными изменениями в строении сплавов, связанными с различными условиями получения быстроокаленных образцов. Анализ микроструктуры быстроокаленных лент методом оптической микроскопии выявил, что сплавы обладают пониженным химическим потенциалом и не реагируют на традиционные химические реактивы. Оценка строения сплавов методом рентгеноструктурного анализа показала, что независимо от толщины все быстроокаленные образцы имеют рентгеноаморфное строение, что подтверждало размытие дифракционных максимумов на дифрактограммах.

Для определения температурной стабильности структуры аморфных сплавов быстроокаленные ленты были исследованы методом ДТА. Зависимости температуры кристаллизации, оце-

ненной по температуре начала экзотермического эффекта, от толщины быстро закаленных лент (рис. 4) свидетельствуют, что термическая стабильность аморфной структуры исследованных сплавов увеличивается с ростом скорости закалки расплава. Повышение температур кристаллизации быстро закаленных образцов при ДТА с ростом скорости закалки из расплава указывает на определенные отличия в строении их материала, повлекшие за собой возрастание термической стабильности аморфной структуры.

Поскольку при исследовании микроструктуры различия в строении быстро закаленных сплавов в зависимости от условий получения не были выявлены, 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 [4]. Непосредственное наблюдение кластеров в аморфных сплавах возможно [5] 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 можно косвенными методами (например, изучая механизм и кинетику кристаллизации аморфной фазы [1]). 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, большими критического, формирующиеся в процессе высокоскоростной закалки из расплава. Это происходит вследствие того, что высокая вязкость «замороженных» металлических расплавов в условиях значительного переохлаждения кинетически не допускает существенного образования термически активируемых зародышей кристаллической фазы по гомогенному механизму. Данное предположение подтверждается экспериментально [1] для полиморфной и эвтектической кристаллизации аморфных сплавов.

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

В соответствии с уравнением Джонсона–Мела–Аврами (Д–М–А) [6] кинетика изменения объемного содержания  $X(t)$  кристаллической фазы в отжигаемых аморфных материалах может быть представлена в координатах  $\ln(-\ln(1-X(t))) - \ln(t)$  в виде прямой линии, наклон которой к оси  $\ln(t)$  представляет собой показатель  $n$  роста в уравнении Д–М–А. Обработка экспериментальных данных кинетики кристаллизации аморфного сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si методом наименьших квадратов позволила определить численные значения показателя  $n$  роста в исследованных случаях. На ранних стадиях изотермического отжига быстро закаленных лент при температуре кристаллизации происходит 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  $n$  примерно от 2 до 3, что свидетельствует [1] о первичной гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью присутствующих

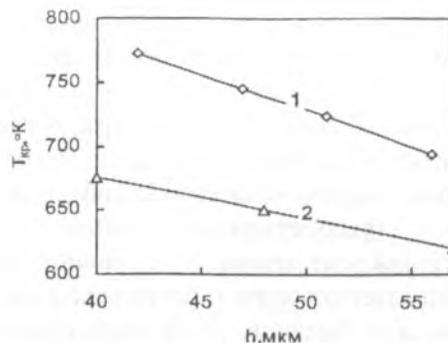


Рис. 4. Зависимость температуры  $T_{кр}$  кристаллизации аморфных сплавов систем Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si (1) и Fe–C–P–Si–Al–B (2) от толщины  $h$  быстро закаленных образцов

в аморфной матрице закалочных зародышей (образование новых зародышей минимально и не влияет на общую кинетику процесса).

Появление интерметаллидных  $\sigma$ -фазы (Fe–Cr),  $\lambda$ -фазы (Fe–Cr–Mo), борида  $Fe_2B$  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 требуемого стехиометрического соотношения образующих указанные соединения компонентов. Дальнейший рост химических соединений происходит практически с постоянными скоростями, что позволяет говорить 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  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз через равное время отжига существенно меньше в образце, закаленном с высокой скоростью. Скорости роста интерметаллидов ниже для образца сплава, закаленного с высокой скоростью. Общая кинетика роста для сплава, закаленного с высокой и низкой скоростями, описывается уравнением Д–М–А с показателем роста 2,31 и 1,98 соответственно. Согласно установившемуся мнению [1, 7], все вышесказанное свидетельствует о наличии в закаленном с низкой скоростью материале состава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si существенно большего количества исходных закалочных зародышей. Очевидно, что различный уровень физико-механических свойств быстро закаленных образцов состава Fe–C–P–Si–Al–B связан с аналогичными различиями в их структуре.

Наличие кластеров в аморфных сплавах непосредственно связано с особенностями структуры металлических расплавов, обладающей [8] динамически устойчивыми флуктуациями химического состава и плотности – ассоциатами. Отличия химического состава ассоциатов от окружающего расплава предопределяют в них иной 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 вначале наиболее крупные, а затем и мелкие ассоциаты переходят в устойчивое состояние кластеров, так как при увеличении температуры переохлаждения их размеры становятся больше критического. Кроме того, в аморфных сплавах присутствуют кластеры, не связанные с ассоциативной структурой металлических расплавов, 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 снижению степени ближнего порядка кластеров.

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

Изотермический отжиг изменяет структуру аморфных сплавов, что отражается на их механических характеристиках (рис. 1–3). Структурные изменения, вызванные низкотемпературным ( $T_{отж} < T_{кр}$ ) отжигом быстрозакаленных образцов, связаны с атомными перестройками без диффузии на значительные расстояния с сохранением микроскопически аморфного состояния материала. Данный процесс сопровождается снятием закалочных напряжений и аннигиляцией избыточного свободного объема [10, 11], в связи с чем на зависимостях механических свойств от температуры отжига (рис. 1–3) вплоть до  $T_{отж} = 350–400$  °С для системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si и 250–300 °С для сплава Fe–C–P–Si–Al–B микротвердость и предел прочности образцов плавно снижаются по мере релаксации неравновесной структуры сплавов, а пластичность остается практически постоян-

ной. В интервале низкотемпературного отжига образцы наследуют свойства исходного быстро-закаленного сплава: образцы, закаленные с высокой скоростью, имеют более высокие прочность и твердость и несколько меньшую пластичность.

С увеличением температур изотермического отжига ( $T_{\text{отж}} \geq T_{\text{кр}}$ ) развивается процесс кристаллизации аморфной фазы, который для сплава системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si сопровождается выделением  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворов, хрупких интерметаллидных  $\sigma$ - и  $\lambda$ -фаз, боридов Fe<sub>2</sub>B, Co<sub>2</sub>B, Ni<sub>2</sub>B и силицида FeSi, а для сплава Fe-C-P-Si-Al-B протекает с появлением  $\alpha$ -фазы, хрупких боридов Fe<sub>2</sub>B, силицида FeSi, карбида Fe<sub>3</sub>C, интерметаллидов FeAl и Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Появление в процессе кристаллизации аморфной фазы хрупких металлических и интерметаллических фаз приводит к резкому падению пластичности и предела прочности и некоторому росту микротвердости обоих сплавов (рис. 1-3). По мере роста количества кристаллической фазы происходит уменьшение величины пластичности всех образцов до нуля, а значения предела прочности и микротвердость стабилизируются примерно на одном уровне, обусловленном равновесной структурой сплава.

**Заключение.** Существенным фактором для физико-механических характеристик исследованных сплавов является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит полная аморфизация. Путем разумного увеличения скорости закалки из расплава появляется возможность снижения количества закалочных зародышей в аморфных сплавах, что обеспечивает их повышенные термическую стабильность структуры и прочностные характеристики. Кристаллизация аморфных сплавов при нагреве приводит к резкому снижению предела прочности и пластичности, что обусловлено появлением в их структуре химических соединений со связями ковалентной природы.

## Литература

1. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г., Мухин Г. Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы. М., 1988.
2. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Утевская О. Л. // Металлофизика. 1983. Т. 5, № 1. С. 29-45.
3. Дэвис Г. А. // Быстрозакаленные металлы / Сб. науч. тр. М., 1983. С. 11-30.
4. Глезер А. М., Молотилов Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М., 1992.
5. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Овчаров В. П. и др. // ФММ. 1987. Т. 64, № 6. С. 1106-1109.
6. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М., 1987.
7. Льюис Б. Г., Дэвис Х. А., Уорд К. Д. // Быстрозакаленные металлы / Сб. науч. тр. М., 1983. С. 180-188.
8. Арсентьев П. П., Каледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М., 1976.
9. Gilman J. J. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, N 4. P. 1625-1633.
10. Глезер А. М., Утевская О. Л. // Аморфные прецизионные сплавы. М., 1981. С. 23-28.
11. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Утевская О. Л. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 1. С. 84-89.

*M. N. VERESCHAGIN, G. G. GORANSKY, M. Yu. TSELUEV, S. I. KIRILYUK, S. N. TSELUEVA*

## THE PERCULIARITIES OF FORMATION OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS IRON-BASED ALLOYS

### Summary

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