

В.В. Конашков, В.С. Цепелев, В.Я. Белозеров, Ю.Н. Стародубцев

Уральский федеральный университет

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ НА СВОЙСТВА АМОРФИЗУЮЩИХСЯ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe–B–Si*

Магнитомягкие нанокристаллические сплавы используются для изготовления магнитопроводов в различных электронных и электротехнических устройствах, в основном – различных трансформаторах. Масштабы использования таких материалов постоянно увеличиваются. Это обусловлено их уникальными магнитными свойствами, главным образом малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. За последние годы разработано большое количество различных марок сплавов для получения нанокристаллических магнитопроводов и разработаны технологии их получения. В связи с этим, на первый план выходят технологические вопросы, а именно – повышение качества, увеличение выхода годной продукции, увеличение производительности агрегатов, снижение производственных затрат и др.

Объект исследования – две серии образцов промышленного сплава марки ГМ-414. Это сплав на основе железа ~ 95 % (по массе) Fe. Основными легирующими добавками являются бор и кремний. Кроме того, сплав содержит более 10 различных легирующих элементов, формирующих его магнитные свойства. Технология производства нанокристаллического материала включает в себя следующие основные стадии:

- выплавка сплава;
- закалка из жидкого состояния;
- отжиг полученной аморфной ленты с целью формирования нанокристаллов внутри аморфной матрицы.

Успешное проведение каждого этапа обеспечивается качеством исходных материалов, полученных на предыдущей стадии таким образом, что первая стадия выплавки приобретает особое значение. Это особенно важно для рассматриваемого класса материалов, поскольку аморфная лента представляет из себя как бы «мгновенную фотографию жидкости», из которой она была получена. Все неоднородности, ликвации по составу и другие дефекты обязательно скажутся далее на процессе отжига и служебных характеристиках готовой продукции. Кроме того, процесс разлива с закалкой из жидкого состояния – это очень тонко настроенный процесс и малейшие отклонения, например колебания вязкости расплава от плавки к плавке могут существенно

повлиять на него, вплоть до полного выхода плавки в брак.

Для исследований отобрано две серии образцов:

- образцы плавки по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи;
- образцы экспериментальной плавки в индукционной печи без использования вакуума на воздухе.

Температурно-временной режим плавки был одинаковым. В обоих случаях на поверхности металла образовывалось небольшое количество шлака. Качество продукции из металла этих плавки оказалось сопоставимым, т.е. различия были сопоставимы с различиями в показателях качества разных плавки по стандартной технологии.

Основной метод исследования – крутильно-колебательный метод измерения кинематической вязкости. Использована уникальная методика регистрации крутильных колебаний [1]. Погрешность измерений кинематической вязкости не превышает 3 %, при этом в пределах одного эксперимента точность значительно выше. Вязкость рассматриваемых сплавов важна сама по себе, как справочные данные, поскольку режимы аморфизации при разливе определяются с учетом вязкости расплавов. Кроме того, не менее важно по характеру изменения вязкости с изменением температуры выявить критические температуры, при которых происходят структурные изменения в расплаве, поскольку в итоге желательно сформировать максимально однородную по составу и структуре аморфную ленту.

Эксперименты проводились в атмосфере гелия. Масса образцов составляла 25 г, диаметр 1,3 мм. Период колебаний подвесной системы вискозиметра ~ 4 с. Точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Обобщенные результаты двух серий экспериментов представлены на рис. 1. Политерма А соответствует сплаву, выплавленному по стандартной технологии в вакууме, политерма Б – сплаву, выплавленному по экспериментальной технологии без использования вакуума.

Первое, что обращает на себя внимание, это значительно более существенное раскрытие гистерезиса на политерме Б по сравнению с А. При этом вязкость расплава Б перед затвердеванием значительно выше.

Вторая особенность политерм состоит в наличии на них аномальных участков. Имеют место существенные

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-95.2012.3

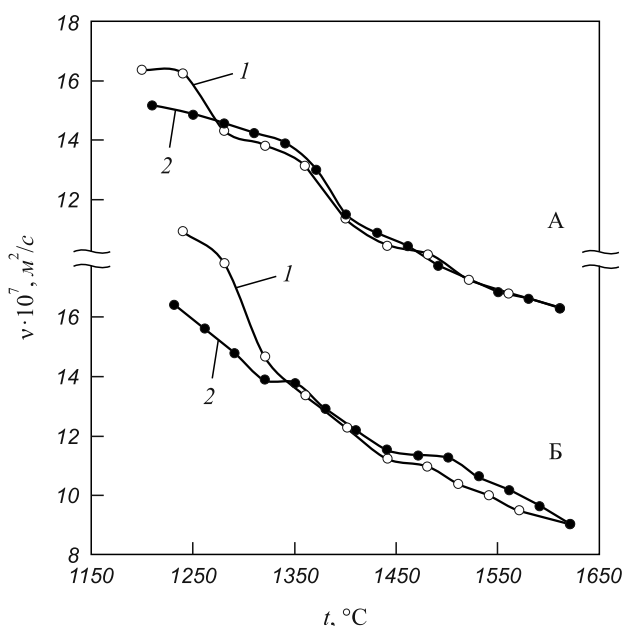


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости сплавов ГМ-414:

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

отклонения от закона Аррениуса, описывающего температурные зависимости вязкости жидкостей:

$$\nu = \nu_0 e^{E/RT}. \quad (1)$$

Аномалии являются границей между участками политерм, на которых изменение вязкости расплава хорошо описывается законом Аррениуса. Этот вывод подтверждает рис. 2, где построены те же самые политермы нагрева, что и на рис. 1, но в координатах $\ln(\nu) = f(1/T)$, в которых, согласно закону Аррениуса, зависимость вязкости от температуры должна быть линейной. На рис. 2 четко видны три линейных участка на политерме Б и два линейных участка на политерме А. Энергии активации вязкого течения E отличаются на каждом участке. В обеих сериях экспериментов наблюдается рост энергии активации с увеличением температуры, при этом у образцов Б энергия активации вязкого течения в целом выше, чем у образцов серии А. Максимальная во всей серии энергия активации наблюдается у образца Б после перехода через вторую критическую точку.

Очевидно, что образцы, выплавленные по обычной и экспериментальной технологии, должны отличаться в первую очередь по содержанию газов, главным образом кислорода и азота. Это объясняет более высокие значения вязкости у образцов серии А, поскольку литературные данные свидетельствуют о повышении вязкости с увеличением содержания кислорода в чистом железе [2–3]. Однако, во первых, данные образцы являются сложным промышленным сплавом ~ 95 % (по массе) Fe,

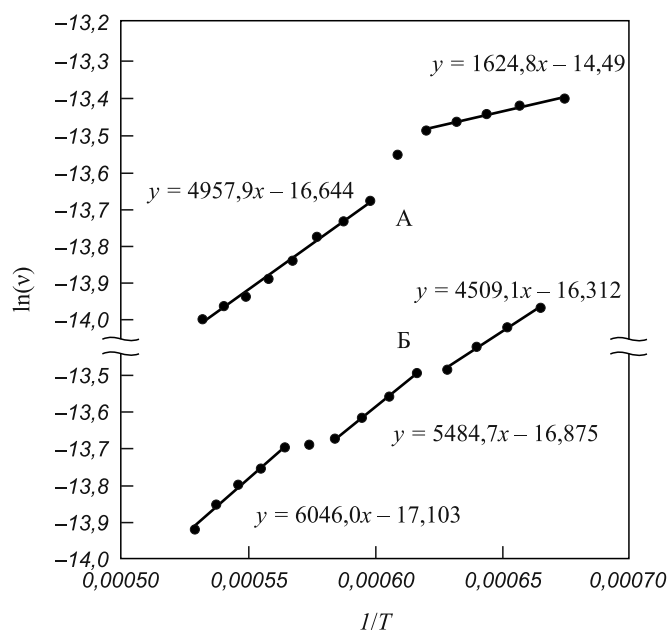


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости сплавов ГМ-414, построенные в координатах $\ln(\nu) = f(1/T)$. Изображены только ветви нагрева:

А – образцы, выплавленные по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи; Б – выплавленные по экспериментальной технологии в индукционной печи без вакуума на воздухе.

Уравнения линейных зависимостей получены методом наименьших квадратов отдельно для каждого участка

и во-вторых, сразу после расплавления вязкость образца А выше вязкости Б лишь на 8 %, а перед затвердеванием – на 16 %. Кроме того, необходимо учитывать, что справочные данные о вязкости чистого железа, вероятнее всего, получены для равновесного расплава, после длительной изотермической выдержки. Таким образом, механизм влияния кислорода на вязкость рассматриваемых расплавов более сложный.

Повышение вязкости чистого железа с увеличением содержания кислорода объясняется тем, что связи Fe–O в расплаве более сильные, чем связи Fe–Fe. Однако необходимо иметь в виду, что очень сильные связи между атомами могут давать и эффект уменьшения вязкости. Это происходит из-за того, что за счет этих сильных связей образуются микрогруппировки атомов (кластеры), которые становятся едиными единицами вязкого течения, слабо взаимодействующие с окружающими ее атомами. В сплавах железа, содержащих кислород, это тем более вероятно, поскольку ионы железа оказывают экранирующее действие на центральный ион кислорода в микрогруппировке [2]. Вероятно, в данном случае, кластеры на основе центрального атома кислорода при нагреве частично распадаются, тем самым позволяя сильным связям Fe–O участвовать в вязком течении. Этот эффект наблюдается в виде значительно большей вязкости образца Б перед кристаллизацией по сравнению с его же вязкостью сразу после расплавления.

Образец А также имеет гистерезис, однако значительно меньший, чем Б (8 % вместо 16 %). Исследова-

ния образцов ГМ-414, выплавленных по стандартной технологии, проводились и ранее [4]. В целом полученные результаты для образца А хорошо согласуются с полученными ранее данными. Объяснение аномалии и гистерезиса вязкости, предложенное в работе [4], достаточно хорошо обосновано. Расплав претерпевает скачкообразные структурные изменения, становится более однородным. Это приводит к росту вязкости и сопровождается аномалией, т.е. механизм аналогичен тому, что описан выше для кластеров с центральным атомом кислорода, только в качестве центрального атома выступают атомы легирующих элементов. Такими атомами в данном случае являются атомы бора и кремния как главные легирующие добавки. Это подтверждается сходством политейм сплавов ГМ-414 и чистых модельных систем Fe–B–Si. Поскольку связи Fe–B и Fe–Si не настолько сильные, как Fe–O, гистерезис у образца А меньше, чем у Б. Энергия активации вязкого течения образца А также в целом значительно ниже. Все это подтверждает предложенный вариант объяснения.

Еще одним очень важным отличием политейм образцов А и Б является 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). Объяснением двух аномалий может служить то, что первая аномалия соответствует распаду кластеров на основе связей Fe–B и Fe–Si по аналогии с образцом А, тогда как вторая аномалия соответствует изменениям в упорядочении на основе связей Fe–O. Следует также отметить, что температура первой аномалии у образца Б ниже температуры единственной аномалии образца А. Объяснением этого является то, что у образца Б изначально существуют как бы два конкурирующих типа упорядочения – на основе Fe–B, Fe–Si и Fe–O. Наличие более сильного конкурирующего типа упорядочения Fe–O может облегчить распад микрогруппировок первого типа (Fe–B, Fe–Si), что и проявляется в снижении температуры аномалии (первой критической температуры).

Растворенный азот также повышает вязкость чистого железа. Однако азот не образует таких сильных связей с атомами железа, как кислород. Рост вязкости жидкого железа связывается с анионным состоянием азота, который, взаимодействуя с окружающими частицами железа, уменьшает их подвижность [3]. Вероятно с азотом связана несколько большая вязкость образца Б по сравнению с А сразу после расплавления.

Таким образом, повышенное содержание кислорода и азота не оказало существенного влияния на качество магнитопроводов. Возможно, их отрицательное влияние оказалось скомпенсировано улучшением условий

аморфизации, поскольку повышение вязкости и энергии активации вязкого течения уменьшает минимально необходимую для получения аморфного состояния скорость охлаждения расплава [5 – 6]. Авторами работы [7] получены данные, касающиеся зависимостей вязкости аморфизирующихся расплавов от времени в ходе изотермических выдержек. Исходя из этого, дальнейшие исследования рассмотренных двух серий образцов целесообразно вести в направлении изучения и анализа временных зависимостей их вязкости. Это может позволить выработать рекомендации по подготовке к разливке сплавов ГМ-414, выплавляемых без использования вакуума.

Выводы. Выплавка сплавов ГМ-414 без использования вакуума сказывается на его свойствах. Вязкость сплава увеличивается, гистерезис на температурных зависимостях становится больше, энергия активации вязкого течения растет. Эти особенности могут позволить более эффективно провести процесс аморфизации.

На температурной зависимости сплава, выплавленного без вакуума, обнаружены две температуры скачкообразных структурных изменений в жидкости, тогда как у сплава, выплавленного в вакууме, лишь одна. Максимальная во всей серии экспериментов энергия активации вязкого течения наблюдается у образца, выплавленного без вакуума после нагрева до второй критической точки.

Отказ от использования вакуума не привел к полной выбраковке плавки, а проведенные эксперименты показали возможность разработки специального температурно-временного режима для плавки без вакуума, что открывает новые пути совершенствования технологии выплавки сплавов ГМ-414.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Конашков В.В., Цепелев В.С., Вьюхин В.В., Поводатор А.М. // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 2. С. 149 – 150.
2. Жидкая сталь. / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984.
3. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976.
4. Шмакова К.Ю., Баум Б.А., Тягунов Г.В. и др. // Расплавы. 2000. № 5. С. 11 – 14.
5. Метастабильные и неравновесные сплавы. / Ю.Ф. Ефимов, Г. Варлимонт, Г.Г. Мухин и др. – М.: Металлургия, 1988.
6. Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. – М.: МИСИС, 2006.
7. Васин М.Г., Ладьянов В.И., Бовин В.П. // Металлы. 2000. № 5. С. 27 – 32.

© 2012 г. В.В. Конашков, В.С. Цепелев,
В.Я. Белозеров, Ю.Н. Стародубцев
Поступила 6 июня 2012 г.