

УДК 621.7.014

ОСОБЕННОСТИ АМОРФНЫХ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ ПОСЛЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ РАСПЛАВА

М. Н. ВЕРЕЩАГИН, М. Ю. ЦЕЛУЕВ

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

Введение. Современная тенденция развития производства автомобильных шин базируется на применении высоко- и сверхпрочного металлокорда, основой которого является высокопрочная латунированная проволока. Проблема прочности и устойчивости адгезионной связи к резине, а также технические решения, их повышающие, очень актуальны. Равновесный металл, который находит широкое применение в технике, в частности, при производстве металлокорда, не всегда является оптимальным по своим свойствам. Это обуславливает необходимость разработки и применения нетрадиционных методов обработки металлов и сплавов как в твердом, так и в жидком состоянии для создания новых классов материалов с особыми характеристиками, изучения их строения и свойств.

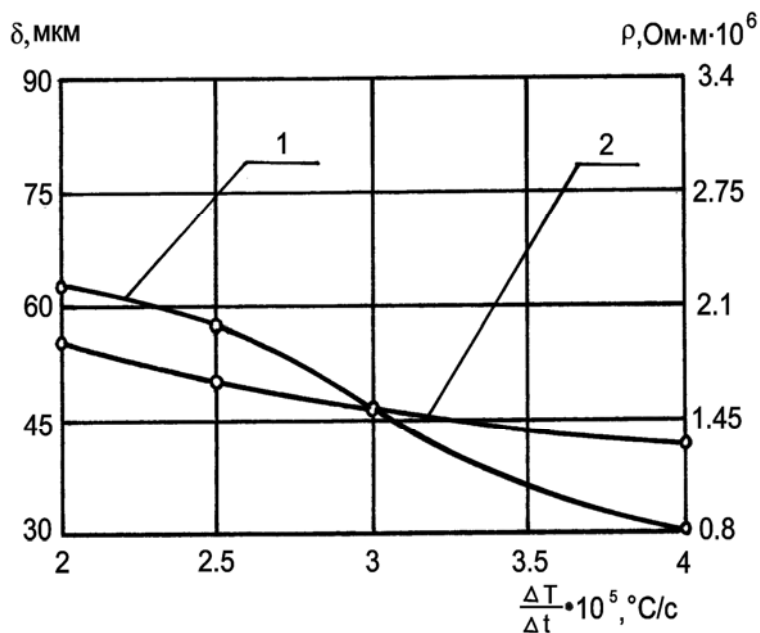
Одним из перспективных процессов, позволяющих резко повысить уровень физико-механических свойств материалов, в том числе и на железной основе, является быстрая закалка расплава методом спиннингования. Высокая скорость охлаждения расплава позволяет получать высокопрочные нити с аморфной структурой, которые по уровню свойств значительно превосходят существующие кристаллические материалы.

Постановка задачи. Целью данной работы является изучение взаимосвязи структуры и механических свойств аморфного сплава системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si в процессе быстрой закалки расплава методом рентгеноструктурного и рентгенофазного анализа высокопрочных нитей, полученных с различными скоростями охлаждения и в процессе изотермического отжига, а также оценка вклада каждого легирующего компонента сложной системы в повышение прочности прецизионного аморфного сплава на железной основе.

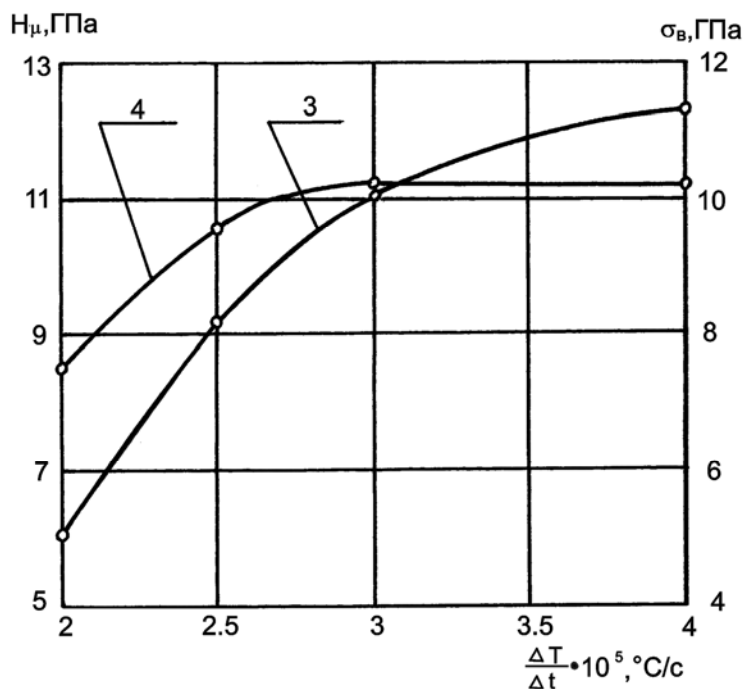
Результаты эксперимента и их обсуждение. На повышение стабильности структуры и физико-механических свойств высокопрочных сплавов на железной основе наиболее действенным способом является соответствующий подбор легирующих компонентов. Кроме того, взаимодействие переходных металлов с металлами подгруппы железа достаточно высокое, что приводит при закалке из жидкого состояния к образованию аморфной фазы типа Ме-Ме в широком интервале концентраций.

В металлических системах характеристики прочности и пластичности 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. Пластичность при этом изменя-

ется в обратном направлении по сравнению с прочностью или может оставаться постоянной (рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Влияние скорости закалки расплава на предел прочности σ_B (3), микротвердости H_μ (4) (б), удельное электросопротивление ρ (1) и толщину δ (2) (а) высокопрочной нити из сплава на железной основе системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si

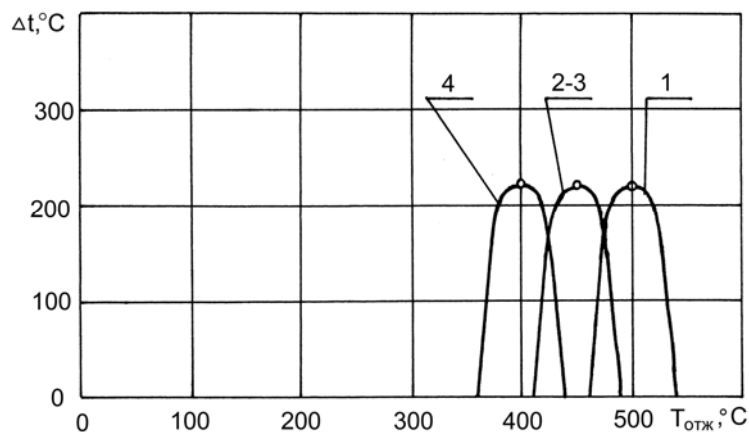
Образование аморфной фазы по типу Ме-Ме при увеличении скорости закалки расплава или в результате распада твердых растворов сопровождается резким изменением твердости (рис. 1). Образующиеся из α -твердого раствора аморфные фазы FeCr и FeCrMo имеют твердость на порядок выше твердости α -фазы, из которой они

образуются. В дальнейшем, микротвердость в пределах α - и $\alpha + \sigma(\text{FeCr}) + \lambda(\text{FeCrMo})$ – фаз возрастает плавно и стабилизируется при скорости охлаждения $\sim 3 \cdot 10^5$ °К/с. Удельное сопротивление ρ и толщина δ нити монотонно уменьшаются. Уменьшение удельного электросопротивления при росте скорости охлаждения связано с увеличением процентного содержания в «кластере» аморфных фаз типа Ме-Ме (σ -фаза (FeCr) и λ -фаза (FeCrMo)), которые немагнитны и отличаются высокой твердостью. Следует отметить, что уменьшение толщины δ нити связано с гидродинамикой ее формирования из «лужи» расплава [1].

Структура аморфных металлических 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.

Для понимания взаимосвязи механических свойств аморфного сплава системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si с его структурой был проведен изотермический отжиг быстрозакаленных с разными скоростями охлаждения нитей, что позволило определить фазовый состав сплава: α - и γ - твердые растворы, бориды $(\text{Fe, Ni, Co})_2\text{B}$, силициды железа FeSi, а также соединения FeCr (σ - фаза) и FeCrMo (λ -фаза).

В выбранном диапазоне режимов высокоскоростной закалки материал является рентгеноаморфным, о чем свидетельствует размытие всех дифракционных максимумов. На рис. 2, а показаны кривые ДТА образцов сплава, закаленных с разной скоростью в процессе изотермического отжига. Можно видеть, что материал обладает высокой температурной стабильностью вплоть до температуры – 450-500 °С. При данной температуре на кривой ДТА (рис. 2, а) имеет место образование пика вследствие интенсивного выделения тепла, а также резкое падение удельного электросопротивления. Следует заметить, что 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 (рис. 2, б). В момент перехода наблюдается резкое, в виде пика, повышение потери массы, причем тем больше, чем выше скорость закалки расплава.



а)

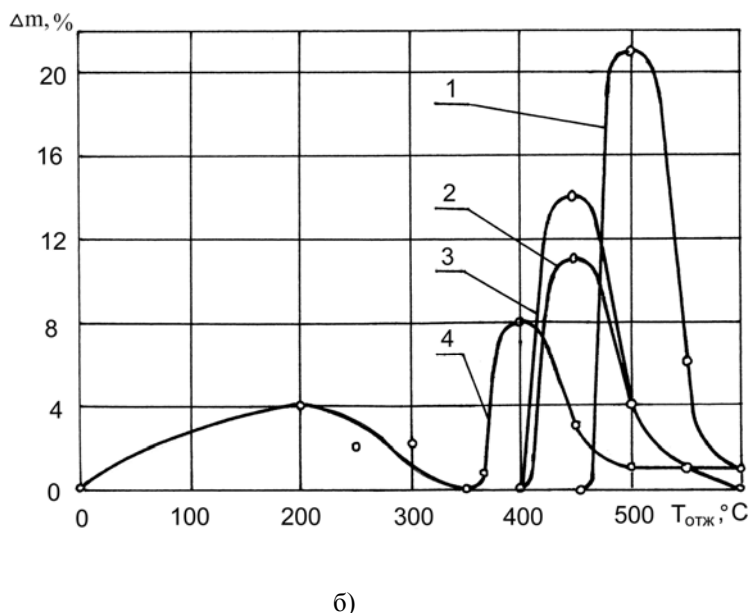


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и потеря массы (б) образцов металлических нитей в процессе их изотермического отжига при различных скоростях охлаждения (1 – $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ °C/c; 2 – $3 \cdot 10^5$; 3 – $2,5 \cdot 10^5$; 4 – $2 \cdot 10^5$)

Предел прочности сплава также подвержен изменению с ростом температуры отжига. По мере повышения температуры независимо от скорости охлаждения расплава имеет место постепенное уменьшение предела прочности, 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.

Упорядоченные массивы атомов с высокой плотностью упаковки представляют не что иное, как твердые растворы внедрения и замещения, а также присутствие в них, по аналогии с кристаллическими веществами, так называемых псевдосоединений или аморфных фаз типа Ме-Ме (FeCr и FeCrMo). Кроме того, твердые растворы с ОКЦ решеткой железа формируются непосредственно из жидкости, причем рост скорости охлаждения ведет к усилению на рентгенограммах линий α -Fe.

В соответствии с вышесказанным Ni и Co в процессе аморфизации образуют непрерывные твердые растворы с Fe аустенитного класса. Но следует заметить, 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 А, 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. 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 аморф-

ная фаза FeCr, которая может быть названа как псевдо- σ -фаза, которая в дальнейшем трансформируется в химическое соединение. Данная аморфная фаза FeCr отличается высокой твердостью и немагнитна.

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 весьма 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, B и др. В процессе переохлаждения данные элементы, входящие в состав сплава, дают соединения типа Fe₂B, Co₂B, Ni₂B, FeSi, Fe₃Mo₂, которые устойчивы в твердом состоянии до температуры их плавления.

Нужно заметить, 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 Fe₃Mo₂). Сказанное 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 сложнoleгированного сплава Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B-Si эвтектического состава приводит к сильному измельчению структуры, повышению содержания легирующих элементов и аморфных фаз по типу Ме-Ме в базовом «кластере», что обеспечивает резкое повышение механических свойств сплава. Охарактеризовать такую переохлажденную метастабильную жидкость можно с точки зрения представлений о термодинамике жидкой фазы. Теплота и энтропия смешения компонентов сплава, их температурная зависимость определяются не только вкладом самих компонентов, но и некоторых ассоциатов стехиометрического состава. При переохлаждении увеличивается степень ближнего порядка, а максимум на кривой концентрационной зависимости энтальпии образования ассоциатов стехиометрического состава более выражено; возрастает тенденция к расслоению систем с непрерывной растворимостью в жидком состоянии – возможно образование двух типов ассоциатов. Таким образом, к образованию аморфной структуры склонны жидкости в виде глубоких эвтектик [2], а также с малым термодинамическим стимулом кристаллизации [3] (композиционный ближний порядок или расслоение). В соответствии с теорией бездиффузной кристаллизации для образова-

ния твердых растворов состава исходной жидкости необходимо резко охладить расплав до температуры T_g , которая ниже линии равных термодинамических потенциалов твердой и жидкой фаз. При этом температура T_g будет зависеть от теплоты плавления компонентов сплава, их температуры плавления и энергии смещения в жидкой и твердой фазах.

Выводы. Ближний порядок играет ключевую роль в понимании изменения атомной структуры при легировании.

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 – пресыщенные твердые растворы различного класса.

Показано, что между механическими характеристиками и структурой аморфного сплава существует непосредственная связь. В зависимости от атомного диаметра легирующих элементов, по сравнению с атомным диаметром железа, имеет место образование непрерывных и ограниченных твердых растворов. Ограниченность растворимости элементов в твердом состоянии приводит к образованию в процессе быстрой закалки аморфных фаз по типу Ме-Ме.

Установлено, что в качестве критерия, характеризующего точку перехода аморфного сплава в кристаллическое состояние, является потеря массы образца в процессе изотермического отжига.

Показано, что сложное легирование сплава на основе железа обеспечивает значительное упрочнение изделия в процессе быстрой закалки расплава и высокую температурную стабильность сплава в процессе нагревания.

Литература

1. Верещагин М.Н., Бабич А.А. Гидродинамика получения тонких волокон из расплава //Известия АНБ, серия физ.-техн. наук.– 1991.– № 3.– С. 63-68.
2. Turnbull D.-J. Phisique, 1974, v. 35, Coll. – 4P, p. 4.1-4.9.
3. Аптекарь И.Л., Каменецкая Д.С. О зарождении и росте кристаллов твердого раствора в переохлажденных двухкомпонентных жидкостях. – В сб.: Проблемы металлловедения и физики металлов.– М.: Металлургия, 1968.– Т. 10.– С. 64-74.

Получено 06.02.2001 г.