

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича

На правах рукопису

САВІН Валерій Васильович

**ФОРМУВАННЯ ТА СТІЙКІСТЬ ПРОМІЖНИХ ФАЗ І
АМОРФНИХ СПЛАВІВ У СИСТЕМАХ МП (VIII) —
МП (IV...VI) АБО РЗМ В УМОВАХ ЗАГАРТУВАННЯ
ІЗ РІДКОГО СТАНУ**

Спеціальність: 01.04.07 — фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ — 1994

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00777241 (S)

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

На правах рукопису

САВІН Валерія Васильович

ФОРМУВАННЯ ТА СТІЙКІСТЬ ПРОМІЖНИХ ФАЗ І АМОРФНИХ
СПЛАВІВ У СИСТЕМАХ ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) АБО РЗМ
В УМОВАХ ЗАГАРТУВАННЯ ІЗ РІДКОГО СТАНУ

Спеціальність: 01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1994

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла
Запорізького державного університету.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук Ю. М. СОЛОНІН

доктор фізико-математичних наук В. І. ФАДЕЄВА

доктор технічних наук В. Г. ЧОРНИЙ

Провідна організація: Фізико-механічний інститут
НАН України

Земист відбудеться "20" листопада 1997 р.
о 14 годині на засіданні Спеціалізованої Ради
Д 016.23.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М.
Францевича НАН України.

Адреса: 252680, Київ-680, вул. Крижанівського, 3.
Інститут проблем матеріалознавства НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту
проблем матеріалознавства НАН України

Автореферат розіслано "19" листопада 1997 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради

Ю. Б. ПАДЕРНО

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Стан проблеми

Виробництво і впровадження матеріалів з новими фізичними властивостями вимагає подальшої розробки якісних і кількісних моделей формування та стійкості фаз, побудови діаграм фазових рівноважних багатоконпонентних систем як у рівноважних, так і нерівноважних умовах.

У ряді наукових шкіл досягнуто суттєвого прогресу в теорії формування і стійкості деяких проміжних фаз у сплавах систем М-ПМ, ПМ-ПМ і ПМ-РЗМ. Насамперед треба відзначити праці таких авторів: P. Villars, K. Gircis, R. E. Watson, L. H. Bennet, W. Paszkowics, D. G. Pettifor, E. M. Савицького, Я. С. Уманського, Ю. О. Скакова, В. К. Григоровича, М. Ю. Теслюка, Е. И. Гладішевського, Д. В. Приходька та інш. Однак всі передбачувані моделі, багатоконпонентні діаграми (карти) стійкості, вірогідні прогнози, емпіричні кореляційні рівняння, як правило, апробовані лише в умовах, що близькі до рівноважних. Можливість їх використання відповідно до нерівноважної кристалізації практично не вивчена.

Разом з тим протягом останнього десятиріччя у зв'язку із впровадженням у виробництво технології одержання металевих сплавів методом ЗРС (загартування із рідкого стану, melt quenched, melt spinning, gas atomization et. all) робляться спроби систематизації й узагальнення умов одержання метастабільних фаз та аморфних сплавів при твердненні сильно переохолоджених розплавів. У переліку робіт з даної тематики найбільш суттєвий вклад мають дослідження таких авторів: R. Borman, K. Zoltzer, K. H. J. Buschow, N. M. Beekmans, F. Sommer, T. Lang, B. Predel, W. L. Johnson, M. G. Scott, Livio Rattazzi, S. Takayama, P. Duwez, D. E. Polk, S. R. Nagel, H. Gunterodt, I. B. Cali, I. С. Мірошніченко, Ю. А. Скакова, Ю. К. Ковнеристого, В. П. Набережних, В. Т. Борисова, А. В. Романової, С. А. Домбровського, В. В. Бондаря та інш. Незважаючи на значне кількісне зростання робіт у цій галузі, все ж залишається справедливим висловлення Р. Duwez'а: "ЗРС привело до відкриття великої кількості метастабільних фаз, і число їх буде зростати разом із вдосконаленням цього методу. Однак неможливо передбачити, чи стане це нагодою і допомогою металофізикам у теорії формування і стійкості фаз. Нові метастабільні фази ускладнюють і без того досить складне завдання."

У цьому зв'язку є актуальним втілення в даній дисертаційній роботі можливості використання відомих критеріїв, що дають добру кількісну збіжність, формування і стійкості деяких проміжних фаз стосовано до фаз, які формуються при ЗРС із

переоколюженого розплаву. Виявлена раніше кореляція між параметрами стійкості рівноважних фаз, а також фаз, які кристалізуються із переоколюженого розплаву, та аморфних сплавів з кінетичної точки зору не є очевидною, а через це потребує експериментального підтвердження й наукового обґрунтування.

Актуальність проблеми

Відсутність узагальнених робіт для серії сплавів різних систем, що містять певний тип проміжних фаз, залишає відкритим питання про правомірність перенесення кристалохімічних критеріїв, які визначають їх формування і стійкість за рівноважних умов на умови нерівноважної кристалізації, коли утворюються метастабільні фази або аморфні сплави.

Проведення комплексних досліджень з метою побудови діаграм, встановлення структури і властивостей нових метастабільних фаз та аморфних сплавів, виявлення вірогідних кореляційних залежностей між параметрами стійкості утворених фаз й аморфних сплавів в умовах переоколюження розплаву, що кристалізується, є актуальними, фундаментальними і прикладними завданнями.

До сьогодні залишається експериментально недоведеним питання про збіг умов фазоутворення в сильно переоколюженому розплаві й аморфному сплаві поблизу температури склування. В той же час у науці та виробництві все частіше при одержанні нових матеріалів застосовують відпал аморфних сплавів, що є більш технологічним способом на відміну від трудноконтрольованого процесу кристалізації переоколюженого розплаву. Одержання вірогідних експериментальних результатів з даного питання є актуальним з точки зору теоретичного обґрунтування фазоутворення за нерівноважної кристалізації, вивчення будови переоколюженої рідини й аморфних сплавів (АС), розвитку прикладного фізичного матеріалознавства, особливо тієї його складової частини, яка вивчає ЗРС й АС-сплави та матеріали на їх основі.

Рівень актуалізації окресленої проблеми підвищується в міру зростаючого відставання нашої держави в освоєнні виробництва ЗРС й АС-сплавів та використання останніх для виготовлення виробів як широкого вжитку, так і спеціального призначення. Спад виробництва в державному секторі промисловості, повільне впровадження складних високоточних технологій та нових підприємств, розрив економічних зв'язків з традиційними партнерами і потенційними споживачами вимагають принципово нового підходу до розв'язання технологічних завдань: зниження вартості виробів і строку окупності витрат на їх виробництво.

багатофункціональність устаткування та виробів, що виготовляються.

У цьому зв'язку дана дисертаційна робота присвячена вивченню зазначеної проблеми і розв'язанню перелічених завдань.

Мета роботи: дослідження впливу кристалохімічних факторів, що визначають формування і стійкість проміжних фаз, які кристалізуються в рівноважних умовах, на їх утворення із переохолодженого розплаву а аморфних сплавів.

У відповідності з поставленою метою в дисертації розв'язуються такі основні завдання:

1) розвиток теорії формування і стійкості проміжних фаз на їх утворення із переохолодженої рідини при надшвидкому охолодженні а аморфному стані під час відпалювання у сплавах систем ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) і ПМ(VIII)-РЗМ;

2) комплексне дослідження структурно-фазових станів і властивостей сплавів систем ПМ(VIII)-ПМ(IV) або РЗМ, ПМ(VIII)-РЗМ-В, що підлені ЗРС різноманітними методами а широкому діапазоні швидкостей охолодження: $10^2...10^7$ К/с;

3) розробка і застосування методики ЗРС для побудови діаграм фазових рівноваг, включаючи метастабільні, які містять компоненти ПМ(VIII)-ПМ(V) або РЗМ;

4) теоретичне обґрунтування а експериментальний доказ тези про збіг умов фазоутворення а сильно переохолодженому розплаві при ЗРС а аморфних сплавах з відпалюванням поблизу температури склування;

5) одержання нових багатокомпонентних, які легко аморфізуються при ЗРС, сплавів а системах ПМ(VIII)-ПМ(IV-VI) і ПМ(VIII)-РЗМ. Комплексне дослідження їх структури та властивостей. Розробка моделі термічної стабільності одержаних аморфних сплавів;

6) створення нового класу порошкових матеріалів: газорозпилення корозійностійких порошкових РЗМ-містких сплавів для високоенергетичних постійних магнітів а абсорбентів водню.

Об'єкти дослідження і техніка експерименту

Об'єктами дослідження є сплави систем ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI), ПМ(VIII)-РЗМ, ПМ(VIII)-РЗМ(ПМ)-В, які були отримані різними методами ЗРС а широкому діапазоні швидкостей охолодження: $10^2...10^7$ К/с. Базовою була взята система Ni-Nb. Заміна Ni на Co і Fe, а Nb на Ta і V дозволили цілеспрямовано змінювати кристалохімічні параметри досліджуваних сплавів. Крім того, в останніх як а умовах, що близькі до рівноважних, так і при ЗРС з

різною швидкістю охолодження в певних температурно-концентраційних інтервалах має місце утворення набору фаз, що вимагаються, та аморфних сплавів.

Нижче подаються способи одержання сплавів, технологія і місце (організація) проведення ЗРС, а також умовна схема вибору композиція компонентів сплавів і перелік методів, використаних для їхнього дослідження.

Одержання сплавів:

1. литий сплав-електродугова переплавка на мідному володохолодженому піддоні в середовищі очищеного аргону наважкою 15...100 г (ІМЕТ РАН):

2. пластини - індукційне переплавлення у завислому стані в вакуумі чи інертному газі, наважки масою 15...20 г з наступним загартуванням краплі на масивну плиту (ІМЕТ РАН).

ЗРС-сплави:

1) стрічки, лусочки, голочки товщиною 20...0,1 мм - плавлення наважки 1...5 г в печі Таммена у проточній атмосфері аргону і вистрілювання краплі стиснутим газом на внутрішню поверхню мідного барабана діаметром 18 см (ДГУ), який обертається (до 1000 об/хв):

2) пластини, лусочки, голочки товщиною 200...0,1 мм - плавлення наважки (15...20) г у завислому стані в середовищі гелію і падіння краплі на внутрішню поверхню мідного барабана діаметром 18 см (ІМЕТ РАН), який обертається (до 2000 об/хв):

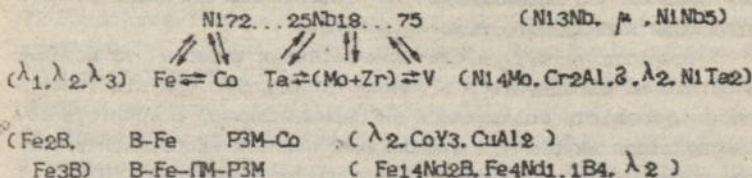
3) стрічки, лусочки, голочки товщиною 60...0,1 мм - індукційне безтигельне плавлення наважки (15...20) г в середовищі гелію і спінінгового розплаву з вільно падаючої краплі на зовнішню поверхню мідного барабана діаметром 18 см (ІМЕТ РАН), який обертається (до 2000 об/хв):

4) стрічки товщиною 40...15 мм і шириною 5...12 мм - лиття під тиском (до 2 атм) цівки розплаву через кварцевий капіляр на зовнішню поверхню мідного барабана діаметром 18...23 см (ІМФ РАН, ФТТ РАН, МІСІС, ЦНДІ ЧерМет), який обертається (до 2000 об/хв):

5) стрічки товщиною 60...30 мм і шириною 2...5 мм-лиття (протікання) через проміжну мідну ліжку розплаву, нагрітого до до 2200°C, на зовнішню поверхню мідного барабана (ІМЕТ РАН), який обертається (до 2000 об/хв):

6) газорозпилюваний порошок (ГРП) діаметром 0,1...700 мкм - індукційне вакуумне переплавлення злитка 25...50 кг диспергованого струменя розплаву потоком аргону під тиском 2...12 атм (УкрНДІ спецсталь).

Склади сплава (фази в сплавах):



Методи дослідження хімічного і фазового складів, структурного стану, структурно-фазових перетворень та вимірювання властивостей (прилади я устаткування):

- 1) металографічний (МММ-8, ЕРІQUANT, НЕОРНОТ);
- 2) рентгенографічний (ДРОН-2, ДРОН-3, ДРОН-3М, GINTE-FLEX, TUR-60, УРС-60, РКД-57.3, РКУ-114, КРМ1);
- 3) електронно-мікроскопічний (ПЗМ Н-700, ПЗМ-200, TESLA-613, РЗМ-202М, Camebax);
- 4) нейтрографічний (кольцевий багатодетекторний дифрактометр "ДИСК" ІАЕ ім. І. В. Курчєтова);
- 5) термічний - ДТА (дериватограф, DSC-800);
- 6) резистометричний - R/R₀ (подвійна мостова схема в режимі розбалансування, нагрівання в середовищі аргону в печі опору, чотириконтактний тримач);
- 7) магнітометричний (терези Фердея, гістеріограф);
- 8) ділатометричний - L/L₀ (ділатометр фірми Шевенар);
- 9) вимірювання зміни маси наважки після плавлення ($\Delta m/m < 0,01$);
- 10) рентгеноспектральний (Camebax, РЗМ-202М, KEVEX-QUANTE);
- 11) калориметричний (ГОСТ 12344-78, $\Delta C = 0,002$ вар. % , $\Delta H = 0,004$ вар. %, $\Delta O = 0,0004$ вар. %, $\Delta N = 0,0002$ вар. %);
- 12) мікротвердість (ПМТ-3);
- 13) корозійна стійкість (зміна маси, $\Delta m/m < 0,01\%$);
- 14) міцність (розривна машина Р-5.0, система гідравлічного витискування прокладок).

У дисертаційній роботі через специфіку аналізованих об'єктів розроблені і застосовані оригінальні методи та методики їх дослідження:

1. Реєстрація дифузного рентгенівського розсіювання ЗРС АС, що має важкі ПМ і РЗМ в малокутовому (0,01...3,0 град.) і великокутовому (3,0...154,0 град.) діапазонах;

2. Розрахунки за даними рентгенівського дифузного розсіювання структурного фактора АС, який має важкі ПМ і РЗМ;

3. Резистометричний аналіз реакційно-активних ЗРС-стрічок та галочок з опором до 1 Ом методом подвійного моста в режимі розбалансування;

4. Оцінка частки аморфної складової в аморфно-кристаліч-

них зразках за співвідношенням інтенсивності дифракційного піка фази γ аморфного галу (під піком).

Точність і чутливість використаних методів та методик дослідження узгоджується з даними стандартів. При відсутності таких, чутливість оцінювалася експериментально, а точність обраховувалася виходячи з відповідних похибок експерименту. Так, при резистометричному аналізі чутливість становила 0,01 Ом і відносна похибка $< 1\%$.

При термічному аналізі калібровка приладу здійснювалася порошком нікелю за тепловим ефектом магнітних перетворень.

Всі експериментальні дані оброблені методами математичної статистики.

Основні висновки сформульовані на підставі результатів численних експериментів з використанням різноманітних методів дослідження. Їх цілковита певність перевірена експериментально, стосовно до нових сплавів та умов.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що:

- 1) визначені кристалохімічні фактори, які впливають на формування фаз типу Лавеса, β , μ , E23 в аморфних сплавах в системах ПМКVIII)-ПМКIV...VI) чи РЗМ при загартуванні з рідинного стану;

- 2) побудована фазова діаграма Ni-Fe-Nb та уточнені діаграми Ni-Co-Nb, Ni-Nb-V, Fe-Tb, Co-Tb, Fe-Nd-E;

- 3) вперше в сплавах системи Ni-Nb виявлена η' -фаза. Рентгенографічними і нейтронграфічними методами вивчена її кристалічна структура, а саме: а) визначено період, б) просторова група, в) базис, г) фактор вірогідності (менше 10%). Науково обгрунтовані чинники і умови утворення η' -фази при ЗРС і відпалу АС;

- 4) Теоретично доведено, що η -фаза, яка формується в сплавах системи Ni-Nb при місткості Nb більше 50 ат.%, є інтерметалевою сполукою зі стехіометрією AB5 і параметром ЕК, що близький до фази Ti_2Ni , а її утворення полегшується в процесі кристалізації АС складу Ni50...40Nb50...60;

- 5) Вперше експериментально показано, що в широкому температурно-концентраційному інтервалі в системах Ni(Co)-Nb(Ta, V) аморфні сплави мають однотипну структуру. Моделюванням визначено, що параметри близького порядку даної структури, особливо за характером розподілу атомів у координаційних сферах порядку вище двох, мають найкращий збіг (із усіх вивчених фаз) із близьким порядком фаз типу E23;

- 6) Експериментально доведено, що поблизу температури склування при ЗРС і відпалюванні АС сплавів систем ПМКVIII)-ПМКV) реалізуються умови, необхідні для формування однотипних фазових

станів:

7) Розроблено емпіричний спосіб прогнозування зміни термічної стабільності аморфного стану стосовано до сплавів системи Ni (Co)-Co(Fe)-Nb(Ta, V) на підставі даних про тип фаз, які виділяються на ранній стадії кристалізації:

8) Вперше проведені систематичні матеріалознавчі дослідження і здійснено аналіз впливу хімічного і фракційного складу, тривалості і температури ізотермічного відпалу на структуру ГРП Fe-PM-Nd-P3M-B, де PM-Co, Ti, Mo, Zr, W, Al, In, Gl; P3M-Tb, Dy, Y, Sc, у результаті чого знайдена і науково обгрунтована залежність властивостей зпечених анізотропних магнітів від структурно-фазового стану ГРП:

9) Теоретично доведено і експериментально підтверджено, що підвищення корозійної стійкості ГРП магнітних сплавів системи Fe-Nd-B обумовлені аморфним станом Nd-насиченої фази.

10) Розроблений новий спосіб одержання магнітів із ГРП, який закріплення авторським свідоцтвом:

11) Вперше був запропонований і випробуваний у промисловості метод газового розпилення, як різновид ЗРС, для виробництва P3M-містких матеріалів-абсорбентів водня.

Основні положення, що вносять ся на захист

1. У системах ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) чи P3M при затвердненні переохолодженого розплаву в умовах загартування із рідинного стану утворення інтерметалідних сполук типу фаз Лаваса, μ , Cu_2Ti , E_2Z і аморфних сплавів визначається їх кристалохімічними факторами. У таких умовах придушується вплив зміни розмірного фактора, викликаного заміщенням Fe на Co чи Ni, Nb на Ta, V чи (Mo+Zr), Y на P3M чи Sc. При цій позиції кордонів фазових областей на діаграмах стану ЗРС-сплавів однозначно визначається фактором електронної концентрації.

2. При ЗРС з підвищенням швидкості охолодження в сплавах досліджуваних систем відбувається зміна типу утворюваних фаз. Фази, що формуються поблизу температури склування, мають переважно, кубічну сингонію і збільшений середній атомний об'єм у порівнянні з фазами, які утворюються в умовах, що близькі до рівноважних.

У певних температурно-концентраційних інтервалах в системах ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) чи P3M в переохолодженому розплаві при ЗРС я в аморфних сплавах при відпалі реалізуються умови, що приводять до формування однотипних фазових станів.

Легування AC, яке викликає зміну типу першої кристалізуючої в ньому фази, змінює його термічну стабільність. Підвищен-

ня термічної стабільності АС у залежності від типу першої кристалізуваної фази відбувається в такій послідовності: $E_{93} \rightarrow \lambda_2(\lambda_1, \lambda_3) \rightarrow \mu(\beta) \rightarrow \beta + \text{CuAl}_2$.

3. Параметри ближчого порядку структури аморфних сплавів у системах ПМК VIII)–ПМК V) в широкому концентраційно–температурному інтервалі збігаються з параметрами ближчого порядку, характерними для фаз типу E_{93} . Власне, фази даного структурного типу утворюються при ЗРС і відпалі АС поблизу температури склування. В цих умовах у сплавах, які містять до 50 ат. % ПМК V) і до 2 ат. % домішок елементів занурення, кристалізується η' – фаза складу ПМК VIII) $(\text{ПМК V})_{1-x}$ ПМК VIII)) $_x$ з (O, C, N, H) – v, де $x < 0,25$, що належить структурному типу $M_{12}C$, просторовій групі $Fd\bar{3}m$ і має період ґратки $a = (1,120 \pm 0,002)$ нм та змінні параметри $k32(a) = 0,838$ і $k48(f) = 0,202$.

У сплавах, які мають ПМК V) > 50 ат. %, незалежно від місткості домішкових атомів кристалізується кубічна η –фаза складу ПМК VIII) ПМК V) $_{5-2}$ (2–мале значення), що має просторову групу $Fd\bar{3}m$, період ґратки $a = (1,164 \pm 0,002)$ нм і значення ЕК, близьке до відомого значення ЕК фаз типу Ti_2Ni .

4. Вперше розроблено новий клас порошкових матеріалів, зокрема газорозпилені РЗМ–місткі корозійностійкі порошки сферичної форми.

5. Використання даного класу матеріалів для виробництва постійних високоенергетичних магнітів із сплавів системи Fe–Ni–В та застосування даного класу матеріалів в якості абсорбентів водню.

Практичне значення роботи

1. Досліджена в дисертації кореляція залежності між фазовою рівновагою, що формується при ЗРС, та параметрами кристалохімічних факторів сплавів, що містять фази Лавеса, μ , E_{93} , β – Cu_2Ti , які відкривають можливість прогнозування фазових рівноваг і метастабільних діаграм стану великої групи подвійник і потрійник систем на основі перехідник і рідкоземельник металів.

2. Загартування із рідкого стану, запропоноване в роботі, як засіб одержання фазових рівноваг за участю інтерметалічних сполук, які утворюються за перитектичними реакціями, кристалізацією із переохолодженого розплаву, є перспективним експрес–методом аналізу діаграм стану металевих систем.

3. Розроблені в роботі легко аморфізуючі сплави типу $Ni_{58} (Nb_{1-x}V_x)_{42}$ за міцністю, резистивними, корозійними властивостями і термічною стабільністю можуть бути запропоновані як більш дешеві аналоги АС системи Ni – Nb і Ni – Ta .

4. Теоретично обґрунтовані й експериментально перевірені емпіричні закономірності зміни термічної стабільності АС систем Ni(Co, Fe)-Nb(Ta, V) у залежності від зміни типу фаз, які виділяються на ранній стадії кристалізації, відкривають перспективи розробки нових термостабільних багетокомпонентних металевих АС.

5. У роботі зроблені розреамунки і подаються у вигляді атласу моделні кореляційні функції радіального розподілу отоміа в аморфних сплавах, одержані розмтттям гретки більшого набору проміжних фаз, характерних для систем ПМ-ПМ, ПМ-РЗМ і ПМ-С.М, РЗМ-неметал. Атлас є зручним практичним посібником, поперше, для вибору композиція, які схильні до аморфного тверднення при ЗРС і, по-друге, для оцінки змін їх термічної стабільності при легуванні в залежності від зміни типу першої кристалізуючої фази.

6. Розроблена методика рентгенівського дифракційного експерименту для аналізу структурного фактора АС з підвищеною місткістю Та і V, яка основана на первинній монокроматизації Mo-K α - випромінювання, додаткової фільтрації дифузного розсіювання Al-фільтром і врахуванні таких факторів, як неоднорідність зразка, зміна його форм-фактора в залежності від кута дифракції, подвійного Вульф-Брегівського і комптонівського розсіювання. Даний метод дозволяє розв'язати четвертий і зафіксувати п'ятий піки структурного фактора і дає можливість більш детально дослідити ближчий порядок структури АС систем ПМ-ПМ.

7. Запропонованія в роботі новий клас порошкових матеріалів (газорозпилювані корозійностійкі РЗМ-місткі порошки), технологія їх виготовлення і наступна переробка відкривають перспективи подальшого розширення номенклатури (класу) та практичного впровадження їх представників у різноманітні галузі промисловості: магніти, накопичувачі водня, кисневі гетери, матеріали для глибокої очистки газів, аморфні порошки. Технологія газового розпилювання стосовано до РЗМ-містких сплавів дозволяє розв'язувати проблеми утилізації і переробки відходів і браку останніх та виробництва на їх основі прецизійних багетокомпонентних сплавів.

А пробація роботи

Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на:

1. World Congress of Powder Metallurgy (Paris, June 6-9, 1994):
2. Aperiodical '94 (Lausanne, Switzerland, Sept. 18-23, 1994):
3. 13-th International Workshop on Rare-Earth Magnet. and

their Applications. 8-th International Symposium on Magnetic Anisotropy and coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys (Birmingham, United Kingdom, Sept. 11-15, 1994):

4. INTERMAG'89: INTERMAG'93 (Washington DC, USA, March 28-31, 1989; Stockholm, Sweden, April 13-16, 1993):

5. Second and third European Powder Diffraction Conf. (Enschede the Netherlands, July 30-Aug 1, 1992... Vinna, Austria, Sept. 25-28 1993):

6. XV Conf. on Applied Crystallography (Poland, Chiezyn, Aug. 9-12, 1992):

7. 4-th European Crystallographic Meeting (Enschede, the Netherlands, August 2-7, 1992):

8. VI Сoвeшaниe пo кpистaллoиднoм нeopгaничeскoм и кooрдинaциoннoм сoединeнии (Львoв, 21-25 сeнтaбря 1992):

9. 3 Всeс. кoнф. пo мeтaлyргии гpaнyл (Мoсквa, 18...20 сeнтaбря, 1991):

10. II Всeс. кoнф. пo физикe стeклoбpaзныx твepдыx тeл (Pигa-Лимeлyпa, 12-15 нoября, 1991):

11. X Всeс. кoнф. пo пoстoянным мaгнитeм (Сyздaль, 14-18 oкт., 1991):

12. XIII Oбщeгocудapствeнныe дни тepмичeскoй oбpaбoтки (Бpaтислaвa, 27-29 нoября, 1990):

13. Int. Conf. Advanced methods in X-ray and Neutron structure analysis of materials (Praha, 20-24 August, 1990):

14. Всeс. кoнф.: Пpимeнeниe лaзepoв в нaрoднoм xoзяйствe. (Шeтyрa, 4-8 дeкaбря, 1989):

15. III Всeс. Сoв.: Физикo-химия aмopфныx (стeклoбpaзныx) мeтaлличeскoм cплaвoв (Мoсквa, 4-6 июня, 1989):

16. X Всeс. Сoв. пo кинeтикe и мeхaнизмy химичeскoм рeaкциe в твepдoм тeлe (Чepнoгoлoвкa, 16-20 oкт., 1989):

17. IV-V Всeс. Сoв.: Диагpaммы сoстoяния мeтaлличeскoм cистeм (Звeнигoрoд, 18-24 нoября 1982; 26-29 нoября, 1989):

18. VIII Всeс. Сoв. пo физикe и мeтaллoвeдeнию элeктpoтexничeскoм cтaлeй и cплaвoв (Липeцк, 19-21 aпp., 1988):

19. II Всeс. coв. пo пpoгpaммe PEHTГEН (Чepнoвицы, 20-25 сeнт., 1987):

20. Всeс. кoнф.: Пpиклaднaя peнтгeнoгpaфия мeтaллoв (Лeнингpaд, 25-28 нoября, 1986):

21. IV Всeс. кoнф. пo кpистaллoиднoм интepмeтaлличeскoм сoединeнии (Львoв, 21-25, 1983).

22. I-III Всeс. кoнф.: Пpoблeмы иccлeдoвaния cтpyктуpы aмopфныx мeтaлличeскoм cплaвoв (Мoсквa, МИСиС, 10-14 сeнт., 1988; Мoсквa, МИСиС, 1984; Мoсквa, МИСиС, 1980):

Публікації:

За темою дисертації автором опубліковано більше 50 наукових праць. Наукові праці, а яких містяться основні результати, подані у авторефераті.

Особистий вклад автора

Дослідження на різних етапах роботи проводилося спільно зі співробітниками кафедри рентгенографії і фізики металів Московського інституту сталі і сплавів (Ю. О. Скаков, Н. П. Дьяконова, Г. В. Мартінсон, Е. В. Шелехов, В. К. Сьоміна, Н. В. Єднерал, М. В. Чіріков), відділом дрібнокристалічних і аморфних матеріалів ІМЕТ АН СРСР (Ю. К. Ковнерістія, Г. Ф. Прокошина, Н. І. Сумароков), кафедри металофізики Дніпропетровського держуніверситету (І. С. Мірошніченко, В. Ф. Башев), відділом кристалізації ІМФ АН України (В. В. Немошкаленко, В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно, В. М. Носенко), лабораторії порошкової металургії інституту "УкрНДІ Спецсталь" (Ю. Ф. Терновий, А. А. Кононенко), лабораторії спектроскопії ДонФІ АН України (З. Г. Самойленко), лабораторії постійних магнітів КБ СМ м. Москви (Н. Н. Конєв, Р. С. Низовцева, Г. З. Бучин) та колегами кафедр загальної і теоретичної фізики і фізики твердого тіла Запорізького державного університету (Г. П. Брекаря, В. В. Гіржон, М. Л. Зирянов, Ю. В. Руднев, С. В. Богун, О. О. Васильєва, В. А. Борковських, А. М. Вагін).

Результати виконаних робіт подаються у вигляді спільних публікацій чи вивчених експериментальних сплавів і зразків.

Авторові дисертації належить визначення мети і завдання, вибір методів їх розв'язання і об'єктів дослідження, участь у виробленні методик, одержання зразків, проведення експериментальних заходів, обробка експериментальних результатів і їх аналіз. Особисто автором сформульовані висновки і положення, які вносяться на захист.

Автор щиро вдячний д. т. н., проф. Ю. А. Скакову, робота під його керівництвом стала основою цієї дисертації і к. т. н. Л. О. Савінія, яка подала цінні критичні зауваження і виконала основну роботу по коректурі тексту і його технічному оформленні.

Структура і об'єм

Дисертація складається зі вступу, трьох глав, закінчення, основних висновків, бібліографічного списку і додатків.

Загальний об'єм дисертації складає _____ сторінок і включає 111 малюнків, 74 таблиць. Бібліографічний список складає 425 назв.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовується актуальність проблеми, що вивчається, формулюється мета дослідження, його завдання, розв'язання яких дозволило досягти поставленої мети, перелічені нові результати, на основі яких показана своєрідність роботи, визначені основні положення, що виносяться на заміст.

Перша глава складається з 8 параграфів, в яких подано результати дослідження впливу ЗРС на формування і стійкість проміжних фаз в сплавах систем ГМК(VIII)-ГМК(IV-VI) і ГМК(VIII)-РЗМ, де ГМК(VIII)=Ni, Co, Fe; ГМК(IV-VI)=Nb, Ta, (Nb+Ta), V, (Nb+V), (Mo+Zr); РЗМ= Tb, Sm, Gd.

Перші чотири параграфи глави 1 містять критичний огляд наукової літератури з таких питань:

-аналіз параметрів кристалохімічних факторів, що впливають на формування і стійкість проміжних фаз певних структурних типів:

-відомостей з фазових рівноваг, включаючи і рівноваги після ЗРС, в системах ГМК(VIII)-ГМК(IV-VI) і ГМК(VIII)-РЗМ: Ni-Nb, Co-Nb, Fe-Nb, Ni-Co-Nb, Co-Fe-Nb, Ni-Ta, Ni-Nb-V, Ni-Mo-Zr, Co-Y, Co-Sc, Ni-Sc, Co-Gd, Co-Sm, Co-La, Fe-Nd, Fe-Tb, Co-Tb;

-результати впливу загартування із рідинного стану на структуру і фазовий склад деяких металевих сплавів і використання даного методу для вивчення фазових рівноваг у системах ГМК(IV-VI)-ГМК(VIII) і ГМК(VIII)-РЗМ;

Великий об'єм аналітичного огляду обумовлений значною кількістю існуючих у наш час кристалохімічних підходів у теорії формування інтерметалевих сполук (ІМС) і зростаючим потоком інформації про використання узагальнених параметрів кристалохімічних факторів, придатних для всіх типів фаз, відсутністю критичного аналізу взаємозв'язку кристалохімічних факторів і меж їх застосування.

У результаті огляду літератури було показано, що вірогідний прогноз утворення ІМС з кількісними оцінками є можливий, зокрема для фаз Левеса та деяких інших, які їм структурно споріднені: $NiTi_2$, Fe_3W_3C , μ .

Аналіз, що проведений на серії діаграм стану, дозволив обрати системи, в яких існують дані фази і для яких прийнятний метод ціленаправленого легування: заміщення одних компонентів другими так, щоб тенденційно змінилися параметри кристалохімічних факторів, що мають кількісну оцінку і викликають зміну фазових рівноваг у сплавах систем, які вивчаються.

На жаль, наявні в літературі відомості про кристалохіміч-

ні критерії стійкості фаз, що характеризуються підвищеною вірогідністю, як правило, випробувані для умов кристалізації, близьких до рівноважних. Достовірність їх для випадків утворення фаз при ЗРС, коли процес кристалізації головним чином визначається кінетичними законами, потребує теоретичного обґрунтування й експериментальної перевірки. Останнє неможливе без вірогідної інформації про швидкості охолодження, яка досягається при ЗРС (різними методами), та утворення в таких умовах метастабільних фаз.

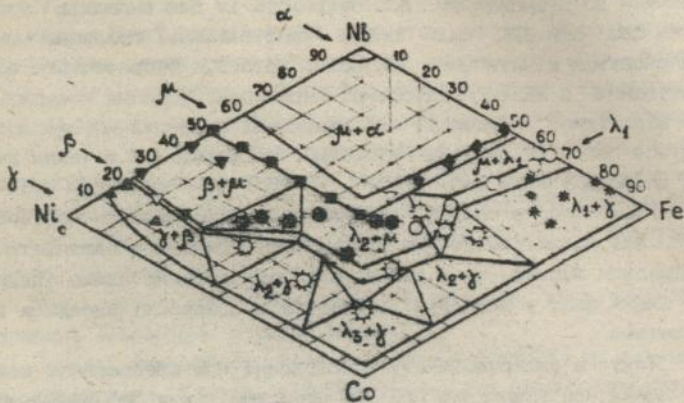
Крім того, в сплавах обраних систем компоненти ПМС (IV-VI) і P3.1, які характеризуються підвищеною реакційною здатністю до домішкових атомів, що в умовах ЗРС технологічно важко вилучити. Даний факт у науковій літературі в більшості випадків ігнорується.

Тому в дисертаційному дослідженні при обговоренні наявних даних про утворення при ЗРС метастабільних фаз враховувалися всі відомості (навіть азакмовиключачкі), які стосуються до названих систем.

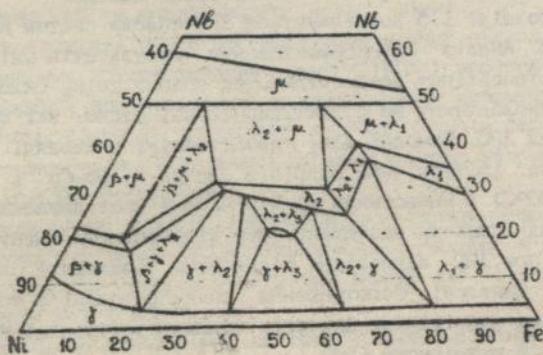
З метою вилучення факторів неконтрольованого впливу домішок на фазоутворення при ЗРС, всі дослідження виконані у вигляді серійного експерименту: однакові шиткові матеріали і постійні технологічні режими. Використані методи ЗРС дозволили реалізувати повний спектр швидкостей охолодження в діапазоні $10^2 \dots 10^7$ К/с і провести зіставлення одержаних експериментальних результатів з даними літературних джерел.

У розділі 1.5 досліджуються ЗРС-сплави систем Ni-Fe-Nb і Co-Fe-Nb. Аналіз експериментальних результатів здійснено з метою встановлення закономірностей впливу зміни складу і швидкості охолодження на структурно-фазові стани, які формуються в умовах ЗРС. Основні дані представлені у вигляді діаграми сумішення ізотермічних розрізів систем Ni-Nb-Co і Co-Nb-Fe (для 1000°C) з нанесеними на ній складу досліджуваних сплавів у вигляді умовних позначень, які відображають зміну фазових станів при ЗРС відповідно підвищення швидкості охолодження (мал.1). Виявлені перетворення інтерпретовані з точки зору зміни кристалохімічних факторів сплаву: електронної концентрації (ЕК) і розмірного (РФ).

З точністю, яка відповідає точності хімічного складу сплавів (± 1 ат. %), для визначення концентраційної межі стійкості фаз Лавеса в системах Ni-Co(Fe)-Nb в якості параметра ЕК використовувався $(s+d)$ ЕК. Показано, що в умовах ЗРС, коли вплив слабкої зміни РФ, викликаний заміщенням Ni на Co або Fe, поділяється, вірогідність застосування вибраного ЕК підвищується.



Мал. 1. Зміна фазових станів в ЗПС-сплавах систем Ni-Co(Fe)-Nb (ізотермічний розріз при 1000°C) з підвищенням швидкості охолодження: \triangle - Ni+ β , ∇ - β , ∇ - $\mu+\beta \rightarrow A$, \square - $\mu \rightarrow A$, \square - $\mu \rightarrow \mu^*$, \diamond - μ , \star - $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow A$, \star - $\lambda_1(\lambda_3) \rightarrow \lambda_2$, \circ - $\lambda_1+\mu \rightarrow \mu^*$, \odot - $\lambda_2+\mu^* \rightarrow A$, \ast - λ_1



Мал. 2. Фрагмент ізотермічного зрізу при 1000°C діаграми стану системи Ni-Fe-Nb

ZPC-сплави, в яких із збільшенням $V_{\text{окл.}}$ спостерігається змін фазових станів за схемою $\lambda_1(\lambda_3) \rightarrow \lambda_2$ (див. мал.1) при їх нанесенні на сумішену діаграму, влучають в зону стійкості λ_2 -фази (*, *).

Даний результат пояснюється тим, що низькотемпературний рівноважний стан в системах Ni-Co(Fe)-Nb при гомогенізуючих відпалах важко досягається, однак його реалізація можлива при ZPC, коли кристалізація низькотемпературної фази протікає безпосередньо із переохолодженого розплаву у відповідності з метастабільною діаграмою стану.

На мал.2 представлена модельна діаграма ізотермічного розрізу при 1000°C системи Ni-Nb-Fe (раніше не досліджувалася). Межі фазових рівноваг побудовані з урахуванням параметра ЕК і підтверджені експериментально на ZPC- сплавах. Збіжність результатів хороша.

Вивчення фазових станів, у яких кристалева фаза співіснує з аморфною складовою, дозволило визначити фази, які "передували" аморфізації розплаву у процесі ZPC: λ_2 , μ , μ^* (дефектна μ -фаза), R^* , η' (η)- фази. Серед перелічених фаз останні три не виявлені в рівноважних станах аналізованих систем. У дисертаційній роботі досліджені кристалографічні і металографічні структури цих фаз і закономірності структурно-фазових перетворень в ZPC AC-сплавах, що їх містять, при відпалі.

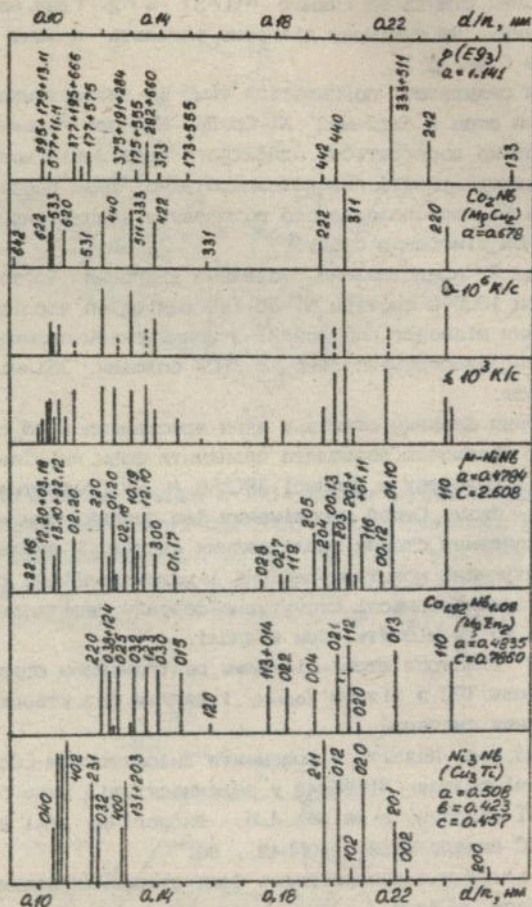
Мал.3 ілюструє штрих-діаграми рентгенограм сплаву Ni35-Fe30Nb35 після ZPC з різним $V_{\text{окл.}}$ і деяких фаз, утворених у досліджуваних системах.

На мал.4,а подаються фрагменти дифрактограм (Co-K α -випромінювання) сплаву Ni58Nb42 у залежності від умов одержання і подальшої обробки, а на мал.4,б - аналогічні дані для серії відпалів AC складу Ni58...40Nb42...60.

Дані мал.3 і 4 демонструють факт утворення нових фаз- μ^* і η' , а також η -фази.

Сплави системи Co-Fe-Nb у порівнянні зі сплавами системи Ni-Fe-Nb характеризуються меншою схильністю до аморфізації при ZPC. Вивчення аморфно-кристалічного стану в об'єктах із цих сплавів рентгенографічно утруднено. Тому вони були досліджені методами ПЕМ.

В ZPC- сплаві ($V_{\text{окл.}} > 10^7$ K/c) Fe5Co50Nb45 в середині аморфної матриці виявлені два типи кристалічних включень: 1-я - частки з "різкими" межами квадратної форми (одиночні) і 2-я - виділення неправильної форми (по всьому полю). Дослідження тонкої будови часток останнього типу дозволило встановити, що вони складаються із окремих пластин чи дисків. Така будова



Мал. 3. Штрих-діаграма рентгенограм сплаву Ni₃₅Fe₃₀Nb₃₅ після ЗРС з різною швидкістю охолодження і деяких фаз, які утворюються в досліджуваних системах

властива для фаз, які схильні до політипії, наприклад фаз Лева-са. В обох випадках частки мають кубічну сингонію і період ґратки $a=0,66$ нм. Однак вони відрізняються типом ґратки: перші мають примітивну, а другі – ЦК. Через це нова кубічна фаза в системі Co-Ni-Nb позначена як P^* .

Утворення всіх перерахованих фаз (P^* , P^* , η') при ЗРС переважно спостерігається у сплавах, в яких у рівноважних умовах присутні фази, схильні до політипії, чи склад яких у відповідності зі значенням ЕК "падає" в граничну область стійкості щільно упакованих фаз з однотипними шарами в їх ґратці. Виявлені фази формуються в результаті порушення укладки щільно упакованих шарів при нерівноважній кристалізації із розплаву з параметрами ближчого порядку, характерного для глибоких переохолоджень.

"Нові" фази, як правило, притаманні кубічній сингонії, що відповідає спідвищенню симетрії поверхні Фермі при переході від кристалічного стану до аморфного в ряді фаз, утворення яких контролюється переважно параметром ЕК.

Виявлена η' -фаза стабільна стосовано нагрівання до 1000 °С. Її утворення обумовлено технологічними домішками занурення та нерівноважною кристалізацією. Дана фаза утворюється як в умовах ЗРС, так і при відпалі АС поблизу температури склування. Фаза має кубічну сингонію, Fd3m-просторову групу і $a = 1,120 \pm 0,002$ нм.

Особливості утворення і кристалографічна структура фаз типу E93 вивчені детально, а результати викладаються в розділі 1.6. Необхідність цього дослідження продиктована існуванням в системі Ni(Co, Fe)-Nb(Ta, V) двох фаз типу E93 з різними періодами ґратки: $a=1,120$ нм і $a=1,164$ нм. Ці фази відповідно позначені η' і η . Остання уже була зафіксована в роботах П. І. Крип'якевича і Е. Н. Пиласової поблизу складу NiNb5 після тривалих ізотермічних відпалів (600...800 °С), проте її існування до цього часу не підтверджено іншими авторами.

На мал. 5 подаються результати рентгенівського фазового аналізу, виконаного з метою вивчення впливу місткості технологічних домішок занурення на виділення η' -фази при кристалізації АС Ni58Nb42.

За даними рентгенографічного і нейтрографічного аналізів в роботі був визначений базис η' -фази та уточнено його перемінні параметри. Останнє здійснено за допомогою мінімізації двох факторів:

$$1) Q = \left[\sum_{i=1}^n (I_{i\text{теор}} - I_{i\text{експ}}) \right] / \sum_{i=1}^n I_{i\text{теор}}$$

де $I_{i\text{теор}}$, $I_{i\text{експ}}$ - теоретичні і експериментальні значення розсіювання рентгенівського випромінювання η' -фазою; n - число аналізованих диференціальних максимумів ($n=16$);

$$2) R = \sum_{i=j=1}^n [(r_{ij} - R_i - R_j) / r_{i,j}]$$

де r_{ij} - стиснене міжатомне розсіювання в базисі $r_{ij} < R_i + R_j$; R_i, R_j - атомні радіуси для відповідного координаційного числа компонентів у точках i та j , n - число точок в базисі ($n=26$).

Перемінні параметри, визначені в обох випадках з надійною точністю, збігаються. Це доводить вплив розмірного фактору на утворення η' -фази і других фаз типу E23 в системі Ni-Nb.

Побудовані відповідні діаграми стиску $r_{ij} = f(a, \text{змінні параметри})$, які дозволяють аналізувати вплив домішок на стійкість структури типу E23 (з позиції додаткового стиску). Це значить, що для η' -фази (стехіометрія AB5) цей вплив є несуттєвим.

Експериментально доведено, що виявлені в системі Ni-Nb фази (η' і η) належать до різних структурних типів: $M12C$ і $N1Nb5$. Формування обох фаз обумовлено відповідними кристалохімічними факторами: KE і PC. Для η' -фази $N16(Nb_{1-x}Ni_x)6CC_0$, N, HD_{1-y} , де $y < 0,25$, фактор EK реалізується за рахунок наявності у сплаві домішкових атомів.

Утворення η -фази приблизного складу $N1(Nb_{1-z}Ni_z)5$, де z - мала величина, обумовлена наявністю сприятливої стехіометрії (1:5) в рамках просторової групи $Fd\bar{3}m$, при якій в системі Ni-Nb реалізується параметр фактора EK, відповідний фазам типу $T12N1$.

Кінетика утворення η' -фази при кристалізації AC визначається особливостями перерозподілу кінцевої кількості домішкових атомів, тобто зменшенням швидкості підведення останніх до центрів кристалізації. Показано, що утворення η' -фази має місце при кристалізації AC складу, близьких до $N158Nb42$, наприклад, $N160Nb40$.

Розд. 1.7 містить дані про використання методу ЗРС для уточнення діаграм фазової рівноваги в системах ПМ-РЗМ в області складу фаз Левеса: ПМ66-РЗМ33,3. В ньому показано, що в системах Co-Sm, Fe-Tb і Ni-Sc існує область гомогенності λ_2 -фази, а в системах Co-Gd і Co-Tb наявність широкої зони гомогенності малоймовірно.

Друга глава містить 4 параграфи і присвячена вивченню формування і стійкості аморфних сплавів систем ПМ (VIIII)-ПМ IV...VI), ПМ VIIII)-РЗМ і ПМ VIIII)-(ПМ, РЗМ)-В при загартуванні із рідинного стану.

У розд. 2.1 подається критичний огляд літературних даних.

У розд. 2.2 представлені основні результати, які одержані в дисертаційній роботі по дослідженню АС систем ПМ₁-ПМ₂. При цьому розглянуті такі питання:

1) взаємозв'язок концентраційних меж аморфізуючих композицій з кристалохімічними факторами (розглядаються в гл. 1) сплаву;

2) структура АС, її зміна при варіюванні складу сплаву, взаємозв'язок параметрів ближчого порядку АС з аналогічними параметрами для фаз, що утворюються у досліджуваних системах, включаючи фази, вперше виявлені в даному дослідженні;

3) особливості макроструктури і їх залежність від складу сплаву.

4) термічна стабільність АС і фактори, що впливають на її зміну.

5) властивості АС і їх зміна при легуванні іншими ПМ.

Основні закономірності про формування, стійкість, структуру і властивості АС, виявлені для систем ПМ₁-ПМ₂, перевірені на АС систем ПМ VIIII)-РЗМ (розд. 2.3) і на АС систем ПМ VIIII)-[ПМ IV...VI), РЗМ]-В (розд. 2.4).

В останньому параграфі основні дослідження виконані з використанням найбільш продуктивного методу ЗРС: газового розпилювання (ГР). Його ефективність підвищується на матеріалах з великим об'ємом випуску.

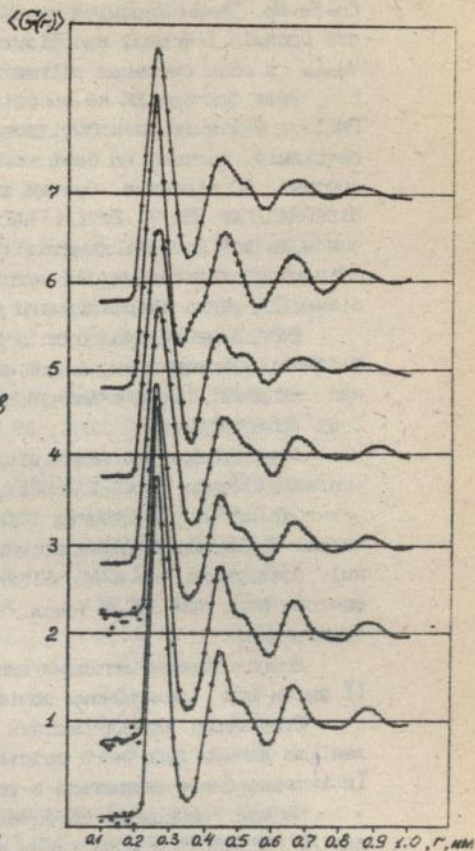
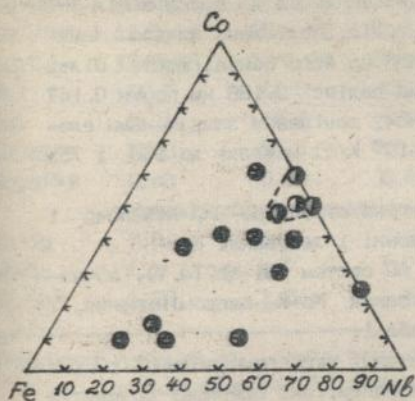
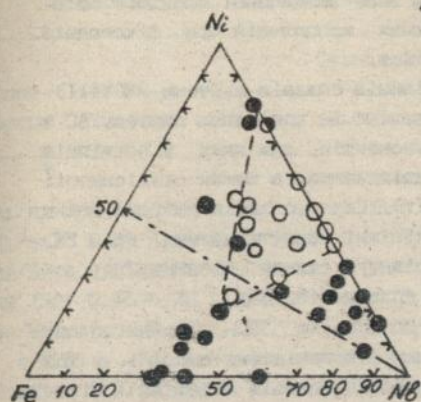
Серед всіх ЗРС-об'єктів за останні кілька років максимальний приріст випуску мають сплави системи Fe-Nd-B, які є беззовими матеріалами для високоенергетичних постійних магнітів.

Вплив хімічного і фракційного складів, температури відпалу і спікання на структурно-фазові перетворення в ГРП і магніти з них вперше досліджені в даній дисертаційній роботі.

На мал. 6 подається склад АС, які формуються в системах Fe-Co(Ni)-Nb при ЗРС з $V_{\text{охол.}} \approx 10^6$ К/с.

Аналіз меж стійкості АС (при фіксуванні $V_{\text{охол.}}$) виявив певну роль ЕК на їх формування: $(s+d)EK = 7,80 \dots 7,20$ ел/ат, де перше число відповідає параметру сплаву, аморфізуючого при ЗРС з найменшою швидкістю охолодження ($Ni58Nb42, V_{\text{охол.}} = 10^5$ К/с).

На діаграмі Ni-Fe-Nb (мал. 6) штрих-пунктирна лінія стосовано параметра ЕК еквівалентна подвійній системі Co-Nb, а нижня стосовано до неї частина трикутника - потрібній системі



Мал. 6. Стен сплавів після ЗРС зі швидкістю охолодження до 10^6 К/с : \circ - аморфне, \bullet - кристалічне, \odot - аморфно-кристалічне

Мал. 7. Середньовиважені парні кореляційні функції: 1...3 експериментальні для АС N158Nb42 (1 - стрічки товщиною 20...40 мм, 2 - стрічки товщиною 20...40 мм після відпалу 4750°C 2 години, 3 - стрічки товщиною 10...20 мм), 4...7 - теоретичні, одержані розмиттям ґратки фаз (4 - η' - N158Nb42, $a = 1.120$ нм, 5 - μ - N17Nb6, $a = 0.932$ нм, $\alpha = 30.44^{\circ}$; 6 - β - N13Nb, $a = 0.510$, $b = 0.424$, $c = 0.453$ нм, 7 - сума $\mu + \beta$)

Co-Fe-Nb. Таким чином, з точки зору зазначеної побудови області (розмір і форма) аморфізуючих композицій при фіксуванні $V_{\text{охол.}}$ в обох системах збігаються.

Роль фактора ЕК на аморфізацію сплавів системи ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) в даній роботі доведено за допомогою синтезу АС в потрібній системі на базі компонентів, для яких у подвійній системі АС відсутня. Синтез здійснення в межах стехіометрії $Ni_{58}Pt_{42}$, де ПМ= Ti, Zr і (Ti+Zr). Склад сплавів вибрано таким чином, що всі середні кристалохімічні характеристики, крім ЕК, збігаються. До того ж, ЕК потрібного сплаву $Ni_{58}Mo_{21}Zr_{21}$ дорівнює ЕК легко аморфізуючого сплаву $Ni_{58}Nb_{42}$.

Експериментально було одержано, що ЗРС- лусочки сплаву $Ni_{58}Mo_{21}Zr_{21}$ товщиною 1...8 мкм рентгенівські аморфні, у той час як рівні їм за товщиною лусочки сплавів $Ni_{58}Ti_{42}$ і $Ni_{58}Zr_{42}$ кристалічні.

Вплив інших кристалохімічних факторів на аморфізацію ЗРС-сплавів систем ПМ(VIII)-ПМ(IV...VI) досліджено шляхом заміщення Nb на Ta і V (тантал і фази на його основі мають більш високі T_m , ванадія-інший атомний радіус: 0,136 нм проти 0,147 нм). Досліджено, що в АС $Ni_{58}Nb_{42}$ заміщення зазначеними елементами Nb (при ЗРС з $V_{\text{охол.}} = 10^6$ К/с) можливе до 100 і 75% відповідно.

Дифракційними методами вивчено структуру ЛАС $Ni_{58}Nb_{42}$ і її зміни при ізоморфному заміщенні і легуванні Nb.

Структурні характеристики АС систем Ni-Nb(Ta, V), обчислені за даними дифузного розсіювання Mo-K α -випромінювання, і їх інтерпретація подається в табл.1.

На мал.7 виконано співставлення експериментальної $\langle G(r) \rangle$ для АС $Ni_{58}Nb_{42}$ з модельними кривими, які одержані розмиттям ґратки деяких кристалічних фаз. Аналіз даних табл.1, мал.7 і емісійних смуг рентгенівського спектра АС $Ni_{58}Nb_{42}$ у поєднанні з результатами рентгенівського малокутового розсіювання показав, що заміщення Nb на Ta чи V і легування Nb (в діапазоні 40...60 ат.%) слабо впливає на структуру сплаву в аморфному стані: не змінюють особливості його ближчого порядку і не порушують відповідності параметрів ближчого порядку АС ближчому порядку структури кристалічних фаз типу B23, наприклад γ' , γ , Ti_2Ni .

Виявлений результат став засновком для побудови емпіричної моделі, що відображає закономірності впливу додаткового легування на термічну стабільність досліджуваних АС. З цієї

Таблиця 1.

Структурні характеристики АС систем Ni-Nb(Ta, V)

Склад сплаву

Параметри	Ni50Nb50	Ni58Ta42	Ni58Ta21Nb21	Ni58Nb42	Ni58Nb21V21
A(s) - структурний фактор					
A ₁ /a ₁	2,57/0,25	3,50/0,49	3,03/0,44	3,33/0,34	3,30/0,30
S ₁ /s ₁	2,89/3,85	2,92/3,70	2,92/3,75	3,00/3,93	2,99/3,93
A ₂ /S ₂	1,05/4,80	1,52/5,04	1,31/4,86	1,42/4,01	1,40/5,08
A ₂ '/S ₂ '	0,95/5,70	1,19/5,73	1,10/5,76	1,16/5,80	1,02/5,90
A ₃ /S ₃	1,01/7,50	1,12/7,35	1,06/7,42	1,16/7,63	1,05/7,75
< GCR > - середньовиважена парна кореляційна функція					
G ₁ /g ₁	2,27/0,40	2,71/0,09	2,68/0,26	3,03/0,25	3,03/0,27
R ₁ /r ₁	2,69/3,63	2,76/3,64	2,69/3,64	2,62/3,55	2,62/3,58
G ₂ /R ₂	1,40/4,55	1,64/4,56	1,57/4,56	1,56/4,46	1,51/4,44
G ₂ '/R ₂ '	1,15/5,10	1,15/5,20	1,11/5,18	1,11/5,10	1,18/5,06
G ₃ /R ₃	1,17/0,96	1,29/6,82	1,25/6,88	1,17/6,66	1,28/6,62
N ₁ '	12,7	14,0	13,4	12,3	12,2
N ₂	51,1	48,4	47,9	45,2	44,6
N ₁ +N ₂	63,8	62,4	61,3	57,5	56,8
B ₁ /2 ^{Физ}	0,48	0,50	0,42	0,35	0,34
Співвідношення параметрів A(S) и GCR					
S ₁ ·R ₁	7,8	8,1	7,9	7,9	7,8
R ₂ /R ₁	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
N ₁ /R ₁ ²	1,76	1,84	1,85	1,79	1,78

Примітка: A_i/a_i, G_i/g_i - амплітуда максимуму (мінімуму) відповідної функції; A_i'/a_i', G_i'/g_i' - характеристики підпіка на відповідних максимумах/мінімумах; N_i - координатне число: N₁=N₁±0,02, N₂=N₂±0,5, (N₁+N₂)=(N₁+N₂)±0,07; B₁/2^{Физ} - фізична напівширина максимуму; S_i(s_i)=S_i(s_i)±0,02·10⁻¹ нм; G_i(g_i)=G_i(g_i)±0,05; R_i(r_i)=R_i(r_i)±0,02·10⁻¹ нм.

метою були вивчені і класифіковані (на основі зміни ближчого порядку) фази, які утворюються на ранніх стадіях кристалізації. Легування, яке змінює тип першої кристалізуючої фази, позначається на термічній стабільності АС, що підвищується в наступній послідовності зміни типів фаз: FCC → λ₂(λ₁, λ₃) → μ(δ) → CuAl₂.

У дисертаційній роботі здійснено комплексне дослідження властивостей синтезованих багатоконпонентних АС типу PM_1-PM_2 (що не вивчалися раніш), змірені їх термічні, електричні, магнітні, корозійні властивості. Показано, що потрібні композиції типу $Ni_{42}Nb_{21}Ta_{21}$ і $Ni_{58}Nb_{21}V_{21}$ за рівнем властивостей і легкості аморфізації в умовах ЗРС перспективніші (з урахуванням вартості компонентів) своїх подвійних аналогів.

Основні положення про аморфізацію сплавів при ЗРС, структурі і властивостях АС систем $PM-PM$ були апробовані на сплавах систем $PM(VIII)-P3M$: $Co-(Sc, V, Sm)$. Підтверджено, що існування фаз певного структурного типу, наприклад $MgCu_2$, Fe_3C , в сплавах систем $PM(VIII)-P3M$ є узагальнюючим кристалохімічним критерієм потенційної можливості їх аморфізації в умовах ЗРС. Зміна термічної стабільності таких АС узгоджується зі зміною типу фаз, що виділяються на ранніх стадіях кристалізації. Фактор ЕК, який впливає на утворення фаз, в досліджуваних сплавах обумовлює їх аморфізацію при ЗРС.

Узагальнення положень, висунутих у роботі, здійснюється на основі результатів, одержаних при дослідженні ЗРС-сплавів системи $PM(VIII)-(PM IV...VI)$, $P3MO-B$, що містить прості (Fe_3B) і складні ($Fe_{14}Nd_2B$) бориди при ЗРС методами лиття струменя на барабан (ЛСБ) і газового розпилення (ГР).

Показано, що в зразках, одержаних ЛСБ (ІМФ НАН України, ІМЕТ, ФТТ РАН), є технологічні неоднорідності двох типів, які характеризуються різною кореляційною довжиною: $l < 3 \mu m$, $l \approx 10 \mu m$.

Міцність виробів із ЗРС ЛСБ-сплавів залежить від схеми деформаційного навантаження: випробування на зруйнування прокладки (діаметр $< 5 \mu m$) з поступовим підвищенням гідравлічного тиску в системі відрізняється більш жорсткими умовами від випробування на розтягування і дозволяє фіксувати неоднорідності з локальністю до $3 \mu m$. Твердість ЛСБ-стрічок слабко залежить від наявності в них технологічних неоднорідностей.

Складнолеговані ЛСБ АС, у складі яких містяться PM , схильні до утворення боридів чи карбідів, характеризуються підвищеною міцністю і твердістю. Докристалізаційний відпал таких зразків супроводжується зміною кількості і типів концентраційних неоднорідностей структури, що обумовлено, головним чином, металоїдними компонентами сплаву. Модифікаційний вплив PM змінює вихідну тополого-концентраційну структуру АС і, зрештою, термічні умови її перебудови у структуру відповідних рівноважних чи метастабільних фаз: $\alpha-Fe$ і Fe_3B . Процеси кристалізації АС складу ($Fe_{0.99}PM_{0.01}$) 0.85B0.15, при яких на початковій стадії

виділяється Fe₃B (замість α -Fe), протікають при підвищенні температури.

У дисертаційній роботі розроблені, оптимізовані й отримані дослідні партії порошку різноманітного складу, включаючи багатоконпонентні, систем Fe-PM-Nd-P3M-B, де PM-Co, Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Ga, In, Bi, Zn; P3M-La, Pr, Dy, Tb, Y, Sc методом газового розпилювання при низькому тиску (до 12 атм). Досліджені хімічний, фракційний і фазовий склад ГРП, структури сплаву і фазових складових із застосуванням різних методів. Пояснено вплив основних легованих елементів на фракційний склад. Виділена група PM, введення яких в сплав сильно підвищує дисперсність розпиленого порошка і його зернистої структури: Ga, In, Bi.

Встановлено, що при ЗРС методом ГР при низькому тиску газу-енергоносія має місце формування АС в дрібнодисперсних ГРП (< 20 мкм). Склад АС для фіксованого складу сплаву може змінюватися у залежності від розміру порошків і співвідношення кількості аморфної і кристалічної складових у зразку (частоті).

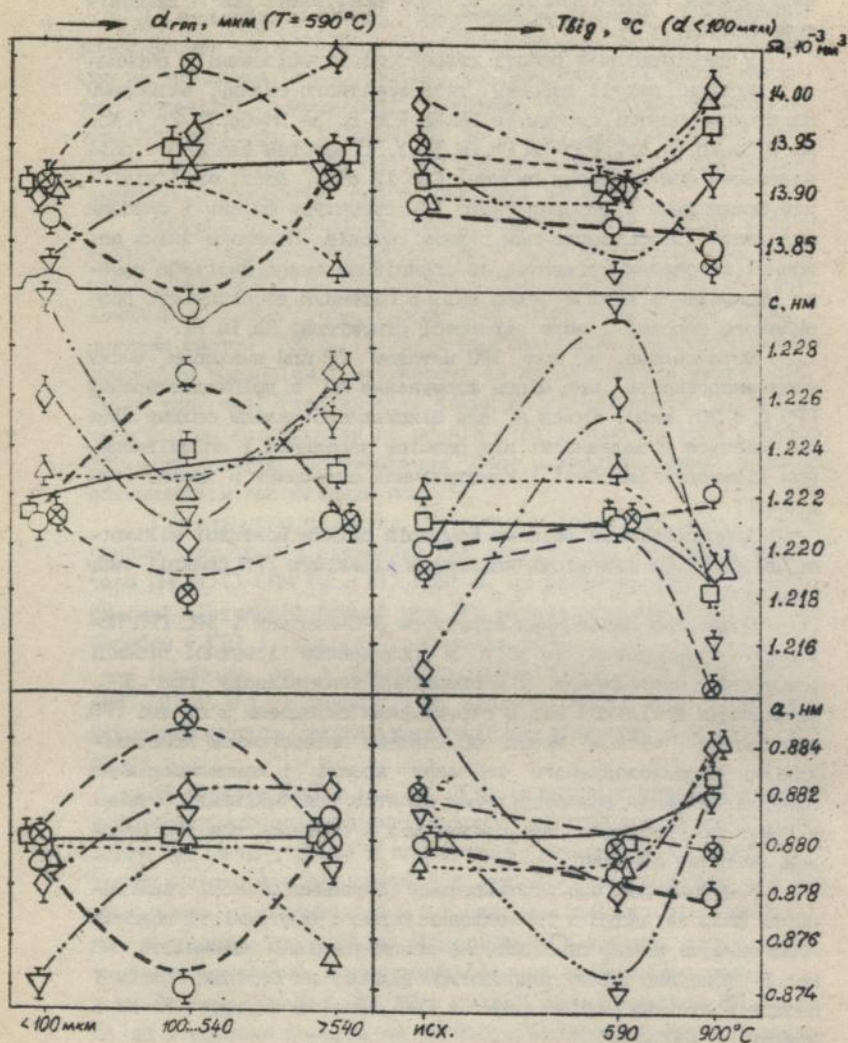
Запропоновані якісні критерія оцінки можливої кількості АС в ГРП. Ця кількість корелює з кількістю ГРП фракції типу "циклон".

Проведено порівняння структури ЗРС-стрічок і ЗРС ГРП. Показано принциповий їх збіг з урахуванням існуючої різниці швидкостей охолодження і направлення тепловідводу при ЗРС. Формування декількох видів структурних складових в об'ємі ГРП, розділених "чіткою" межею, обумовлено гетерогенною кристалізацією переохолодженого розплаву краплі і концентраційним переохолодженням розплаву перед фронтом кристалізації. Останні є причиною утворення зазначених меж в стрічках при ЗРС методом лиття на барабан.

Рентгенографічно підтверджено існування області гомогенності фази Fe₁₄Nd₂B в ГРП-сплавах. Форма і протяжність області гомогенності мають температурно-концентраційну залежність. На мал. 8 показано вплив температури відпалу на періоди гратки і середній атомний об'єм фази в ГРП сплавів системи Fe-Nd-B фракції < 100 мкм.

На основі одержаних даних розроблені і науково обгрунтовані склади потрібних сплавів системи Fe-Nd-B, які характеризуються підвищеною магнітною жорсткістю при відпалі ГРП: (Nd+В)-19...21 ат. %

У третій главі, двох її параграфах, викладаються фізичні принципи і перспективи застосування ЗРС досліджуваних сплавів у сучасних технологіях і матеріалах.



Мал. 8. Вплив температури відпалу і фракційного складу на середній атомний об'єм (\bar{V}) і періоди ґратки (a, c) фази $Fe_{14}Nd_2B$ в ГРП складу: \circ - $Fe_{81.66}Nd_{12.72}B_{5.62}$, \otimes - $Fe_{78.14}Nd_{12.88}B_{8.98}$, \diamond - $Fe_{79.57}Nd_{13.97}B_{6.64}$, ∇ - $Fe_{78.21}Nd_{14.81}B_{6.98}$, Δ - $Fe_{76.72}Nd_{14.48}B_{7.82}Ga_{0.46}Zn_{0.52}$, \square - $Fe_{82.40}Nd_{11.74}B_{5.90}$

В першому параграфі наведені результати вивчення застосування ГРП-сплавів систем Fe-ГМ-Nd-P3M-B для високоенергетичних магнітів.

Аналіз світової тенденції розвитку виробництва литих і ЗРС-сплавів Fe-Nd-B протягом 1989...93 рр. підтверджує доцільність проведення подальшої роботи по удосконаленню технології виготовлення магнітів, пошуку нових композицій для них з метою покращення споживчих властивостей і зниження вартості готових виробів. На мал.9 зображена реалізована в дисертаційному дослідженні принципова схема технологічного ланцюга переробки ГРП в магніти.

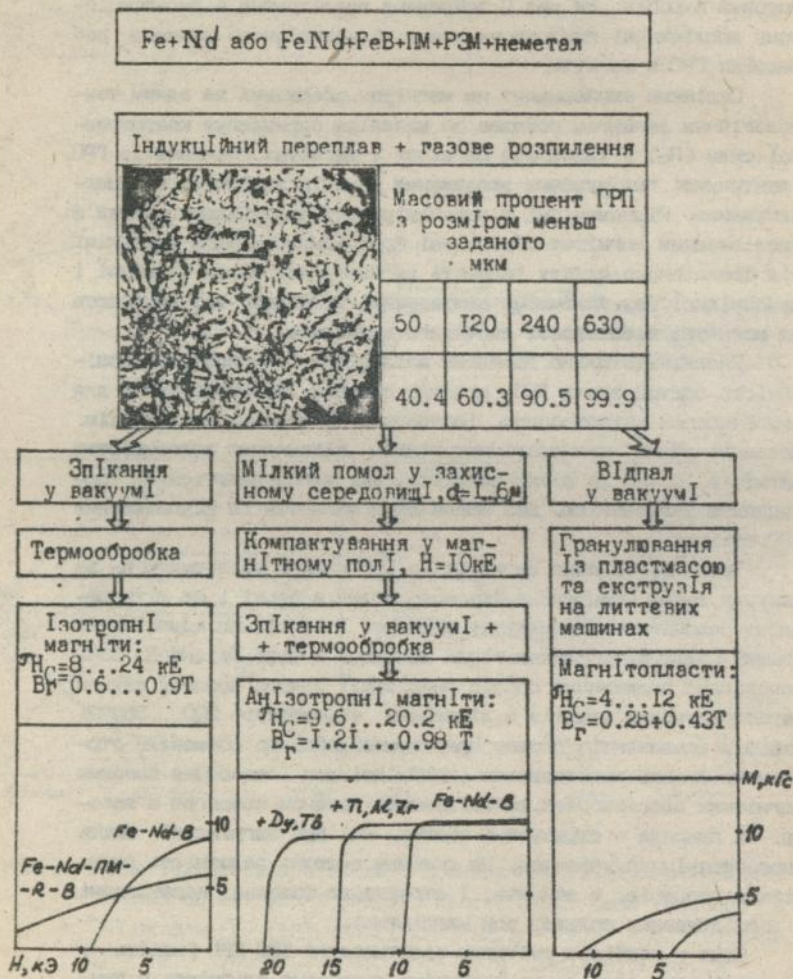
Серійний експеримент на магнітах, одержаних за одним технологічним ланцюгом, показав, що механізм формування коерцитивної сили (H_c) у звичайних магнітах і магнітах, спечених із ГРП, ідентичний: гальмування зродження доменів зворотнього намагнічування. Різноманітні ж закономірності зміни властивостей в аналізованих магнітах обумовлені фракційним складом остеніт: від фракційного складу залежить дисперсність зерен основної і супровідної фаз, виключаючи міжзернинні проміжки, які впливають на магнітні властивості спеченого композита.

Експериментально доведена можливість і економічна доцільність застосування ГРП-сплавів системи Fe-ГМ-Nd-P3M-B для виробництва анізотропних, ізотропних і наповнених магнітів. Показані шляхи технологічних рішень підвищення властивостей магнітів із ГРП до рівня магнітів, які виготовляються за традиційною технологією, або наповнених магнітів із відпалюваних ЗРС-стрічок.

Термічна обробка магнітів із ГРП сприяє збільшенню H_c за рахунок зміни структурно-фазового стану в зерні і на міжзернинному проміжку в результаті розчину і виділення компонентів сплаву (включаючи технологічні домішки) в фазі $Fe_{14}Nd_2B$. Запропоновано практичний спосіб реалізації даного пропуску шляхом термоцикування зразків у діапазоні температур 290...350°C. Дифузія компонентів сплаву при термообробці, що обумовлює структурно-фазові перетворення, необхідні для створення високих магнітних властивостей, активізується пружною напругою в зразку. Їх природа - стрижітні ефекти, які при нагріванні мають знакоперемінний характер. Це пояснює складну залежність дифузійних процесів, а значить, і структурно-фазових перетворень у досліджуваних сплавах при нагріванні.

Одна з найбільш суттєвих властивостей ЗРС ГРП (навіть у кристалічному стані) - це підвищена корозійна стійкість у промислових умовах. Існує велика група P3M-містких сплавів, для

Принципова схема технологічного ланцюжка
переробки ГРП сплавів Fe-PM-Nd-PЭM-B-(O,C,N,H)
в магніти



Мал. 9.

яких корозійна стійкість порошків є тією характеристикою, що визначає їх призначення, наприклад абсорбенти водню на базі фази LaNi₅.

В дисертаційній роботі методом газового розпилювання одержані абсорбенти водню складів: Ni_{4.5}LaAl_{0.5} : Ni_{2.5}Co_{2.4}LaAl_{0.1} : Ni_{4.3}MnAl_{0.2}Mn_{0.5} : Ni_{3.5}Co_{0.7}Mn_{0.8}La_{0.15}Al_{0.4}Mn_{0.5}Zr_{0.05}. Результати дослідження їх структури, фазового складу і властивостей представлені в розд. 3.2.

Оптимізація режимів ГР дозволила одержати корозійно-стійкі сферичні порошки сплавів-абсорбентів водню заданого фракційного складу. Доведена придатність мішметалу виробництва ПО ПУЗ в якості РЗМ-компонента для виготовлення ГРП-абсорбентів водню. Формування структурно-фазових станів (в галузі області першої евтектики) в РЗМ-містких сплавах при ГР відбувається по метастабільній діаграмі станів.

У процесі водненакопичення при квазістаціонарних умовах в ГРП-сплавах системи Ni-ГМ-R-Al, де ГМ=Co, Zr, Mn; R=Mn, La чи (Mn+La), утворюються гідриди стехіометрії A₅BH_{5.6...6.8}. Фракційний склад ГРП слабо впливає на їх сорбційну місткість, але змінює параметри активації: дрібнозернистий порошок (-50 мкм) вимагає збільшення часу відпалу і кількості циклів впливу.

Дослідження в даній дисертаційній роботі РЗМ-містких ГРП за структурою, рівнем властивостей і галузях застосування слід розглядати як новий клас порошкових матеріалів: корозійно-стійкі РЗМ-місткі порошки сферичної форми з дрібнодисперсних структурових зерен.

В а к і н ч е н н і подаються основні результати дослідження та рекомендації щодо їх використання, сформульовані основні висновки.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально показано, що у великій групі системи ГМ(VIII)-ГМ(IV...VI) чи РЗМ утворення і стійкість інтерметалевих сполук і аморфних сплавів при загартуванні із рідкого стану контролюється кристалохімічними факторами, відомими для фаз, що утворюються в умовах, близьких до рівноважних.

Вплив малих змін розмірного фактора на утворення фаз Ле-веса, β-Si₃Ti₂ і E93 при загартуванні із рідкого стану придушується.

Границі фазових областей стійкості названих фаз в ЗРС-сплавах досліджуваних систем однозначно визначаються фактором електронної концентрації.

Для більшості задач фізичного матеріалознавства, пов'язаних з дослідженнями ЗРС-сплавів, в якості параметра фактора електронної концентрації доцільно використати сумарну $(s+d)$ - електронну концентрацію.

2. Вперше одержані нові багатоконпонентні термостійкі аморфні сплави систем $Ni(Co, Fe)-Nb(Ta, V, Mo+Zr)$. Сучасними методами фізичного матеріалознавства всебічно досліджені їх структура і властивості. Показано, що існує широка температурно-концентраційна область, де параметри ближчого порядку в структурі аморфних сплавів збігаються. Моделюванням структури АС методом розиття кристалічної ґратки визначені фази, параметри ближчого порядку яких близькі аналогічним параметрам АС-сплавів досліджуваних систем. Це фази типу $E93$.

За результатами дослідження структури і закономірностей кристалізації АС при відпалі розроблена емпірична модель їх термічної стабільності. При заміненні Ni на Co, Fe ; Nb на Ta, V термічна стабільність АС підвищується при зміні типу фаз, які виділяються на першій стадії кристалізації, у такій послідовності: $E93 \rightarrow \lambda_2(\lambda_1, \lambda_3) \rightarrow \beta \rightarrow CuAl_2$. Як правило, на ринія стадії кристалізації АС виділяються фази, що характеризуються максимальним середнім атомним об'ємом.

3. Основні теоретичні положення і експериментальні результати про формування і стійкість проміжних фаз в аморфного стану, що одержані на ЗРС-сплавах систем ПМК VIII)-ПМК V), перевірені і підтверджені на системах ПМК VIII)-РЗМ і ПМК VIII)-ПМК (IV...VI) або РЗМ-В.

Показано, що в сплавах систем Co -РЗМ, де РЗМ- Sc, Y і Sm , структурно-фазові стани поблизу складу остаточної (найбільш глибокої) евтектики після ЗРС і низькотемпературних відпалів задовільно узгоджуються з результатами їх кристалізації за метастабільними діаграмами.

Стабільність аморфного стану, що формується, визначається ступенем вимоги перебудови викривленої атомної структури в структуру фіксованих кристалізуючих фаз. Стабільність аморфно-кристалічного стану, який формується в процесі ЗРС, визначається хімічним станом аморфної складової сплаву. Визначені типи легованих елементів, найбільш ефективно впливаючих на термічну стабільність і властивості АС складу Fe -(ПМ або РЗМ)-В.

Експериментально доказано існування в ЗРС-стрічках технологічних дефектів двох видів, які характеризуються різною кореляційною довжиною.

4. Вперше методом газового розпилення одержані ЗРС-сплави систем ПМК VIII)-РЗМ і ПМ-РЗМ-В, які містять РЗМ в кількості 28

...43 ат. % . Проведені систематичні дослідження впливу складу сплаву і швидкості охолодження на їх структуру і властивості, також структурно-фазові зміни, що відбуваються при відпалі та спіканні.

Одержано авторське свідоцтво на використання ГРП ЗРС-сплавів систем Fe-PM-Nd-P3M-B, де PM= Co, Ti, Al, Zr, Mo, In, Gl, Bi; P3M= Tb, Dy, Y, Sc, для виробництва високоенергетичних постійних магнітів.

Доказано, що механізм формування коерцитивної сили в магнітах із ГРП визначається зародженням доменів зворотного знаку. Особливості цього процесу залежать від фракційного і хімічного складу ГРП. Для заданого складу сплаву технологічні параметри виробництва магнітів залежать від фракційного стану ГРП.

Одержані газорозпилені порошки мають сферичну форму і володіють підвищеною корозійною стійкістю. Їх слід розглядати як новий клас порошкових матеріалів.

Апробоване і доведене застосування даного класу матеріалів в якості абсорбентів водню, електродів гальванічних елементів і кисневих гетерів.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРА З ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Скаков Ю. А., Еднерал Н. В., Мартинсон Г. В., Савин В. В. Наблюдение неоднородностей в аморфном сплаве Fe84B16 методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами // Изв. Вузов. Черная Металлургия. 1982, №5. С. 81...83.
2. Савин В. В., Чириков Н. В., Шелехов Е. В. Применение коллимации по Кретки в малоугловой камере КРМ-1 для исследования металлических сплавов в стеклообразном состоянии // Заводская лаборатория. 1983, №11. С. 52...54.
3. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру фаз в системах Fe-Co-Nb и Fe-Ni-Nb / Ю. А. Скаков, Н. П. Дьяконова, В. В. Савин и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984, №5. С. 85...90.
4. Савин В. В., Самоыленко З. Г., Скаков Ю. А. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру рентгеновских эмиссионных спектров сплава Ni58Nb42 // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1985, №3. С. 154...155.
5. Структура и фазовый состав сплавов Fe76R16B8 (R=Pr, Nd), затвердевающих в условиях сверхбыстрого охлаждения / Г. П. Брехаря, В. В. Маслов, В. К. Носенко, В. В. Савин и др. // Металлофизика. 1988, Т10, №3. С. 38...43.
6. Савин В. В. Формирование и устойчивость фаз Лавеса в

системе Ni-Fe-Nb //ФММ.1989. N68. вып.1. С.143...149.

7. Аморфизация сплавов переходный металл (V) -переходный металл (VIII) /Н.П. Дьяконова, В.В.Савин, В.К.Семина и др. // Металлофизика. 1989. Т11, N2. С. 25...29.

8. Аморфизация эвтектических сплавов системы Sc-Co при быстром охлаждении расплава / Г.П.Брехаря, В.В.Немошкालенко, Ю.В.Руднев, В.В.Савин //Металлофизика. 1990. Т12, N5. С. 90...93.

9. Структура и магнитные свойства легированных Fe-Nd-B сплавов, заклённых из жидкого состояния /Г.П.Брехаря, Е.А.Васильева, Н.Н.Конева, Е.Е.Маслов, В.В.Немошкालенко, В.В.Савин. //ФММ. 1990, N11. С. 63...65.

10. Формирование и устойчивость аморфных фаз в системе Y-Co /Г.П.Брехаря, Е.Е.Немошкालенко, Ю.В.Руднев, В.В.Савин //Металлофизика. 1990. Т12, N4. С. 58...62.

11. Влияние термической обработки на структуру и свойства постоянных магнитов Fe-Nd-B /Г.П.Брехаря, Е.А.Васильева, В.В.Немошкालенко, Н.Н.Конева, В.В.Савин //ФММ.1990. N12. С. 60...66.

12. Влияние быстрого охлаждения расплава на формирование фаз в эвтектических сплавах системы Sn-Co /Г.П.Брехаря, В.В.Немошкालенко, Ю.В.Руднев, В.В.Савин //Металлофизика.1992. Т14, N9. С. 80...84.

13. Savin V.V. Structure of E93-type phases in the Ni-Nb system //Materials Science Forum.1993. V133...136. С. 493...500.

14. The methods of diffraction analyses of the structure-phases transformation in magnetic alloys Fe-Nb-B system /G.P. Breharya, S.V. Bogun, E.A. Vasil'yeva, V.V. Savin // Materials Science Forum.1993. V133...136. С. 437...442.

15. Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства постоянных магнитов Fe-Nd-B /Г.П.Брехаря, Е.А.Васильева, В.В.Гиржон, М.Л.Зырянов, В.В.Савин //ФММ.1993. Т76. вып. 2. С. 129...133.

16. Домошенко Т.М., Расторгуев Л.Н., Савин В.В., Шелехов Е.В. Рентгеновское исследование структуры аморфных лент Fe-B и Fe-B-Si //Структура аморфных металлических сплавов: Сб. тр. М., МИСиС. 1980, С. 57...58.

17. Фазовые состояния в системах Fe-Co-Nb и Fe-Ni-Nb при затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения /Н.П. Дьяконова, В.В.Савин, Ю.А.Скаков и др. // Диаграммы состояния металлических систем: Сб. тр. IV Всес. Сов. Звенигород, 1982. С. 37.

18. Чириков Н.В., Савин В.В., Кривандин А.Ю. Исследование методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей концентрационных неоднородностей в аморфных сплавах на основе Fe //Аморфные металлические сплавы: Сб. трудов, МИСиС. М., 1983. С. 50...54.

19. Атомная структура аморфных сплавов Fe-P-C и Ni-Nb/Ю. А. Скаков, В. Л. Кожевникова, В. В. Савин // Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов: Сб. трудов, МИСиС. М., 1984. С. 44...46.

20. Кристаллизация сплава Ni₅₈Nb₄₂ /Н. П. Дьяконова, О. В. Кондратьева, В. В. Савин, Ю. А. Скаков//Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов: Сб. трудов, МИСиС. М., 1984. С. 40...42.

21. Дьяконова Н. П., Савин В. В., Скаков Ю. А. Фазовые состояния в системах Co-Fe-Nb и Ni-Fe-Nb при затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения и при последующем отогреве//Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах: Сб. трудов, ИМЕТ. М., 1985. С. 176...181.

22. Формирование и устойчивость интерметаллических фаз в системе Ni-Nb при легировании Fe(Co) и неравновесной кристаллизации/Н. П. Дьяконова, В. В. Савин, Ю. А. Скаков и др. //Структура, структурные превращения и магнитные свойства аморфных металлических сплавов: Сб. трудов, МИСиС. М., 1986. С. 30...34.

23. Физико-химия аморфного состояния в сплавах систем ПМ-РЗМ/ Г. П. Брежаря, Е. А. Васильева, Ю. В. Руднев, В. В. Савин //Прикладные задачи математики и физики: Сб. трудов. УМК ВО, Киев. 1988. С. 104...109.

24. Влияние примесей внедрения на образование тетрагональных боридов на поверхности сплавов системы Fe-PЗМ-B / Г. П. Брежаря, Е. А. Васильева, Н. Н. Конев, В. В. Маслов, В. В. Савин // Кинетика и механизм кинетических реакций в твердом теле: Сб. трудов Всес. совещ. Черноголовка, 1989. Т2. С. 169...171.

25. Влияние примесей внедрения на особенности кристаллизации AC Ni₅₈Nb₄₂ /В. В. Савин, Г. П. Брежаря, Л. А. Савина, Г. Ф. Прокошина // Аморфные (стеклообразные) материалы, РАН Институт металлургии. М., 1992. С. 94...97.

26. AC SU 1782136A1. Способ получения порошковых постоянных магнитов /Г. П. Брежаря, В. В. Неможкаленко, В. В. Савин и др. 1990.

27. Скаков Ю. А., Дьяконова Н. П., Савин В. В. Влияние переохлаждения расплава на структуру плотноупакованных фаз в системах металлов переходных групп //Кристаллохимия интерметаллических соединений: Тезисы докл. IV Всес. конф. Львов, 1983. С. 118...119.

28. Текстура фаз в сплавах Fe-PЗМ-B /Г. П. Брежаря, В. В. Маслов, В. К. Носенко, В. В. Савин //РЕНТЕН: Тез. докл. Всес. совещ. Черновцы, 1987. С. 246...247.

29. Брежаря Г. П., Васильева Е. А., Савин В. В. Амorfизация фаз

Лавеса в системах ГМ-РЗМ при ЗЖС //Физико-химия аморфных металлических сплавов: Тезисы докл. III Всес. совещ. М., 1989. С. 27.

30. Формирование и устойчивость фаз типа E93 в системе Ni-Nb /Н. П. Дьяконова, Г. Ф. Прокошина, В. В. Савин и др. //Диаграммы состояния металлических систем: Тезисы докл. III Всес. совещ. Звенигород, 1989. С. 207.

31. Savin V. V., Gorenko E. Structure and Stability E93 phase in System Ni-Nb //Int. Conf. Advanced methods in X-ray and neutron Structure analysis of Materials. Praha, 1990. С. 120.

32. Коррозионностойкие газораспыленные порошки сплавов Fe-Nd-B и их применение для производства постоянных магнитов /Г. П. Брехаря, Р. А. Блинова, С. В. Богун, Р. С. Низовцева, В. В. Савин, П. В. Шилов // Постоянные магниты: Тезисы докл. X Всес. конф. Суздаль, 1991. С. 73.

33. Применение газораспыленных порошков сплава ГМ₁-ГМ₂-РЗМ₁-РЗМ₂-В-неметалл для производства анизотропных магнитов /Г. П. Брехаря, В. В. Савин, С. В. Богун, А. А. Кононенко, Ю. Ф. Терновой, Н. Н. Конев, В. В. Немошкаленко //Постоянные магниты: Тезисы докл. X Всес. конф. Суздаль, 1991. С. 63.

34. Влияние комплексного легирования и глубоких переохлаждений на фазообразование в системе Fe-ГМ-Nd-РЗМ-B-(Si, O, C) /Е. А. Васильева, В. В. Савин, В. В. Немошкаленко и др. //Физика стеклообразных твердых тел: II Всес. конф. Рига-Лиелупе, 1991. С. 238.

35. Получение и свойства магнито жестких порошковых материалов системы Fe-РЗМ-B на основе распыленных порошков / А. А. Кононенко, А. Г. П. Брехаря, Н. Н. Пашетнева, С. В. Богун, В. В. Савин, Ю. Ф. Терновой //Металлургия гранул: Тезисы докл. III Всес. конф. М., 1991. С. 149.

36. Савин В. В. Размерный фактор и его роль в формировании фаз типа E93 в системе Ni-Nb //Кристаллохимия неорганических и координационных соединений: Тезисы докл. VI Всес. совещ. Львов, 1992. С. 218.

37. Savin V. V. Structure phase type E93 in the sistem Ni-Nb //10-th. Int. Conf. on Crystal Growth. Collifornia, USA. 1992: Abst. С. 76.

38. Savin V. V. Structure and formation Phases type E93 in the sistem Ni-Nb //14-th European crystallographic meeting. Euschede the Netherlands. 1992: Abst. С. 286.

39. The influence of the heat treatment on the Structure and properties of the permanent magnets Fe-Nd-B / V. V. Savin, G. P. Brecharya, E. A. Vasilveva and oth. //INTERMAG'93. Stockholm. 1993: Abst. С. 91.

40. Interaction hydrogen with gas atomized powder alloys Fe-Nd-B system /V.V.Savin, S.V.Bogun, V.A.Borkovskih, V.A.Chalyka //Powder Metallurgy World Cong.Paris,1994:Abst.C.28.

41. Structure of phases formed in alloys of Fe(Co)-Ni-Nb system at quenching from liquid with cooling rate near to critical for its amorphous solidification / V.V.Savin, A.Vagin, V.L.Snegnov //Int.Conf.Aperiodic'94.Lausanne,1994:Abst.C.19.

Savin V.V. Formation and stability of intermediate phases and amorphous alloys of TM(VIII)-TM(IV-VI) or REM systems in quenching from molten State-Thesis submitted for a doctor's degree, Physics & Mathematics, Speciality 01.04.07 -Solid State Physics, Institute for Problems of Materials Science, the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1994.

52 scientific works, 1 Author's Certificate, presenting the results of experimental studies and theoretical conclusions of formation and stability of intermediate phases and amorphous alloys of TM(VIII)-TM(IV-VI) or REM systems in quenching from liquid state are to be defended.

It is found that by quenching from liquid state the concentration range of stability of Laves phases, Cu₃Tl and E93 is uniquely determined by the electron concentration factor. The effect of the size factor variation, associated with the substitution of Ni for Fe and Co, Nb for Ta, Y for REM or Sc atom during quenching from molten state, is avoided.

The amorphous alloys of the systems examined in a wide concentration-temperature range have a uniform structure, wherein the short range order parameters coincide with the similar parameters of E93 type phases. The thermal stability variation of such amorphous alloys conforms with a type of change of phases, that precipitate at the initial stage of their solidification. The corrosion resistance of alloys containing REM and quenched from liquid state enabled to develop a new class of powder materials: corrosion-resistant, REM-containing, gasatomized.

Савин В. В. Формирование и устойчивость промежуточных фаз и аморфных сплавов в системах ПМК VIII)-ПМК IV...VI) или РЗМ в условиях закалки из жидкого состояния. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика твердого тела, Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, 1994 г.

Защищается 52 научные работы, 1 авторское свидетельство, которые содержат результаты экспериментальных исследований и теоретических обобщений формирования и устойчивости промежуточных фаз и аморфных сплавов в системах ПМК VIII)-ПМК IV...VI) или РЗМ в условиях закалки из жидкого состояния.

Установлено, что при ЗЖС концентрационные границы устойчивости фаз Лавеса, β -Cu₃Tl, μ и E93 однозначно определяются фактором электронной концентрации. Влияние изменений размерного фактора, связанных с замещением Ni на Fe и Co, Nb на Ta, Y на РЗМ или Sc, при ЗЖС подавляются.

Аморфные сплавы в исследованных системах в широком концентрационно-температурном интервале имеют однотипную структуру, параметры ближнего порядка в которой совпадают с аналогичными параметрами фаз типа E93. Изменение термической стабильности таких АС согласуется с изменением типа фаз, выделяющихся на ранней стадии их кристаллизации. Коррозионная стойкость РЗМ-содержащих ЗЖС-сплавов позволило разработать новый класс порошковых материалов: коррозионностойкие РЗМ-содержащие газорастыленные порошки.

Ключеві слова: загартування із рідкого стану (ЗРС), проміжні фази, фази Лавеса, фази типу E93, аморфні сплави (АС), структура, властивості, формування і стійкість, газорозпилювані порошки, високоенергетичні постійні магніти, абсорбенти водню.

Підписано до друку 24 10 94
Формат паперу: 20×24 1/4 Обсяг 2 д.в.
Замовлення 5446 Тираж 80 екс.
Друк обсягний. Папір газетний.

Друкарня «Дніпровський металург».
м. Запоріжжя, вул. Антенна, 4.

1155002

AB 31.327

AB 31.327