

СТРУКТУРА АМОРФИЗИРУЮЩЕГОСЯ СПЛАВА 5БДСР, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЛЕНТЫ

Ю.Н. Гойхенберг, П.А. Гамов, М.В. Дудоров, В.Е. Рошин

THE STRUCTURE OF 5BDSR AMORPHIZED ALLOY USED TO MAKE THE NANOCRYSTALLINE TAPE

Yu.N. Goykhenberg, P.A. Gamov, M.V. Dudorov, V.E. Roshchin

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные интервалы кристаллизации аморфного сплава марки 5БДСР. Изучена структура аморфизирующегося сплава 5БДСР.

Ключевые слова: эвтектические сплавы, 5БДСР, структура, переохлаждение.

The temperature ranges of crystallization of 5BDSR amorphous alloy are defined by differential scanning calorimetry. The structure of the alloy is also studied.

Keywords: eutectic alloys, 5BDSR alloy, structure, supercooling.

Введение

В конце 80-х годов прошлого века разработан ряд сплавов, которые после проведения термообработки приобретают нанокристаллическую структуру [1–3]. В результате исследования влияния малых добавок меди и переходных металлов на структуру и магнитные свойства аморфных сплавов системы Fe–Si–B, прошедших отжиг при температуре выше температуры кристаллизации, получен ряд сплавов со смешанной аморфно-кристаллической структурой, обладающих непревзойденным до сих пор комплексом магнитных, в первую очередь гистерезисных, свойств [4, 5]. Разработчики назвали эту группу сплавов Finemet. Состав сплавов обеспечивает высокую скорость образования зародышей кристаллической фазы и задержку их роста, что позволяет при отжиге аморфного сплава получить аморфно-кристаллическую структуру. Отечественным аналогом сплавов Finemet является сплав 5БДСР.

Знание термодинамических и кинетических особенностей кристаллизации сплава 5БДСР позволит оценить влияние элементов, входящих в состав сплава, на процесс его кристаллизации [6]. При этом важным критерием оценки процесса является химический и фазовый состав кристаллической фазы.

Целью работы является исследование фазовых превращений и определение возможных кристаллических фаз при кристаллизации сплава 5БДСР.

Методика

Для определения температуры фазовых превращений воспользовались методом дифференци-

альной сканирующей калориметрии (DSC) с применением прибора NETZCH STA 409 PC/PG Luxx. При этом в качестве эталонов использовали чистую медь и чистое серебро. В качестве образцов использовали аморфную ленту в исходном состоянии и после отжига при 590 °С.

Для исследования превращений при нагреве кристаллические образцы сплава нагревали до температуры 800 °С и выдерживали в течение 30 и 60 минут. Из монолитных образцов исходного сплава и образцов после отжига приготовили микрошлифы, которые исследовали при помощи металлографического микроскопа ML-8500, а также сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F, с энергодисперсионным анализатором состава в микрообъемах NCA oxford X-max 80. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в кобальтовом излучении, снабженном аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений.

Результаты

На рис. 1 представлены кривые DSC при нагреве аморфной ленты сплава 5БДСР и образца этой ленты после предварительного отжига при температуре 590 °С. Видно, что процесс кристаллизации аморфного сплава протекает в две стадии, которые проявляются в виде двух экзотермических тепловых эффектов [7, 8]. Первая стадия кристаллизации реализуется в температурном интервале 507–630 °С, тепловой эффект при этом составляет 77,26 Дж/г, вторая – в интервале температуры 680–780 °С с тепловым эффектом 39,41 Дж/г. В случае предварительного отжига при температуре 590 °С в течение 15 минут на кривой DSC наблюда-

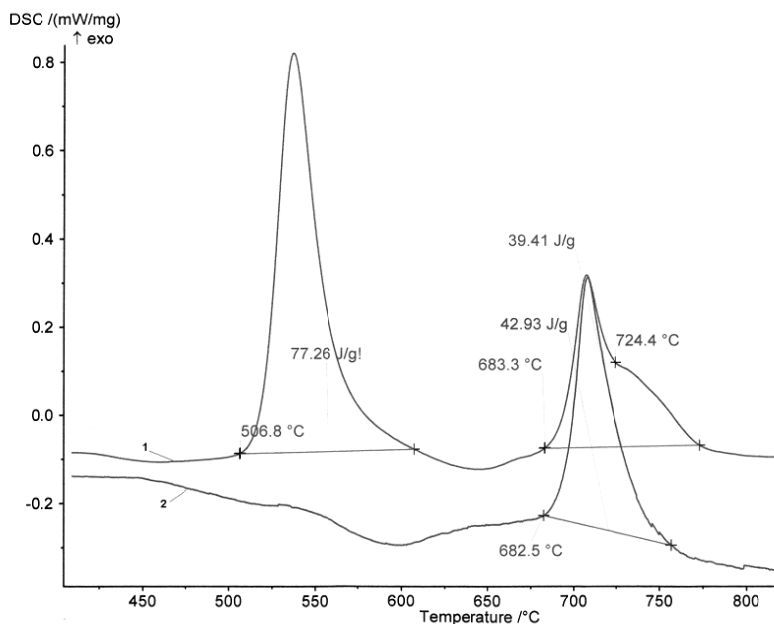


Рис. 1. Кривые DSC сплава 5БДСР при нагреве в атмосфере аргона со скоростью 20 К/мин: 1 – нагрев аморфной ленты; 2 – нагрев отожженной при 590 °С ленты

ется лишь один экзотермический тепловой эффект, соответствующий второй стадии процесса кристаллизации в интервале температур 680–780 °С с близким по значению тепловым эффектом 42,93 Дж/г.

О составе фаз, образующихся в разных температурных интервалах, можно судить по результатам исследования структуры кристаллических образцов, полученных при кристаллизации в изложнице расплавленного сплава, и этих кристаллических образцов после отжига при температуре 800 °С. На микрофотографиях исходного сплава наблюдается характерная для литого состояния структура с наличием центров кристаллизации в виде розеток, дендритами и другими различными по окраске структурными составляющими (рис. 2, а).

Более четко структурные составляющие различаются после отжига в результате их декорирования выделениями (рис. 2, б и 2, в). При этом можно дополнительно наблюдать светлые четырехгранные фрагменты, полосчатую двойную эвтектику, более темную фазу, занимающую большую часть снимков, и светлые составляющие другого твердого раствора.

Детально структуру и химический состав фаз исследовали на сканирующем электронном микроскопе с использованием волнового энергодисперсионного анализатора. На рис. 3 приведены результаты исследования фаз в исходных кристаллических образцах на сканирующем электронном микроскопе. Перекрестьем отмечены точки, в ко-

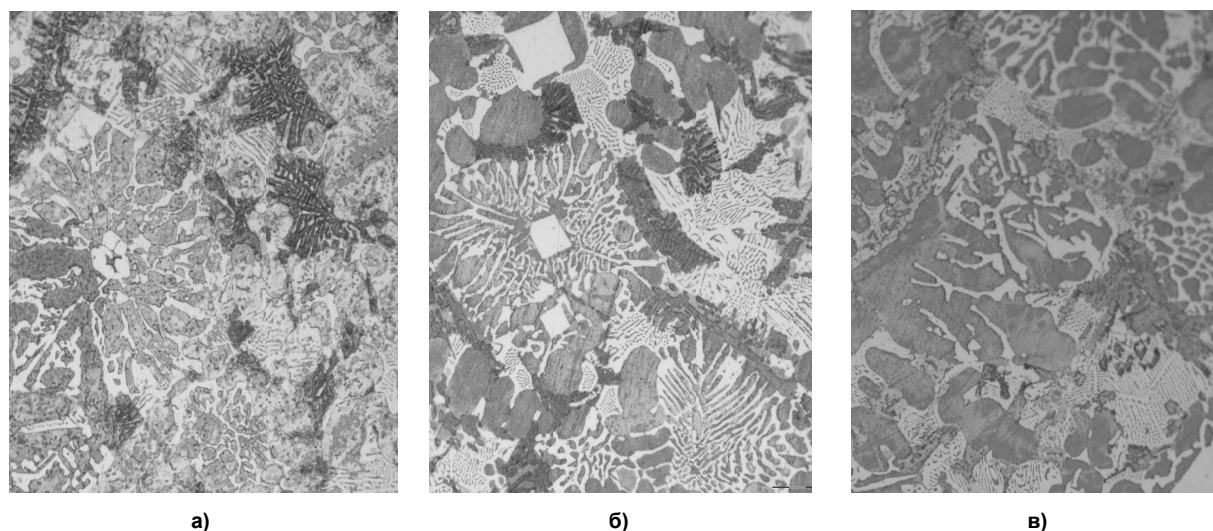


Рис. 2. Микроструктура сплава 5БДСР, $\times 500$: а – в исходной кристаллической заготовке; б – после отжига исходной заготовки при 800 °С в течение 30 минут; в – после отжига исходной заготовки при 800 °С в течение 1 часа

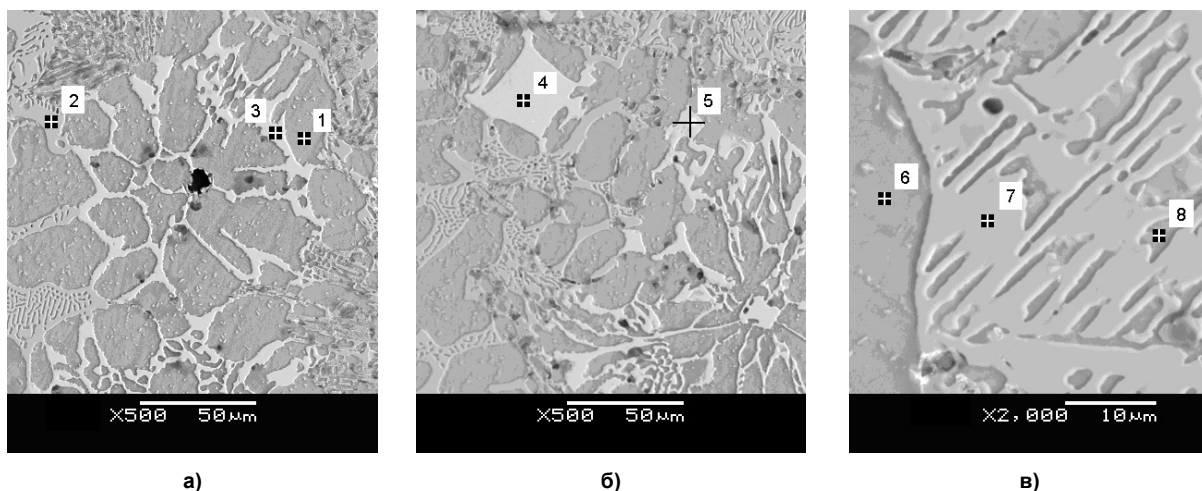


Рис. 3. Структура исходного сплава и элементный состав фазы в точке анализа

Таблица 1

Химический состав фаз в исходной кристаллической заготовке сплава 5БДСР

№	Содержание элементов, ат. %							
	B	C	O	Si	Ti	Fe	Cu	Nb
1	–	–	11,64	17,80	–	70,56	–	–
2	–	–	–	16,24	–	75,54	–	8,21
3	–	15,82	–	18,22	–	47,11	0,53	18,33
4	–	14,63	–	18,65	–	48,62	–	18,09
5	–	14,58	–	–	0,77	2,37	–	39,51
6	–	6,14	9,47	16,68	–	67,27	0,45	–
7	34,29	6,95	–	9,29	–	45,12	–	4,36
8	–	14,58	17,88	13,00	–	51,84	–	2,70

торых проводилось определение элементного состава (площадь анализа – порядка 2 мкм).

Серая составляющая с мелкими выделениями, занимающая большую часть площади микрошлифа, содержит в основном Fe, Si и O (рис. 3, спектр 1) и, по-видимому, представляет собой α -твердый раствор Si в Fe [8]. Более светлая составляющая сложной формы содержит Fe, Si и Nb в количестве 8,2 ат. %, что соответствует α -твердому раствору Si и Nb в Fe (рис. 3, спектр 2). Самые светлые составляющие, располагающиеся по границам серого α -твердого раствора, кроме Fe и Si содержат углерод (точность определения которого невысока), а также небольшое количество меди и сравнительно высокую концентрацию (до 17–18 ат. %) Nb (рис. 3, спектр 3). Такая же концентрация ниобия обнаружена и в светлых составляющих четырехугольной формы (рис. 3, спектр 4). Реже встречающиеся более мелкие выделения округлой формы, расположенные в светлых участках, представляют собой либо чистый ниобий, либо карбид ниобия, по-видимому, нерастворившийся в расплаве при выплавке (рис. 3, спектр 5). На рис. 3 (спектр 6–8) представлена микроструктура при большем увеличении. Химический состав большей серой области, кроме отмеченных ранее концентраций Fe, Si и O, дополнительно содержит углерод и медь (рис. 3, спектр 6) и также представляет

собой α -твердый раствор. Состав двойной эвтектики рассмотрен на примере микрообъемов 7 и 8 (рис. 3). Наблюдаются светлые и серые составляющие, различающиеся по химическому составу: светлая содержит больше ниобия, чем серая, и дополнительно обнаруживается бор, концентрация которого тоже определена с большой ошибкой. При этом в составе обнаруживаются кислород и углерод, которые, по-видимому, попадают в сплав либо в процессе выплавки, либо при изготовлении микрошлифа (табл. 1).

Еще более отчетливо структурные составляющие выявляются после отжига образцов исходной заготовки сплава 5БДСР при температуре 800 °С в течение 30 мин (рис. 4, 5).

Приведенные данные по составу фаз в термообработанном образце (табл. 2) являются схожими с результатами исследования фаз в исходной не термообработанной заготовке.

Самые светлые составляющие структуры (рис. 4) содержат повышенную до 16–17 ат. % концентрацию ниобия (спектры 1, 2 и 3). Более серые составляющие содержат меньше ниобия (6–10 ат. %), но больше железа (спектры 4 и 9). В основной серой матрице кроме железа, содержание которого находится на уровне среднего марочного состава сплава 65–75 ат. %, присутствует также кремний, концентрация которого составляет

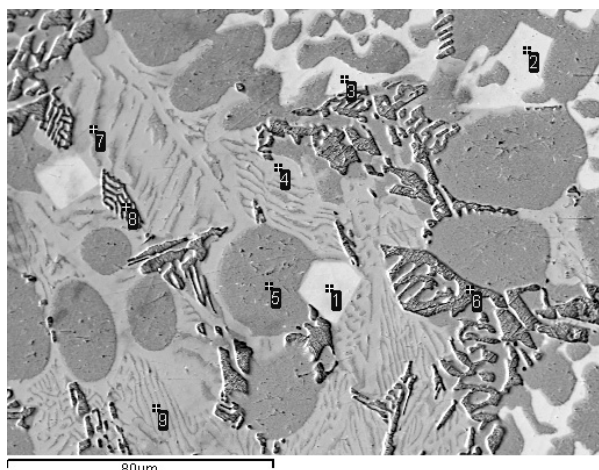


Рис. 4. Микроструктура и энергетические спектры отраженных электронов в точках анализа кристаллической заготовки сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

Таблица 2

Химический состав фаз в кристаллической заготовке сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

№	Содержание элементов, ат. %					
	B	C	O	Si	Fe	Nb
1	–	24,45	–	18,50	40,82	16,24
2	–	23,45	–	18,80	41,40	16,36
3	–	22,11	–	18,92	42,17	16,80
4	–	–	–	19,23	71,03	9,74
5	–	16,48	–	19,09	64,43	–
6	40,19	28,26	–	–	31,56	–
7	–	18,41	14,70	14,74	50,33	1,82
8	–	37,10	–	4,61	58,28	–
9	–	17,28	–	16,28	59,91	6,53

19 ат. % (спектр 5), что немного выше среднего состава (14 ат. %).

Структурные составляющие (рис. 4, спектры 7 и 8) отличаются по составу от рассмотренных выше областей, и лишь в области 6 дополнительно обнаружен бор. Заметим, что практически во всех областях регистрируется повышенное содержание углерода, а в области спектра 7 еще и кислорода.

В образцах после получасового отжига при 800 °С на сканирующем электронном микроскопе обнаружены и новые сложные структурные составляющие (рис. 5).

Судя по химическому составу спектра, снятого с серой полосчатой области, ее можно идентифицировать как карбид железа (рис. 5, а), а по составу спектра, полученного с серой области с рябью (рис. 5, б) – как α -твердый раствор кремния в железе с выделениями меди. Для идентификации сложной структурной составляющей снимали спектры с разных ее участков (рис. 5, в). При этом светлые пластины можно было бы отнести к Fe_3Si , если не считать присутствия в спектре углерода. В серой же области содержится много Fe и C и незначительное количество Si и Nb (табл. 3).

Отжиг в течение одного часа при температуре 800 °С не выявил новых особенностей структуры, и лишь дополнительно в серой основной матрице

обнаружены выделения бориды железа разной морфологии, формулу которого можно записать как $\text{Fe}_{1,73}\text{B}$. Толщина пакета боридных пластин, выявленного на микрофотографии, составляет примерно 7 мкм. При этом ширина более узких пластин, входящих в пакет, лежит в пределах 1 мкм, а широкой пластины – 5 мкм. В серой области с более сложной морфологией, отличной от основной матрицы, присутствуют Fe, B и C, то есть образовался карборид железа, формулу которого можно записать как $\text{Fe}(\text{B},\text{C})$.

На дифрактограммах (рис. 6) можно выделить два комплекса интерференционных линий, один из которых характеризует основную матрицу α -твердого раствора кремния в железе (рис. 6, пик 1), не содержащую ниобий, а второй – α -твердый раствор Si и Nb в железе с концентрацией ниобия от 6–10 ат. % до 16–18 ат. % и большим параметром кристаллической ОЦК решетки (рис. 6, пик 2). Идентификация выделившихся избыточных фаз свидетельствует о присутствии уже в исходной заготовке интерметаллидов Nb_4FeSi и боридов железа переменного состава $\text{Fe}_{3,5}\text{B}$, обнаруживаемых и после кристаллизации аморфной ленты этого сплава. В результате отжига исходной заготовки при 800 °С из твердого раствора дополнительно выделяются Fe_3Si , NbC, Cu, карбориды $\text{Fe}(\text{B},\text{C})$ и бориды, включая FeB.

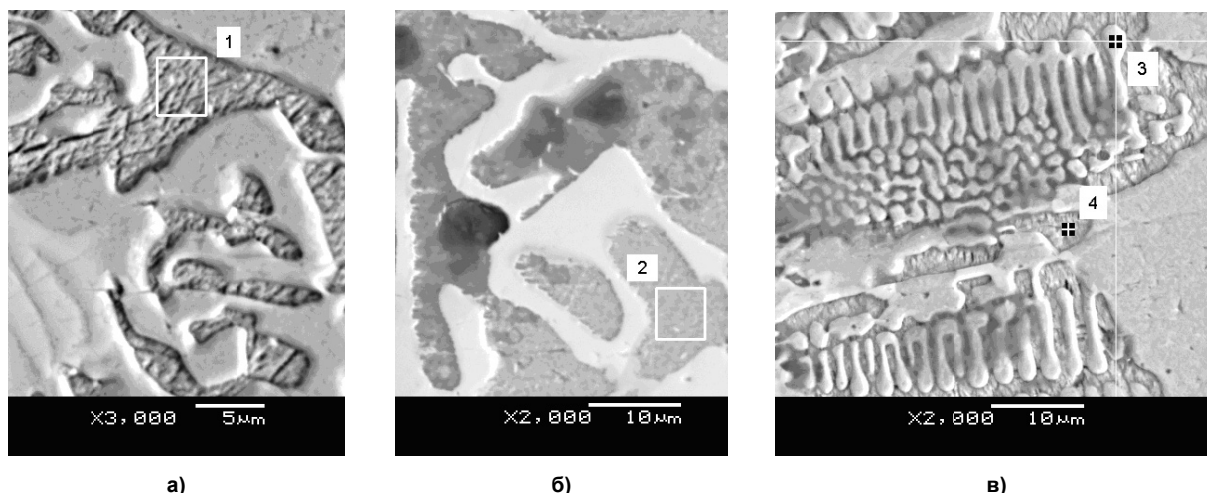


Рис. 5. Микроструктура и химический состав фазы в точке анализа кристаллической заготовки сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

Химический состав фаз в кристаллической заготовке сплава 5БДСР, отожженной при 800 °С в течение 30 минут

Таблица 3

№	Содержание элементов, ат. %					
	C	O	Si	Fe	Cu	Nb
1	38,58	–	0,64	60,78	–	–
2	9,94	16,77	16,89	55,24	1,17	–
3	11,90	–	20,16	67,94	–	–
4	45,51	–	1,32	52,42	–	0,75

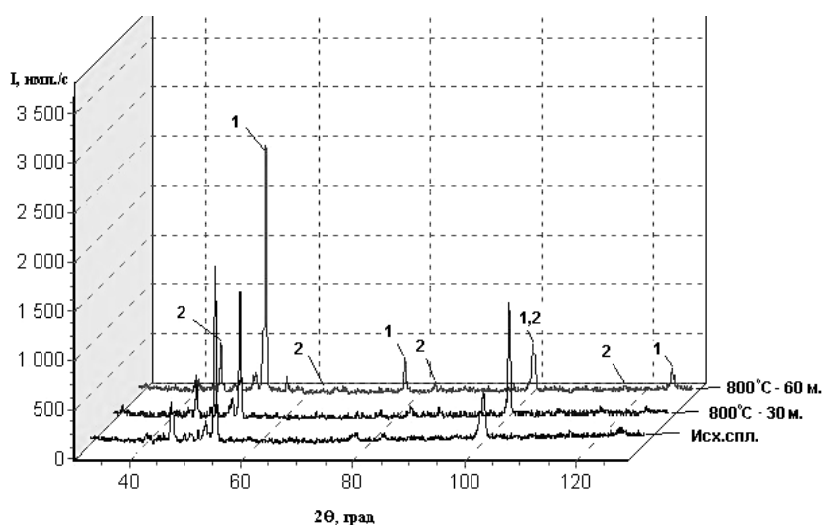


Рис. 6. Изменение дифракционного спектра кристаллической заготовки сплава 5БДСР после нагрева до 800 °С и разной выдержке: 1 – твердый раствор Si в Fe; 2 – твердый раствор Nb и Si в Fe

Прецизионные измерения параметров кристаллической решетки α -твердого раствора Si в Fe, рассчитанные по последнему отражению $220\alpha_1$, исходной заготовки и ленты сплава 5БДСР от времени выдержки при температуре 800 °С приведены на рис. 7. Видно, что при проведении термической обработки происходит выделение избыточных фаз из α -твердого раствора как в исходной заготовке, так и в аморфной ленте. При этом при кристаллизации аморфной ленты изначально обра-

зуются более чистые зародыши α -твердого раствора Si в Fe.

Обсуждение результатов

Микроструктурные исследования на сканирующем электронном микроскопе и определение химического состава в микрообъемах исходной и отожженной при 800 °С заготовок позволили установить, что основная серая матрица, занимающая большую часть микрошлифа, представляет

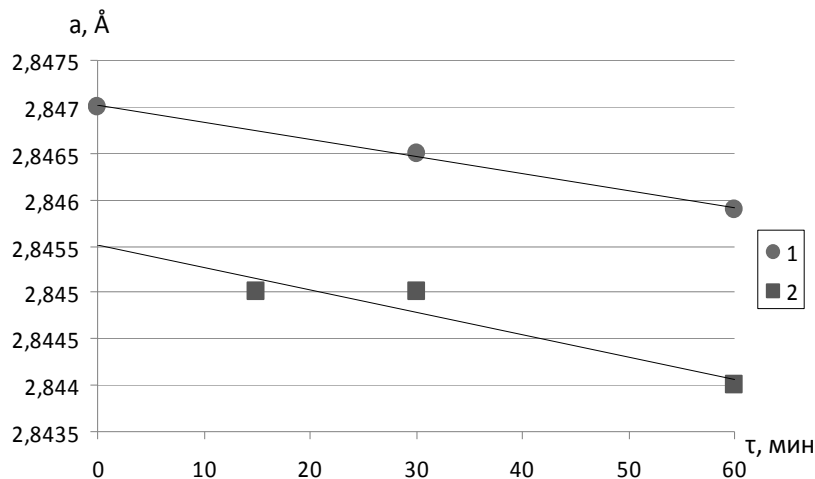


Рис. 7. Изменение параметра кристаллической решетки заготовки (1) и ленты (2) сплава 5БДСР от времени выдержки при температуре 800 °С

собой α -твердый раствор кремния в железе, из которого при отжиге могут выделяться пластины боридов или карбоборидов. Светлые области, располагающиеся по границам основной матрицы и в двойной эвтектике, содержат повышенную концентрацию ниобия в количестве до 16–18 ат. % и меньше кремния и железа по сравнению с большими серыми областями, то есть представляют собой α -твердый раствор Si и Nb в Fe, в котором также могут находиться медь и бор.

Рентгеноструктурные исследования также свидетельствуют о наличии двух основных структурных составляющих: α -твердый раствор кремния в железе и α -твердый раствор Si и Nb в железе с концентрацией ниобия до 16–18 ат. %. Присутствие в теле слитка частиц ниобия и карбида ниобия можно объяснить нарушением режима при выплавке сплава.

Данные по исследованию микроструктуры кристаллических образцов сплавов могут быть использованы для идентификации фаз, образующихся при кристаллизации твердых образцов аморфных сплавов в виде ленты толщиной 20–30 мкм.

Выводы

Кристаллизация аморфного сплава 5БДСР протекает в два этапа: при температуре 500–630 °С с тепловым эффектом 77,26 Дж/г и при температуре 680–780 °С с тепловым эффектом 39,41 Дж/г.

При кристаллизации сплава 5БДСР происходит образование двух основных фаз: α -твердого раствора кремния в железе и расположенного по его границам α -твердого раствора Si и Nb в Fe. Кроме того, при отжиге возможно выделение из обоих растворов пластинок боридов и карбоборидов.

Литература

1. Кекало, И.Б. Нанокристаллические магнитномягкие материалы: курс лекций. / И.Б. Кекало. – М.: МИСиС, 2000. – С. 227.
2. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
3. Роцин, В.Е. Основы производства нанокристаллических и аморфных металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2009. – 168 с.
4. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации / Н.И. Носкова, В.В. Шулика, А.Г. Лаврентьев и др. // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75. – Вып.10. – С. 61–65.
5. Филатов, М.Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки / М.Р. Филатов, Ю.А. Аникин, Ю.Б. Левин. – М.: МИСИС, 2006. – 328 с.
6. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин, Д.А. Жеребцов // От булата до современных материалов: тез. докл. междунар. конф. – Курган: Изд-во КГУ, 1999. – С. 33.
7. Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe–Si–B–Nb–Cu nanocrystalline alloys / M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth et al. // Acta materialia. – 2000. – Vol. 48. – P. 4783–4790.
8. Назипов, Р.А. Процессы нанокристаллизации в аморфных сплавах системы Fe–Cu–Nb–Si–B / Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2005. – Т. 147. – С. 80–96.

Поступила в редакцию 10 сентября 2012 г.