

НИКИФОРОВА Оксана Вадимовна

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ ОТЖИГЕ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОМПЛЕКСОМ
ЛЕГИРОВАНИЯ.

Специальность: 05.16.01 – «Металловедение и
термическая обработка металлов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2009

Работа выполнена на кафедре «Исследований структуры и свойств материалов» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук,
Толочко Олег Викторович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Хусаинов Михаил Андреевич

кандидат физико-математических
наук,
старший научный сотрудник
Кадомцев Андрей Георгиевич

Ведущая организация: Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «__» _____ 2009 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, химический корпус, ауд. 51.

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

Автореферат разослан _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

С. Ю. Кондратьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Большое внимание к термической обработке сплавов с аморфной структурой в последнее время связано с возможностью получения особых физико-механических свойств в микро- и нанокристаллическом состоянии. Исходное метастабильное аморфное состояние, получаемое сверхбыстрой закалкой, не всегда дает оптимум характеристик.

Наиболее ярким примером служат магнитомягкие сплавы типа «Файнмет» специально разработанные для управляемого наноструктурирования в процессе нагрева (отжига). Проведение изотермических режимов такого отжига дает картину структурирования, однако, возможности термической обработки малоизучены, что и обуславливает актуальность данной работы.

Работа выполнялась в качестве контрагентской по контракту с ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в соответствии с федеральной целевой программой «Национальная технологическая база» на 2007-2011 годы, утвержденной Правительством Российской Федерации 29.01.2007г.

Цели и задачи работы.

Целью работы являлось исследование влияния режимов термообработки, в том числе неизотермических и комбинированных, на процессы структурообразования при нагреве аморфных лент из сплавов функционального и конструкционного назначения различной степени легирования преимущественно на основе железа.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выявить температурно-временной интервал структурообразования при нагреве (отжиге) ряда выбранных комплекснолегированных сплавов с изначальной аморфной структурой;
- изучить кинетику процессов протекающих при изотермических, неизотермических и комбинированных режимах отжига выбранных сплавов;
- определить ряд основных физических и механических свойств после различных режимов отжига;
- провести сравнительный анализ механизма и кинетики структурообразования с рекомендациями по дальнейшему совершенствованию составов и технологии;

Научная новизна работы.

- выявлены основные закономерности кинетики структурообразования при различных режимах отжига аморфных сплавов в зависимости от легирования;
- показана принципиальная возможность управления микро- и наноструктурным состоянием в случае неизотермической и комбинированной термообработки аморфной структуры;

- выявлено воздействие структуры на различных этапах кристаллизации на основные физические и механические свойства в зависимости от класса легирования;

- представлена схема и расчеты диффузионных процессов роста новой фазы при отжиге сплавов, позволяющая прогнозировать структуру при неизотермических выдержках.

Практическая значимость работы.

Разработан подход и предложена серия режимов термической обработки, позволяющие получать различные варианты структуры отожженных аморфных сплавов.

Показана возможность экспресс-оценки структуры по результатам рентгеноструктурного анализа.

Показаны пути разработки легированных сплавов с микро- и нанокристаллической структурой под новую нетрадиционную технологию термообработки.

Достоверность результатов работы.

Достоверность результатов работы обеспечивалась многочисленными экспериментальными данными с привлечением наиболее современных инструментальных методик рентгеноструктурного, электронномикроскопического, магнитометрического и дюрOMETрического анализов. Основные результаты по кинетике вполне соответствуют общим положениям теории и литературным данным.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих семинарах и конференциях: всероссийские межвузовские научно-технические конференции студентов и аспирантов в рамках недели науки СПбГУ в 2006-2007 гг.; научно-практическая конференция «Научные исследования и инновационная деятельность», Санкт-Петербург, 19-21 июня 2006 г.; политехнический симпозиум «Молодые ученые – промышленности северо-западного региона», Санкт-Петербург, 2006 г.; международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов», Санкт-Петербург, 2007 г.; конференция, посвященная 140-летию со дня открытия критических точек Д.К. Чернова «Фазовые и структурные превращения в сталях и сплавах», Санкт-Петербург, 3-5 июня 2008 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и библиографии. Содержание работы изложено на 101 странице. Количество таблиц - 19, рисунков - 45.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор направлений исследований, показана актуальность и практическая значимость работы.

Первая глава. Современное состояние вопроса получения и исследования аморфных металлических сплавов на основе Fe.

На основании литературных данных проведен анализ общих представлений о строении и свойствах магнитомягких и конструкционных аморфных сплавов на основе железа. Изложены основные закономерности структурных изменений, происходящих при термической обработке аморфных сплавов.

На основе классической теории образования и роста зародышей новой фазы изложены особенности кристаллизации исследуемых материалов. Приводятся имеющиеся литературные данные о влиянии дополнительных внешних факторов, а также легирования на механизмы кристаллизационных процессов в аморфных сплавах.

Приведены примеры широкого применения аморфных металлических материалов, полученных методом закалки из жидкого состояния, в различных областях промышленности и техники.

На основании анализа литературных данных, в соответствии с целями работы сформулированы задачи исследования.

Вторая глава. Материалы и методы исследования.

Аморфные сплавы, исследуемые в работе, были приготовлены методом закалки расплава на внешней стороне быстровращающегося диска в виде лент. Толщина лент от 20 до 80 мкм. В закаленном состоянии все ленты рентгеноаморфны. Исследования проводились на сплавах систем Fe-Cu-Nb-Si-B, Fe-Mo-Cr-V-B-C и Co-Me-B-C различных составов.

Анализ фазового состава и степени превращения проводился на дифрактометре ДРОН-3.0 и Brucker J9-Advance в монохроматизированном $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучении.

Для выявления параметров тонкой структуры (величины микронапряжений и областей когерентного рассеяния) в исследуемых сплавах были выбраны два дифракционных пика от плоскостей одного семейства, отличающихся порядком отражения – [110] и [220]. Для каждого из исследованных образцов запись профиля интенсивности рентгеновских максимумов проводилась как минимум три раза с усреднением полученных значений.

Эксперименты по малоугловому рассеянию и электронной микроскопии проводились в ФТИ им. Иоффе. Эксперименты по малоугловому рассеянию проводились на оригинальной установке. Электроноскопический анализ проводился на установке JEOL-2100F с ускоряющим напряжением 200 КэВ.

Термическая обработка образцов проводилась в лабораторной печи СУОП. Точность поддержания температуры $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Определение температуры проводилось при помощи хромель-алюмелевой термопары. Отжиг образцов

проводился в интервале 700-100⁰С при времени 1-120 минут при высоких температурах и 1-48 часов при низких. Неизотермические и комбинированные циклы отжига включали в себя серию режимов: ступенчатые (350→550⁰С), циклические (350↔550⁰С), (100↔550⁰С), (550↔650⁰С).

Для получения дисперсных порошков использовалась установка универсального дезинтеграторно-активаторного размола ДЕЗИ-15, предназначенная для измельчения и активации материалов из нанокристаллических и аморфных сплавов.

Измерение микротвердости проводилось на специально подготовленных шлифах на приборе “ПМТ-3 ” при нагрузках 10 г., а так же методом наноиндентирования на приборе ННТ.

Измерения параметров петли гистерезиса проводилось на оригинальной установке на прямоугольных образцах размером 20×1.5 мм в полях 30-150 А/м при частотах перематничивания 50-100 Гц.

Третья глава. Кинетика кристаллизации аморфных лент функционального назначения.

Проведен анализ кинетики кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов АМАГ-200 и 5БДСР системы Fe-Cu-Nb-Si-B полученных методом спиннингования. Построены диаграммы процессов распада аморфной фазы сплавов АМАГ-200 и 5БДСР в логарифмических координатах, которые указывают температурно-временные границы существования аморфного состояния (рис. 1). При низких температурах начальные стадии диффузионного переноса приводят к образованию сегрегаций – областей, обогащенных атомами бора. При температурах выше 300⁰С уже явно проявляется образование кристаллов α-твердого раствора системы железо-кремний. При температурах порядка 550⁰С и выше уже начинается процесс выделения избыточных фаз соединений с бором. Также представлена кинетика роста кристаллической фазы в зависимости от температуры и времени термообработки и зависимость размеров кристаллов от температуры и времени.

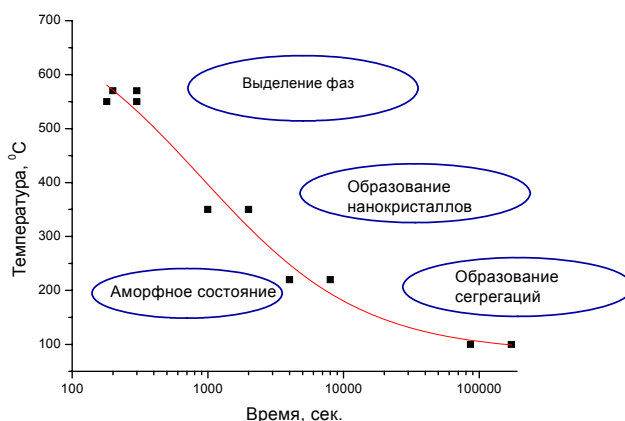


Рисунок 1. Диаграмма границы процессов распада аморфной фазы сплавов АМАГ-200 и 5БДСР с указанием трех областей существования продуктов

На рисунке 2а показана кинетика роста кристаллической фазы, а на рисунке 2б представлена зависимость размера частиц от температуры термообработки.

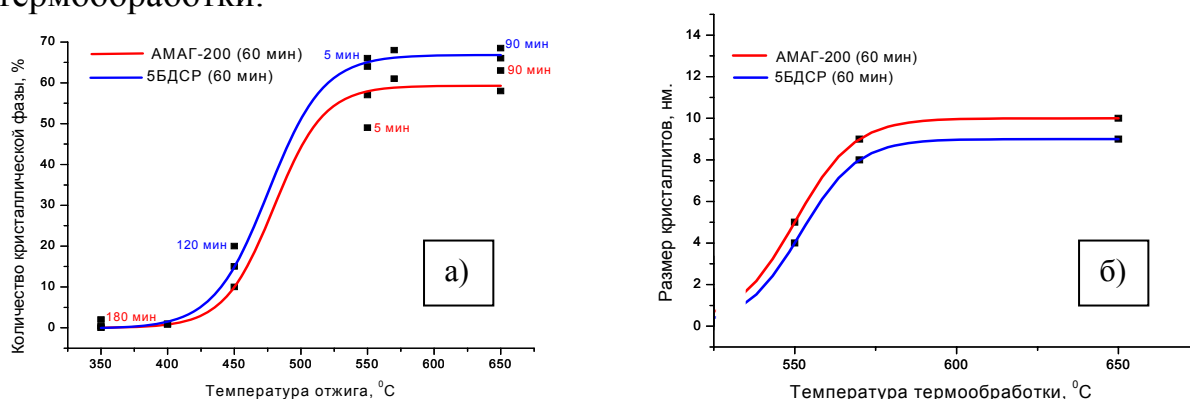


Рисунок 2. Зависимость доли кристаллической фазы (а) и размера кристаллитов(б) от температуры термической обработки.

В таблице 1 приведен фазовый анализ образцов после отжига при 650 °C при времени 30-90 минут специально для выявления состава выделившихся фаз.

Таблица 1. Результаты фазового анализа после отжига образцов при температуре 650 °C для сплавов Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ и Fe₇₉Cu_{1,4}Nb₃Si₉B_{7,6}.

Режим термообработки	Наличие кристаллических фаз
650 °C, 30 мин.	α-Fe(4,8%)Si
650 °C, 60 мин.	α-Fe(4,8%)Si
650 °C, 90 мин.	α-Fe(3,6)%Si; Fe ₃ B; Fe ₃ Si; Fe _{21,988} (Nb _{0,167} B _{0,833}) ₆

Результаты качественно совпадают с имеющимися литературными данными об образовании боридов железа и борида типа FeNbB.

Полученные выше данные легли в основу разработки комбинированных неизотермических режимов, цель которых изменить структурное состояние вследствие возможной резкой интенсификации диффузионных процессов.

На рисунке 3 показаны результаты рентгеноструктурного анализа после отжигов при различных вариантах обработки.

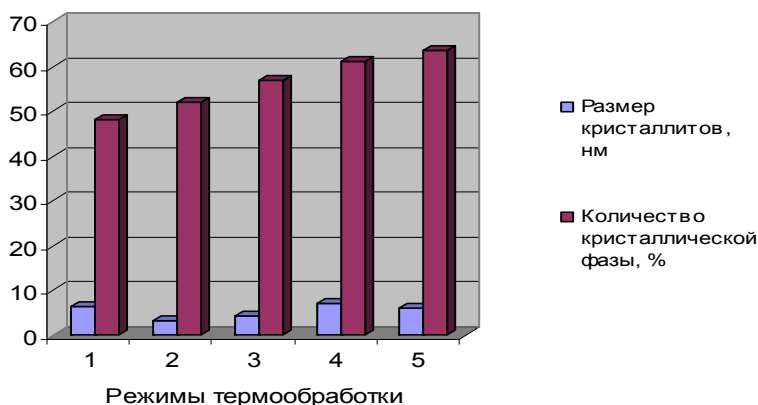


Рисунок 3. Параметры структуры сплава АМАГ-200 после комбинированных отжигов: 1 – ступенчатый, 350→550°; 2 – многократный 350↔550°; 3 – многократный (5 циклов) 100↔550°; 4 – многократный (10 циклов) 100↔550°; 5 – многократный 550↔650°

Сравнение показывает, что если изотермические режимы дают при доле кристаллической фазы 50-60% размер кристаллов 8-12 нм, то

неизотермические режимы дают более мелкий размер (3-5 нм). Только увеличение циклов приводит к росту кристаллов. Однако высокая стабильность структуры высоколегированных сплавов может полностью затормозить кристаллизацию. Наиболее важным является факт практически отсутствия дальнейшего роста кристаллов для исследуемых сплавов после длительных выдержек (500⁰, 2 и 5 часов), что говорит о высокой стабильности структуры и отсутствии процессов коалесценции.

Для выявления роли меди аналогичные эксперименты были выполнены на подобном же составе АМАГ-200 только без 1% меди. Медь увеличивает количество кристаллической фазы и увеличивает размер кристаллов как при изотермических режимах, так и в общем виде для комбинированных.

Электронная просвечивающая микроскопия была выполнена на ленте толщиной 20 мкм из сплава АМАГ-200 как в исходном состоянии, так и при серии режимов отжига, причем для выявления влияния меди проводилось сравнение результатов при одинаковых режимах обработки. На рис. 4 приведена типичная нанокристаллическая структура при отжиге 650⁰С в течение 1 часа, однако даже в исходном состоянии, а тем более при длительной выдержке 100⁰С, 24 ч. уже видны рефлекссы, указывающие (в отличие от рентгеноструктурного анализа) на наличие очень мелких (1-2 нм) кристаллитов, а при высокотемпературном отжиге наряду с видимыми сферическими выделениями боридов обнаруживаются области реечной морфологии - следы прерывистого распада.

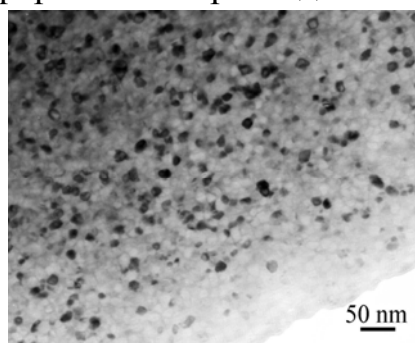


Рисунок 4. Светлопольное изображение частиц в образце, отожженном при 650⁰С в течение 1 ч

Комбинированный цикл (100↔550⁰С, 5 циклов) явно указывает на более равномерную и более дисперсную структуру образовавшихся кристаллов, причем при отсутствии меди этот режим дает минимальные размеры, правда при сохранении большого количества аморфной фазы.

Исследование структуры сплава АМАГ-200 методом малоуглового рассеяния позволило установить наличие 2-х фракций нанопор, размерами ~84-28 нм и ~ 16-12 нм. Установлено, что при отжиге 300⁰С общее количество пор уменьшается приблизительно в 5 раз, при этом их концентрация остается практически постоянной. При этом также выявлено возникновение еще одной фракции неоднородностей размерами ~7 нм и с расстоянием между центрами порядка 20 нм и концентрацией $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Это может быть объяснено тем, что при этой температуре происходит расслоение аморфной матрицы. При данном составе сплава при

относительно низких температурах происходит перераспределение легирующих элементов, ведущее к такому расслоению аморфной структуры. Процессами, ведущими к перераспределению легирующих элементов, может быть выделение нанокристаллов меди с вытеснением из областей зарождения ниобия и бора или образование кластеров на основе борида ниобия. Области расслоения являются местами преимущественного зарождения нанокристаллов железа при дальнейшей термообработке, что подтверждается приблизительным равенством концентрации этих областей и концентрации нанокристаллов железа после завершения кристаллизации.

Анализ показывает, что для получения оптимальных магнитных характеристик нужна определенная пропорция между количеством аморфной и кристаллической фаз, а сама кристаллическая фаза должна иметь определенные размеры, т.е. должна быть соответствующая концентрация частиц в единице объема, даже при различных распределениях по размерам. Таким образом, была проведена серия исследований для выявления магнитных характеристик сплавов после различных режимов термической обработки. На рисунке 5 представлены зависимости магнитной проницаемости от температуры и времени термической обработки.

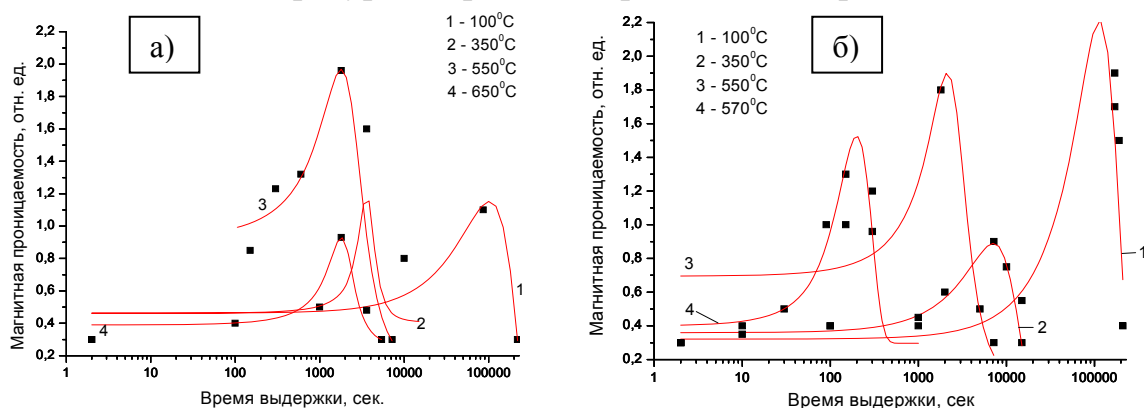


Рисунок 5. Зависимость магнитной проницаемости от времени выдержки при различных температурах отжига для сплавов АМАГ-200 (а) и 5БДСР (б)

Если сравнивать полученные значения со значениями коэрцитивной силы и магнитной проницаемости в исходном аморфном состоянии, то резкое падение коэрцитивной силы и рост магнитной проницаемости происходит после термической обработки при 550⁰С в течение 30 минут, что лишний раз подтверждается литературными данными. Но проведенные измерения для более низких температур отжига позволили выявить падение коэрцитивной силы и резкое увеличение магнитной проницаемости и при отжиге в течение 48 часов при 100⁰С. Причем такая термическая обработка, как видно выше, приводит к появлению минимального количества кристаллической фазы, не говоря уже о невозможности определения размеров нанокристаллов методом рентгеновского анализа. Выявленный факт чрезвычайно интересен и нуждается в дополнительном анализе. По крайней мере, ясно, что сегрегационные процессы играют важную роль, и управление ими может быть также важно, как и управление нанокристаллическим состоянием.

Для сплава на основе Co-V были проведены те же исследования, что и для сплавов на основе железа и построены аналогичные зависимости. Кристаллизация замедляется и смещается в сторону более высоких температур. В данном случае комбинированные режимы не привели к измельчению структуры как в случае со сплавами на основе железа и не дали существенного улучшения магнитных свойств. Эти данные дополнительно указывают, что воздействие легирования и основного элемента достаточно сильное.

Бинарная система Co-V позволяет наиболее корректно выполнить диффузионный расчет перераспределения бора в пересыщенной матрице. В этом случае решается задача со «стоками», где снятие пересыщения и «обезборирование» матрицы приводит к росту выделенных боридов. Использовалось имеющееся аналитическое решение подобной задачи с целым рядом допущений и необходимостью вариаций количества уже имеющихся центров зарождения. Количественные характеристики растворимости бора в твердом растворе и концентрации бора в бориде вводились по литературным данным. В связи с отсутствием коэффициента диффузии бора для изотермического режима осуществлялся подбор этой величины в соответствии с экспериментально полученными размерами кристаллитов. Результаты при нескольких $T = \text{const}$ были использованы для расчета одного из комбинированных режимов. Модель дает возможность более глубокого понимания кинетики процесса кристаллизации, однако для сложного легирования непригодна, поэтому для таких сплавов как «файнмет» требуется разработка наиболее корректной компьютерной модели для управления структурой.

Четвертая глава. Кинетика кристаллизации аморфных лент конструкционного назначения.

За базовый сплав при изучении влияния многокомпонентного легирования конструкционных сплавов был принят сплав с 5,5 ат.% молибдена: $\text{Fe}_{68,5}\text{Mo}_{5,5}\text{V}_{17}\text{C}_9$.

На рисунке 6 приведена диаграмма распада аморфной фазы исследуемых сплавов. На диаграмме хорошо видно, что устойчивость аморфной фазы значительно увеличивается с увеличением легирования молибденом, хромом и ванадием.

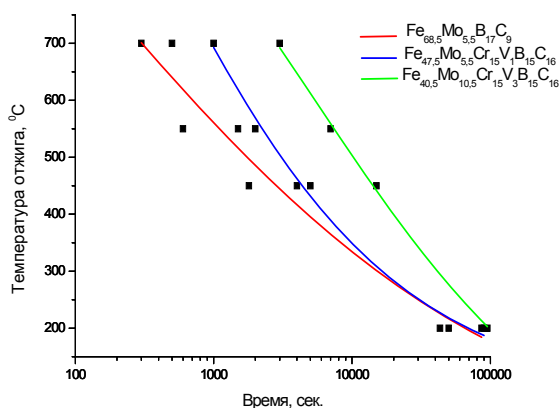


Рисунок 6. Диаграмма границы процессов распада аморфной фазы сплавов системы Fe-Mo-Cr-V-B-C.

Для этих сплавов температурно-временные границы существования аморфной фазы выше, чем у сплава типа «файнмет», а выделение избыточных фаз соединений с бором начинается при температурах порядка 650⁰С.

На рисунке 7 показаны зависимости доли кристаллической фазы и размеров кристаллитов от различных температуры и времени термической обработки.

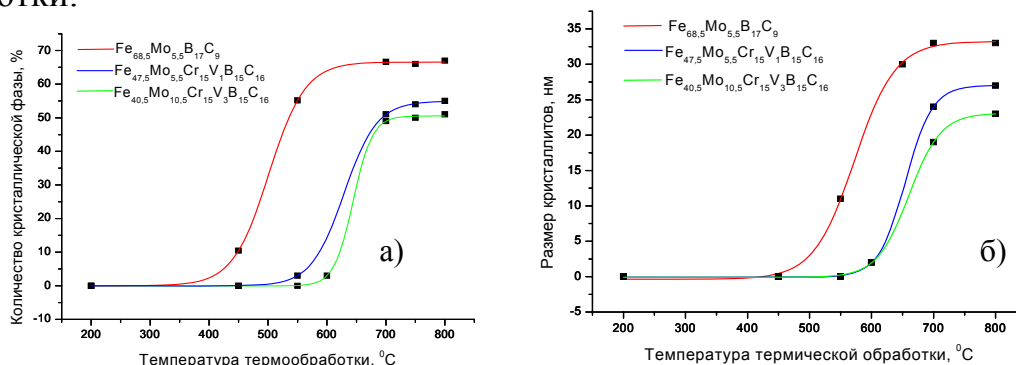


Рисунок 7. Зависимость количества кристаллической фазы (а) и размера кристаллитов (б) от температуры термической обработки при времени выдержки 2 часа.

Результаты показывают чрезвычайно высокую температурную стабильность аморфного состояния с увеличением легирования молибденом, хромом и ванадием, что выявлено на сплаве Fe_{40,5}Mo_{10,5}Cr₁₅V₃B₁₅C₁₆. В исследуемых сплавах ванадий, хром и молибден, являются хорошими блокираторами бора, вследствие чего происходит торможение диффузии бора, которое значительно влияет на развитие кристаллизационных процессов, сдвигая их в область более высоких температур.

Для исследуемых сплавов были разработаны и проведены комбинированные режимы термообработки, результаты рентгеноструктурного анализа после которых представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа после комбинированных режимов термообработки.

Сплав	Ступенчатый режим термообработки: 300→650		Множкратный (10 циклов) режим термообработки: 200↔650	
	Кол-во кристаллической фазы, %	Размер кристаллитов, нм.	Кол-во кристаллической фазы, %	Размер кристаллитов, нм.
Fe _{68,5} Mo _{5,5} B ₁₇ C ₉	71,4	16-18	46,3	8-10
Fe _{47,5} Mo _{5,5} Cr ₁₅ V ₁ B ₁₅ C ₁₆	39,4	10-12	47,0	8-10
Fe _{40,5} Mo _{10,5} Cr ₁₅ V ₃ B ₁₅ C ₁₆	36	5-7	0	-

В отличие от изотермических выдержек проведение комбинированных режимов позволило уменьшить размер кристаллитов в два раза при одной и той же доле кристаллической фазы.

Важной характеристикой для конструкционных материалов является их твердость. В исходном аморфном состоянии максимальную твердость (~1300 HV) имеет сплав Fe_{47,5}Mo_{5,5}Cr₁₅V₁B₁₅C₁₆. Следует отметить, что увеличение содержания бора, углерода и ванадия в сплавах исследованной системы ведет к увеличению микротвердости. В свою очередь увеличение

температуры и времени выдержки термообработки приводит к уменьшению твердости и увеличению хрупкости сплавов.

Таким образом, подводя итог результатов по кинетике при кристаллизации сплавов различной степени легирования можно сказать следующее.

Так как изученные сплавы содержат элементы внедрения (С и В) и являются околоэвтектическими, то сверхбыстрозакаленная метастабильная структура сверхмеры пересыщена ими. При наличии таких сильно боридо- и карбидообразующих элементов как Cr, Mo, V, Nb следует ожидать уже в жидкости образования ассоциатов по типу карбидов (боридов) именно этих элементов. Таким образом, при сверхбыстрой закалке, во-первых, происходит «вырождение» эвтектики, однако, на уровне сегрегаций и размеров в пределах 1-2 нм уже должна быть неоднородность – расслоение на области богатые и обедненные, в частности, бором, вплоть до наличия кластеров свободных от бора, которые в дальнейшем и дают те самые нанокристаллиты, которые фиксируются при нагреве рентгеноструктурным анализом, показывающим «распад» гало.

Под воздействием диффузионных процессов при нагреве (кристаллизации) расслоение усиливается и аналогично известным процессам старения закаленных пересыщенных твердых растворов происходит образование обогащенных и обедненных чередующихся зон, в нашем случае явно гомогенно, т.к. границы для гетерогенного зарождения отсутствуют.

Далее происходит «обезборирование» или обезуглероживание участков и расширение указанных кластеров. Образование кристаллитов и их рост вопрос дискуссионный. Мы считаем, что этот процесс подобен рекристаллизации. Упомянутый выше «зародыш» растет по мере снятия пересыщения, но, скорее всего, как в случае прерывистого распада, который может сопровождаться реакцией рекристаллизации, происходит подобный процесс и здесь. Может быть, вариант рекристаллизации от воздействия сегрегаций или предвыделений. Кстати, при прерывистом распаде реакция не идет до конца и всегда остается часть старой фазы, так и в нашем случае всегда остается часть аморфной фазы. «Источник» (обедненный кластер α -твердого раствора) перемежается со «стоком» - растущие соединение (в нашем случае бориды, карбиды, карбобориды). Если есть элемент имеющий большое сродство к элементам внедрения, то, в частности, в «Файнмете» ниобий подключается к образующимся сегрегациям боридов железа и при более высоких температурах блокирует образующийся кристаллит и не дает ему расти. Как известно, при отжиге закаленных сталей снятие пересыщения сопровождается рекристаллизационными процессами в феррите, происходящими без образования зародышей, на месте (*in situ*), с миграцией границ. Т.е. рекристаллизация, по-видимому, сопутствующий процесс при всех подобных процессах структурных превращений, где образующиеся выделения или предвыделения дают релаксационные процессы в виде

рекристаллизационных явлений. Вот так выглядят эти диффузионные и кристаллизационные процессы – совмещение старения с рекристаллизацией.

Что касается роли меди в «Файнметах», то на наш взгляд медь «калибрует» систему, т.е. сразу задает количество источников – стоков, образуя обогащенные кластеры (как известно в закаленной системе Fe-Cu имеет место старение с выделением меди), которые могут быть местами зарождения кристаллитов. Но это происходит позже, на ранних стадиях она ничего не дает. Об этом лишний раз говорят наши неизотермические эксперименты, в которых ранние стадии дают толчок росту, а далее, ускоряя диффузионные процессы и способствуя процессам типа рекристаллизации, интенсифицирующей формирование конечной структуры, причем в определенных случаях с формированием чрезвычайно ультрадисперсных зон. Анализ показывает, что необходимо также существенным образом управлять структурой жидкости и переохлаждением при сверхбыстрой закалке, т. к. при этом уже можно создавать регулируемое количество начальных зародышей.

Представленный механизм процессов кристаллизации может служить моделью для численного моделирования, которое может показать наиболее быстро пути к новому легированию. Ведь тип и количество легирующих, химическое сродство элементов замещения к элементам внедрения, диффузионные константы, количество центров – это все взаимосвязано и при вариациях может дать очень интересные результаты.

Пятая глава. Исследование порошков аморфных сплавов.

В настоящей главе приведены данные по изучению структуры порошков, полученных из термообработанных по различным режимам лент сплавов АМАГ-200 и 5БДСР на установках (дезинтеграторах) ударно-активаторного размола типа ДЕЗИ с различной мощностью. На рис. 8 представлена зависимость количества кристаллической фазы от температуры термической обработки для порошковых образцов, полученных на установке УДА ДЕЗИ 1А-15.

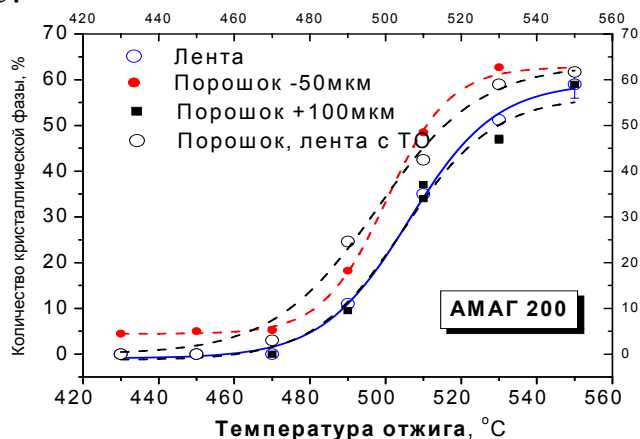


Рисунок 8. Изменение количества кристаллической фазы от температуры отжига.

Был проведен расчет микронапряжений, размера кристаллитов и параметра решетки для исследуемых порошков. Экспериментально определенное по линии [220] значение параметра для эталона $a_{эт} = 2,8687 \text{ \AA}$, (табличные данные для чистого ОЦК железа $2,8667 \text{ \AA}$), а параметры ячейки

исследуемого сплава, для материалов, термообработанных по разным режимам приблизительно равны $a_{cp}=(2,8400\pm 0,0005)\text{Å}$. Такое уменьшение параметра кристаллической решетки ОЦК железа (приблизительно 1%) может быть объяснено существенным количеством примесных атомов замещения, имеющих атомный радиус меньший, чем чистое железо.

Во всех исследованных сплавах деформация решетки не превышает 0.3%, а для термообработанных сплавов 0,17%, однако и эту величину можно считать существенной и говорить о достаточно высоком уровне остаточных внутренних напряжений, которые существуют в сплаве даже после термической обработки.

Оценить уровень напряжений, возникающих в исследованном сплаве после дезинтеграторной обработки можно, если задаться некоторым значением модуля Юнга (E). По литературным данным для сплавов на основе железа $E=121\text{ГПа}$ ($\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$), 170ГПа ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$), 136ГПа ($\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$). Поэтому для оценочных расчетов было использовано $E=140\text{ГПа}$. Расчеты показали, что уровень микронапряжений в ленте или порошке после термообработки примерно одинаковый в районе 180-190МПа. В порошковых сплавах, которые не подвергались отжигу после дезинтеграторной обработки, наблюдается повышенный уровень микронапряжений (до 364-392МПа). Эта разница может быть объяснена напряжениями, возникающими при соударении частиц в процессе размолла. При этом следует отметить и несколько большие напряжения для более мелкой фракции порошка.

Сравнение с литературными данными для данной группы сплавов показывает несколько завышенные значения размеров кристаллитов для исследованных материалов. Низкотемпературный отжиг аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,35}\text{B}_9$ при температуре 723 К в течение 1 часа в сочетании с последующим кратковременным (в течение 10с) высокотемпературным отжигом при 923 К позволил достигнуть среднего размера зерна ОЦК-фазы 4-5 нм. Повторный отжиг в течение 30мин при той же температуре (530°C) не ведет к дальнейшему существенному росту размера кристалла.

На наиболее мощной установке типа УДА ДЕЗИ нами дополнительно были исследованы порошки, полученные из сплава АМАГ-200 с 1% меди и без нее. Были взяты в основном все режимы термообработки, описанные в 3 главе, в том числе и комбинированные. При такой обработке происходит уменьшение в порошке доли кристаллической фазы, причем если высокотемпературная изотермическая обработка практически не изменяет размер кристаллитов, как в случае наличия, так и отсутствия меди, то комбинированная обработка практически не показывает наличия кристаллической фазы в порошке. Из этого вытекает, что метод ударно-активационной обработки при значительном воздействии может приводить к аморфизации сплава. Объяснением этому может быть только либо то, что рентгеноструктурный метод становится неточным, либо изменяется кинетика диффузионных процессов.

Полученные результаты нельзя считать исчерпывающими и, конечно, требуются дополнительные исследования. Единственное, что можно утверждать, после такой обработки можно получить любой вариант заданной ранее структуры, совмещая термообработку ленты и ударно-активационное воздействие.

Общие выводы.

1. Выполнен подробный анализ кинетики процессов структурообразования при отжиге аморфных лент из сплавов АМАГ-200 и 5БДСР системы Fe-Si-Nb-Cu-V как в случае изотермических режимов, так и в случае использования серии экспериментальных комбинированных многократных и ступенчатых режимов термообработки. Выявлена возможность существенного снижения размеров кристаллитов при неизотермических режимах. Предложенные режимы удалось успешно реализовать после построения специальной диаграммы структурных состояний в координатах температура – время.
2. Сравнительным рентгеноструктурным и электронноскопическим анализом на сплаве АМАГ-200 с медью и без нее показана роль этого элемента, ускоряющего распад особенно в высокотемпературной стадии и определяющего конечное количество центров новой фазы.
3. Исследованы системы Fe-Cr-Mo-V-B-C и на базе кобальта с исходной аморфной структурой, показавшие сложный механизм и кинетику кристаллизационных процессов на этих системах. Показана также возможность управления структурой комбинированными режимами отжига. Установлено существенное влияние на кинетику легирующих элементов, снижающих диффузионную подвижность бора и углерода.
4. На базе сопоставления различных методов анализа (электронноскопический, малоугловое рассеяние) отработана и широко использована инструментальная методика рентгеноструктурного анализа отожженных аморфных лент, позволившая определить аппроксимацией основные параметры структуры, что может быть использовано для оценки экспресс-анализом структуры сплавов в исходном состоянии и после термообработки.
5. Выполнен расчетный анализ диффузионного перераспределения бора на примере сплава Co-V в зависимости от температурно-временных параметров отжига, который может служить основой для разработки компьютерной модели аморфных сплавов сложного состава.
6. Определено влияние структурных факторов на магнитные характеристики магнитомягких сплавов АМАГ-200 и 5БДСР. Выявлено, что не только получение нанокристаллического состояния, но и определенное сегрегационное состояние может приводить к существенному изменению характеристик по сравнению с исходным аморфным состоянием. С помощью комбинированных режимов возможно в более полной мере программировать необходимые магнитные свойства.
7. На примере серии аморфных лент конструкционного назначения на базе системы Fe-Cr-Mo-V-B-C дюрOMETрическим анализом выявлено влияние

легирования на механические характеристики, показано достижение значения твердости вплоть до HV1600.

8. Серией исследований изучено влияние измельчения аморфной ленты при ударно-активационном воздействии на структуру полученных порошков. Показана возможность управления фракционностью и структурой порошков в случае заданных условий применения.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Никифорова, О.В. Рентгеноструктурный анализ сплава АМАГ-200 в аморфном и нанокристаллическом состояниях. / О.В. Никифорова, О.В. Толочко // Материалы межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «XXXIII неделя науки СПбГПУ», СПб.: СПбГПУ – 2005. - С. 184.

2. Никифорова, О.В. Применение дифракционных методов анализа для изучения структурообразования в процессе кристаллизации аморфных сплавов типа АМАГ-200 / О.В. Никифорова, Д.Г. Кекляк, Е.В. Новиков // Материалы межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «XXXIV неделя науки СПбГПУ», СПб.: СПбГПУ – 2005. - С. 143.

3. Никифорова, О.В. Образование и рост нанокристаллической фазы в аморфных сплавах типа FINEMET / П.А. Кузнецов, О.В. Никифорова // Материалы Политехнического симпозиума «Молодые ученые – промышленности северо-западного региона», СПб.: СПбГПУ – 2006. - С. 127.

4. Никифорова, О.В. Механизм и кинетика процессов, протекающих при кристаллизации аморфных сплавов с образованием нанокристаллической структуры / О.В. Никифорова, Р.А. Свирщевский, Е.Л. Гюлиханданов // Материалы межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «XXXV неделя науки СПбГПУ», СПб.: СПбГПУ – 2006. – С 112.

5. Никифорова, О.В. Исследование структурообразования аморфных сплавов системы Fe-Cu-Nb-Si-B дифракционными методами анализа / Е.Л. Гюлиханданов, Е.В. Новиков, О.В. Никифорова // Материалы научно-практической конференции «Научные исследования и инновационная деятельность», СПб.: СПбГПУ – 2006. - С. 128-130.

6. Никифорова, О.В. К вопросу разработки компьютерной модели получения аморфных сплавов и кристаллизации их при термической обработке/ Е.Л. Гюлиханданов, О.В. Никифорова, П.А. Кузнецов // Сборник трудов XIII международной научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов», СПб.: СПбГУНиПТ – 2007. - С. 75.

7. **Никифорова, О.В. Влияние легирования на процесс кристаллизации при нагреве быстрозакаленных сплавов с аморфной структурой / Е.Л. Гюлиханданов, О.В. Никифорова, О.В. Толочко // Сборник трудов СПбГПУ «Научно-технические ведомости» - 2008. - Т. 4. – С. 103-107.**