

# НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.032.4:669-154:669.15'781'782'784+544.236.2

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА $Fe_{80}B_{13}Si_5C_2$ НА ЕГО АМОРФООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ\*

В.И. ЛАДЬЯНОВ, д-р физ.-мат. наук, В.В. МУХГАЛИН, А.Л. БЕЛЬТЮКОВ, канд. физ.-мат. наук  
Физико-технический институт Уральского отделения РАН (ФТИ УрО РАН), г. Ижевск,  
e-mail: las@pti.udm.ru

*Методами рентгеновской дифракции, ДСК и ДТА исследовано влияние температуры перегрева расплава  $Fe_{80}B_{13}Si_5C_2$  на его переохлаждение, аморфообразующую способность и процессы кристаллизации быстрозакаленных сплавов при последующем нагреве. Установлено, что максимальным переохлаждением и наиболее высокой аморфообразующей способностью расплав обладает после его нагрева в области температур 1450—1480 °С. Обнаружено резкое уменьшение переохлаждения и аморфообразующей способности расплава при его нагреве до 1500 °С.*

*Ключевые слова:* расплав, переохлаждение, перегрев, аморфообразующая способность, аморфный сплав, кристаллизация.

### Введение

**Н**аиболее распространенным методом получения аморфных сплавов является быстрое ( $\sim 10^6$  град/с) охлаждение расплава [1], в частности, спиннингованием на вращающийся металлический диск. При этом толщина аморфного слоя составляет 20—40 мкм, что не позволяет в полной мере реализовать высокие эксплуатационные свойства, обусловленные его структурой. Вместе с тем, как показывают многочисленные исследования, аморфные сплавы даже одного состава могут находиться в разном структурном состоянии и иметь различные свойства. В этом случае особо важным и во многом определяющим является достижение высокой и стабильной аморфообразующей способности расплавов при закалке из жидкого состояния. Дополнительные возможности ее повышения, а также уровня служебных свойств и термической стабильности получаемых аморфных сплавов могут быть связаны с температурно-временной обработкой расплава с учетом происходящих в нем структурных превращений [2] и релаксационных процессов [3, 4].

Влияние температурной обработки расплава на аморфообразующую способность, структуру и свойства аморфных сплавов на основе системы Fe—B—Si изучено в ряде работ [5—7]. Однако их результаты являются во многом неоднозначными и противоречивыми. В частности, авторы [6] отмечают повышение аморфообразующей способности расплава при его перегреве выше температуры структурного превращения, а в работе [7] указывается на ее резкое снижение.

Цель настоящего исследования — изучение влияния термической обработки расплава на аморфообразующую способность магнитомягкого сплава  $Fe_{80}B_{13}Si_5C_2$ . На политермах структурно чувствительных свойств жидких сплавов близкого химического состава ранее [6, 8] были обнаружены аномалии, обусловленные структурным превращением в расплаве. Для выполнения поставленной задачи были проведены исследования влияния температуры расплава на его переохлаждение при скорости охлаждения 20 град/мин, по которым были выбраны режимы спиннингования. Далее были получены быстрозакаленные ленты после различной температурной обработки расплава и проведены исследования их структуры

\* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (проект № 09-П-2-1024).

и процесса кристаллизации при последующем нагреве.

### Экспериментальная часть

Изучение влияния степени перегрева расплава на его переохлаждение проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ВТА-983 термоциклированием образца в режиме плавление — кристаллизация при скорости изменения температуры 20 град/мин с выдержкой в жидком состоянии при различных перегревах над ликвидусом в течение 20 мин. По кривым термического анализа (термограммам) определяли температуры солидуса ( $t_S$ ) и ликвидуса ( $t_L$ ). Переохлаждение вычисляли для ликвидуса ( $\Delta T_L$ ) и солидуса ( $\Delta T_S$ ) как разность соответствующих температур, полученных при плавлении и кристаллизации сплава. ДТА сплавов проводили в корундовых тиглях в защитной атмосфере высокочистого гелия после предварительного вакуумирования до давления  $10^{-2}$  Па.

Быстрозакаленные ленты получали методом спиннингования расплава на поверхность вращающегося медного барабана. Непосредственно перед закалкой проводили температурно-временную обработку расплава, режимы которой приведены на рис. 1. Жидкий сплав массой 35—40 г нагревали до заданной температуры перегрева ( $t_{пер}$ ), выдерживали в течение 20 мин, охлаждали до температуры закалки ( $t_{зак}$ ), выдерживали в течение 5 мин и эжектировали на внешнюю поверхность закалочного диска. Нагрев и охлаждение до температуры закалки проводили со скоростью 20 град/мин. Давление эжекции составляло

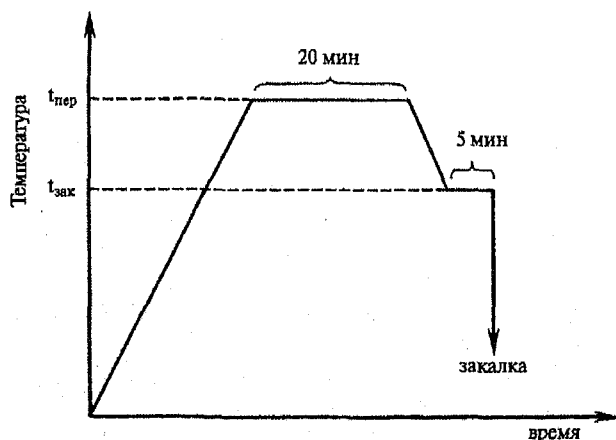


Рис. 1. Режим термовременной обработки расплава перед закалкой

0,15 МПа, зазор между поверхностью диска и соплом — 0,4 мм. Плавление сплава и последующий нагрев проводили в печи сопротивления в проточной атмосфере аргона в корундовой рабочей ячейке с прямоугольным соплом размером 0,4×4,5 мм<sup>2</sup>. По этой методике с сохранением указанных технологических параметров были получены быстрозакаленные ленты толщиной 25 мкм после различной термообработки расплава.

Исследование структуры исходных и отожженных быстрозакаленных лент проводили рентгенографическим методом на дифрактометре D8 Advance Bruker в монохроматическом Cu K $\alpha$ -излучении. Кинетику кристаллизации быстрозакаленных сплавов при нагреве изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке DSC-Diamond Perkin Elmer в проточной атмосфере аргона.

### Результаты и обсуждение

Типичные термограммы ДТА сплава, полученные в режиме нагрева и охлаждения от раз-

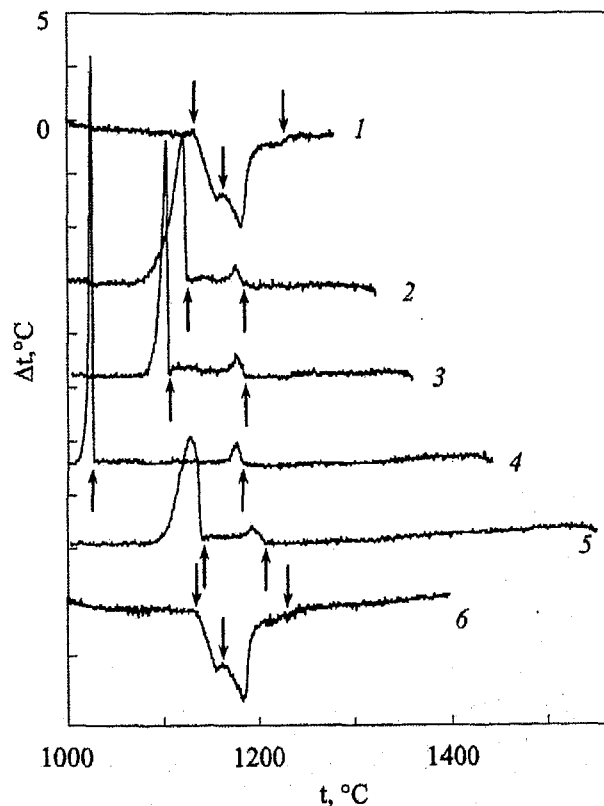


Рис. 2. Кривые ДТА при термоциклировании сплава Fe<sub>90</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>5</sub>C<sub>2</sub> в режиме нагрева до (1) и после (б) серии измерений и в режиме охлаждения от температур 1320 °С (2), 1360 °С (3), 1440 °С (4) и 1530 °С (5) соответственно

личных температур перегрева над ликвидусом, приведены на рис. 2. Плавление сплава сопровождается тремя эффектами на термограмме (см. рис. 2, кривые 1, б), а его кристаллизация — двумя (см. рис. 2, кривые 2—5). Второй пик на термограмме в режиме охлаждения, по-видимому, является наложением двух близких по температуре экзотермических процессов, соответствующих первым двум эффектам на термограмме плавления. При этом различный предварительный перегрев расплава приводит к существенным изменениям температур ликвидуса и солидуса на термограммах охлаждения, особенно солидуса. Термограммы в режиме нагрева до и после серии измерений качественно одинаковы (см. рис. 2, кривые 1, б), и температуры эффектов в пределах погрешности экспериментов не изменяются, что дополнительно свидетельствует о сохранении химического состава образца в ходе эксперимента.

Зависимости переохлаждения  $\Delta T_L$  и  $\Delta T_S$  расплава от температуры его максимального нагрева приведены на рис. 3. При нагреве расплава до 1450 °С переохлаждение расплава увеличивается и в интервале 1450—1480 °С имеет максимальные значения. В интервале температур 1480—1510 °С переохлаждение резко уменьшается более чем в три раза и при дальнейшем увеличении температуры расплава практически

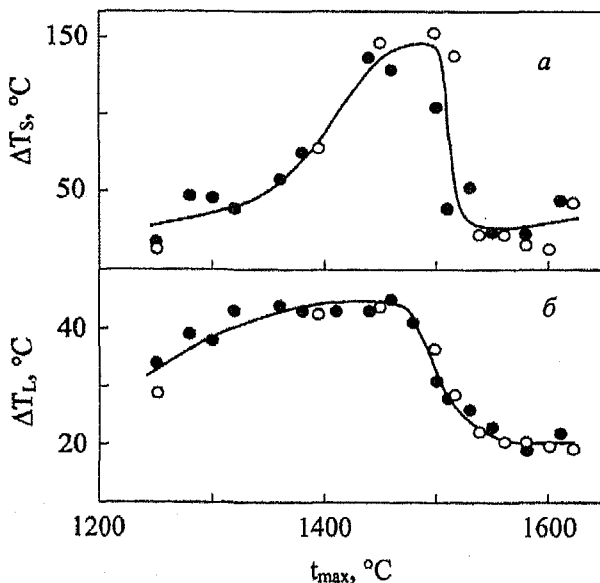


Рис. 3. Зависимость переохлаждения расплава для первой (а) и второй (б) стадий кристаллизации от температуры его максимального нагрева при термоциклировании в режиме плавление—кристаллизация:

● — первая серия, ○ — вторая серия измерений

ки не изменяется. Температурный интервал аномально резкого снижения переохлаждения (1480—1510 °С) хорошо согласуется с температурами аномалий (1470—1500 °С) на политермах структурно-чувствительных свойств жидких сплавов Fe—B—Si—C близкого состава, которые были обнаружены ранее [6, 8].

Резкое снижение переохлаждения при нагреве и аномалии политерм структурно-чувствительных свойств расплава в интервале 1470—1500 °С [8] указывают на структурное превращение в жидком сплаве в этой области температур, разделяющее «низкотемпературное» и «высокотемпературное» структурные состояния. Расплав, перегретый выше 1500 °С, в режиме охлаждения сохраняет высокотемпературное структурное состояние вплоть до кристаллизации, что может быть обусловлено значительным временем релаксации низкотемпературного состояния. В частности, в работе [9] для жидкого сплава  $Fe_{73,6}Nb_{2,4}Cu_1B_{7,2}Si_{15,8}$  было показано, что даже вблизи ликвидуса для перехода расплава из высокотемпературного в низкотемпературное состояние необходима выдержка около 40 мин.

По температурным зависимостям переохлаждения расплава были выбраны режимы термообработки жидкого сплава перед сверхбыстрой закалкой. Температуры перегрева расплава перед закалкой,  $t_{пер}$ , указаны в таблице. Для сохранения одинаковых условий охлаждения закалку проводили от одной температуры  $t_{зак} = 1350$  °С. При этой температуре расплав, предварительно нагретый до  $t < 1500$  °С, находится в низкотемпературном структурном состоянии, а при охлаждении после перегрева выше 1500 °С — в высокотемпературном.

**Относительная доля аморфной фазы в быстрозакаленных сплавах, полученных после различной термообработки расплава**

№	$t_{пер}, ^\circ C$	$t_{зак}, ^\circ C$	Относительная доля аморфной фазы	
			В объеме ленты (по данным ДСК)	С контактной стороны ленты (по данным РД)
1	1430	1350	97	70
2	1480		100	100
3	1500		97	87
4	1550		90	54
5	1600		93	79

На рис. 4. приведены дифрактограммы быстрозакаленных сплавов для контактной стороны лент. Сплав, полученный после предва-

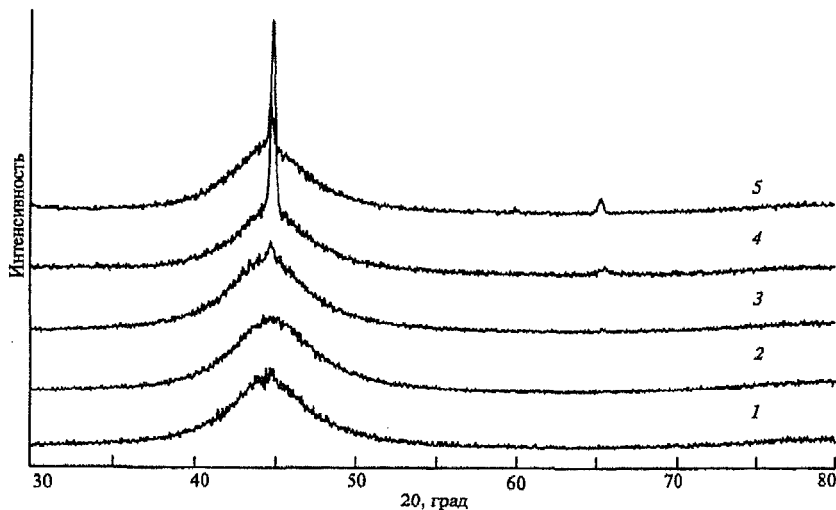


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы контактной стороны быстрозакаленных лент: номера кривых совпадают с номерами сплавов в таблице

рительного нагрева расплава до  $t_{пер} = 1430^\circ\text{C}$ , имеет аморфно-кристаллическую структуру (см. рис. 4, кривая 1). С повышением температуры перегрева расплава до  $1480^\circ\text{C}$  в быстрозакаленном сплаве реализуется рентгеноаморфное состояние (см. рис. 4, кривая 2). Дальнейшее увеличение температуры перегрева расплава вновь приводит к формированию в быстрозакаленных лентах аморфно-кристаллической структуры (см. рис. 4, кривые 4, 5) со значительной долей твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  (параметр решетки  $0,2864 \pm 0,0005$  нм для ленты, полученной после нагрева расплава до  $1550^\circ\text{C}$ ). В данном случае кристаллы твердого раствора образуются на контактной стороне ленты и растут в направлении свободной. Обнаруженные осо-

бенности свидетельствуют о снижении потенциального барьера к гетерогенному зародышеобразованию на поверхности закалочного диска при повышении температуры перегрева расплава выше  $1500^\circ\text{C}$ .

Далее были проведены исследования процессов кристаллизации быстрозакаленных сплавов, полученных после предварительного нагрева расплава до  $1480^\circ\text{C}$  и  $1550^\circ\text{C}$ . Кристаллизация происходит в две основные стадии вне зависимости от условий получения,

что хорошо видно на кривых ДСК (рис. 5), однако температуры начала кристаллизации отличаются. При этом на первой стадии происходит выделение из аморфной фазы кристаллов твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ . На второй стадии остаточная аморфная фаза, обогащенная в процессе разделительной диффузии при росте кристаллов  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  атомами бора и углерода, кристаллизуется с образованием  $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Такой характер кристаллизации согласуется с результатами работ [10, 11].

Изучение кинетики процесса кристаллизации проведено с использованием формализма Джонсона — Мэла — Аврами (ДМА) [12]. Установлено, что в сплаве, полученном после предварительного нагрева рас-

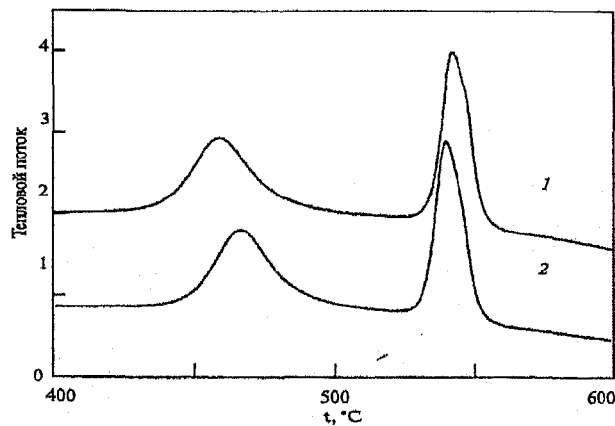


Рис. 5. ДСК кривые быстрозакаленных сплавов, полученных после предварительного нагрева расплава до  $1480^\circ\text{C}$  (1) и  $1550^\circ\text{C}$  (2)

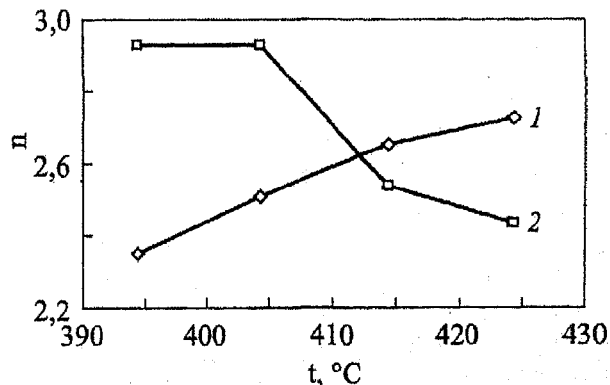


Рис. 6. Зависимости показателя степени Аврами от температуры изотермического отжига быстрозакаленных сплавов, полученных после предварительного нагрева расплава до  $1480^\circ\text{C}$  (1) и  $1550^\circ\text{C}$  (2)

плава до 1550 °С, наличие «вмороженных» кристаллитов понижает потенциальный барьер к началу роста, снижает температуру начала первой стадии и энергию активации ( $E_{\text{акт}}$ ) кристаллизации сплава с 280 до 205 ( $\pm 15$ ) кДж/моль.

На рис. 6 приведены температурные зависимости показателя степени Авраами ( $n$ ) в кинетическом уравнении [12]:

$$X(t) = 1 - \exp[-k(t - t_0)^n], \quad (1)$$

который характеризует механизм кристаллизации сплавов. В уравнении (1)  $X(t)$  — доля кристаллической фазы,  $k$  — температурно-зависимая кинетическая постоянная,  $t$  — время,  $t_0$  — инкубационный период. Для сплава, полученного после предварительного нагрева расплава до 1480 °С, можно отметить монотонное увеличение показателя степени Авраами от 2,3 до 2,7 с увеличением температуры изотермического отжига (см. рис. 6, кривая 1). Значения  $n$  лежат в области, соответствующей диффузионно-контролируемому зарождению и росту кристаллов, а монотонное повышение свидетельствует о постепенном увеличении количества образующихся кристаллических зародышей. Для сплава, полученного после перегрева расплава до 1550 °С, значения показателя  $n$  при температурах отжига ниже 415 °С находятся на уровне 2,9, а в случае более высоких температур снижаются до 2,4 (см. рис. 6, кривая 2). Следовательно, при увеличении температуры изотермического отжига происходит изменение преимущественного механизма кристаллизации сплава: при низких температурах отжига она идет в основном за счет роста образовавшихся еще при закалке кристаллов, а при более высоких — за счет образования и роста новых. Таким образом, в рамках формализма ДМА сплав, полученный после перегрева расплава до 1480 °С, является полностью аморфным, а сплав, полученный после предварительного нагрева расплава до 1550 °С, содержит значительную долю кристаллической фазы.

Поскольку при нагреве быстрозакаленных сплавов на первой стадии кристаллизации выделяются только кристаллы твердого раствора, можно полагать, что тепловыделение

количественно пропорционально доле аморфной фазы. Поэтому объемную долю аморфной фазы в быстрозакаленных сплавах (см. табл.) можно оценить по тепловому эффекту кристаллизации на кривых ДСК, отнесенному к тепловому эффекту кристаллизации эталона. В качестве эталона использовали сплав, полученный после перегрева расплава до 1480 °С. Кроме этого, по отношению интенсивностей пиков на дифрактограммах проведена оценка относительной доли аморфной фазы в поверхностных слоях (на глубине до 3 мкм) контактной стороны ленты (см. табл.). При одинаковых условиях охлаждения в процессе закалки относительная доля аморфной фазы является характеристикой аморфообразующей способности расплава. Относительная доля аморфной фазы как в объеме ленты, так и на ее поверхности, контактируемой с закалочным диском, с увеличением температуры перегрева расплава изменяется немонотонно (см. табл.). При этом максимальной аморфообразующей способностью обладает расплав, предварительно нагретый до 1480 °С, что соответствует области максимального переохлаждения по данным ДТА (см. рис. 3). Дальнейшее увеличение температуры перегрева расплава приводит к снижению его аморфообразующей способности.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что аморфообразующая способность расплава зависит от его предварительной температурной обработки и коррелирует с величиной переохлаждения при относительно малой скорости охлаждения. Это указывает на общие механизмы, действующие при закалке расплава на диске и его охлаждении в корундовом тигле.

В рамках классической теории кристаллизации для аморфизации расплава при сверхбыстрой закалке необходимо подавление как гомогенного, так и гетерогенного зародышеобразования вплоть до температуры стеклования. При этом гетерогенное образование кристаллов может происходить как на зародышах, существующих в объеме расплава, так и на внешних, контактирующих с расплавом поверхностях. Известно, что сразу после плавления расплавы, особенно многокомпонентные, могут находиться в неравно-

весном микронеоднородном состоянии [13, 14]. Неравновесность обусловлена наличием в расплаве атомных микрогруппировок, упорядоченных по типу прочных химических соединений, присутствующих в исходном кристаллическом состоянии. Упорядоченные микрообласти, структура которых близка к исходной твердой фазе, можно рассматривать в качестве эффективных центров зародышеобразования в переохлажденном расплаве. При повышении температуры расплава до 1480 °С происходит необратимое уменьшение доли неравновесных микрогруппировок вплоть до их полного исчезновения, что приводит к увеличению его переохлаждения и аморфообразующей способности. После нагрева расплава выше 1500 °С кристаллизационная способность резко увеличивается, и в случае сверхбыстрой закалки кристаллы формируются на контактировавшей с диском стороне ленты. Такая особенность свидетельствует о возросшей склонности к гетерогенной кристаллизации на внешней поверхности. В этом случае особое значение приобретает состав поверхностных слоев и свойства расплава, в частности, поверхностное натяжение. Согласно [8], в области 1500 °С наблюдается аномально резкое повышение значений поверхностного натяжения, обусловленное структурным превращением в расплаве и перераспределением компонентов между его поверхностными слоями и объемом. Резкое повышение поверхностного натяжения ухудшает смачивание расплавом закалочной подложки, повышает ее «каталитические свойства» [15] и увеличивает склонность к гетерогенному зародышеобразованию. В результате это приводит к резкому повышению кристаллизационной способности.

### Выводы

1. Установлено, что максимальным переохлаждением и наиболее высокой аморфообразующей способностью расплав  $Fe_{80}B_{13}Si_5C_2$  обладает после его нагрева до температур 1450–1480 °С. Обнаружено резкое уменьшение переохлаждения и аморфообразующей способности расплава при его нагреве в интервале 1480–1500 °С.

2. Показано, что разная температурная обработка расплава перед закалкой приводит к формированию различной микроструктуры быстрозакаленных лент, что определяет механизм и кинетику последующей кристаллизации и возможности образования аморфного или аморфно-кристаллического состояния с кристаллами твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Si) на контактировавшей с диском стороне сплава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. и др. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наук. думка, 1987. 248 с.
2. Новохатский И.А., Кисунько В.З., Ладьянов В.И. Структурные превращения в жидком железе и расплавах на его основе // Сталь. 1982. № 8. С. 33–37.
3. Ладьянов В.И., Логунов С.В., Пахомов С.В. Об осциллирующих релаксационных процессах в неравновесных металлических расплавах после плавления // Металлы. 1998. № 5. С. 20–23.
4. Баум Б.А., Игошина И.Н., Шульгин Д.Б. и др. О колебательном характере процесса релаксации неравновесных металлических систем // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 102–105.
5. Tabachnikova E.D., Bengus V.Z., Egorov D.V. et al. Mechanical properties of amorphous alloys ribbons prepared by rapid quenching of the melt after different thermal treatments before quenching // Materials Science and Engineering. A226–228. 1997. P. 887–890.
6. Стародубцев Ю.Н., Сон Л.Д., Цепелев В.С. и др. Влияние температуры нагрева расплава на механические и магнитные свойства аморфной ленты // Расплавы. 1992. № 4. С. 76–79.
7. Молоканов В.В., Петржики М.И., Михайлова Т.Н. и др. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава  $Fe_{76.6}Ni_{13}Si_{8.4}B_{13.5}$  // Расплавы. 2000. № 4. С. 40–48.
8. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Камаева Л.В., Волков В.А. О влиянии температуры на свойства стеклообразующих расплавов Fe–B–Si–C // Расплавы. 2001. № 5. С. 47–52.
9. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Маслов В.В. и др. О структурном переходе в стеклообразующем расплаве  $Fe_{73.6}Nb_{2.4}Cu_{1.7}Si_{15.8}$  // Расплавы. 2004. № 2. С. 86–92.
10. Seagusa N., Morrish A.H. Surface atomic rearrangements and crystalline transformations in amorphous  $Fe_{81}B_{13.5}Si_5C_2$  ribbons // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. No 12. P. 6547–6553.
11. Pon-on W., Winotal P. Nanocrystallization in  $Fe_{81}B_{13.5}Si_5C_2$  amorphous magnetic ribbons // JMMM. 2008. V. 320. No 3–4. P. 81–90.
12. Johnson W.A., Mehl R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. AIME. 1939. No 135. P. 416–420.
13. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Состояние многокомпонентной металлической системы после фазового перехода кристалл–жидкость // Расплавы. 1999. № 5. С. 32–43.
14. Вертман А.А. К проблеме металлических расплавов. В кн.: Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. С. 207–214.
15. Rivlin Z. et al. Prediction of glass forming ability in terms of a critical contact angle // J. Non-Cryst. Solids. 1997. No 215. P. 283–292.