

УДК 621.315.537.311.3

*В.В. Конашков, В.С. Цепелев*

Уральский федеральный университет

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА \*

**Аннотация.** Методом крутильных колебаний изучены временные зависимости кинематической вязкости аморфизирующихся расплавов на основе системы Fe–B–Si. Исследования проведены с двумя сериями образцов одинакового химического состава, выплавленных по разной технологии. Обнаружен колебательный характер изменения вязкости во времени в ходе изотермической выдержки. Путем сопоставления результатов изучения температурных и временных зависимостей уточнены ранее полученные результаты по вязкости рассматриваемых сплавов. Выявлены важные закономерности изменения вязкости в процессе релаксации расплава. Предложен механизм, объясняющий обнаруженные особенности. Обозначены направления дальнейших исследований, которые позволят оптимизировать температурно-временные режимы выплавки рассматриваемых сплавов.

**Ключевые слова:** аморфные материалы, магнитомягкие материалы, магнитопроводы, металлический расплав, энтропия.

*V.V. Konashkov, V.S. Tsepelev*

Ural Federal University

## FEATURES OF RELAXATION PROCESSES OF AMORPHOUS MELTS ON IRON BASIS

**Abstract.** Two industrial samples of brand GM-414 on iron basis were studied by a method of torsional vibrations. These samples had an identical chemical composition, but are melted on different technological modes. Temperature and thermo-time dependences of kinematic viscosity are investigated. Essential deviations of dependences of viscosity from theoretical are revealed. According to the results of research new thermo-time modes of industrial smelting are offered in this article.

**Keywords:** amorphous materials, magnetic soft materials, magnetic conductor, metallic melt, entropy.

E-MAIL: vvk17@el.ru

Объект проводимых исследований – аморфизирующиеся расплавы на основе железа. Аморфные и нанокристаллические материалы из сплавов на основе железа все шире используются для изготовления магнитопроводов различных трансформаторов [1]. Эти материалы обладают уровнями свойств и их сочетанием, которые невозможно получить у традиционных кристаллических материалов. Однако это сравнительно новый класс материалов, и поэтому существует значительный резерв по дальнейшему повышению служебных характеристик и совершенствованию технологий получения аморфных и нанокристаллических лент.

С точки зрения изучения жидкого состояния, рассматриваемые сплавы представляют особый интерес, поскольку обязательной стадией получения аморфного материала является быстрая закалка из жидкого состояния, при которой все структурные особенности жидкости практически напрямую наследуются аморфной лентой. По этой причине, взаимосвязь жидкого

и твердого состояний в данном случае проявляется наиболее ярко. Кроме того, свойства расплава определяют параметры процесса его закалки из жидкого состояния, а также косвенно, через структуру аморфной ленты, влияют на проведение процесса рекристаллизации аморфной ленты при получении нанокристаллических материалов.

В данной работе использовался крутильно-колебательный метод измерения кинематической вязкости. Обработка экспериментальных результатов проводилась по методу Е.Г. Швидковского [2]. Использована уникальная методика измерений, разработанная в Исследовательском центре физики металлических жидкостей Уральского федерального университета, защищенная более, чем 10 патентами [3]. Эта методика позволяет получать данные с минимальной погрешностью в широком диапазоне температур до 1800 °С, обеспечивая при этом высокую скорость сбора данных (время единичного измерения декремента затухания крутильных колебаний составляет менее 1 мин при погрешности менее 1 %). Это особенно важно при изучении релаксационных процессов в расплавах.

В данной работе исследовался сплав на основе тройной системы Fe–B–Si. Кроме бора и кремния в

\* Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых МК-95.2012.3.

состав сплава входит около 10 легирующих компонентов, которые формируют его магнитные свойства. Бор и кремний при этом являются главными легирующими компонентами, которые позволяют снизить минимально необходимую для получения аморфной структуры скорость охлаждения расплава.

Процесс получения аморфной ленты состоял в выплавке сплава, повторном расплавлении перед быстрой заалкой и разливкой с заалкой из жидкого состояния.

Для проведения экспериментальных исследований были использованы две серии образцов сплавов одинакового химического состава, отобранных между стадиями выплавки и повторного расплавления перед быстрой заалкой:

- первая серия образцов, выплавленных по стандартной технологии (вакуумная индукционная плавка);
- вторая серия образцов, выплавленных в той же индукционной печи, но в атмосфере воздуха.

Аморфная лента, полученная из металла обеих плавок, обладала соизмеримыми характеристиками.

Экспериментальное изучение кинематической вязкости проводилось в два этапа:

- изучение температурных зависимостей вязкости при нагреве и последующем охлаждении;
- изучение зависимостей кинематической вязкости от времени в ходе длительных изотермических выдержек.

Главными целями экспериментальной части исследования являлись:

- поиск отклонений от теоретических зависимостей свойств, т.е. убывающей экспоненциальной зависимос-

ти вязкости от температуры и горизонтальной прямой линии на временной зависимости вязкости;

- поиск различий в проявлениях этих отклонений у разных образцов.

Очень важно, что результаты экспериментов в данном случае дополняются сведениями о служебных характеристиках готовых магнитопроводов, полученных из металла соответствующих плавок.

Ранее авторами уже были выявлены аномальные участки на политермах рассматриваемых расплавов [4]. По данным других исследователей, немонокотность на политермах может проявляться и у более простых систем [5].

В первую очередь было проведено изучение температурных зависимостей вязкости в широком температурном интервале от температуры ликвидуса, которая составила 1170 °С, до 1640 °С. Обобщенные результаты этой серии экспериментов представлены на рис. 1, из которого видны особенности политерм. Обе серии образцов характеризуются расхождением кривых нагрева и охлаждения (гистерезисом), причем вблизи температуры ликвидуса ветвь охлаждения идет выше ветви нагрева. Раскрытие гистерезиса у образцов второй серии, выплавленной без вакуума, более значительное, чем у первой. Абсолютные значения вязкости у образцов второй серии несколько выше. На политермах обеих серий имеются аномальные участки. У первой серии образцов – один аномальный участок при температуре 1350 °С. У второй серии на ветви нагрева присутствуют два аномальных участка при 1350 и 1450 °С. Наличие этих аномалий подтверждается графиками в координатах  $\ln(v) = f(1/T)$ , где четко видны линейные участки и изломы политерм при температурах аномалий, что говорит об изменении энергии активации вязкого течения (рис. 2). Для каждого линейного участка политермы рассчитаны энергии активации вязкого течения. Энергии активации на каждом линейном участке сильно различаются между собой и имеют тенденцию увеличения с ростом температуры у обеих серий образцов. Повышение энергии активации при переходе через критические точки свидетельствует об увеличении хаотичности в расположении частиц расплава, т.е. повышении его однородности. Поскольку главным отличием рассматриваемых серий образцов вероятно является содержание кислорода и азота, ранее авторами был сделан вывод о том, что одна из двух аномалий у образцов второй серии связана с распадом микрогруппировок атомов с центральным атомом кислорода, а другая с распадом микрогруппировок на основе бора и кремния. Образцы первой серии соответственно имеют лишь одну аномалию, соответствующую распаду микрогруппировок, образованных бором и кремнием [4].

Вторая часть исследования состоит в изучении зависимостей вязкости от времени в ходе изотермических выдержек. Изотермические выдержки проводились при температурах аномалий, выявленных ранее на темпе-

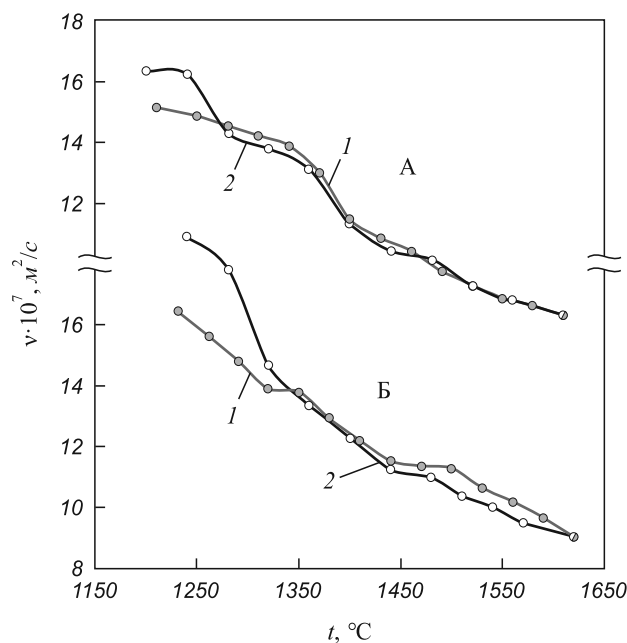


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости сплавов ГМ-417:

А – выплавленных по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи; Б – выплавленных по экспериментальной технологии в индукционной печи без вакуума на воздухе;

1 – нагрев; 2 – охлаждение

температурных зависимостях, а также при промежуточных температурах там, где температурные зависимости подчиняются теоретической экспоненциальной зависимости. Соответственно для образцов первой серии было сделано три выдержки при температурах 1250, 1350 и 1450 °С. Для образцов второй серии сделано пять выдержек при 1250, 1350, 1400, 1450 и 1550 °С.

Продолжительность каждой выдержки составляла около 110 мин. Каждое отдельное измерение вязкости занимает по времени около 50 с. Таким образом, на каждой температуре было получено около 120 точек, что достаточно для предварительного анализа временных зависимостей.

Зависимость вязкости от времени при постоянной температуре у равновесного расплава должна представлять собой горизонтальную прямую с разбросом экспериментальных точек в пределах погрешности измерений (это следует из определения равновесной термодинамической системы). Исходя из этого, анализ временных зависимостей проводится по двум основным направлениям:

- анализ разброса экспериментальных точек, например степени нестабильности вязкости во времени, которую можно охарактеризовать средним квадратом отклонения экспериментальных точек от интерполирующей прямой;

- анализ угловых коэффициентов интерполирующих прямых.

Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Для каждой изотермической выдержки методом наи-

меньших квадратов получены уравнения интерполирующих прямых. Эти уравнения приведены на рисунке. Кроме того, для каждой выдержки рассчитаны средние квадраты отклонений экспериментальных точек от соответствующих интерполирующих прямых. Эти значения подписаны рядом с уравнениями прямых.

Первое, что обращает на себя внимание, это знак угловых коэффициентов интерполирующих прямых. Эти коэффициенты отрицательны на всех участках, кроме двух, по одному для каждого образца. Интересно отметить, что температуры, при которых наблюдаются положительные коэффициенты, соответствуют температурам аномалий на политемах.

Вторая особенность состоит в том, что степень нестабильности вязкости во времени имеет максимальные значения на тех же самых аномальных участках с положительными угловыми коэффициентами. Здесь не принимается во внимание степень нестабильности на начальных участках сразу после плавления, поскольку там нестабильность связана с сильной неравновесностью расплава после его нагрева от комнатной температуры за 15 мин. Для объективного учета этого фактора нужно выделить часть начальной изотермы, где этот фактор перестает играть роль.

В работе [4], посвященной рассматриваемым двум образцам, отмечено наличие у образца Б двух аномалий и соответственно трех линейных участков на зависимости  $\ln(v) = f(1/T)$  вместо одной аномалии и двух линейных участков у образца А (см. рис. 2) [4]. Предложенное объяснение этого состояло в том, что первая аномалия образца Б соответствует распаду кластеров на основе связей Fe–В и Fe–Si по аналогии с образцом А, тогда как вторая аномалия соответствует изменениям в упорядочении на основе связей Fe–О. Однако из зависимостей вязкости от времени видно, что причиной появления второй аномалии у образца Б вероятно является распад микрогруппировок на основе связей Fe–В и Fe–Si. Изменения в упорядочении на основе связей Fe–О вероятно являются причиной первой, а не второй аномалии у образца Б. Такой вывод следует из того, что при температуре второй аномалии у образца Б, характер временной зависимости вязкости аналогичен временной зависимости у образца А при температуре его единственной аномалии. Сходство состоит, во-первых, в положительном знаке углового коэффициента интерполирующей прямой, и, во-вторых, в увеличении степени нестабильности вязкости во времени в ходе изотермической выдержки при температуре аномалии по сравнению с соседними участками.

Дальнейший анализ зависимостей вязкости от времени в ходе изотермических выдержек состоял в попытке применения к ним отличных от линейных интерполирующих функций. Такой подход предложен в связи с тем, что по полученным данным можно с уверенностью говорить о существенной неравновесности изучаемых расплавов. Изучая временные зависимости,

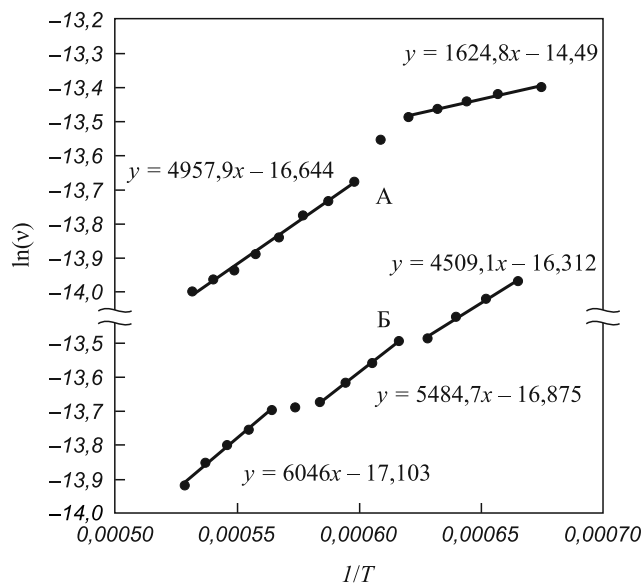


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости сплавов ГМ-414, построенные в координатах  $\ln(v) = f(1/T)$  (изображены только ветви нагрева):

А – образцы, выплавленные по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи; Б – образцы, выплавленные по экспериментальной технологии в индукционной печи без вакуума на воздухе. Уравнения линейных зависимостей получены методом наименьших квадратов отдельно для каждого участка

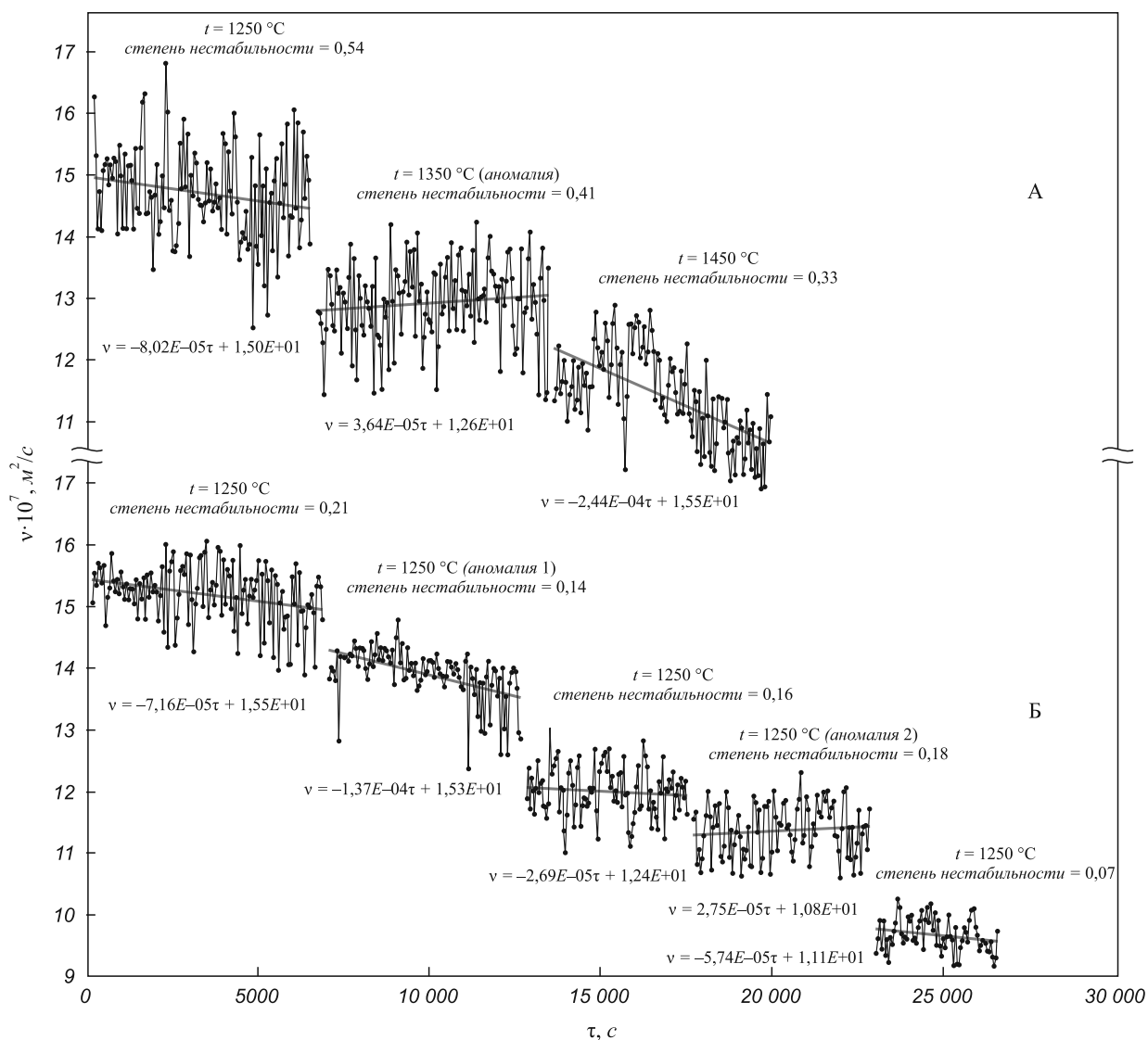


Рис. 3. Зависимости вязкости от времени в ходе изотермических выдержек:

А – образцы, выплавленные по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи; Б – образцы, выплавленные по экспериментальной технологии в индукционной печи без вакуума на воздухе. Уравнения линейных зависимостей получены методом наименьших квадратов отдельно для каждого участка

мы, по сути, наблюдаем за процессом релаксации неравновесной термодинамической системы. Степень нелинейности зависимостей свойств в таком случае может служить показателем степени неравновесности системы, так же как и степень неустойчивости (исходя из определения равновесной термодинамической системы). В качестве интерполирующей функции был применен полином второго порядка. Оказалось, что применение полинома второго порядка почти не повлияло на среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек, за исключением временных зависимостей, полученных сразу после перехода через температуру аномалии. В этих случаях среднее квадратичное отклонение существенно уменьшилось за счет применения полинома второго порядка по сравнению с линейной зависимостью. Таким образом, при интенсивных изменениях ближнего порядка в распла-

ве, временная зависимость вязкости гораздо лучше описывается полиномом второго порядка. Это свидетельствует о существенной неравновесности исходного расплава. Интересно отметить, что если отбросить начальный участок такой квадратичной временной зависимости, то оставшаяся часть описывается прямой линией, т.е. при небольших отклонениях от равновесия зависимость линейна. Можно провести аналогию между наблюдаемыми закономерностями и взаимосвязью термодинамических сил с вызываемыми ими потоками. Тогда изучаемый расплав можно охарактеризовать как сильно неравновесную систему, находящуюся в нелинейной области. Согласно неравновесной термодинамике И. Пригожина [6], процессы в такой системе могут иметь колебательный характер подобно реакции Белоусова-Жаботинского, что и наблюдается в рассматриваемой системе в виде повышенной степени

нестабильности вязкости от времени при температуре аномалии.

Технологические рекомендации по выплавке данных сплавов состоят в том, что при плавке без использования вакуума необходимо повышать максимальную температуру плавки выше 1450 °С. Это может повлечь нежелательные последствия, например угар легирующих компонентов сплава, уменьшение ресурса футеровки, повышенные энергозатраты и др.

**Выводы.** Полученные зависимости вязкости от времени в ходе изотермических выдержек подтвердили сделанные ранее выводы о структурных превращениях в расплаве и температурах, при которых эти превращения происходят.

Обнаружено, что при температурах аномалий на политермах зависимости вязкости от времени во-первых, характеризуются повышенной степенью неустойчивости и, во-вторых, положительным угловым коэффициентом интерполирующей прямой.

Характер зависимостей вязкости от времени и его изменение с температурой свидетельствуют о невозможности замены нагрева выше температуры аномалии длительной изотермической выдержкой. На это указывает разный знак углового коэффициента интерполирующей прямой при температуре аномалий и при всех остальных температурах.

Структурные изменения, происходящие в расплаве при температурах аномалий, связаны с увеличением хаотичности в расположении частиц расплава. Такой вывод сделан, исходя из модельных представлений (увеличение хаоса – это распад прочных неравновесных атомных группировок-кластеров, который приводит к вовлечению в вязкое течение наиболее сильных межатомных связей, ранее блокированных внутри кластеров).

Обнаружен нелинейный характер временной зависимости вязкости после перехода через температуру аномалии на политерме. На фоне этой нелинейнос-

ти также наблюдается и неустойчивость вязкости во времени. Исходя из этого, изучаемый расплав в таких условиях можно охарактеризовать как сильно неравновесную термодинамическую систему с колебательным характером изменения структуры.

Предварительные технологические рекомендации по выплавке данной марки сплава состоят в необходимости нагрева до температуры не менее 1500 °С, выдержке при этой температуре продолжительностью не менее 10 мин и последующем охлаждении. При выплавке в вакууме достаточно 1440 °С и 10 мин соответственно. Дальнейшее уточнение рекомендаций связано с тем, что, вероятно, увеличение максимальной температуры приведет к уменьшению требуемого времени выдержки. Кроме того, не до конца ясна возможность обратного изменения структуры расплава при медленном охлаждении.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стародубцев Ю.Н. Теория и расчет трансформаторов малой мощности. – М.: РадиоСофт, 2005. – 320 с.
2. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1955. – 208 с.
3. Конашков В.В., Цепелев В.С., Вьюхин В.В., Поводатор А.М. // Приборы и техника эксперимента, 2011. № 2. С. 149 – 150.
4. Конашков В.В., Цепелев В.С., Белозеров В.Я., Стародубцев Ю.Н. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 9. С. 21 – 23.
5. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И. // Расплавы. 2012. № 2. С. 55 – 62.
6. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой / Пер. с англ. под ред. В. И. Аршинова, Ю. Л. Климонтовича и Ю. В. Сачкова. – М.: Прогресс, 1986. – 432 с.

© 2014 г. В.В. Конашков, В.С. Цепелев  
Поступила 7 октября 2013 г.