

РАСЧЕТ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В АМОРФНОМ СПЛАВЕ 5БДСР ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

**П.А. Гамов, В.П. Чернобровин, В.Г. Дукмасов,
Б.А. Чаплыгин, Б.Г. Пластинин**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Представлены результаты расчета роста кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$) при термообработке с учетом тепловых и диффузионных процессов, протекающих в аморфном сплаве и растущем кристалле. Учтены тепловые и химические процессы на границе «кристалл – аморфная фаза».

Рассмотрена кристаллизация многокомпонентного металлического раствора на примере роста отдельной частицы. На начальной стадии каждый кристалл растет в окружении некристаллической фазы. Форма растущего зародыша принята сферической. Выбрана сферическая система координат с началом в центре растущей частицы. Вся система также принята сферической. Начальное распределение параметров состояния системы (концентраций компонентов, скоростей, температуры и других величин) обладает сферической симметрией. В любой момент времени распределение всех характеризующих систему величин также обладает сферической симметрией. В системе выделено три области: некристаллическая фаза, растущая частица (кристаллическая фаза) и отдельно – поверхность раздела этих фаз.

Расчет роста кристалла проведен в интервале температур 450–700 °С и часовой выдержке. Интенсивный рост начинается через 0,6 с после начала выдержки. В течение часа диаметр кристалла увеличивается до 7,0 нм при температуре 450 °С и до 20 нм при 630 °С. В процессе роста происходит снижение концентрации Fe перед фронтом роста кристалла до 0,15 % в течение 60 мин. При этом концентрация Nb наоборот повышается до 90 %. Содержание остальных компонентов практически не изменяется. Резкое уменьшение концентрации Fe в аморфной фазе при неизменной концентрации Si приводит к снижению содержания Fe в кристаллической фазе.

Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными.

Ключевые слова: сплав 5БДСР, нанокристаллы, моделирование.

Введение

Уникальные свойства металлов в нанокристаллическом состоянии обуславливают значительный интерес к процессам их получения. Одним из основных способов является низкотемпературный контролируемый отжиг аморфного металла. Наиболее распространенным сплавом, применяемым для этой цели, является Finemet ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$). Отечественным аналогом выступает сплав 5БДСР [1–4].

Процесс кристаллизации аморфного сплава протекает в две стадии [5–9]. Первая стадия 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. Рентгеноструктурные исследования позволяют оценить степень кристал-

лизации отожженного металла. Повышение температуры изотермического отжига до 500–560 °С сопровождается увеличением степени кристалличности до 30–40 %, а нагрев в вакууме в конце первого температурного интервала кристаллизации (600 °С) вызывает увеличение степени кристалличности до 55 %, т. е. не приводит к полному завершению кристаллизации. Только выдержка в конце второго температурного интервала (770 °С) сопровождается практически полным завершением кристаллизации с образованием 90 % кристаллической фазы. Измерения среднего размера кристаллитов по уширению первой интерференционной линии твердого раствора говорит о том, что средний размер кристаллов сплава 5БДСР после отжига при температуре 520 °С составляет 10–20 нм. Отжиг в интервале 580–710 °С приводит к росту до 25–30 нм,

а начиная с температуры 740 °С размер кристаллов становится более 150 нм.

Целью работы является математическое моделирование процесса роста кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР при термической обработке.

Методика

При математическом описании роста кристалла в аморфном сплаве рассматривали кристаллизацию многокомпонентного металлического раствора на примере роста отдельной частицы. На начальной стадии каждый кристалл растет в окружении некристаллической фазы. Считаем растущий зародыш сферическим. Введём сферическую систему координат с началом в центре растущей частицы. Всю систему также считаем сферической. Полагая, что начальное распределение параметров состояния системы (концентраций компонентов, скоростей, температуры и других величин) обладает сферической симметрией, можно считать, что и в дальнейшем в любой момент времени распределение всех характеризующих систему величин обладает сферической симметрией. В этих условиях можно выделить три области: некристаллическая фаза, растущая частица (кристаллическая фаза) и отдельно – поверхность раздела этих фаз (рис. 1).

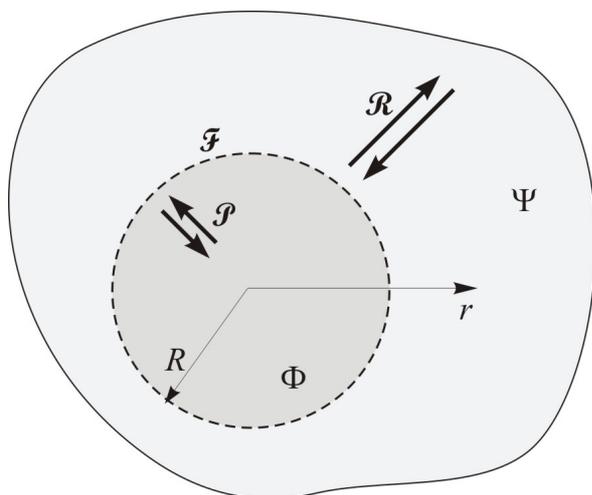


Рис. 1. Модель роста кристалла в системе «зародыш кристалла Ф – аморфная матрица Ψ»

В многокомпонентной системе в состав кристалла может входить лишь часть компонентов, присутствующих в некристаллической фазе, и его рост обеспечивается только данными реагентами. При снижении их кон-

центрации скорость роста кристалла будет неизбежно замедляться. Это может произойти в результате того, что диффузионный поток реагентов из объема некристаллической фазы на границу раздела фаз уменьшится.

На базе ранее разработанной математической модели [10–12] создана программа для ЭВМ [13, 14], позволяющая прогнозировать влияние различных физико-химических факторов на процесс роста кристалла. Модель описывает увеличение размера кристалла во времени с учетом изменения концентрации компонентов в любой точке аморфной и кристаллической фаз, а также учитывает изменение температуры на фронте роста кристалла и в объеме фаз, возникающее в результате протекания тепловых процессов кристаллизации.

Результаты

Расчет роста кристалла проводили в условиях отжига аморфной ленты сплава 5БДСР при постоянной температуре 450 °С в течение 60 мин. На рис. 2 представлен график изменения размера кристалла во времени.

Интенсивный рост начинается примерно через 0,01 мин после начала роста. В течение 60 мин диаметр кристалла увеличивается до 3,6 нм. Изменение концентраций компонентов на фронте кристаллизации со стороны аморфной фазы с течением времени представлено на рис. 3.

В процессе роста происходит снижение концентрации Fe перед фронтом роста кристалла с начальных 82 до 0,15 % в течение 60 мин. При этом концентрация Nb наоборот повышается с 8 до 90 %. Содержание Si и В практически не изменяется и составляет 8 и 2 % соответственно. Такое резкое уменьшение концентрации Fe в аморфной фазе при неизменной концентрации Si способствует тому, что дальнейший рост кристалла сопровождается понижением концентрации Fe в кристаллической фазе (рис. 4). Заметное изменение состава кристалла начинается по истечении одной минуты с начала расчета.

Однако даже после 60 мин роста кристалла ширина слоя, в котором произошло значительное изменение концентраций компонентов, вблизи границы кристалла невысока 0,35–0,40 нм.

Сравнение результатов расчета размера кристаллов при различной температуре часовой выдержки с экспериментальными данными приведено на рис. 5.

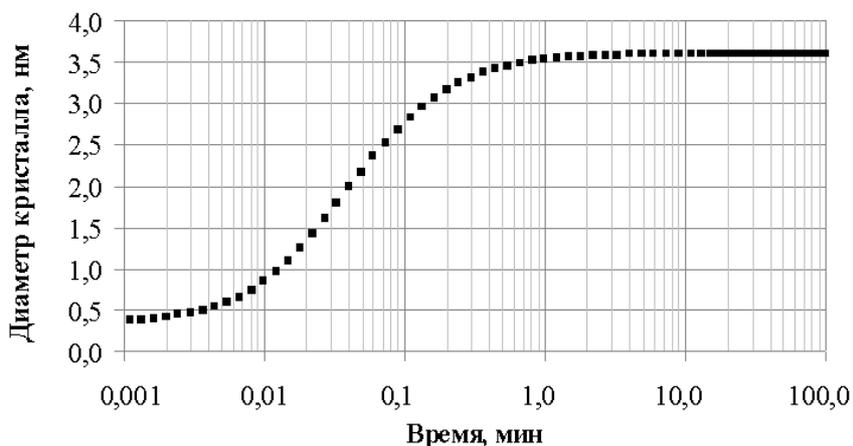


Рис. 2. Зависимость размера кристалла от времени выдержки ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

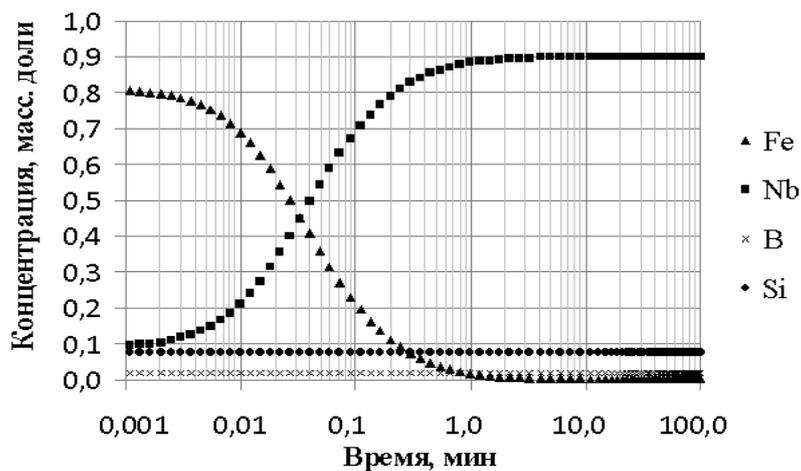


Рис. 3. Концентрация компонентов на фронте кристаллизации со стороны аморфной фазы

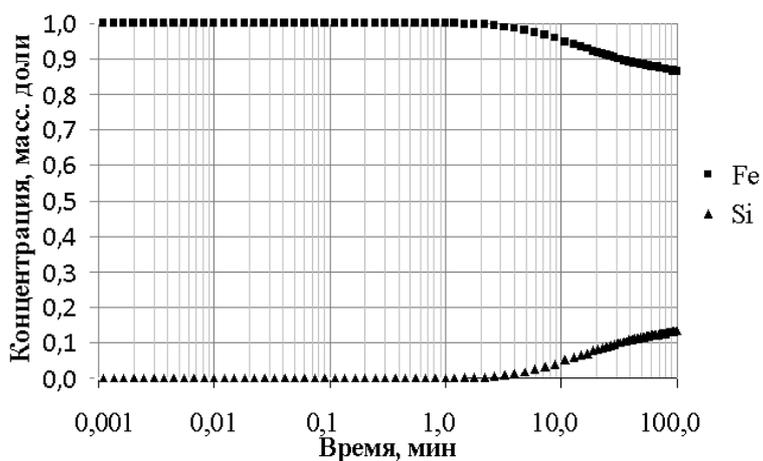


Рис. 4. Концентрация компонентов на фронте кристаллизации со стороны кристаллической фазы

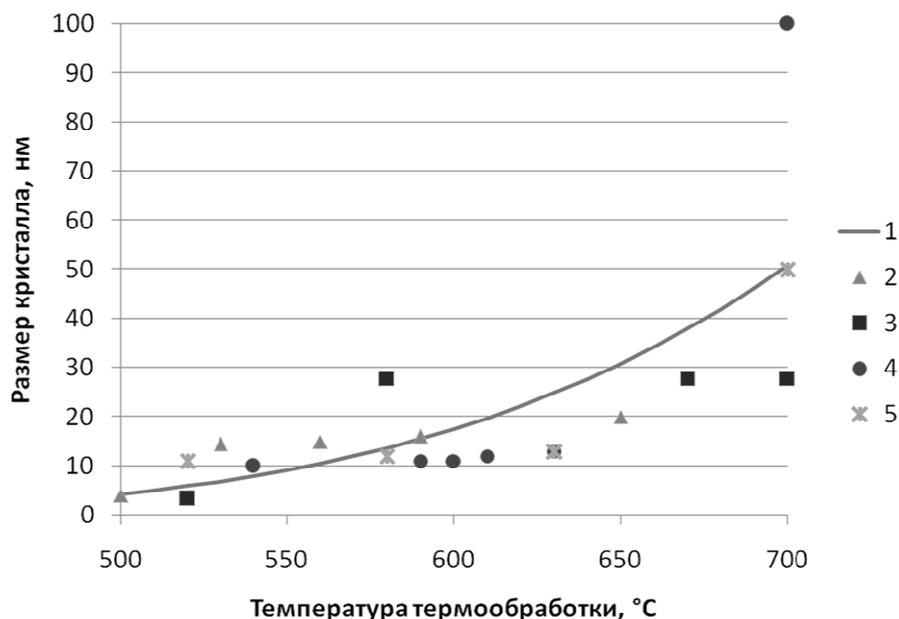


Рис. 5. Размер кристаллов в зависимости от температуры выдержки: 1 – результаты расчета; 2 – экспериментальные данные [7]; 3 – экспериментальные данные [8]; 4 – экспериментальные данные [9]; 5 – экспериментальные данные [1]

Видно, что результаты расчета согласуются с экспериментальными данными других авторов. Средний размер кристаллитов сплава 5БДСР после отжига при температуре 500–550 °C составил 5–15 нм. Отжиг в интервале 550–600 °C привел к росту до 10–20 нм. Повышение температуры в область второго интервала кристаллизации (> 680 °C) приводит к увеличению размера до 30–50 нм и более.

Обсуждение результатов

Большинство исследователей связывают медленный рост кристалла в сплавах группы Finemet ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$) на первом этапе кристаллизации с влиянием компонентов, не входящих в его состав [15]. На этом этапе образуются и растут преимущественно частицы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, а все остальные компоненты отесняются границей растущего кристалла, накапливаясь и обогащая собой остаточную аморфную матрицу. В результате вблизи растущего кристалла образуется слой с повышенной концентрацией компонентов, не участвующих в росте. Этот слой замедляет подвод Fe и Si к поверхности кристалла, тем самым тормозя его рост.

Расчеты показали, что в процессе роста вблизи поверхности кристалла действительно образуется зона с концентрацией Nb около 90 % и концентрацией Fe менее 1 %. Это означает, что процесс роста при постоянной

температуре будут лимитировать два процесса: диффузионный поток Fe к границе кристалла и отток от неё атомов Nb.

Результаты расчета зависимости размера кристаллов от температуры термической обработки схожи с экспериментальными данными. Различия объясняются сложностью выбора физических и физико-химических параметров расчета системы, состоящей из двух фаз и пяти компонентов. Кроме того, экспериментальное определение размера кристаллов по уширению первой интерференционной линии дает некоторый средний размер, что также может вносить погрешность в результаты.

Тем не менее, полученные расчетные данные близки к экспериментальным, что дает возможность говорить о применимости данной методики для прогнозирования конечного размера кристаллов при различных режимах термообработки аморфного сплава 5БДСР.

Кроме того, модель дает возможность проводить расчеты роста кристаллов в разнообразных аморфных системах с произвольным количеством компонентов. Таким способом можно подбирать режимы термообработки для различных аморфных сплавов. В сравнении с экспериментальным подбором данных подход, при удовлетворительной точности, значительно ускоряет работу.

Выводы

1. Средний размер кристаллов при нагреве сплава 5БДСР в интервале температур 500–630 °С составляет 10–20 нм. В процессе роста кристалла происходит перераспределение компонентов в системе с накоплением Nb вблизи границы «кристалл – аморфная фаза».

2. Моделирование процесса термической обработки сплава 5БДСР в интервале температур 500–630 °С показывает удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными, что дает возможность использования модели для подбора режимов термической обработки аморфных металлов.

Литература

1. Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитномягкие материалы: курс лекций / И.Б. Кекало. – М.: МИСиС, 2000. – 227 с.
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. 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.
7. Структура аморфизирующегося сплава 5БДСР, используемого для производства нанокристаллической ленты / Ю.Н. Гойхенберг, П.А. Гамов, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 19, № 39. – С. 128–133.
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.
9. Herzer, G. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials / G. Herzer // Physica Scripta. – 1993. – Vol. T49. – P. 307–314.
10. Model for nanocrystal growth in an amorphous alloy / P.A. Gamov, A.D. Drozin, M.V. Dudorov, V.E. Roshchin // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – Vol. 2012, no. 11. – P. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055
11. Математическое описание кристаллизации методом виртуальных объемов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11 (270). – С. 78–88.
12. Математическая модель образования кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве эвтектического сплава / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11 (270). – С. 66–77.
13. Программа расчета совместного роста кристаллов при нанокристаллизации аморфного сплава: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014614786 Российская Федерация / П.А. Гамов и др. – 2014.
14. Программа расчета роста кристалла при нанокристаллизации аморфного сплава: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014614642 Российская Федерация / П.А. Гамов и др. – 2014.
15. 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, no. 20. – P. 4783–4790.

Гамов Павел Александрович, канд. техн. наук, и. о. заведующего кафедрой пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; gamovpa@susu.ru.

Чернобровин Виктор Павлович, д-р техн. наук, профессор кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; shernobrovinvp@susu.ru.

Дукмасов Владимир Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов и машин обработки металлов давлением, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; dukmasovvg@susu.ru.

Чаплыгин Борис Александрович, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов и машин обработки металлов давлением, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; chaplyginba@susu.ru.

Пластинин Борис Глебович, д-р техн. наук, профессор, г. Челябинск; plastininbg@mail.ru.

Поступила в редакцию 29 сентября 2018 г.

DOI: 10.14529/met180407

CALCULATION OF CRYSTAL GROWTH IN 5BDSR AMORPHOUS ALLOY DURING HEAT TREATMENT

P.A. Gamov, gamovpa@susu.ru,

V.P. Chernobrovin, shernobrovinvp@susu.ru,

V.G. Dukmasov, dukmasovvg@susu.ru,

B.A. Chaplygin, chaplyginba@susu.ru,

B.G. Plastinin, plastininbg@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The crystal growth in 5BDSR ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) amorphous alloy was calculated, taking into account thermal and diffusion processes occurring in the amorphous alloy and in a growing crystal during heat treatment. The thermal and chemical processes at the crystalline-amorphous phase boundary were taken into consideration.

The crystallization of a multicomponent metal solution was considered by using growth of a single particle as an example. At the initial stage, each crystal grew surrounded by a non-crystalline phase. The shape of the growing nucleation center was accepted to be spherical. A spherical coordinate system was chosen, with the origin at the center of the growing particle. The whole system was also spherical. The initial distribution of the parameters of system state (component concentrations, rates, temperature, and other values) possesses spherical symmetry. At any time, the distribution of all parameters characterizing the system of values also has spherical symmetry. The system has three sections: the non-crystalline phase, the growing particle (the crystalline phase), and, separately, the interface of these phases.

The calculation of the crystal growth was carried out in the temperature range between 450 and 700 °C and the holding time of one hour. Intensive growth began 0.6 seconds after the start of holding. Within one hour, the crystal diameter increased to 7.0 nm at 450 °C and to 20 nm at 630 °C. During growth, the concentration of Fe before the crystal growth front decreased to 0.15 % within 60 minutes. At the same time, the concentration of Nb increased up to 90 %. The content of the remaining components remained virtually the same. Sharp decrease in the concentration of Fe in the amorphous phase at constant concentration of Si led to decrease in Fe content in the crystalline phase.

Calculation results were compared to experimental data.

Keywords: 5BDSR alloy, nanocrystals, modeling.

References

1. Kekalo I.B. *Nanokristallicheckue magnitnomyagkiye materialy* [Nanocrystalline Magnetic Materials]. Moscow, MISIS Publ., 2000. 227 p.
2. Sudzuki K., Fudzimori Kh., Khasimoto K. *Amorfnyye metally* [Amorphous Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 328 p.
3. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Osnovy proizvodstva nanokristallicheskih i amorfnykh metallov* [Basics of Production of Nanocrystalline and Amorphous Metals]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2009. 168 p.
4. Noskova N.I., SHulika V.V., Lavrent'yev A.G., Potapov A.P., Korzunin G.S. [Structural Features and Magnetic Properties of Amorphous Alloys Based on Iron and Cobalt, Depending on the Conditions of Nanocrystallization]. *Journal of Technical Physics*, 2005, vol. 75, no. 10, pp. 61–65. (in Russ.)
5. Filatov M.R., Anikin Yu.A., Levin Yu.B. *Teoreticheskiye osnovy proizvodstva amorfnykh i nanokristallicheskih spлавov metodom sverkhbystroy zakalki* [Theoretical Basis for the Production of Amorphous and Nanocrystalline Alloys by the Method of Ultrafast Quenching]. Moscow, MISIS Publ., 2006. 328 p.
6. Ohnuma M., Hono K., Linderoth S., Pedersen J.S., Yoshizawa Y., Onodera H. Small-Angle Neutron Scattering and Differential Scanning Calorimetry Studies on the Copper Clustering Stage of Fe–Si–B–Nb–Cu Nanocrystalline Alloys. *Acta materialia*, 2000, vol. 48, pp. 4783–4790. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00277-9
7. Goykhenberg Yu.N., Gamov P.A., Dudorov M.V., Roshchin V.E. The Structure of 5BDSR Amorphized Alloy Used to Make the Nanocrystalline Tape. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2012, no. 39, pp. 128–133. (in Russ.)
8. Nazipov R.A., Mitin A.V., Zyuzin N.A. [Nanocrystallization Processes in Amorphous Alloys of the System Fe–Cu–Nb–Si–B]. *Scientific Notes of the Kazan State University*, 2005, vol. 147, pp. 80–96. (in Russ.)
9. Herzer G. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials. *Physica Scripta*, 1993, vol. 49, pp. 307–314.
10. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E. Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 11, pp. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055
11. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E., Gamov P.A., Menikhes L.D. Mathematical Description of Crystallization by the Method of Virtual Volumes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2012, no. 11 (270), pp. 78–88. (in Russ.)
12. Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E., Gamov P.A., Menikhes L.D. Mathematical Model of the Formation of Crystalline Nuclei in a Supercooled Eutectic Alloy Melt. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2012, no. 11 (270), pp. 66–77.
13. Gamov P.A. et al. *Programma rascheta sovместnogo rosta kristallov pri nanokristallizatsii amorfного сплава* [The Program for Calculating the Joint Crystal Growth in the Nanocrystallization of an Amorphous Alloy]. Patent RF, no. 2014614786, 2014.
14. Gamov P.A. et al. *Programma rascheta rosta kristalla pri nanokristallizatsii amorfного сплава* [The Program for Calculating Crystal Growth during Nanocrystallization of an Amorphous Alloy]. Patent RF, no. 2014614642, 2014.
15. Ohnuma M., Hono K., Linderoth S., Pedersen J.S., Yoshizawa Y., Onodera H. Small-Angle Neutron Scattering and Differential Scanning Calorimetry Studies on the Copper Clustering Stage of Fe–Si–B–Nb–Cu Nanocrystalline Alloys. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 20, pp. 4783–4790.

Received 29 September 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Расчет роста кристаллов в аморфном сплаве 5БДСР при термообработке / П.А. Гамов, В.П. Чернобровин, В.Г. Дукмасов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 67–73. DOI: 10.14529/met180407

FOR CITATION

Gamov P.A., Chernobrovin V.P., Dukmasov V.G., Chaplygin B.A., Plastinin B.G. Calculation of Crystal Growth in 5BDSR Amorphous Alloy during Heat Treatment. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 67–73. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180407