

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

На правах рукопису  
УДК 669.002.3

**МОХОРТ Володимир Аркадійович**

**ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ ТА ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ**

**І ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ**

**СПЛАВІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ ГРУПИ ЗАЛІЗА**

05.16.01 - металознавство і термічна обробка металів

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеню  
кандидата технічних наук

Київ - 1997

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751974 (X)

Дисер  
Робот  
нічно

Національного тех-  
нічного інституту

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук,  
професор Ю.А.Куницький  
доктор фізико-математичних наук,  
професор С.І.Сидоренко

Науковий консультант: доктор технічних наук,  
доцент М.В.Кіндрачук

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
професор В.Ф.Лоскутов  
кандидат фізико-математичних наук,  
ст.наук.спів. С.М.Захаров

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.Н.Францевича НАНУ, м.Київ

Захист дисертації відбудеться 23 червня 1997 р. о 10 год. на засіданні спеціалізованої ради К 01.02.12 в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 252056, м.Київ, пр. Перемоги 37, корпус N 9, ауд. N 203.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут".

Відгук на автореферат в двох екземплярах, завірених гербовою печаткою установи, просимо надсилати за адресою: 252056, м.Київ, пр. Перемоги 37, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", вченому секретарю.

Автореферат розіслано 22 травня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
к.т.н., доцент

Г.Є.Федоров

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дисертаційна робота присвячена дослідженню зміни структури та властивостей бінарних та багатокомпонентних швидкозагартованих сплавів з аморфною та аморфно-кристалічною структурою на основі металів групи заліза під впливом різних умов отримання та наступних обробок, що забезпечують комплекс покращених експлуатаційних властивостей у порівнянні з традиційними кристалічними матеріалами.

Актуальність теми. Одна з основних проблем сучасного фізичного матеріалознавства полягає у створенні нових матеріалів та розробці технологічних режимів, що забезпечують відповідний комплекс експлуатаційних та споживчих властивостей. Важливе місце серед нових матеріалів займають швидкозагартовані бінарні та багатокомпонентні сплави на основі металів групи заліза, що знаходяться у аморфному, мікрокристалічному стані. У зв'язку з цим значний інтерес викликають задачі по детальному вивченню фізичних властивостей цих сплавів, встановлення основних закономірностей формування їх структури з метою керованої зміни та оптимізації їх складів, технологій отримання і режимів обробки.

Не зважаючи на успіхи у практичному використанні аморфних та мікрокристалевих сплавів на основі металів групи заліза, фізична природа явищ, що проходять у них, до кінця не з'ясована. Мало проведено комплексних досліджень швидкозагартованих металевих сплавів, які при суміщенні структурних та фізичних методів досліджень дозволяють реально керувати технологією отримання та обробки. Практично відсутні систематичні дослідження електрофізичних та магнітних властивостей аморфних і мікрокристалевих сплавів на основі металів групи заліза, отриманих при різних технологічних умовах, не в повній мірі досліджені їх структурні особливості. Багато питань, пов'язаних із створенням аморфізованих газотермічних покриттів, особливо із економнолегованих сплавів типу Fe-B, регулюванням їх структурного стану, експлуатаційних властивостей також залишаються до кінця не вивченими. Важливим також є і питання вивчення природи формування структури та властивостей проміжних фаз, що утворюються при кристалізації даного класу матеріалів.

Успішне вирішення цих задач дозволить випрацювати технологічні рекомендації по збільшенню часово-температурної стабільності, покращенню експлуатаційних властивостей металевих сплавів у аморфному та мікрокристалічному сплаві, розширити існуючі фізичні уявлення про зв'язок структури та властивостей у даному класі матеріалів.

Мета роботи: дослідження структури та деяких фізичних властивостей ряду швидкозагартованих сплавів на основі металів групи заліза в залежності від умов їх отримання та наступної обробки;

ІНСТИТУТ МЕТАЛОЗНАВСТВА  
АН України  
Стефаніка

розробка технологічних рекомендацій по оптимізації їх споживчих властивостей; встановлення механізмів структурних перетворень у процесі обробки аморфізованих металевих матеріалів.

В дисертаційній роботі вирішуються такі наукові задачі:

1. Дослідження структурних особливостей та термічної стабільності газотермічно напилених сплавів на основі Fe, Ni, Cr.

2. Вивчення структури та магнітних властивостей економнолегованих аморфних та мікрокристалічних сплавів на основі системи Fe-B в залежності від технологічного методу отримання.

3. Дослідження змін у структурі ближнього порядку аморфних стрічкових та плівкових матеріалів на основі Fe-Ni-Mo-B, Fe-Ni-Si-B та Co-P при термічній обробці.

4. Дослідження структурних та магнітних неоднорідностей у кобальтових швидкозагартованих сплавах при різних технологіях отримання.

5. Дослідження впливу способу отримання на магнітом'які властивості складнолегованих стрічкових аморфних матеріалів на основі металів групи заліза.

Автор захищає:

1. Особливості формування швидкозагартованих сплавів на основі Fe-B, ніхрому, нікелю та заліза при введенні різних легуючих добавок та при різних технологіях напилання структура яких характеризується наявністю субмікрокристалів, занурених у аморфну матрицю.

2. Механізм фазового розділення та кристалізації у аморфних тонких плівках системи Co-P. Існування щонайменше двох типів впорядкування у структурі ближнього порядку ( на основі шарових щільноупакованих, з структурою типу ОЦК мікроугруповань атомів розміром 0,6-0,8 нм, та на основі ланцюгів металоїдних атомів) та зменшення ступеню тетрагонального спотворення у першій координаційній сфері із збільшенням вмісту Ni у аморфних сплавах на основі Fe-Ni-Si-B.

3. Неоднорідності розподілу локальних магнітних властивостей у аморфних металевих стрічках системи Co-Fe-Cr-Mn-Si отриманих одно- та двовалковим методами загартування, що проявляється у наявності чітко вираженої осової магнітної текстури. Підвищення магнітних параметрів аморфних феромагнетиків шляхом формування наведеної магнітної анізотропії при оптимальних ізотермічних відпалах сплавів, що знаходяться під дією розтягуючих зовнішніх напружень та дисперсійного зміцнення.

4. Механізм кристалізації та структура ближнього порядку у сплаві системи Fe-Ni-Mo-B, для вихідного аморфного стану якого характерна висока ступінь скорельованості у розташуванні структурних складових і, відповідно, невисока анізотропія форми елементів. Неоднорідності будови аморфного стану є центрами крис-

талізації, яка починається з виділення дрібнодисперсних, хаотично розташованих частинок  $\gamma$ -(Fe,Ni)-фази.

Наукова новизна роботи.

1. В результаті використання комплексу методів дослідження з'ясовано кінетику структурної релаксації та кристалізації аморфного сплаву системи Fe-Ni-Mo-B.

2. Встановлення двох типів ближнього впорядкування у структурі аморфного сплаву системи Fe-Ni-Si-B та вплив на структуру ближнього порядку зміни концентрації Fe та Ni.

3. Механізм фазового розділення та кристалізації при ізотермічному відпаді аморфних плівок на основі системи Co-P.

4. Розширення фізичних уявлень про вплив технології отримання на структуру та властивості бінарних та багатокомпонентних аморфізованих систем на основі металів групи заліза та запропоновані режими їх подальшої термообробки з метою підвищення експлуатаційних характеристик.

5. На основі дослідження структури та властивостей економічно-легованих аморфних та мікрокристалічних сплавів системи Fe-B вироблено рекомендації по оптимізації режимів та методів їх отримання.

Методи досліджень. У роботі використані сучасні методи металографії, просвічуючої та растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, вимірювання локальних та інтегральних магнітних властивостей, електроопору, Оже-спектроскопії та маспектроскопія вторинних іонів, когерентний Фур'є-аналіз зображень структур, побудови функцій радіального розподілу атомів (ФРРА).

Результати роботи можуть мати практичну цінність при впровадженні у технологічні процеси металургійної, машинобудівної, електротехнічної, приладобудівної промисловості, при налагоджуванні ресурсозберігаючих (з точки зору використання недифіцитних в Україні легуючих елементів) технологій. Споживачами розробок також можуть бути академічні та галузеві інститути і вищі учбові заклади матеріалознавчого профілю.

Результати досліджень використані при виконанні робіт по проєктам 05.42.06/011-92 "Оптимізація технології формування некристалічних металевих матеріалів і захисних покриттів та їх практичне застосування у промисловості", 05.44.06/006-93 "Розробка технології одержання композиційних плівок на основі аморфних структур із спеціальними фізичними властивостями", 07.04.05/027-93 "Розробка технології одержання керамічних матеріалів на основі аморфних структур із спеціальними фізичними властивостями та їх практичне застосування" Держкомітету України по науці та технологіям та в учбовому процесі на ІФФ НТУУ"КПІ".

Апробація роботи: основні наукові положення дисертації до-

повідались та обговорювались на 12-й Європейській кристалографічній конференції (РФ, Москва, 1989), 5-й Всесоюзній конференції "Аморфні прецезійні сплави: технологія, властивості, використання" (РФ, Ростов Великий, 1991), 5-й міжнародній школі-семінарі "Аморфні метали та сплави" (Україна, Донецьк, 1992), 1-й Українській конференції "Структура та фізичні властивості неупорядкованих систем" (Україна, Львів, 1993), 1-й міжнародній конференції "Конструкційні та функціональні матеріали" (Україна, Львів, 1993).

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 12 робіт.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку посилань (120 джерел) та додатку. Викладена на 148 сторінках, містить 66 рисунків і 4 таблиць.

У вступі обгрунтовано актуальність проблеми дослідження впливу умов отримання та обробки на структуру і властивості ряду швидкозагартованих сплавів, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, положення, які виносяться на захист.

В першому розділі проаналізовано сучасний стан проблеми, якій відповідає тема дисертації, вплив основних фізико-хімічних факторів на формування структури та властивостей швидкозагартованих сплавів, технологічні методи їх отримання.

В другому розділі описані основні експериментальні методики, використані при проведенні досліджень.

В третьому розділі висвітлено особливості структуроутворення у аморфізованих сплавах при різних технологіях напilenня та подальших обробках. Описані структурні особливості та термічна стабільність напилених бінарних та багатокомпонентних сплавів на основі ніхрому, заліза та нікелю. Досліджені структурні перетворення та магнітні властивості економнолегованих сплавів на основі Fe-V.

В четвертому розділі наведені результати дослідження змін у структурі ближнього порядку в аморфних сплавах систем Fe-Ni-Mo-V, Fe-Ni-Si-V, Co-P.

В п'ятому розділі приводяться результати досліджень магнітних властивостей ряду швидкозагартованих сплавів на основі металів групи заліза та висококобальтових аморфних стрічок, отриманих різними методами.

У висновках коротко сформульовані результати роботи.

#### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

Напилені сплави системи Ni-Cr-Si-V товщиною 0,2-0,4 мм отримували на сталюх та мідних підложках. Суміш порошку ніхрому ПХ20Н80 з добавками 1 мас.% легуючих елементів наносили з використанням ацетилено-кисневої атмосфери. Дисперсність вихідних по-

рошків лежала у межах 40-60 мкм. Напилення здійснено сумісно з Р.А.Алфінцевою (ІПМ НАН України).

При оптимальних режимах напилення сплавів системи Ni-Cr-Si-B на рентенограмах, на фоні аморфного гало, фіксувалися дифракційні відбиття  $\gamma$ -твердий розчину на основі Ni, слабкі дифракційні максимуми фаз Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Аналіз профілів дифракційних максимумів  $\gamma$ -твердого розчину на основі Ni дозволяє зробити висновок, що у напилених сплавів відносно положення центра ваги максимуму зсувається у сторону більших кутів відносно його положення для ліній вихідного порошка. Це свідчить про зменшення періоду кристалевої ґратки  $\gamma$ -твердого розчину внаслідок детонаційної обробки. Асиметрія ліній, отриманих від вихідного порошка, виражена слабо. У напилених сплавів асиметрія дифракційних ліній більша, при цьому вона максимальна для вільної сторони.

У порівнянні з вихідним порошком у детонаційних сплавів спостерігається значне уширення дифракційних ліній. Відпад детонаційних сплавів призводить до зменшення напівширини  $\beta$  дифракційних ліній, причому для відпалених зразків величина  $\beta$  менша, чим у вихідного порошку для напилення. Ця обставина свідчить про наявність значних загартувальних напружень у сплавах, сформованих детонаційним методом.

По площі детонаційної плями структура сплаву є неоднорідною. Ступінь структурної неоднорідності залежить від складу та розміру фракцій порошоків, що використовуються для напилення, а також від режимів детонації. По радіусу детонаційної плями спостерігається зміна відносного вмісту аморфної фази. Так, на рис. 1,а режим 1 відповідає максимальній швидкості охолодження частинок у центрі детонаційної плями, а при режимах напилення 2 і 3 швидкість охолодження частинок максимальна у периферійній зоні плями. Спостерігається також залежність відносного вмісту аморфної фази від середнього розміру фракції напилюваного порошка (рис.1,б). Криві 1,2 та 3 на рис. 1,б відповідають відносному вмісту аморфної фази у центрі детонаційної плями при тих же режимах напилення, що і на рис.1,а.

Встановленим залежностям у зміні параметра кристалевої ґратки  $\gamma$ -твердого розчину на основі Ni, локальним загартувальним напруженням, відносному вмісту аморфної фази можна дати слідуюче пояснення. Фронт детонаційної хвилі не є плоским: у центрі детонаційної трубки температура плазмового згустка вище, а швидкість його руху вища, ніж на периферії. Частинки однакового розміру отримують різний перегрів у різних зонах детонаційного жерла та рухаються з різними швидкостями до охолоджуваної підложки, що призводить до різниці в умовах їх загартування. При наявності у напилюваному порошку частинок різного діаметру можливі такі режими напилення, при яких частинки малих розмірів отримують у центрі

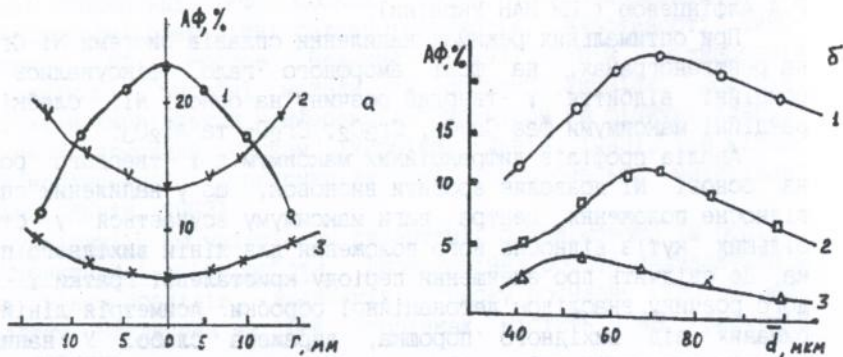


Рис. 1 - Відносний вміст аморфної фази у напиленому сплаві Ni-Cr-Si-B для різних зон детонаційної плями на відстані  $r$  від центру (а) та середнього розміру фракції напилюваних порошків (б)

жерла детонаційної трубки значний перегрів, а крупні частинки на периферії внаслідок більш низької температури не розплавляються повністю і частково успадковують залишки кристалевої матриці. Послідовне нарощування шарів сплаву при проходженні імпульсних детонаційних циклів, що характеризуються такою ж неоднорідністю температур нагріву та швидкості руху частинок по перерізу детонаційного жерла, приводить до відпаду попередніх шарів, ефективність якого у різних областях поверхні сплаву буде різною. Це призводить до локальних неоднорідностей структури детонаційно напилених сплавів та відносно високого рівня загартувальних напружень.

На даних зразках також були проведені мікродюрметричні, електрофізичні та корозійностійкісні вимірювання.

При детонаційному, газополуменевому, плазовому напиленні порошків сплавів евтектичних систем на основі металів групи заліза при швидкостях охолодження  $v = 10^4 \dots 10^5$  К/с формується мікросталава структура, яка має оксидні, нітридні або інтерметалідні включення. Розмір часток, їх просторове розміщення, природа та типи основних фаз, що фіксуються при напиленні в аморфній матриці визначається хімічним складом, розміром фракцій порошку, температурно-часовими режимами охолодження та середовищем, у якому здійснюється напилення. Наявність фазового розподілу та макроструктури лабіринтного або сіткового типів в аморфних евтектичних системах зумовлено особливостями ближнього впорядкування, формування яких пов'язано з немонотонністю залежностей вільної енергії від часу та температури. Зокрема, при плазово-дуговому

напиленні сплавів системи Ni-Nb без захисної атмосфери, в аморфній матриці фіксуються оксид ніобію NiO, інтерметалід Ni<sub>3</sub>Nb, метастабільна фаза перемінного складу Nb-Ni-O з ГЦК-граткою. Аналогічна ситуація спостерігається і при імпульсно-плазмовому напиленні. Шари із сплавів системи Ni-Nb отримані детонаційно-газовим напиленням при рівному співвідношенні кисню та ацетилену мають близький фазовий склад. Проте, у випадку утворення в процесі згорання вільного вуглецю при детонаційному напиленні у аморфній матриці фіксуються кристалеві фази карбиду ніобію NbC.

При газополуменевому напиленні сплаву Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> спостерігається понижений об'ємний вміст аморфної матриці з кристале-вими включеннями метастабільної фази Ni<sub>8</sub>Nb з тетрагональною граткою (a=0,7613 нм, c=0,3557 нм) та двох модифікацій оксиду ніобію Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з тетрагональною (a=0,3896 нм, c=2,5430 нм) та псевдогексагональною (a=0,3607 нм, c=0,3925 нм) симетрією.

Проведені структурні дослідження та визначені магнітні властивості швидкозагартованих сплавів на основі Fe<sub>80</sub>V<sub>20</sub> отриманих різними методами газотермічного напилення: плазмовим та газополуменевим (із порошку та із шнура "Suber Jet"). У якості вихідного напилюваного матеріалу у обох методах використовувався порошок відповідного складу, отриманий розмолотом аморфної стрічки до фракції 40-60 мкм. Напилення сплавів здійснено сумісно з Коржином В.М. (ІЕЗ НАН України).

Сплави знаходяться переважно у аморфному стані, а рентгенограми являють собою розмитий дифузний максимум від аморфної фази, що суміщується з найбільш інтенсивними відбиттями кристалічних фаз. Для сплаву отриманого плазмово-дуговим методом притаманний більший вміст аморфної фази у порівнянні з газополуменевим сплавом.

Для структур цих сплавів характерні наступні особливості: структура газополуменевого сплаву більш пориста, має більше порот округлої форми, що пояснюється попаданням плазмоутворюючої газової суміші у зону затвердіння; сплав отриманий газополуменевим методом має структуру з більш крупними шарами напиленого матеріалу; сплави отримані обома методами мають слоїсту будову, що характерна для напилюваних структур; частинки матеріалу, які мають чітко виражену витягнуту форму у напрямку площини напилення та розмір 5-15 мкм; При збільшеннях  $\times 1000$  у шарах аморфної матриці можна спостерігати виділення фаз Fe<sub>3</sub>V та Fe<sub>2</sub>V і нерозплавлені частинки. Наступна термообробка шляхом відпалювання призводить до сплавлення структурних елементів, розмиття границь між ними та зменшення пористості.

Для даних сплавів були виміряні такі магнітні характеристики як  $b_s(300K)$ ,  $b_s(77K)$ ,  $H_c$ ,  $\mu_0$ , та  $T_c$  у вихідному стані та під час нагріву до 1000 K з наступним охолодженням, у магнітному полі 9

кА/м. Були розраховані константи анізотропії  $K_a$ . Ці характеристики наведені в табл.1.

Таблиця 1 - Магнітні характеристики ГТН-сплавів на основі  $Fe_{80}V_{20}$

Спосіб отриман. покр.	Структур. стан	$b_s(300K)$ , А*М <sup>2</sup> /кг	$b_s(77 K)$ , А*М <sup>2</sup> /кг	$H_c$ , А/м	$\mu_0$ *10 <sup>4</sup>	$K_a$	$T_c$ , К
Плазмове наплення	аморфний	814	863	1000	6,20	1,7	645
	кристал.	905	952	1746	7,76	1,67	750
Газополум'яне наплення	аморфний	138	148	3175	24,3	0,40	680
	кристал.	147	157	2063	9,3	0,35	780
Газополум'яне нап. в шнура	аморфний	592	663	1008	6,72	1,21	580
	кристал.	634	722	1984	19,65	1,34	700

Для сплаву  $Fe_{80}V_{20}$  максимальна намагніченість насичення спостерігається при використанні плазмового наплення. Газополум'яні сплави мають понижене значення параметру, особливо у випадку використання традиційної технології наплення, що можна пояснити більш високою структурною неоднорідністю та пористістю. Проте останній вид сплавів визначається найбільш високою температурою Кюрі.

По рівню магнітом'яких властивостей отримані сплави наближаються до стрічкових аморфних аналогів (по магнітній проникності, наприклад, 70 -95 %). Проте значення  $H_c$  напелених сплавів перевершують майже у два рази аналогічні у стрічкових АМС.

Проведене дослідження впливу високотемпературного відпалу у магнітному полі на магнітні властивості показало доцільність використання термомагнітної обробки напелених сплавів для покращення їх магнітом'яких властивостей.

На зразках вищевказаних сплавів здійснено термомагнітний аналіз, який дав можливість отримати залежності намагніченості від температури  $J = f(T)$ . Всі термомагнітні криві мають суттєвий гістерезис, тобто після повторних нагрівів напелених сплавів фіксується зміщення точок Кюрі у сторону більш високих температур, що можна пов'язати із збільшенням при відпалі обмінної взаємодії. При розгляді ходу цих кривих можна відмітити два характерні моменти: перегин на кривих  $J = f(T)$  у області 560-670 К та перегин у районі 640-720 К. Природу даного факту у обох випадках можна пояснити дією двох конкуруючих факторів: зменшення

намагніченості за рахунок переходу феромагнетик-парамагнетик та її збільшенням, обумовленим протіканням процесів релаксації та початку кристалізації, в результаті якого утворюються фази з високою точкою Кюрі ( $\text{Fe}_3\text{B}$  та  $\alpha\text{-Fe}$ ). Найменш різко дані перегини на кривих  $J = f(T)$  проявляються у сплаві отриманому газополуменевим методом. Другий перегин обумовлений зміною намагніченості у точці Кюрі кристалевих фазових складових внаслідок зменшення кількості метастабільної фази за рахунок реакції  $\text{Fe}_3\text{B} + \text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$  та утворення більшої кількості стабільних фаз з іншими магнітними характеристиками. На всьому температурному інтервалі намагніченість ГТН-сплавів перевищує намагніченість аналогічних стрічкових АМС. Також спостерігається підвищення температури Кюрі у напилених сплавах, в порівнянні з стрічками аналогічного складу, на величину  $\sim 130$  К. Це свідчить про більш високу термічну стабільність напилених сплавів у порівнянні з стрічковими аморфними матеріалами. Для аморфних металевих сплавів ідентичного складу, отриманих методом спінінгування, мінімізація  $H_c$  та досягнення максимальних значень  $\mu$  спостерігається при проведенні ізотермічних відпалів при  $T = T_c$  в умовах накладування зовнішніх розтягуючих напружень, завдяки яким компенсуються залишкові загартувальні напруження.

Для бінарних та багатокомпонентних сплавів евтектичного складу ( $\text{Fe-B}$ ,  $\text{Ni-Nb}$ ,  $\text{Fe-Ni-Si-B}$ ,  $\text{Fe-Co-Ni-Si-B}$ ,  $\text{Ni-Cr-Si-B}$ ) при швидкостях охолодження  $v > 10^6$  К/с, отриманих методом спінінгування, внаслідок неоднорідності твердіння розплаву, взаємодії поверхневих шарів із зовнішнім середовищем та термодифузійного розподілу компонентів утворюються флуктуації густини, концентраційні та структурні неоднорідності в мікроб'ємах рентgenoаморфної стрічки. На динаміку перерозподілу компонентів, при структурній релаксації та кристалізації стрічкових АМС, істотно впливають дифузійні процеси, які виникають внаслідок існування градієнту концентрації елементів по товщині та ширині стрічки, силового поля неоднорідних деформацій при температурно-часових та зовнішніх розтягуючих напруженнях. Зокрема, фольги для ПЕМ із аморфного сплаву  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{36}\text{Mo}_4\text{B}_{20}$ , отриманого методом спінінгування, нагрівались безпосередньо у колоні електронного мікроскопа. Швидкість нагріву складала  $0,06$  К/с. Зображення структур були проаналізовані методом когерентного Фур'є-аналізу. Отримано відповідні зображення структур дифракційні картини Фраунгофера (випромінювач - He-Ne лазер, пучок розходиться) та в результаті їх фотометрування побудовані ізочастотні діаграми (ІЧД).

ІЧД для вихідного аморфного стану сплаву апроксимується еліпсами з ексцентриситетом  $\epsilon = 0,38-0,43$ . Спостерігається достатньо висока кореляція в орієнтації головних осей анізотропії ІЧД, що свідчить про високий ступінь впорядкованості структури вихідного аморфного сплаву та невисокий рівень напруг другого роду у ньому. Середня анізотропія форми структурних неоднорідностей

характеризується еліпсом з ексцентриситетом 0,42.

У процесі рекристалізаційного відпалу ( $T < 600\text{K}$ ) кількість структурних елементів у аморфному сплаві зменшується, зростає також анізотропія форми структурних неоднорідностей ( $\epsilon = -0,75$ ) і ступінь скорельованості у орієнтації головних осей анізотропії ІЧД, що свідчить про зростання ступеню дальнього порядку у організації мікроструктури сплаву, яке обумовлене зміщенням границь між первинними кластерами аморфного стану, вирівнюванням їх розмірів та направленою зміною форми. Однією з причин структурних перетворень на стадії релаксації є зменшення енергії границь, що розділяють кластери. У даному випадку зменшення загальної довжини границь на стадії релаксації призводить до зниження внутрішньої енергії аморфної системи.

Кристалізація сплаву починається при температурі близько 690K з виділення дрібнодисперсних часток  $\gamma$  - (Fe,Ni) фази з розміром 2-5 нм. У цьому випадку спостерігається поворот головних осей ІЧД у сторону більших кутів. Анізотропія ІЧД та ступінь кореляції в орієнтації головних осей анізотропії ІЧД зменшуються, але зберігається їх зв'язок з напрямками головних осей анізотропії зреласованої аморфної структури. Цей факт свідчить про те, що первинні кристали  $\gamma$  - (Fe,Ni) фази формуються на основі структурних неоднорідностей аморфного матеріалу, при цьому міжкластерні границі залишаються в аморфному стані.

Подальше підвищення температури нагріву зразка призводить до масового виділення хаотично орієнтованих у аморфній матриці мікрокристалів  $\gamma$  - (Fe,Ni) фази, які мають широкий розподіл по розмірам.

При досягненні температури нагріву 730 K впорядкованість вже мікрокристалічної системи збільшується. Кут розорієнтації головних осей анізотропії ІЧД не перевищує 50 град. Така ситуація свідчить про вирівнювання розмірів мікрокристалів та набуття ними рівноважної форми.

Описаний вище механізм перебудови структури у роботі проілюстровано шляхом вимірювання при ізотермічному відпалі у вакуумі таких структурночутливих властивостей, як відносне подовження та приведений електроопір.

Визначення змін у структурі ближнього порядку аморфних стрічкових сплавів системи Fe-Ni-Si-B проводили методом побудови ФРРА для випадку заміни частини атомів Fe на атоми Ni. Склади сплавів, отриманих методом спінінгування, параметри ближнього порядку наведені у табл. 2.

На ФРРА спостерігається зміщення першого максимуму у сторону більших відстаней  $r$  при збільшенні вмісту Ni. При цьому тільки перші піки обох ФРРА можна досить добре апроксимувати відстанню 0,296 нм в ОЦК гратці. На ФРРА сплаву з більшим вмістом Fe справа присутній наплив, який призводить до деякого тетрагонального

спотворення першого максимуму. При збільшенні вмісту Ni цей наплив виділяється у самостійний побічний підпік (при цьому ступінь тетрагонального спотворення першого максимуму зменшується). Розрахунок координаційного числа для обох сплавів дає величину близьку до 12, що свідчить про щільну упаковку атомів, але не по типу ГЦК. Розміри області ближнього впорядкування з структурою типу ОЦК становлять 0,6-0,8 нм.

Наступні максимуми (2-й - 4-й) добре апроксимуються набором міжатомних відстаней у ґратці типу алмазу. При цьому 2-й максимум має роздвоєний вид і при збільшенні концентрації Ni у сплаві спостерігається зближення у дублеті, що також свідчить про уск-

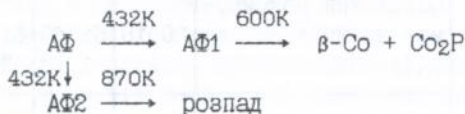
Таблиця 2 - Структурні параметри аморфних сплавів системи Fe-Ni-Si-B

Склад сплаву	Параметр структури	Номер максимуму				
		1	2	3	4	
Fe <sub>66,9</sub> Ni <sub>24,7</sub> Si <sub>4,9</sub> B <sub>3,5</sub>	Найбільш вірогідна міжатомна відстань					
	Г, нм	0,260	0,418	0,492	0,670	0,892
	Г <sub>m</sub> /Г <sub>1</sub>	1	1,61	1,89	2,58	3,43
	Положення максимуму s, нм <sup>-1</sup>	29,18	51,69	61,92	80,27	109,1
	S <sub>m</sub> /S <sub>1</sub>	1	1,78	2,12	2,75	3,74
Fe <sub>22</sub> Ni <sub>69,8</sub> Si <sub>4,6</sub> B <sub>3,5</sub>	Найбільш вірогідна міжатомна відстань					
	Г, нм	0,265	0,421	0,490	0,710	0,972
	Г <sub>m</sub> /Г <sub>1</sub>	1	1,59	1,85	2,68	3,66
	Положення максимуму s, нм <sup>-1</sup>	30,70	53,16	61,92	78,89	106,5
	S <sub>m</sub> /S <sub>1</sub>	1	1,73	2,02	2,57	3,46

ладнення структури ближнього порядку у другій координаційній сфері. Таким чином, можна говорити про існування другого типу впорядкування у структурі ближнього порядку (на основі ланцюгів металоїдних атомів).

Дослідження кінетики кристалізації аморфних сплавів системи Co-P проводили методом високотемпературної рентгенографії з використанням камери Гін'є. У вихідному аморфному стані в сплаві присутня одна аморфна фаза (АФ) з середньою міжатомною відстанню 0,194 нм якій відповідає широке дифузне гало. При 432 К у даному сплаві починається процес розділення АФ, який проявляється у виділенні із основного гало двох менших по ширині, одне з яких

відповідає аморфній фазі з меншою середньою міжатомною відстанню (АФ2), а друге (АФ1) - відображає початок зародкоутворення фази β-Co. При досягненні температури 500 К із АФ1 починає виділятися третє гало, яке при подальшому нагріванні переростає у дифракційну лінію, що відповідає фазі Co<sub>2</sub>P. Слід відмітити, що АФ2, яка, очевидно, має інший тип ближнього порядку, є досить стійкою термічно і розпадається повністю у області 870 К, тоді як АФ1 зникає практично повністю при 600 К. Подальший нагрів (до 1100 К) призводить до повної кристалізації сплаву Co<sub>81</sub>P<sub>19</sub>, і при цьому фіксується двухфазна кристалічна суміш Co<sub>2</sub>P та β-Co. При розпаді АФ2 збільшується кількість кристалів фази Co<sub>2</sub>P. При цьому зменшення ширини дифракційних ліній, що відповідають кристалічним фазам, свідчить про збільшення розмірів кристалів та часткове зняття напружень, які виникають при кристалізації. Поява ж другого типу аморфної фази при нагріві сплаву (АФ2) пов'язана з початком зародкоутворення кристалів α-Co, проте таку фазу можна зафіксувати у системі Co-P при більш високих концентраціях фосфору (до 35 об.%). У даному випадку поява кристалів цієї фази термодинамічно є неможливою, тому і спостерігається розпад аморфного гало, що відповідає АФ2, без виділення із нього дифракційних ліній. Загальна схема кристалізації аморфних сплавів системи Co-P має вид:



Окрім структурної неоднорідності у осаджених аморфних плівках системи Co-P методами електронної Оже-спектроскопії (ЕОС), мас-спектроскопії вторинних іонів (МСВІ) та растрової електронної мікроскопії встановлена неоднорідність у розподілі хімічних елементів по площі та перерізу, наявність неоднорідності рельєфу, яка проявляється у вигляді пор (сліди виходу бульбашок газу), хвилеподібних зон.

Співставлювальний аналіз магнітних властивостей аморфних ферромагнетиків ідентичного складу та однакової передісторії, отриманих одно- та двухвалковим методом спінінгування проілюстровано на прикладі сплаву Co<sub>67</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>18</sub>. Встановлено, що зміна тиску у процесі розливки розплаву, зміна типу та розмірів контактної зони впливають на магнітні параметри та перемагнічування отриманих аморфних стрічок.

Сплав, отриманий одновалковим методом. При перемагнічуванні такого зразка у вихідному аморфному стані спостерігаються розбіжності на вільній та контактній поверхні. На вільній поверхні, у різних точках петлі гістерезису змінюють свою форму від s-подібної з коерцетивною силою  $H_C = 100$  А/м та значеннями  $B_r/B_s = 0,2 \dots 0,3$  до форми, що наближається до прямокутної ( $H_C = 8$  А/м,

$B_r/B_S = 0,8 \dots 0,9$ ). Динамічні криві намагнічування, що відповідають паралельному та перпендикулярному розміщенню осі протяжки стрічки відносно напрямку перемагнічуючого поля  $H_H$  у найбільш характерних точках з  $s$ -подібними та близькими до прямокутних петлями гістерезису свідчать, що початкова магнітна сприйнятливості  $\chi_0$  при перпендикулярній орієнтації  $H_H$  відносно осі протяжки вище, чим при паралельній, хоч величина технічного насичення приблизно однакова і досягається у полях приблизно 0,6 кА/м.

При перемагнічуванні зразка у напрямку, паралельному осі протяжки стрічки, на контактній поверхні магнітна сприйнятливості  $\chi_0$  вище і поле насичення менше, ніж у випадку накладування перпендикулярного перемагнічуючого поля. Також, при паралельному перемагнічуванні контактної поверхні сканування вздовж осі протяжки стрічки не реєструє зміни гістерезисних характеристик, в той час як сканування у перпендикулярному напрямку призводить до реєстрації суттєвих змін.

Така неоднорідність гістерезисних характеристик у різних точках вільної та контактної поверхні стрічки в вихідному стані свідчить про наявність локальної магнітної анізотропії. Магнітні характеристики контактної поверхні визначаються взаємодією локальної та макроскопічної анізотропії з віссю легкого намагнічування (ВЛН), розміщеною у площині стрічки. Це припущення витікає із аналізу процесів перемагнічування у повздовжньому та поперечному полях. Говорити ж про осі макроанізотропії вільної поверхні навряд чи можливо, хоча і тут можна виявити напрямок переважного намагнічування, орієнтований перпендикулярно осі протяжки стрічки.

Сплав, отриманий двухвалковим методом. Процеси перемагнічування зразка у повздовжньому магнітному полі  $H_H$  характеризуються, в основному,  $s$ -подібною петлею гістерезису з  $H_C = 30 \dots 85$  А/м та низькими значеннями  $B_r/B_S = 0,2 \dots 0,3$ . Виключенням у цьому випадку є центральна частина стрічки, розміщена навколо осі протяжки. Тут петля гістерезису близька до прямокутної ( $H_C = 8 \dots 10$  А/м,  $B_r/B_S = 0,9$ ). Динамічні криві намагнічування свідчать про наявність локальної магнітної анізотропії, а також про різну початкову магнітну сприйнятливості відповідних областей поверхні аморфної стрічки. Так, для участків стрічки за межами центральної частини в вихідному стані, що характеризується  $s$ -подібною петлею гістерезису, при перемагнічуванні вздовж осі протяжки стрічки значення  $\chi_0$  близьке до нуля. При зростанні амплітуди перемагнічуючого поля  $H_H$  намагніченість  $I_H/I_S$  майже не змінюється. Величина поля технічного насичення складає близько 0,6 кА/м. Для центральної частини аморфної стрічки, де спостерігаються переважно петлі з формою близькою до прямокутної, динамічна крива намагнічування має інший вид, хоча величина поля для технічного насичення складає приблизно 0,6 кА/м.

Крім локальної магнітної анізотропії для зразків, отриманих двухвалковим методом, характерна площинна магнітна макроанізотропія, про що свідчить хід кривої намагнічування для випадку, коли  $H_p$  направлено перпендикулярно осі протяжки стрічки. При такому напрямку перемагнічуючого поля початкова магнітна сприйнятливість  $\chi_0$  майже на порядок менше значення  $\chi_0'$ , що відповідає паралельному розташуванню осі протяжки стрічки відносно напрямку  $H_p$ . При цьому технічне насичення досягається у полях перемагнічування порядку 3 кА/м. Співставлення динамічних кривих намагнічування при повздовжній та перпендикулярній орієнтації поля  $H_p$  відносно осі протяжки стрічки вказує на наявність магнітної текстури з ВЛН, орієнтованою вздовж осі протяжки, виникнення якої пов'язано з загартуванням стрічки у двох валках. При скануванні у напрямку, паралельному осі протяжки стрічки, форма петель магнітного гістерезису не змінюється, а сканування у перпендикулярному напрямку фіксує зміну магнітних характеристик. Дане твердження ілюструють залежності  $H_{ci} = f(x, y)$ .

У інтервалі температур відпалів 300...660 К значення коерцетивної сили  $H_C$  для обох сплавів змінюється неспильно. Це, вірогідно, пояснюється дією двох конкуруючих факторів: зменшенням  $H_C$  внаслідок релаксації напружень та збільшенням  $H_C$  внаслідок перерозподілу дефектів та дифузії елементів із об'єму на поверхню стрічки. Перехід сплаву у кристалічний стан при  $T \approx 680$  К призводить до різкого збільшення  $H_C$ . При цьому спостерігається підвищення однорідності магнітних властивостей та зростання площинної магнітної анізотропії.

## ВИСНОВКИ

1. Аморфно-кристалева структура детонаційно напилених сплавів на основі системи Ni-Cr-Si-B характеризується своєрідною текстурою, що має пошаровий вид і формується переважно на основі  $\gamma$ -твердого розчину Ni. Параметр ґратки  $\gamma$ -твердого розчину на основі Ni знаходиться у межах 0,354-0,357 нм, змінюється по товщині сплаву, радіусу детонаційної плями і при тепловому впливі. У детонаційних сплавах існують значні загартувальні напруження. Фізичне уширення дифракційних рентгенівських максимумів викликане як наявністю мікроспотворень, так і змінами структурних блоків. Нерівноважність структурних складових обумовлює незворотній характер теплового гістерезису структурно-чутливих властивостей напилених сплавів.

2. Природа та тип основних метастабільних кристалевих фаз, що фіксуються в аморфній матриці залежить від складу сплавів та умов їх <sup>отримання</sup> швидкозагартованих сплавів, що містять елементи з великою спорідненістю до кисню, азоту, вуглецю при загартуванні з швидкостями вище критичних, у атмосфері яка містить ці елементи, в аморфній матриці утворюються оксидні, нітридні або карбідні

включення на основі цього елемента та з'єднані ними інтерметалідні метастабільні фази. Наявність кристалевих включень розміром  $<0,1 \mu\text{м}$  у аморфній матриці підвищує термічну стабільність, змінює механізм і кінетику кристалізації напилених сплавів, та підвищує ряд механічних характеристик покриттів (зносостійкість).

3. Найвищий рівень споживчих якостей (з точки зору магнітотягою матеріалу) у сплаву складу  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  отриманого плазмовим напиленням. Наближається до нього по комплексу властивостей газополуменево напилений сплав, отриманий з використанням шнурової технології подачі матеріалу у напилювальну установку. Підвищення магнітних параметрів даного класу матеріалів досягається при термомагнітній обробці у перемінному полі при 1000 K, яка у 1,4 рази підвищує магнітну проникність.

4. У сплаві  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{36}\text{Mo}_4\text{B}_{20}$ , для вихідної аморфної структури якого характерна висока ступінь скорельованості розташування структурних складових і відповідно невисока анізотропія форми елементів, у процесі релаксації проходить вирівнювання розмірів кластерів. Неоднорідності будови аморфного стану є центрами кристалізації, яка починається з виділення дрібнодисперсних, хаотично розташованих частинок  $\gamma$  - (Fe, Ni) фази.

5. У аморфних сплавах на основі Fe-Ni-Si-B існує щонайменше два типи впорядкування у структурі ближнього порядку (на основі шарових щільноупакованих, з структурою типу ОЦК мікрогрупувань атомів розміром 0,6-0,8 нм, та на основі ланцюгів металоїдних атомів) та спостерігається зменшення ступеню тетрагонального спотворення у першій координативній сфері із збільшенням вмісту Ni.

6. У аморфних плівках системи Co-P при відпалі, починаючи з температури 432 K, фіксується фазове розділення аморфної фази на дві. Друга, більш стійка термічно (до 870 K), призводить до зародкоутворення фази  $\alpha$ -Co. У результаті повної (при вмісті фосфору  $<18$  ат.%) кристалізації утворюється двухфазна система:  $\beta$ -Co +  $\text{Co}_2\text{P}$ . Наявність структурних дефектів поверхні та концентраційної неоднорідності елементів, зумовлюється технологічними умовами отримання.

7. Двухвалкові АМС на основі кобальту мають більш виражену магнітну текстуру у порівнянні з одновалковими ідентичного складу та отриманими в аналогічних умовах, що впливає на магнітні характеристики. На відміну від одновалкових ізотермічні відпали не призводять до покращення їх магнітних характеристик (зростає неомогенність магнітних параметрів, підвищується  $H_c$ , зменшується  $J_0$ ). Перехід двухвалкових АМС на основі кобальту в кристалевий стан, у порівнянні з одновалковими, проходить при нижчих температурах.

Основні результати дисертації висвітлені у роботах:

1. Ю.А.Куницький, Я.И.Купина, В.А.Мохорт и др. Магнетизм аморфных систем // -Киев: КПИ, 1994. - 116 с.
2. Ю.А.Куницький, В.А.Мохорт, Я.И.Купина и др. Лазерная аморфизация // -Киев: КПИ, 1994. -56 с.
3. А.В.Белоцкий, А.И.Юркова, В.А.Мохорт. Электронно-оптический анализ структуры дифузионных слоев сплавов на основе железа, обработанных трением в аммиачной среде // Металлофизика. 1990. Т.12, N 6. с. 83-86.
4. В.А.Мохорт, В.В.Полотнюк, З.Т.Ходжаев. Особенности структуры и магнитных свойств быстрозакаленных сплавов системы Fe-Nd-B// Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции "Аморфные прецезионные сплавы: технология, свойства, применение", г. Ростов Великий. 1991 г. с. 69-70.
5. Regularities of noncrystalline systems based on the iron group metals structure and properties formed // Yu.A.Kunitsky, V.S.Pykovsky, S.N.Rostjuchenko, V.A.Mohort. Twelfth European crystallographic meeteng. Moscow, 1989. -p.295.
6. Ю.А.Куницький, В.А.Мохорт. Структура и физические свойства аморфных и микрокристаллических сплавов (обзор) // Тезисы докладов. 5-я школа-семинар "Аморфные металлы и сплавы". -Донецк: 1992. -с.4.
7. Ю.А.Куницький, В.А.Мохорт. Зародышеобразование и структурная релаксация аморфных сплавов в процессе их нагрева // Тезисы докладов. 5-я школа-семинар "Аморфные металлы и сплавы". -Донецк: 1992. -с.5.
8. С.М.Костюченко, В.А.Мохорт. Принципи створення аморфних покриттів шляхом дифузійного перемішування багат шарових плівок. // Тези доповідей 1 Української конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". -Львів: 1993. Ч.2. -с.46.
9. С.М.Костюченко, В.А.Мохорт. Дослідження реакцій твердофазного аморфізування багат шарових покриттів. // Тези доповідей 1 Української конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". -Львів: 1993. Ч.2. -с.46.
10. Куницький Ю.А., Мохорт В.А., Вережак А.О. Дослідження аморфних покриттів на основі заліза, отриманих методами газотермічного наплення // 1-а міжнародна конференція "КФМ'93". Тези доповідей. -Львів: 1993. -с.274-275.
11. Куницький Ю.А., Мохорт В.А., Вережак А.О. Кінетика кристалізації та магнітні властивості швидкозагартованого сплаву системи Fe-Ni-B, здобутого плазмовим напленням // 1-а міжнародна конференція "КФМ'93". Тези доповідей. -Львів: 1993. -с.274-275.
12. Кіндрачук М.В., Дудка О.І., Писаренко В.М., Мохорт В.А., Акімова Н.Г. Структура та триботехнічні властивості дискретно оплавлених лазером плазмових покриттів // Металознавство та обробка металів. 1997. N 1. с. 19-24.

### АННОТАЦІЯ

Мохорт В.А. "Влияние условий получения и обработки на структуру и свойства некоторых быстрозакаленных сплавов на основе металлов группы железа", рукопись диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 "Металловедение и термическая обработка металлов", Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт" Киев, 1997 г. Защищаются экспериментальные данные по: влиянию условий получения на структуру и свойства ряда быстрозакаленных сплавов на основе металлов группы железа с аморфной и аморфно-кристаллической структурой, полученных различными методами газотермического напыления, спиннингования, электрохимического осаждения; влиянию на структуру и свойства различных типов последующих обработок и выбору оптимальных; описанию ближнего упорядочения в аморфных металлических структурах.

### ABSTRACT

Mohort V.A. "Influence of the production conditions and workin for structure and peculiarities some rapidly quenching alloys based on the iron group metals", Ukrainian National Technical University "Kyiv Politechnical Institute", Kyiv, Ukraine, 1997. Manuscript of dissertation. Defended are scientific thesis's about: influence of the production conditions for structure and peculiarities rank rapidly quenching alloys based on the iron group metals with amorphous and amorphous-crustalline structure, thet was recived by different methods of gas-thermal sputtering, spinning, electric-chemical deposition; influence of the different types future working for structure and peculiarities and selection of optimal working; description of the near order in amorphous metal structures.

Ключові слова: аморфний металевий стан, надшвидке загартування, напилення, структурні перетворення, фазове розділення, магнітні властивості, аморфні сплави, аморфізовані покриття.



427110

АВ 37.899

---

Підписано до друку 14.05.97. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір друкарський. Обліково-вид. арк. 1,0. Замовлення 15. Тираж 100 екз. Віддруковано у комп'ютерно-видавничій лабораторії загальноуніверситетського ННЦ "ІНІТ" в Державному педагогічному університеті ім. М.П.Драгоманова. Київ, вул. Воровського 49, т.2160216