

На правах рукописи

Мохамед Абдель-Азиз Сайед

**Технологические параметры получения и свойства
многокомпонентных быстрозакаленных лент из сплавов на базе
железа.**

Специальность 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2003

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете

Научный руководитель: д.т.н., профессор Гюлиханданов Евгений Львович

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор Пряхин Евгений Иванович
к.т.н., доцент Крахмалев Владимир Иванович

Ведущая организация: Новгородский государственный университет

Защита состоится “_____” июня 2003г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д212.229.14 при Санкт-Петербургском государственном политехническом университете по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Автореферат разослан “_____” 2003г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д212.229.14 д.т.н., профессор

Кондратьев С.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность темы: В последние годы в металлургии получило существенное развитие направление исследований связанное с получением аморфных, микрокристаллических и нанокристаллических сплавов, обладающих особым уровнем свойств. Одним из основных методов получения таких сплавов является метод спиннингования расплава – сверхбыстрая закалка из жидкого состояния на быстровращающийся медный диск. Результаты работ показывают уникальность получаемых структур и, соответственно, высокую эффективность свойств. Однако, возможности метода спиннингования реализованы ещё не полностью, поэтому актуальной задачей является совершенствование этого процесса, а также разработка и получение новых материалов с высоконеравновесной структурой. В настоящее время наибольшее внимание уделено магнитно-мягким материалам, высокопрочные материалы имеют пока незначительное применение.

В данной работе на базе созданной лабораторной установки проведена попытка изучить всевозможные воздействия технологических параметров при получении тонких лент из сплавов преимущественно системы железо-углерод-бор на структуру и свойства, определить критическую толщину аморфных лент, устойчивость этого нестабильного состояния под воздействием ряда факторов, включая легирование.

Цель работы: Исследовать технологические параметры при отработке технологии получения лент методом закалки расплава, изучить влияние различных факторов, включая легирование, на свойства сплавов ряда систем на основе железа.

Научная новизна работы:

Выполнен экспериментальный анализ взаимосвязи основных технологических параметров при получении сверхбыстрозакаленных лент из сплавов системы железо-углерод-бор со структурой и свойствами.

На основе исследований по определению релаксационных изменений теплоёмкости в металлических стеклах, выполнена серия расчетов, позволивших определить ряд тепловых параметров, необходимых для расчетов процессов охлаждения жидкости на вращающемся медном диске.

Установлен ряд закономерностей влияния легирования на структуру и свойства сплавов системы железо-углерод-бор с молибденом, ванадием и хромом, выявлено влияние легирования на «аморфную прокаливаемость».

Практическая значимость. Полученные в работе экспериментальные данные при отработке технологии спиннингования имеют практическую ценность как для усовершенствования самих установок спиннингования, так и для разработки новых технологий получения быстрозакаленных металлических сплавов. Также результаты могут быть использованы при разработке условий для получения качественных аморфных лент с высокими механическими свойствами.

Предложенная методика определения скорости охлаждения аморфных металлических сплавов может быть использована для контроля параметров процесса получения ленты в производственных условиях.

Установка для закалки расплава может быть использована в лабораторном практикуме ряда курсов специальности 110500 – металлведение и термическая обработка металлов.

Апробация работы: Результаты работы были представлены и обсуждались на семинарах кафедры «Исследования структуры и свойств материалов», а также на VI Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах», Санкт-Петербург, 6-7 июня 2002 и на XI международном семинаре «Структура и свойства перспективных материалов и сплавов», Великий Новгород, 1-4 октября 2002 г.

Публикации: Основные результаты диссертации опубликованы в 2 работах.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 120 наименований. Диссертация изложена на 140 страницах, включая 34 рисунка, 20 таблиц.

Основное содержание работы:

Введение: во введении обоснован выбор направлений исследований, показаны актуальность, новизна и практическая значимость результатов работы.

Глава 1. Обзор современного состояния вопроса получения и исследования свойств аморфных металлических сплавов на основе железа с повышенными механическими свойствами.

В первой главе приведен обзор современного состояния вопроса получения и исследования структуры и механических свойств аморфных металлических сплавов на основе железа. Проведен анализ диаграммы состояние системы Fe-B-C, а также влияния легирующих элементов, таких как Mo, Cr, V, Co. Рассмотрены особенности поведения механических свойств аморфных материалов, различных систем, а также методики испытания механических свойств тонких лент. Рассмотрены данные по получению массивных аморфных материалов на основе железа и области применения аморфных сплавов с повышенными механическими свойствами, обоснован выбор основного комплекса для легирования данной группы сплавов.

На основании проведенного обзора сформулированы следующие задачи исследования:

1. Создание экспериментальной установки для получения аморфных металлических сплавов методом спиннингования. На примере модельных сплавов отработка технологии получения ленты с

высоконервновесной структурой. Определение основных экспериментальных параметров процесса, которые влияют на свойства и геометрические размеры полученной ленты.

2. Изучить возможность решения задачи определения теплового режима охлаждения аморфной ленты. Оценить значения величины теплофизических параметров, в том числе, таких как коэффициент теплообмена между лентой и охлаждающим диском, и температуру при которой происходит разрыв контакта между лентой и диском.
3. Изучить возможности легирования сплавов системы железо-бор-углерод такими элементами как молибден, ванадий, хром, а также установить влияние этих элементов на твердость, прочность и критическую толщину получаемой аморфной ленты.

Глава 2. Материалы и методика исследований.

Во второй главе представлены материалы, используемые в работе, приведено подробное описание созданной экспериментальной установки по спиннингованию расплава. Модернизация данной установки заключалась в разработке конструкции тигля и режима плавления металла таким образом, чтобы иметь возможность контролировать температуру расплава непосредственно в ходе проведения эксперимента. Для этого установка была оснащена системой регулировки температуры, включающей платиновую термопару и регулятор температуры нагрева металла. Установка позволяет получать быстрозакаленную ленту из металлических материалов с температурой плавления до 1750 К.

В созданной экспериментальной установке были реализованы условия для получения качественной ленты, а именно:

- постоянная объёмная скорость течения расплава;
- стабильность лужицы на поверхности диска и течения струи расплава (их очищенность от пыли и защищённость от потоков газа) ;
- чистота поверхности диска и уменьшение её биений.

Варьирование экспериментальных параметров позволяет получать ленты различной толщины с аморфной, кристаллической и аморфно-кристаллической структурой.

Подробно описан метод планирования экспериментов, широко применяемый для проведения исследований, также подробно описаны основные экспериментальные методики для изучения структуры и свойств полученных материалов. Детально изложены методики качественного и количественного рентгеноструктурного анализа аморфных и аморфно-кристаллических лент, имеющих на дифрактограммах «галло», характеризующее ближний порядок в аморфной составляющей.

Глава 3. Технологические аспекты процесса спиннингования расплава.

В третьей главе на примере модельных сплавов изучено влияние сверхбыстрой закалки на структуру и свойства получаемой ленты с

высоконеравновесной структурой и рассмотрена связь свойств аморфной ленты со структурой исходного слитка. Изучение состава исходного слитка показало, что для сплавов металл-металлоид на основе железа наиболее легко аморфизующиеся сплавы имеют околоэвтектический состав и дендритную структуру после кристаллизации.

Толщина ленты – один из наиболее важных выходных параметров процесса спиннингования, т.к. ею в большой степени определяется скорость охлаждения материала, а следовательно и структура материала, в то время как ширины ленты определяется, в основном, геометрией разливочного сопла. За критерий склонности сплава к аморфизации может быть принята критическая толщина ленты, т.е. минимальная толщина ленты ниже которой лента находится полностью (с обеих сторон) в рентгеноаморфном состоянии. Наиболее легко аморфизующиеся составы, имеющие наибольшую критическую толщину, соответствуют эвтектическим концентрациям компонентов.

Установлено и экспериментально проверено соотношение, выражающее зависимость толщины ленты δ от линейной скорости движения поверхности диска V_δ при приведенной выше схеме процесса получения ленты: $\delta \sim V_\delta^{-m}$, где $0.67 < m < 1.0$.

Технология процесса спиннингования ведет к появлению и ряда структурных особенностей. Важнейшим является наличие в структуре аморфных сплавов после получения, помимо структурно-обусловленного свободного объема, характерного для аморфного состояния вообще, избыточного свободного объема с размерами от 10 до 200 нм.

Состояние расплава перед разливкой влияет на пористость и на качество полученной ленты. Нами было исследовано влияние состояния расплава на структуру полученной при сверхбыстрой закалке аморфной ленты. Структура аморфных сплавов, благодаря методу получения - сверхбыстрой закалке, наследует исходное состояние расплава, поэтому возможным способом управления структурой и свойствами аморфных сплавов является температурно-временная обработка (ТВО) расплава перед спиннингованием.

В результате предварительно проведенных исследований установлено, что основными факторами, влияющими на структуру аморфной ленты являются:

- 1) линейная скорость движения поверхности диска-холодильника;
- 2) избыточное давление газа посредством которого производится подача расплава через капилляр на поверхность диска-холодильника;
- 3) температура расплава перед разливкой.

Далее нами были проведены эксперименты, позволяющие установить интервалы варьирования технологических параметров на примере сплава системы железо-бор-углерод. Для данной экспериментальной установки была построена экспериментальная диаграмма, определяющая возможную область варьирования параметров спиннингования с целью получения качественной ленты. Для линейной скорости вращения диска интервал варьирования

составляет 30 – 40м/с, для давления – 30-50кПа, для температуры расплава перед разливкой - 1200-1300°С.

В результате предварительных экспериментов путем варьирования экспериментальных параметров была получена серия аморфных лент толщиной от от 30 до 90мкм, т.е. тонких лент получить не удалось. Изучение твердости полученных сплавов показало общую тенденцию её увеличения при уменьшении толщины ленты.

Отработка экспериментальных параметров проводилась методом планируемого эксперимента. Выбранная полуреплика в виде матрицы планирования записана в виде таблицы (табл.1). Результаты опытов указаны в последних столбцах, где HV-микротвёрдость, а δ - толщина быстрозакаленной ленты.

Табл.1. Матрица планирования и результаты экспериментов (HV и δ)

№ Опыта	X_1	X_2	X_3	HV	δ , мкм
1	1250	50	40.33	937.46	55.25
2	1150	50	32.99	778.65	70.00
3	1250	30	32.99	1189.46	52.50
4	1150	30	40.33	1088.96	65.00
5	1200	40	36,66	1037.68	40.00

Далее было проведено определение дисперсии опытов и проверка адекватности модели. Для определения дисперсии опыт трижды повторяли на основном уровне (опыт № 5).

В результате оптимизации технологических параметров процесса спиннингования расплава получены следующие уравнения, показывающие влияние температуры расплава (\bar{X}_1), избыточного давления газа над расплавом (\bar{X}_2) и скорости вращения диска (\bar{X}_3) на микротвердость (HV) и толщину (δ) получаемой ленты:

$$HV = 998.63 + 64.83 \bar{X}_1 - 140.58 \bar{X}_2 + 14.58 \bar{X}_3, \quad (1)$$

$$\delta = 60.69 - 6.81 \bar{X}_1 + 1.94 \bar{X}_2 - 0.563 \bar{X}_3. \quad (2)$$

Таким образом, установлено, что увеличение температуры расплава перед разливкой ведет к уменьшению толщины ленты и увеличению микротвёрдости, увеличение давления газа – к увеличению толщины и снижению твердости, а увеличение скорости вращения диска – к уменьшению толщины и увеличению твердости. Значения коэффициентов линейной регрессии являются значимыми, а их величины позволяют оценивать, насколько сильно влияет тот или иной параметр на исследуемое свойство.

В целом исследование технологических параметров процесса спиннингования показало, что:

- скорость движения поверхности диска, избыточное давления газа над расплавом и температура расплава оказывают наибольшее влияние на

качество и толщину получаемой аморфной и аморфно-кристаллической ленты.

- При данных условиях проведения эксперимента для исследуемого сплава интервалы варьирования параметров следующие: 1) температура расплава 1190-1290°C; 2) давление 30-50кПа; 3) скорость поверхности диска – не менее 30 м/с.
- Построена экспериментальная диаграмма для определения параметров процесса с целью получения качественной ленты.
- При увеличении скорости охлаждения (уменьшении толщины ленты) твердость ленты также увеличивается.
- В качестве оптимальных параметров процесса, т.е. параметров, ведущих к наиболее устойчивым результатам, могут быть приняты следующие: температура расплава 1190°C, линейная скорость движения поверхности диска 36÷40м/с, давление газа – 40кПа.

Глава 4. Оценка характеристик теплового режима охлаждения ленты аморфного сплава при спиннинговании.

В четвертой главе показано, что в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные методики для определения закона охлаждения аморфной ленты при спиннинговании, сделано предположение, что закон охлаждения ленты сплава сильно зависит от толщины ленты и температуры расплава. Подчеркнуто, что определение закона охлаждения ленты на основе экспериментальных данных является важной задачей как с научной, так и практической точки зрения.

Тепловой режим охлаждения ленты во время закалки может быть рассчитан, если ленту аппроксимировать пластиной, бесконечной по осям y и z и имеющей конечный размер l по оси x . Сначала находилось распределение температуры по толщине пластины при решении такой теплофизической задачи:

$$\frac{\partial(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad (t > 0, 0 < x < l), \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T(x,0) = T_{распл} \\ -\lambda \frac{\partial T(l,t)}{\partial x} + h[T_{ср} - T(l,t)] = 0 \\ \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

Решение задачи имеет вид:

$$T(x,t) = T_{ср} + (T_{распл} - T_{ср}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \cos(\mu_n \frac{x}{\delta}) \cdot \exp\left(\frac{-a \cdot t \cdot \mu_n^2}{l^2}\right),$$

$$ctg \mu_n = \mu_n / \left(\frac{h\delta}{\lambda}\right), \quad (5)$$

где $T_{распл}$ - начальная температура расплава; $T_{ср}$ - температура окружающей среды; $a = \lambda / (c_p \cdot \rho)$ - коэффициент температуропроводности, λ - коэффициент теплопроводности, c_p - теплоёмкость, ρ - плотность; h - коэффициент теплообмена между лентой и диском-холодильником.

Аморфные сплавы имеют близкие по значениям теплофизические характеристики. При расчётах значения λ , ρ , c_p , h , $T_{ср}$ могут быть приняты для всех сплавов одинаковыми. Для модельных расчетов нами были приняты следующие значения теплофизических параметров: $\lambda=21$ Вт/(м·К), $c_p=0.75$ Дж/(г·К), $\rho=7.4 \cdot 10^3$ кг/м³, $T_{ср}=293$ К. Отметим, что температура расплава, толщина ленты, теплоемкость и плотность для исследованного сплава нами были определены экспериментально. Значения λ были взяты из литературных данных для сплавов Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ и Fe₈₀P₁₃C₇. Значение c_p было определено экспериментально - принято равным половине суммы значений c_p выше и ниже интервала стеклования для одного из сплавов.

Очевидно, что коэффициент теплообмена h в данном уравнении не может быть определен путем прямых измерений, поэтому задача его определения является наиболее актуальной. В данной главе нами изложена методика, которая, на наш взгляд, является возможным путем для экспериментально-расчетного определения коэффициента теплообмена.

Для проведения такого рода исследований может быть использован известный факт, что стекло есть система с памятью, т.е. структура стекла «запоминает» термическую предысторию материала. Это дает возможность, зная экспериментально определенную релаксационную кривую материала, по одному из структурно-чувствительных свойств (напр., теплоемкости), и, задавшись тепловой моделью (напр. ур-ия(3) и (4)), восстановить расчетным путем его термическую предысторию, в том числе такие параметры как коэффициент теплопередачи диск-лента и температура при которой происходит разрыв контакта между лентой и диском.

Далее были введены понятия интервала стеклования, температуры стеклования, структурной (фиктивной) температуры, релаксационной функции, рассмотрены её основные свойства и рассмотрены основные закономерности поведения свойств (на примере теплоёмкости) аморфных металлических сплавов в интервале стеклования и показано, что все эти закономерности могут быть описаны в рамках релаксационной модели стеклования.

Основные особенности релаксационных кривых теплоёмкости быстрозакаленных аморфных сплавов, полученных методом спиннингования:

- для всех быстрозакалённых сплавов на кривой теплоёмкости сплава основному релаксационному максимуму стеклования предшествует экзотермический минимум;
- после отжига на кривых теплоёмкости наряду с основным максимумом стеклования появляется дополнительный максимум, лежащий в районе температур отжига, обусловленный вторичной структурной релаксацией. В быстрозакалённых металлических стёклах тепловой

эффект, сопровождающий вторичную структурную релаксацию, особенно велик;

- на релаксационную кривую некоторых сплавов накладывается эндотермический эффект при температуре Кюри;
- релаксационные процессы в металлических стеклах прерываются кристаллизацией, которая следует сразу же за интервалом стеклования с экзотермическим тепловым эффектом.

Описание релаксации теплоёмкости сплавов проводилось с помощью модели стеклования Тула-Нарайанасвами.

$$T_{fp}(t) = T_0 + \int_{T_0}^T \{1 - \exp[-(\int_{T'}^T \frac{dT''}{q \cdot \tau_p})^b]\} dT', \quad (6)$$

$$\tau_p = A_p \exp \left[\frac{x_p \Delta h_p^*}{RT} + \frac{(1-x_p) \Delta h_p^*}{RT_{fp}} \right], \quad (7)$$

где A_p , Δh_p^* , x_p , b_p (константы) - кинетические параметры модели, R - газовая постоянная.

Кинетический параметр A_p определяет температурный интервал, в котором при данной временной шкале эксперимента наблюдается структурная релаксация; Δh_p^* определяет, как этот интервал изменяется при изменении временной шкалы эксперимента, отметим, что постоянство Δh_p^* предполагает, что равновесная температурная зависимость времени релаксации описывается уравнением Аррениуса; b_p - характеризует ширину спектра времён релаксации; x_p - характеризует нелинейность процесса структурной релаксации (x_p и $(1-x_p)$) показывают, какая часть полного изменения времени релаксации вызвана изменением температуры и структурной температуры соответственно).

Расчетным путем было показано, что каждый кинетический параметр такой модели по-своему влияет на вид релаксационной кривой, поэтому для каждого сплава набор кинетических параметров единственный. Однако для расчета свойств стекла необходимо знать тепловую историю материала, начиная со стеклования при закалке.

Кинетические параметры релаксации теплоёмкости аморфной ленты без учета параметров охлаждения при закалке могут быть определены после стабилизации аморфной структуры путем отжига, т.е. перевода структуры стекла в состояние метастабильной жидкости. При этом металлическое стекло «забывает» свою температурно-временную предысторию и расчет свойства можно проводить, начиная с охлаждения ленты после стабилизации.

Определение параметров структурной релаксации было проведено для модельного сплава системы железо-кобальт-кремний-бор, детально изученного ранее. Подгонка параметров проводилась по кривой теплоёмкости, полученной при нагревании со скоростью 16К/мин, после стабилизирующего отжига при температуре 400°C в течение 1 часа.

С целью установления влияния параметров охлаждения на вид релаксационной кривой нами был проведен расчет релаксационных кривых

теплоемкости при нагревании после закалки при варьировании параметров охлаждения при закалке (коэффициента теплопередачи, времени контакта диска и ленты). Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных получено при значениях коэффициента теплообмена равном $h=1,5 \cdot 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, а охлаждение по такому закону (при условии теплового контакта с диском-холодильником) должно проходить до температуры не меньшей, чем 200-250°C.

Подобные расчеты были также проведены и для серии сплавов других составов и показали, что условия получения сплавов при спиннинговании соответствуют охлаждению с коэффициентом теплообмена $(1,0 \div 2,5) \cdot 10^5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, а охлаждение в условиях контакта ленты с диском проходит до температур по меньшей мере 200-250°C.

На основании полученных данных были построены расчетные зависимости температуры ленты от времени и определена средняя скорость охлаждения. Расчеты проведены для контактной и внешней сторон ленты для нескольких режимов, изученных в главе 3. Отметим, что средняя скорость охлаждения разных сторон ленты отличается не очень значительно, напр., для опыта 1 (табл.1) при толщине ленты 55мкм она равна 3.55 и $3.79 \cdot 10^5 \text{ К}/\text{сек}$ для внешней и контактной сторон ленты соответственно, для ленты толщиной 70 нм (опыт 2) – 2.56 и $2.81 \cdot 10^5 \text{ К}/\text{сек}$, а для ленты толщиной 40 нм (средн.) - 3.67 и $3.73 \cdot 10^5 \text{ К}/\text{сек}$.

Полученные в работе экспериментальные данные были использованы для определения критической скорости охлаждения данного сплава, т.е. скорости, необходимой для его полной аморфизации, а также области существования наблюдаемых в структуре фаз. Представлена зависимость микротвердости, измеренной в поперечном сечении лент от скорости охлаждения. Отметим, что «галло», свидетельствующее о наличии аморфной составляющей, наблюдается во всех случаях и количество аморфной составляющей растет при увеличении скорости охлаждения вплоть до $3.8 \cdot 10^5 \text{ К}/\text{с}$, после этого лента становится полностью аморфной.

Для сплава при невысоких значениях скорости охлаждения преобладающей кристаллической фазой является $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{V})_6$, также наблюдается твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}$ и следы цементита. При увеличении скорости охлаждения растет относительное количество аморфной фазы и карбоборида. Этим объясняется повышение микротвердости материала до экстремальных значений. В небольшом интервале скоростей охлаждения $(3.3\text{-}3.7) \cdot 10^5 \text{ К}/\text{с}$ наблюдаются рефлекссы от твердого раствора на основе ГЦК железа, при этом область его существования является двухфазной (А+ГЦК). Усредненный параметр решетки аустенита, определенный по рефлексам от плоскостей (111) и (200), равен $3.557 \pm 0,001 \text{ \AA}$. При этом наблюдается существенное уменьшение микротвердости, которая затем, при переходе к аморфному состоянию, вновь возрастает. В аморфном состоянии микротвердость остается на постоянном уровне в пределах погрешности эксперимента.

Глава 5. Влияние легирующих элементов на аморфизацию и свойства сплавов Fe-C-B

В пятой главе показано влияние основного легирующего комплекса для получения высокопрочных сплавов (молибдена, хрома, ванадия), а также металлоидов на твердость и склонность к аморфизации (критическую толщину) аморфных лент на базе системы железо-бор-углерод.

В системе железо-бор-углерод-молибден может существовать несколько нонвариантных превращений, однако, на основании данных первой главы, в работе изучался только участок системы в интервале от 2 до 3 вес. % углерода, от 1 до 2 % бора и от 5 до 15 % молибдена. Было исследовано влияние молибдена на склонность к аморфизации сплавов и уточнен состав сплава, приближенного к эвтектическому в четверной системе.

Изучение влияния молибдена показало, что аморфная лента, имеющая наибольшую критическую толщину (100мкм) может быть получена при содержании молибдена 9.3 вес.% и при соотношении бора и углерода как 1.5/2.5. Также этот сплав имеет высокую твердость и прочность (HV1200 и 3500 кг/мм², соответственно), поэтому данный сплав был принят за базовый при изучении влияния многокомпонентного легирования.

Исследование структуры сплавов в кристаллическом состоянии при небольших скоростях охлаждения показывает, что сплав Fe_{77.8}C_{10.5}B_{6.8}Mo_{4.9} является доэвтектическим, объемная доля первичных дендритов аустенита, превратившихся при охлаждении в перлит, составляет приблизительно 25%. Увеличение скорости охлаждения при кристаллизации ведет к значительному уменьшению доли доэвтектических дендритов, фазовый состав остается неизменным, при этом увеличивается соотношение M₂₃(C,B)₆:M₃(C,B).

Введение 5 и 10% хрома в базовый состав приводит к измельчению структуры сплава. При введении 5вес.% хрома структура сплава остается доэвтектической, в первую очередь кристаллизуются дендриты аустенита. При содержании хрома 10 и 15 вес.% сплав имеет околоэвтектическую структуру. Дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к появлению и росту избыточных карбоборидов M₂₃(C,B)₆, в отличие от системы железо-бор-углерод, где легирование хромом приводит к появлению избыточных карбоборидов типа M₇(C,B)₃.

Влияние легирования ванадием более сильное, чем хромом. Уже добавка 1% ванадия ведет к значительному измельчению структуры, она становится квазиэвтектической. Введение 10% ванадия делает сплав заэвтектическим с образованием избыточных карбидов типа M(C,B), незначительное появление которых начинается уже при содержании ванадия 5%. Это свидетельствует о возможном наличии моновариантного превращения в данной четверной системе. Отметим также, что появляющийся при легировании ванадием карбоборид M(C,B) растворяет значительное количество молибдена, что приводит к деградации карбоборида M₂₃(C,B)₆ и, в случае 10% ванадия, к его полному исчезновению.

Проведенное исследование околоэвтектических многокомпонентных сплавов и проведение предварительных экспериментов по спиннингованию многокомпонентных сплавов позволило поставить задачу изучения влияния концентрации ванадия и металлоидов на склонность к аморфизации и свойства многокомпонентных сплавов системы Fe-Mo-Cr-V-C-B. Так как введение молибдена увеличивает критическую толщину и твердость ленты, а введение более 15% хрома улучшает структуру, повышает коррозионную стойкость без изменения фазового состава и основного комплекса свойств, то был проведен планируемый эксперимент по уточнению содержания ванадия и металлоидов для сплава базового состава Fe-10%Mo-15%Cr. Интервалы варьирования были установлены в пределах от 5 до 15ат.% металлоидов и от 1 до 5ат.% ванадия. Исследование было проведено методом планируемого эксперимента. Были установлены следующие интервалы варьирования X_1 = содержание углерода, (C, ат %) от 5 до 15 %, X_2 - содержание бора, (B ат %) от 5 до 15 %, X_3 - содержание ванадия, (V, ат.%) от 1 до 5 %, и X_0 = основной уровень = средний уровень.

Таблица 2. Матрица планирования 2^3 и результаты экспериментов

№ сплава	X_0	X_1	X_2	X_3	HV	HV ₀	δ , мкм	Своб.	Конт.
								стор. W _B	стор. W _H
C1	+	+	+	+	1300	870	78	5.54	5.58
C2	+	-	+	+	910	750	125	3.85	4.14
C3	+	+	-	+	990	560	83	4.22	4.32
C4	+	-	-	+	900	440	90	-	-
C5	+	+	+	-	1050	830	80	4.80	4.57
C6	+	-	+	-	975	900	110	4.66	5.62
C7	+	+	-	-	910	810	65	2.031	1.71
C8	+	-	-	-	870	410	90	-	-
C9		Средний уровень			720	630	81	4.76	4.17

HV-микротвёрдость, δ - толщина полученной быстрозакаленной ленты, HV₀ - микротвёрдость исходного сплава, W_B- ширина «галло» (верхняя сторона), W_B-положение центра «галло» (свободная сторона), W_H-ширина «галло» (контактная сторона), и W_H-положение центра «галло» (контактная сторона).

Из таблицы видно, что при данных условиях эксперимента аморфная структура не была получена в сплавах состава C4 и C8, легированных на нижнем пределе содержания металлоидов ($\Sigma(C+B)=10$ ат.%). При этом исходные сплавы имеют наименьшую твердость, и в их структуре наблюдается выделение твердого раствора на основе α -Fe в качестве избыточной фазы. Сплав состава C7, содержащий 5ат.% бора, 1ат.% ванадия и 15ат.% углерода имел аморфно-кристаллическую структуру, с достаточно высокой степенью кристалличности (более 30% кристаллической фазы).

Сплавы С2, С3, С6, С9, содержащие 20ат.% металлоидов имели полностью аморфную структуру. Особенно следует отметить полную аморфизацию сплава С3, содержание легирующих элементов в котором отличается от сплава С7 только большим содержанием ванадия. В целом при увеличении содержания ванадия и, особенно, бора, склонность сплавов к аморфизации существенно увеличивается, и аморфная структура может быть получена даже при толщине ленты до 125 мкм. Это значит, что расчетная скорость охлаждения для таких сплавов, определенная по методике, представленной в главе 4, не должна превышать 10^5 К/с. При этом сплав имеет также высокую твердость до HV 1000.

По результатам опытов можно рассчитать влияние легирующих элементов на толщину полученной ленты. Расчет коэффициентов регрессии линейного уравнения дает следующие значения для толщины ленты:

$$\delta=90.29-13.63 \bar{X}_1+8.21 \bar{X}_2+3.87 \bar{X}_3 \dots\dots\dots(8)$$

Полученная зависимость толщины ленты от содержания легирующих элементов должна быть связана с влиянием этих элементов на вязкость расплава при данной температуре и с температурной зависимостью вязкости расплава при охлаждении.

Коэффициенты линейной регрессии для результатов измерения твердости:

$$HV=968.93+71.96 \bar{X}_1+74.01 \bar{X}_2+58.40 \bar{X}_3 \dots\dots\dots(9)$$

$$HV_0=717.77+74.98 \bar{X}_1+138.19 \bar{X}_2-64.21 \bar{X}_3 \dots\dots\dots(10)$$

Уравнение (13) показывает, что чем больше содержание углерода (\bar{X}_1), бора (\bar{X}_2) и ванадия (\bar{X}_3), тем больше микротвёрдость изучаемых сплавов. Микроструктура и фазовый анализ сплавов С1 и С3, имеющих максимальные значения микротвердости показывают что, сплавы находятся в аморфном состоянии.

Сплав С1 состава $Fe_{40}Mo_{10}Cr_{15}C_{15}B_{15}V_5$ имеет максимальную твердость в аморфном состоянии, её значение достигает HV 1300 при толщине ленты 78мкм и при сохранении пластичности, присущей аморфному состоянию.

Для изучения возможности использования свойств этого сплава в кристаллическом состоянии было проведено изучение влияния скорости охлаждения на твердость и микроструктуру этого сплава. Приведены фотографии микроструктуры и микротвердость сплава в зависимости от скорости охлаждения. Видно, что при увеличении скорости охлаждения происходит измельчение микроструктуры и рост твердости сплава.

В заключение еще раз отметим, что увеличение содержания бора, углерода и ванадия в сплавах исследованной системы ведет к увеличению микротвёрдости, степени аморфизации обеих поверхностей ленты, т.е. к увеличению ширины «галло». При температуре расплава 1190°С, скорости

вращения диска 36.3м/с и давлении газа над расплавом 40кПа увеличение содержания бора и ванадия увеличивает, а введение углерода наоборот уменьшает толщину получаемой ленты.

Очевидно, что в системе Fe-B-C многокомпонентное легирование несколько повышает значение твердости сплавов, однако максимальная достигнутая твердость (HV 1500) сопоставима с максимальными значениями твердости тройных (HV 1190) и четверных (HV 1250) сплавов, однако существенно повышает толщину ленты, в которой эта твердость может быть достигнута.

В работе приведены данные, показывающие влияние основного легирующего комплекса сплавов, изученных в работе, на критическую скорость охлаждения, необходимую для получения полностью аморфной структуры. В работе экспериментально показано, что практически все изученные легирующие элементы в данной системе повышают критическую толщину ленты. Исключением является углерод, небольшие добавки которого (до 5ат.%) существенно увеличивают склонность к аморфизации многокомпонентных сплавов, но повышение его содержания до 10-15ат.% её уменьшает. Также можно сделать вывод, что для увеличения критической толщины ленты необходимо проводить именно многокомпонентное легирование, так как в исследованных четверных системах Fe-B-C-(Mo,Cr,V) максимальная критическая толщина не превышает 100мкм.

Скорость охлаждения при спиннинговании должна быть настолько высока, что величина переохлаждения аморфизирующейся жидкости достигает нескольких сотен градусов. Если температура внешней поверхности ленты достигает температуры стеклования, то лента получается полностью аморфной. При этом можно построить С-образные кривые, характеризующие кристаллизацию сверхпереохлажденной жидкости. Учитывая, что экспериментальное определение критической толщины ленты трудоёмкий процесс, необходима дальнейшая детальная теоретическая проработка диаграмм, учитывающих кристаллизацию, стеклование и переохлаждение жидкостей с целью нахождения критической толщины ленты расчетным путем.

Таким образом, условно можно ввести термин «аморфная прокаливаемость» (по аналогии с мартенситной прокаливаемостью), а метод «пробных лент» использовать экспериментально. При создании достаточно адекватной физической модели процесса возможно расчетное построение диаграмм стеклования переохлажденной жидкости (по аналогии с диаграммами распада переохлажденного аустенита сталей).

Выводы.

1. Создана установка для получения быстрозакаленных лент методом закалки расплава на внешней стороне вращающегося медного диска. В данной работе реализованы условия, позволяющие получить ленты многокомпонентных аморфных сплавов на основе системы железо-бор-углерод. Задача была решена за счет оптимизации технологических параметров процесса спиннингования расплава на охлаждаемом медном диске. Основными технологическими параметрами процесса спиннингования являются скорость вращения диска (линейная скорость движения поверхности), давление инертного газа, а также температура расплава. Эти параметры оказывают наибольшее влияние на качество и толщину получаемой аморфной и аморфно-кристаллической ленты.
2. Изучено влияние вышеназванных параметров на характеристики получаемой ленты тройного сплава системы Fe-B-C околоэвтектического состава. Установлены допустимые интервалы варьирования этих параметров с целью получения качественной ленты применительно к экспериментальной установке. Построена диаграмма для определения параметров процесса с целью получения качественной ленты. При данных условиях проведения эксперимента для исследуемого сплава интервалы варьирования параметров следующие: 1) температура расплава 1190-1290°C; 2) давление 30-50кПа; 3) скорость поверхности диска – не менее 30 м/с. При этом толщина ленты от 30 до 90мкм, т.е. тонких лент получить не удалось.
3. Проведена оптимизация технологических параметров спиннингования расплава. Получены следующие уравнения для твердости (HV) и толщины (δ) ленты:
$$HV = 998.63 + 64.83 \bar{X}_1 - 140.58 \bar{X}_2 + 14.58 \bar{X}_3$$
$$\delta = 60.69 - 6.81 \bar{X}_1 + 1.94 \bar{X}_2 - 0.563 \bar{X}_3,$$
где, \bar{X}_1 температура расплава, \bar{X}_2 - давление, \bar{X}_3 - скорость вращения диска.
4. Проведено экспериментальное изучение теплоемкости аморфных металлических сплавов. Показано, что параметры спиннингования (закалки расплава) существенно влияют на вид релаксационной кривой теплоёмкости, полученной при нагреве после закалки. На примере теплоёмкости исследована структурная релаксация металлических стёкол, полученных методом закалки расплава. Показано, что основные закономерности структурной релаксации не отличаются от таковых в традиционных (неметаллических) стёклах. Применение модели стеклования даёт удовлетворительное согласие расчётных и экспериментальных данных.

5. Используя известный факт, что стекло есть система с памятью, т.е. структура стекла «запоминает» термическую предысторию материала, а также полученные в работе данные, показано, что экспериментальное изучение теплоёмкости быстрозакаленных сплавов и модельное описание релаксационной кривой позволяют определить технологические параметры процесса спиннингования, которые не могут быть определены другими методами, такие как коэффициент теплопередачи диск-лента и температура, при которой происходит разрыв контакта между лентой и диском.
6. Проведено изучение влияния легирования сплавов на основе системы Fe-B-C молибденом, хромом и ванадием. Изучена взаимосвязь структуры многокомпонентных сплавов со склонностью к аморфизации и свойствами аморфных лент, полученных путем сверхбыстрой закалки расплава. Установлено влияние легирующих элементов на положение эвтектической точки при соотношении В и С как 1.5 к 2.5. Показано, что сплавы, имеющие эвтектическую структуру (без выделения избыточных фаз), наиболее легко аморфизуются при спиннинговании. Таким образом, изучение влияния легирующих элементов на структуру исходного сплава можно рассматривать как метод для поиска новых аморфных сплавов.
7. Многокомпонентное легирование существенно увеличивает склонность к аморфизации сплавов и уменьшает критическую скорость охлаждения аморфных лент. Так, в трехкомпонентной системе критическая скорость охлаждения составляет не менее $7 \cdot 10^5 \text{K/c}$, а при легировании этих сплавов тугоплавкими металлическими компонентами, такими как молибден, хром и ванадий, она не превышает 10^5K/c . При этом полностью аморфная структура может быть получена при толщине быстрозакаленной ленты до 125 мкм. Совместное легирование не только повышает склонность к аморфизации, но и несколько повышает твердость аморфных сплавов. Легирование сплава на основе железа, содержащего 10 ат.% молибдена и 15 ат.% хрома, бором (до 15 ат.%), углеродом (до 15 ат.%) и ванадием (до 5 ат.%) ведет к увеличению твердости аморфных сплавов до 1300HV. При этом сплав коррозионно-стойкий и обладает существенной пластичности, присущей аморфному состоянию в металлических сплавах. Такой материал может быть успешно использован для защитных покрытий, нанесенных газотермическими методами при сохранении аморфной структуры и в качестве высокопрочного материала.

Список публикаций по теме работы.

1. Мухамад Абдель, Новиков Е.В., Гончукова Н.О., Толочко О.В. Многокомпонентные сплавы на основе системы железо-бор-углерод с повышенной склонностью к аморфизации // В сб. Труды СПбГПУ, Материалы VI Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах». 6-7 июня 2002. СПб.: СПбГПУ. Т.1. С.169.
2. Мухамад Абдель, Новиков Е.В., Гюлиханданов Е.Л., Ларионова Т.В., Толочко О.В. Многокомпонентные аморфные сплавы на основе системы железо-бор-углерод // Тезисы докладов XL международного семинара «Структура и свойства перспективных материалов и сплавов». Великий Новгород: Новгородский государственный университет. 1-4 октября 2002. С.91.