УДК 621.7.014

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЛАВА FE-SI-AL ПРИ ПРОКАТКЕ ЕГО РАСПЛАВА НА УПРУГИХ ВАЛКАХ

М.Н. ВЕРЕЩАГИН, С.П. ПОЖАРКОВ

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Республика Беларусь

Введение. Прецизионные сплавы являются одним из наиболее важных видов металлопродукции. Одним из основных направлений развития черной металлургии в данной области является получение материалов в аморфном и мелкокристаллическом состоянии.

В настоящее время в ряде стран большое внимание уделяется методу двухвалковой быстрой закалки расплава для производства лент с неравновесной структурой. Это объясняется упрощенной схемой производства ленты, сокращением энергетических и экономических затрат за счет исключения ряда энерго- и трудоемких операций по переделу слитков в изделие малых толщин, использованием материалов, которые традиционными металлургическими методами получить нельзя, и др.

Повышение скорости охлаждения и затвердевания при быстрой закалке расплава значительно улучшает структуру, качество и физико-механические свойства металлов и сплавов. Одними из главных условий, определяющих скорость охлаждения ленты, являются: объем затвердевающего слоя расплава на поверхности охладителя, коэффициент теплопередачи на границе расплав-холодильник и время контакта охлаждаемого слоя расплава с подложкой. При этом скорость охлаждения в значительной степени зависит от распределения жидкой и твердой фаз, а также поля скоростей внутри охлаждаемого объема расплава до момента окончания процесса затвердевания.

Сплав Fe-Si-Al (типа сендаст) имеет высокую твердость и износостойкость, что выгодно отличает его от известных магнитомягких сплавов. Сочетание высоких магнитных свойств и прочностных характеристик сплава типа сендаст позволяет его использовать в магнитных головках систем видеозаписи как черно-белого, так и цветного телевизионных сигналов [1].

Целью данной работы является изучение кристаллического строения и структурных особенностей сплава Fe-Si-Al при прокатке его расплава на упругих валках-кристаллизаторах.

Методика исследований. В качестве исходного материала для получения ленты использовался прецизионный сплав железа с 10 (ат.)% алюминия и 16-17 (ат.)% кремния (сендаст). Исходный материал получен путем вакуумного переплава шихты соответствующего состава. Методом двухвалковой быстрой закалки расплава на упругих валках-кристаллизаторах [2] от температуры 1550-1620 °C получена лента в диапазоне толщин 90-250 мкм. Температура расплава сплава фиксировалась с помощью прецизионного пирометра с погрешностью измерения ± 2 °C. Прокатка расплава производилась на специальной установке, реализующей схему упругих валков-кристаллизаторов с толщиной бандажа 0.8-1.0 мм. Угловая скорость валка-кристаллизатора составляла 20-25 с⁻¹ и фиксировалась датчиком оборотов ПДФ-1 в системе управления электроприводом типа СЭУ-7585.

Рентгеноструктурный и рентгенофазный анализы выполнены на дифрактометре «Дрон-3» в монохроматизированном $Co_{K\alpha}$ излучении. В качестве монохроматизатора использована пластина ипролитического графита. За эталон принят сплав указанного состава после отжига в вакууме при 1000 °С. Идентификация фаз, присутствующих в материале, проводилась расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM. Отжиг образцов выполнялся в вакуумирования - $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па. Время отжига при фиксированной температуре – 30 мин. Температура образца контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 5^{\circ}$ С. Охлаждение образцов до 50°С (момент извлечения из печи) осуществлялось вместе с печью (при 1000-400 °C скорость охлаждения - 10° /мин, при 400-200 °C – скорость охлаждения - 5° /мин, ниже 200°С – 2° /мин). При охлаждении степень вакуумирования – $1.33 \cdot 10^{-5}$ Па.

Микроструктуру и кристаллическое строение изучали в продольном и перпендикулярном по отношению к оси последней направлении на сканирующем микроскопе «Nanolab-7» и световом микроскопе «Унимет». Методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМ-125СЭЗМ исследованы особенности процесса упорядочения и дефектная структура вследствие быстрой закалки расплава сплава Fe-Si-Al. С помощью микрозонда MS-46 в поглощенных электронах в характеристическом рентгеновском излучении определялось распределение составляющих элементов сплава. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на микрометре MKV-D при нагрузке 50 г и временем выдержки под нагрузкой 10 с.

Результаты исследований и их обсуждение.На концентрационном треугольном треугольнике сплав железа с 10 (ат.)% алюминия и 16-17 (ат.) % кремния (сендаст) находится в районе пересечения линий нулевых констант магнитной анизотропии и магнитострикции, что обеспечивает ему уникальные физико-механические свойства – высокую магнитную мягкость, высокую твердость и износостойкость. Хрупкость сплава Fe-Si-Al существенно усложняет технологию производства из него литой быстрозакаленной ленты, что ограничивает применение сплава в промышленности. Существующие методы быстрой закалки из расплава со скоростями 10⁵-10⁶ °/с обеспечивают получение фрагментов ленты толщиной 20-50 мкм из труднодеформируемых сплавов, в том числе и сплава Fe-Si-Al [3]. Исследованию структуры, процессов атомного упорядочения, закалочных дефектов, кристаллографической текстуры и других свойств быстрозакаленных сплавов данной системы методом спиннингования посвящен ряд работ [3-5]. Вне поля зрения остался вопрос исследования сплава сендаст в виде ленты, полученной по схеме двухстороннего охлаждения (метод двухвалковой прокатки расплава) вследствие его высокой хрупкости.

Разработка нового процесса двухвалковой быстрой закалки расплава на упругих валках-кристаллизаторах позволила расширить сортамент получаемых лент до 90-250 мкм. За счет упругой деформации тонкостенного бандажа валка в зоне закалкидеформации обеспечивается кристаллизация расплава практически перпендикулярно охлаждающим поверхностям, а процессы теплопроводности в расплаве и теплообмен с кристаллизатором определяются условиями теплопередачи на границе расплав-охлаждающая среда (вода) валка в виду малости термического сопротивления теплопроводностью стенки бандажа последнего. Уже на первой стадии процесса условия теплообмена значительно отличаются от подобных в процессе закалки расплава на жестких бандажах валков. Это, в первую очередь, проявляется в повышенном коэффициенте теплопередачи от жидкого металла к охлаждающей среде и расширении границы стабильного формирования ленты. Особенностью кристаллического строения тонких лент из сплава сендаст является ярко выраженный зонный характер, где кристаллы имеют особое расположение, форму и величину. Поверхностная зона, которая непосредственно прилегает к поверхности валка-кристаллизатора, состоит из столбчатых кристаллов тонкого строения и расположенных перпендикулярно поверхности валка, т.е. в направлении интенсивного отвода тепла (рис. 1а).



Рис.1. Кристаллическое строение ленты: а) - поперечный излом; б) - особенности роста кристаллов

Средняя зона поперечного сечения ленты состоит из неориентированных кристаллов. Как показали исследования, в зависимости от условий охлаждения и качества подготовки поверхности бандажа валка-кристаллизатора, кристаллы могут расти от поверхности ленты к ее середине в виде «пучков», причем угол наклона продольных осей последних относительно нормали к поверхности ленты изменяется в пределах 0-90 ° (рис.1б). Кристаллы, растущие с большими отклонениями от нормали, значительно толще и короче кристаллов, главная ось которых имеет меньшее отклонение от главного направления роста, причем оси всех кристаллов могут исходить из одного центра.

Повышение температуры расплава и скорости вращения валков способствуют заметному расширению зоны столбчатых кристаллов и уменьшению зоны неориентированных. Однако, при этом, в зоне неориентированных кристаллов проявляется сосредоточенная усадочная пористость, связанная с малой длиной зоны линейного контакта валков и затвердеванием ленты за пределами ванны расплава. Нарушение процесса затвердевания проявляется также в образовании неориентированных кристаллов в отдельных местах столбчатых кристаллов у поверхности ленты, что связано с расплавлением столбчатых кристаллов и вытеканию расплава на поверхность ленты (наплывы на поверхности, рис.2а).





Рис.2. Возможные дефекты ленты: a) - наплывы; б) - трещины; в) – расслоения металла на стыке намораживаемых корочек; г) – раковины

Значительный перегрев расплава ведет к увеличению количества жидкой фазы, выносимой затвердевающими корочками металла за пределы ванны. Это приводит к неравномерности охлаждения с возникновением больших раковин (рис.2г), сквозных трещин (рис.2б) по сечению ленты, расслоению корочек в месте их стыка (рис.2в).

Проведенные исследования показывают, что температура перегрева расплава, скорость вращения валков-кристаллизаторов, а также зона линейного контакта в процессе упругого сплющивания бандажей валков оказывают большое влияние на формирование кристаллической структуры ленты. Увеличение зоны линейного контакта упругих валков в отличие от точечного контакта в случае жестких бандажей валков оказывает решающее влияние на формирование кристаллического строения ленты, способствуя получению плотного строения в поперечном направлении за счет благоприятных условий охлаждения расплава. По мере роста кристаллов поддерживается большой температурный градиент на внутренней границе области затвердевания между жидким металлом и намороженной корочкой. Это проявляется в тем большей степени, чем больше зона линейного контакта между валками. С ростом последнего, а также перегрева расплава обеспечиваются лучшие условия для развития транскристаллизации, расширяющей зону столбчатых кристаллов по сечению. Увеличение скорости валков приводит в определенной степени к росту среднего перегрева расплава, что то же самое к увеличению температурного градиента на границе расплав-корочка. В определенных пределах это ведет к росту транскристаллизации расплава. У полученных лент из сплава железокремний-алюминий зона столбчатых кристаллов ярко выражена и занимает 1/2-3/4 сечения.

Сочетание больших скоростей вращения валков-кристаллизаторов, перегрева расплава при недостаточной зоне линейного контакта или ее отсутствии ведет к затвердеванию расплава в тонком поверхностном слое при высоком температурном градиенте, причем окончательное затвердевание происходит за пределами зоны и характеризуется замедленным охлаждением. Это приводит к разрывам намороженных корочек, вынесенных незатвердевшим расплавом, с образованием наплывов, трещин, осевой пористости и расслоению корочек.

Средний размер зерна определяли по стандартной методике [6]. В исходном (литом) состоянии структура сплава отличается крупнокристалличностью со средним размером зерна ~100 мкм. В закаленных из расплава и отожженных при низких температурах образцах четко выявляется структура столбчатых кристаллов, средняя длина которых составляет ~20-35 мкм при ширине 4-8 мкм в зависимости от режимов закалки. Центральная зона ленты характеризуется структурой с размером зерна ~10-12 мкм. Травление ленты позволило выявить ячеистую субструктуру, возникающую в процессе кристаллизации (рис.3). Проведенный количественный анализ с помощью микрозонда по точкам, расположенных по границам ячеек и внутри их, позволил выявить обогащение границ ячеек атомами растворенных компонентов (Si, Al), причем обогащение атомами Si выражено в большей степени, чем атомами Al. По мере увеличения температуры отжига происходит изменение среднего размера зерна, причем характер его зависимости от времени отжига подобен для быстрозакаленных лент различной толщины. В интервале температур 300-500 °C имеет место уменьшение размера зерна с минимумом 500 °C. В интервале температур 500-900 °C рост зерен заторможен и происходит формирование столбчатой структуры на всю толщину ленты. По мере увеличения температуры выше 900 °C подвижность границ зерен повышается и наступает процесс собирательной кристаллизации с резким ростом размера зерна с 10-12 мкм до 100 мкм. Следует сказать, что кинетика и степень развития данного процесса зависят от среднего размера зерна в исходном, после быстрой закалки, состоянии. Также следует отметить, что при температуре больше 900 °C ячеистая структура закаленной ленты исчезает.

Характер распределения микротвердости быстрозакаленных лент сплава Fe-Si-Al и ее изменение в процессе изотермического отжига (рис.4) отражает изменения микроструктуры.



Рис.3. Ячеистая микроструктура ленты (×400)

Возрастание микротвердости при низкотемпературном отжиге вызвано развитием процесса упорядочения по типу DO₃, что следует из рентгеноструктурных исследований. При высоких температурах степень порядка уменьшается и микротвердость снижается.



Рис.4. Влияние температуры отжига на микротвердость ленты сплава сендаст

Возрастание микротвердости при низкотемпературном отжиге вызвано развитием процесса упорядочения по типу DO₃, что следует из рентгеноструктурных исследований. При высоких температурах степень порядка уменьшается и микротвердость снижается.

Ячеистая структура быстрозакаленной ленты (рис.3) говорит о том, что затвердение расплава осуществляется движением ячеистого фронта кристаллизации, который обусловлен концентрационным переохлаждением расплава, т.к. имеет место различие в химическом составе границ ячеек, где наблюдается обогащение атомами растворенных элементов по сравнению с центральными ее областями. В данном случае, роль накапливающихся на фронте кристаллизации примесей, которые в дальнейшем концентрируются по границам ячеек, выполняют атомы кремния, в меньшей степени – атомы алюминия. Микроструктура сплава Fe-Si-АІ после прокатки его расплава на упругих валках-кристаллизаторах характеризуется наличием развитой столбчатой структуры кристаллитов, расположенных нормально к поверхности охлаждения. В центральных зонах, где непосредственный теплоотвод затруднен, зерна вытянуты в поперечном направлении, что соответствует направлению движения ячеистого фронта кристаллизации. Особенностью структуры сплава в состоянии после быстрой закалки является затрудненный рост зерна при нагревании его в интервале до 900 °C несмотря на возможность их миграции из-за сильной неравномерности сформировавшейся структуры. Это связано с повышенной плотностью дислокационных петель и субмикропор в приграничных объемах зерен и по их границам. Процессы для нормального роста зерна при этом не получают своего развития. При температурах отжига выше 1000 °C развиваются процессы избирательного роста кристаллов, которые ведут к увеличению размера зерна на порядок. Это явление связано с квазивторичной рекристаллизацией в однофазных мелкокристаллических сплавах после быстрой закалки из расплава, где роль ингибиторной фазы, необходимой для протекания данного процесса, играют дефекты вакансионного происхождения - субмикропоры [3,4]. Средний эффективный размер доменов, разделенных границами (рис.5), составляет ~50-100 нм и зависит от режимов быстрой закалки расплава.

Термическая стабильность эффективного размера доменов сохраняется до температуры отжига 480-520 °C, после чего их размеры резко увеличиваются за счет подвижности доменных границ. В сплаве Fe-Si-Al происходит фазовый переход B2 \leftrightarrow DO₃, причем критическая температура последнего, по данным автора работы [7], составляет 1000-1050 °C. Процесс двухвалковой быстрой закалки расплава данного сплава обеспечивает существенное пересыщение твердого раствора закалочными вакансиями, которые имеют тенденцию к упорядоченному расположению в подрешетке сверхструктуры DO₃ [7]. Это вызывает появление полосчатого контраста от антифазных границ при действии основных отражений [7]. В соответствии с представлениями, описанными в работе [3] на примере спиннингования расплава сплава Fe-Si-Al, при температуре фазового перехода B2 \leftrightarrow DO₃ возникает избыток атомов Si и Al в соответствующей подрешетке упорядочения, что создает недостаток атомов Fe в других подрешетках. Создание высоких скоростей охлаждения расплава за счет упругого сжатия валков обеспечивает высокую концентрацию неравновесных вакансий, компенсирующих недостаток атомов железа.



Рис.5. Темнопольное изображение участка кристалла при действии сверхструктуы рефлексов (111)

Резкое охлаждение расплава в условиях действия давления упругосжатых валковкристаллизаторов может вызвать появление в ленте различного рода нарушений кристаллической решетки (внутренние локальные напряжения, повышенную плотность дислокаций, изгиб и фрагментацию зерен), которые оказывают влияние на магнитные свойства сплава, в частности? повышают коэрцитивную силу и ведут к росту гистерезисных потерь.

Дефекты кристаллической решетки были проанализированы с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Микронапряжения решетки и измельченность блоков приводят к уширению дифракционных линий и могут быть разделены. Истинное (физическое) уширение было установлено путем выделения доли уширения, связанного с геометрическим фактором. Выделение из физического уширения доли микронапряжений и доли дисперсности блоков произведены методом аппроксимации. На дифрактограмме фиксировались линии (110) и (220) αфазы и по методу экстинции производился их анализ. Результаты расчетов размеров блоков и плотности дислокаций в сплаве Fe-Si-Al после прокатки и отжига представлены в табл.1.

Исследования показывают, что для сплава Fe-Si-Al (сендаст) характерны размеры зерен ~8-10 мкм, невысокая плотность дислокаций ~1.5 \cdot 10⁹ см⁻², низкие значения микронапряжений $\Delta a / a \sim 6 \cdot 10^{-4}$ и размер субструктуры ~0.5 мкм. В процессе быстрой закал-

ки расплава формируются два типа дефектов: дефекты, обусловленные избыточной вакансионной плотностью, и дефекты, возникающие за счет напряжений в процессе термомеханического воздействия на расплав [8-11]. Электронно-микроскопические исследования указывают на вакансионную природу дислокационных петель с размером 20-50 нм при их плотности ~1.5·10⁹ см⁻² в исходном состоянии. Следует отметить, что плотность дислокаций по границам зерен и примыкающих к границе объемах значительно выше, чем внутри зерна. Характерной чертой дислокационной структуры сплава является ее термическая стабильность, которая заключается в сохранении достаточной плотности дислокаций (~5.5·10⁸ см⁻²) по границам зерен после отжига при 850 °C (см. табл.). После двухвалковой закалки расплава в сплаве имеет место некоторое количество субмикропор малого размера, плотность которых возрастает по мере перехода от срединных объемов зерна к поверхностным.

Таблица

Показатель	Двухвал-	Отжиг, °С				
	ковая бы-	300	400	550	700	850
	страя за-					
	калка					
$\frac{I_{\rho}}{I_{\rho}} = \frac{th(nq)}{th(nq)}$	0.59	0.57	0.48	0.49	0.425	0.4
I _{Ma3} nq						
nq	1.5	1.6	2	2.1	2.3	2.5
Размер блоков	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	5.9·10 ⁻⁵	6.3·10 ⁻⁵	6.9·10 ⁻⁵	7.4.1
D, см						0 ⁻⁵
Плотность	$1.5 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^9$	$8.5 \cdot 10^8$	$7.5 \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^8$	$5.5 \cdot 10^8$
дислокаций						
ρ, cm ⁻²						

Размеры блоков и плотность дислокаций в сплаве Fe-Si-Al в различном состоянии

Возникающие при закалке расплава термические напряжения, а также действие сжимающих напряжений и деформаций при прокатке расплава данного сплава вызывают процессы локального пластического течения. Это приводит к образованию структур с различной степенью протекания релаксационных процессов. К ним могут быть отнесены системы субграниц различной степени совершенства, дислокационные скопления, имеющие сильные локальные развороты, изолированные и сгруппированные на субграницах дислокации, а также «торчковые» дислокации, расположенные перпендикулярно к плоскости границы зерна и заканчивающихся за ней. В процессе отжига происходит перестройка дислокационной структуры и плотность последних внутри субзерен значительно снижается, а субграницы содержат более совершенные дислокационные сетки. В процессе движения фазовой границы, а также в процессе закалки в твердом состоянии под действием сжимающих напряжений и деформаций сдвига при прокатке на упругих валках происходит диффузия вакансий к границам зерен, что увеличивает их концентрацию [12,13]. Последние суммируются с закалочными вакансиями, образовавшимися ранее. Релаксация вакансий проявляется в "захлопывании" их в призматические дислокации, причем «торчковые» дислокации, по мнению авторов [3], служат эффективными вакансионными стоками от продвигающегося фронта кристаллизации. Это ведет к значительной концентрации дислокаций на границах зерен и в прилегающих к ним объемах. Следует отметить, что в процессе быстрой закалки из расплава присутствуют две группы механизмов образования дислокационной структуры [5,13]: вакансионный, который связан с переползанием дислокаций в условиях пересыщения вакансиями кристаллической решетки, и механизм образования дислокаций в поле внешних напряжений и деформаций сдвига.

Заключение. Новый процесс двухвалковой быстрой закалки-прокатки на упругих валках-кристаллизаторах позволил получить ленту из труднодеформируемого хрупкого сплава сендаст толщиной 90-250 мкм. Формирование линейного контакта упругих валков в отличие от точечного контакта жестких валков оказывает решающее влияние на формирование кристаллического строения ленты за счет поддержания большого температурного градиента. Кристаллизация из расплава осуществляется движением ячеистого фронта кристаллизации с обогащением границ зерен атомами кремния и алюминия. Наблюдается заторможенный незначительный рост размера зерна в зависимости от исходного состояния до температуры ~900 °C, после чего имеет место процесс квазивторичной рекристаллизации. В процессе кристаллизации сплава присутствует фазовый переход $B2 \leftrightarrow DO_3$ с образованием сверхструктуры B2 непосредственно из расплава. В процессе двухвалковой закалки расплава в сплаве сендаст формируются дефекты, обусловленные избыточной вакансионной плотностью, и дефекты, возникающие за счет напряжений в процессе термомеханического воздействия на расплав. Сжимающие напряжения и деформации сдвига с одной стороны и закалочные напряжения при кристаллизации вызывают образование дислокационных структур с различной степенью протекания релаксационных процессов, причем дислокации отличаются повышенной термической стабильностью.

Литература

- Кекало И.Б., Симарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: Учебник для ВУЗов.- М.: Металлургия, 1989.- 496 с.
- 2. Верещагин М.Н. Способ получения металлических волокон. Патент России, RV №2099163 от 20.12.1997. B22F 9/10; B22D 11/06.
- Глезер А.М., Молотилов Б.В., Прокашин А.Ф., Соснин В.В. Структурные особенности сплава сендаст, полученного закалкой из расплава // ФММ.- 1983, 56. - Вып. 4. -С.750-757; ФММ.- 1985, 58. -Вып. 6. –С.509-516; ФММ.- 1984, 58. -Вып.1. -С.370-376.
- Wakamiija M., Horita Y., Senko H., Hiroto E. A study on crystallographic textures affected by cold-rolling and heat-treatment of rapidly quenched high silicon iron allogs.// Iut. Prac. 4-th Iut. Conf. Of rapidly quenched metals. Lendai, 1981-1982, p.1577-1588.
- Засимчук И.К. Роль термически неравновесных вакансий в развитии дислокационной структуры при росте металлических кристаллов из расплава //Металлофизика.-1981, 3.- Вып.1. -С.57-71.

- 6. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 270 с.
- 7. Нестеренко Е.Г., Осипенко И.А., Фиретов С.А. Особенности структурных изменений при отжиге сплавов Cu₂MnAl // ФММ.- 1969, 28.- Вып.6.- С. 987-992.
- 8. Gregory D.P. Quenching lattice vacancies in b.c.c metals. -Acta Met., 1963, 11, №6, p. 623-624.
- 9. Микин Дж., Лауни А., Ку Р.К. Вакансионные петли в закаленном молибдене. В кн.: Дефекты в закаленных металлах.- М.: Атомиздат, 1969.- С.131-133.
- Шульц Г. Закалка вакансий в вольфраме. В кн.: Дефекты в закаленных металлах.-М.: Атомиздат, 1969.- С.58-62.
- 11. Хоникомб Р.Ф.К. Быстрозакаленные кристаллические сплавы. В кн.: Быстрозакаленные металлы. М.: Металлургия, 1983.- С.58-67.
- 12. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов.-М.: Мир, 1968.- 574 с.
- 13. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М: Мир, 1968. 440 с.