

Условия формирования “толстых” пластичных аморфных Fe – Co микропроводов в системе $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$

Т. Р. Чуева, В. Т. Заболотный, П. П. Умнов,
Н. В. Умнова, В. В. Молоканов

Исследованы равновесные и быстрозакаленные сплавы системы Fe – Co – Si – B по сечению $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$. Построен политермический разрез системы в области температур плавления и кристаллизации. Методом спиннингования расплава получены аморфные ленты сплавов, методом Улитовского – Тейлора — быстрозакаленные микропровода в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы $d_{\text{жилы}} = 10 - 100$ мкм. Изучена структура, физические и механические свойства сплавов. На основе анализа диаграммы состояния и диаграмм состав – свойство определен концентрационный интервал, соответствующий устойчивости “толстых” аморфных пластичных микропроводов с $d_{\text{жилы}} \geq 50$ мкм. Установлен особый двухстадийный механизм кристаллизации, отвечающий за высокую стеклообразующую способность микропроводов.

Ключевые слова: аморфный микропровод, Улитовский-Тейлор, механизм кристаллизации, стеклообразующая способность.

A study of equilibrium and rapidly quenched alloys of the Fe – Co – Si – B system on cross section $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ was carried. Polythermal cross section in the temperature range of melting and crystallization was constructed. Melt spinning method produced amorphous ribbons, the method Ulitovsky – Taylor produced rapidly quenched glass covered microwires $d_{\text{core}} = 10 - 100$ μm . Investigated the structure, physical and mechanical properties of the alloys. Based on the analysis of the phase diagram and composition- property diagrams was determined the concentration range corresponding to the stability of the “thick” ductile amorphous microwires with $d_{\text{core}} \geq 50$ μm . Established a specific two-stage crystallization mechanism responsible for the high glass-forming ability of microwires.

Keywords: amorphous microwire, Ulitovsky – Taylor, the mechanism of crystallization, glass-forming ability.

Введение

“Толстые” аморфные Fe – Co микропровода, полученные закалкой расплава в стеклянной оболочке методом Улитовского – Тейлора, обладают уникальным сочетанием высоких магнитных и прочностных свойств [1 – 3]. Перспективные области использования таких микропроводов — силовые элементы ответственных конструкций, стресс-композиты, высокочувствительные сенсоры поля, уровня и вида напряжений [4]. В основе разработки большинства аморфных сплавов лежит выбор типа кристаллизации и оптимизация выбранного механизма кристалли-

зации. Так, для группы нанокристаллических сплавов типа FINEMET оптимальным является механизм первичной кристаллизации с преобладающей долей первой стадии [5]; для объемных аморфных сплавов (ОАС) — полиморфный механизм с широким температурным интервалом расстекловывания [6, 7].

При получении микропроводов методом Улитовского – Тейлора стеклянная оболочка может оказывать существенное влияние на диффузионную подвижность компонентов расплава, кластерную структуру и механизм кристаллизации аморфной фазы [8 – 10]. При анализе аморфных микропроводов Fe-сплавов с различными механизмами кристалли-

зации было показано, что максимальную стеклообразующую способность (СОС) проявляет сплав с двумя близко расположенными стадиями кристаллизации [11]. Такой же механизм отмечен нами ранее [12] при исследовании микропровода Co-сплава с высокой СОС.

Цель настоящей работы — на основе систематического физико-химического исследования равновесных и быстрозакаленных сплавов системы Fe – Co – Si – В по сечению $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ определить закономерности формирования ферромагнитных аморфных микропроводов с высокой СОС, получаемых методом Улитовского – Тейлора.

Методика эксперимента

Составы сплавов для проведения исследований выбирали на основе формулы $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ путем последовательного замещения Co на Fe от 0 до 100%, а долю и соотношение аморфизаторов Si и В сохраняли постоянным. Прекурсоры сплавов выбранных составов в виде стержней диаметром 4 мм получали в вакуумной печи сопротивления методом плавки [13] из элементов и лигатур коммерческой чистоты. Соответствие прекурсоров заданному составу контролировали методом химического анализа. Из прекурсоров каждого состава были получены быстрозакаленные ленты методом спиннингования и серия быстрозакаленных микропроводов в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы от 10 до 100 мкм методом Улитовского – Тейлора [14]. На лабораторной установке стеклянную оболочку удаляли. Пластичность микропроводов контролировали по технологической пробе на способность к формированию полного узла без разрушения [15]. Соответствие быстрозакаленных лент и микропроводов аморфному состоянию контролировали методами термического и рентгеноструктурного анализов. Геометрические параметры микропроводов, состояние поверхности, вид узла и излома исследовали методами растровой электронной (РЭМ) и оптической микроскопии (ОМ).

Для исследования механизма кристаллизации использовали аморфные ленты сплавов. Процесс кристаллизации анализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при непрерывном нагреве со скоростью 20 °С/мин на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution. Структуру фаз после различных стадий кристаллизации определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированных $Co K_{\alpha}$ - и $Cu K_{\alpha}$ -излучений.

Эксперимент

При разработке быстрозакаленных сплавов с использованием физико-химического подхода анализ равновесных диаграмм состояния систем имеет определяющее значение [16]. Характер концентрационной зависимости кривых плавления позволяет определить область составов сплавов, благоприятных для стеклообразования. Температуры ликвидуса (T_L) и солидуса (T_S) используют для расчета эмпирических критериев стеклообразования [17]. Знание T_L необходимо при выборе оптимальной температуры закалки расплава для достижения максимальной СОС [18].

На рис. 1 приведена диаграмма состояния сплавов разреза $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ в области температур плавления – кристаллизации, построенная по результатам термического анализа образцов прекурсоров. Кривые плавления плавно снижаются при увеличении содержания кобальта, перегибы на кривых отсутствуют. Основываясь на полученных результатах, для получения аморфных лент и микропроводов выбранных составов определяли температуры перегрева расплава под закалку $T_q \geq T_L + 50^\circ C$.

При исследовании механизма кристаллизации аморфных лент методом ДСК (рис. 2), установлено, что лента состава $[Fe_{100}Co_0]_{0,75}Si_{10}B_{15}$, кристаллизуется по эвтектическому типу (рис. 2а). При замещении Fe на Co кристаллизация протекает в две стадии (рис. 2б – в).

В сплавах, содержащих от 20 до 80% Co, температурный интервал между пиками кристаллизации $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$ практически не изменяется и составляет 40 – 50 °С; уменьшение значений ΔT_p до 25 °С отмечено в сплавах с концентрацией Co 85 – 95% (рис. 3а). Сопоставление величин тепловых эффектов,

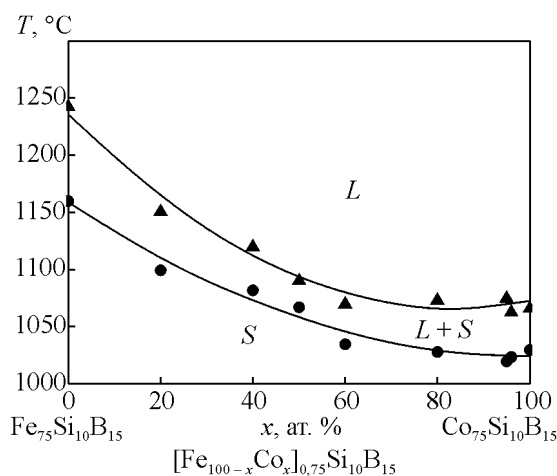


Рис. 1. Политермический разрез $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ диаграммы состояния Fe – Co – Si – В.

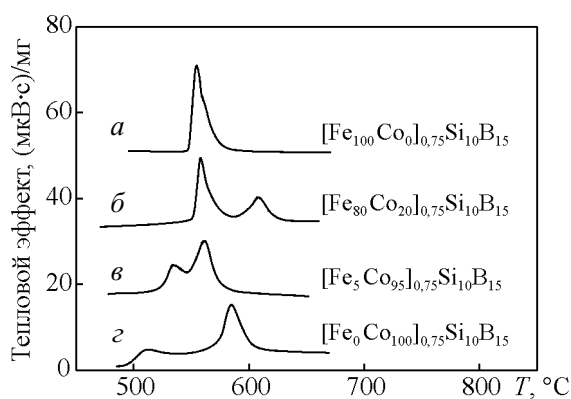


Рис. 2. Термограммы аморфных лент сплавов различных составов разреза $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$.

отвечающих за первую и вторую стадию показывает, что для сплавов, содержащих 20 – 80% Co, тепловой эффект первой стадии кристаллизации превосходит тепловой эффект второй стадии (рис. 2б, 3б). При увеличении содержания Co более 90% на термограммах сплавов фиксируется перераспределение интенсивностей тепловых эффектов: наблюдается

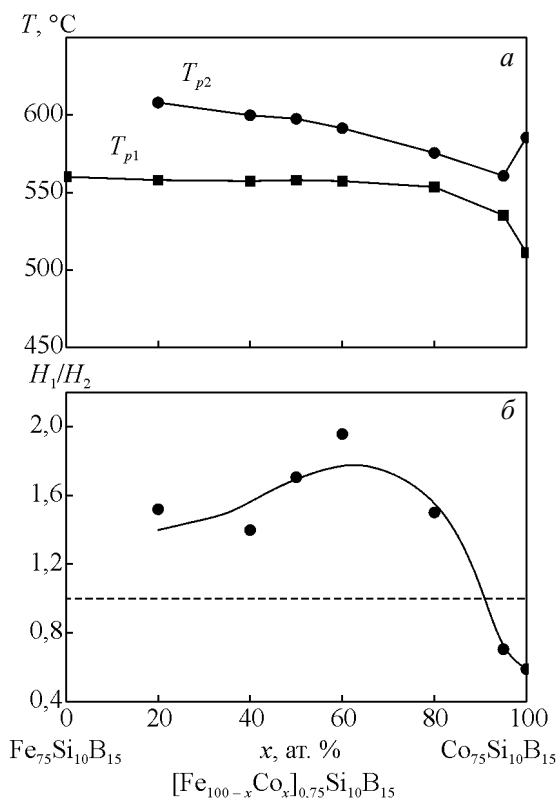


Рис. 3. Концентрационные зависимости свойств сплавов системы $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$: а – температуры пиков кристаллизации T_{p1} , T_{p2} , б – отношение тепловых эффектов H_1/H_2 .

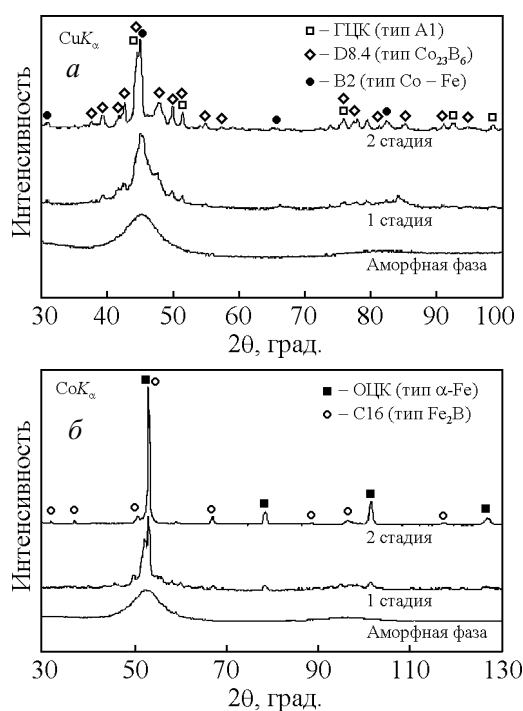


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов: а – $[Fe_5Co_{95}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$, б – $[Fe_{45}Co_{30}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$, в аморфном состоянии и после различных стадий кристаллизации.

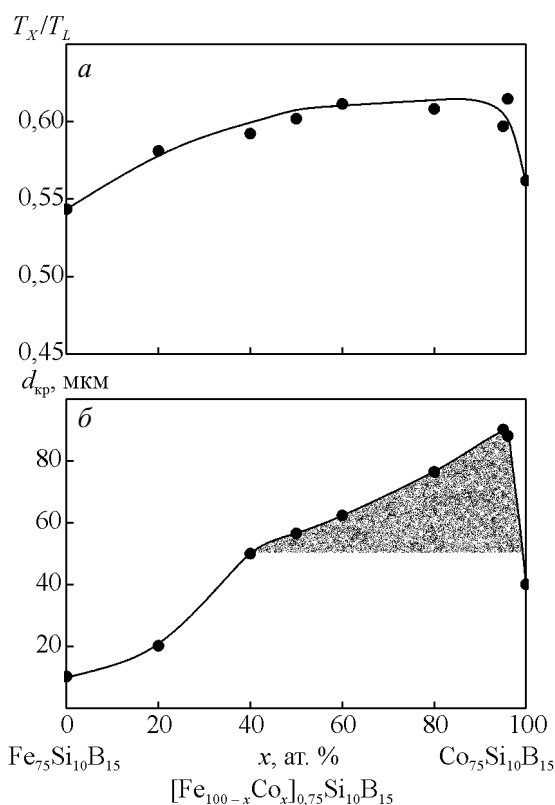


Рис. 5. Концентрационные зависимости свойств сплавов системы $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$: а – эмпирический параметр стеклообразования T_x/T_L ; б – критический диаметр микропровода $d_{кр}$.

резкий рост второго эффекта и уменьшение первого (рис. 2г, 3б).

Для выявления структурных особенностей протекания двухстадийной кристаллизации в аморфных сплавах разных составов проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ сплавов $[\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $[\text{Fe}_5\text{Co}_{95}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ с различным соотношением величин тепловых эффектов. Дифрактограммы сплавов, полученные после первой и второй стадий кристаллизации, показаны на рис. 4. Отмечено, что первая стадия в обоих случаях характеризуется образованием твёрдого раствора кубической симметрии и его частичным распадом. Сопоставление с данными ДСК анализа дает основание полагать, что полнота распада контролируется степенью экзотермического воздействия второй стадии на процесс кристаллизации первой стадии. Механизм кристаллизации второй стадии близок к механизму первой. Однако, распад исходной аморфной фазы протекает гораздо интенсивнее и полнее и завершается образованием нескольких неравновесных кристаллических фаз.

Оценка СОС исследованных аморфных лент сплавов разреза показывает, что эмпирический критерий стеклообразования T_X/T_L в пределах концентраций $\text{Co} = 40 - 95\%$ повышается до значений $0,59 - 0,62$ (рис. 5а).

Концентрационная зависимость СОС, оцененная по максимальному диаметру жилы при котором сплав сохраняет пластичность, показывает, что группа “толстых” микропроводов с диаметром жилы $d_{\text{жилы}} \geq 50$ мкм фиксируется при содержании Co более 40% (рис. 5б). С увеличением содержания Co критическая толщина микропроводов растёт, затем, после достижения 95% , резко снижается. Сплавы с $d_{\text{жилы}} > 80$ мкм лежат в узком интервале концентраций $85 - 95\% \text{Co}$.

Анализ толстых аморфных микропроводов $d_{\text{жилы}} \geq 50$ мкм методами РЭМ и ОМ показал, что микропровода с удаленной стеклянной оболочкой имеют гладкую зеркальную поверхность без видимых дефектов (рис. 6а), и сохраняют стабильные геометрические размеры — изменение диаметра жилы по длине 1 м не превышает $1 - 2$ мкм. Высокие пласти-

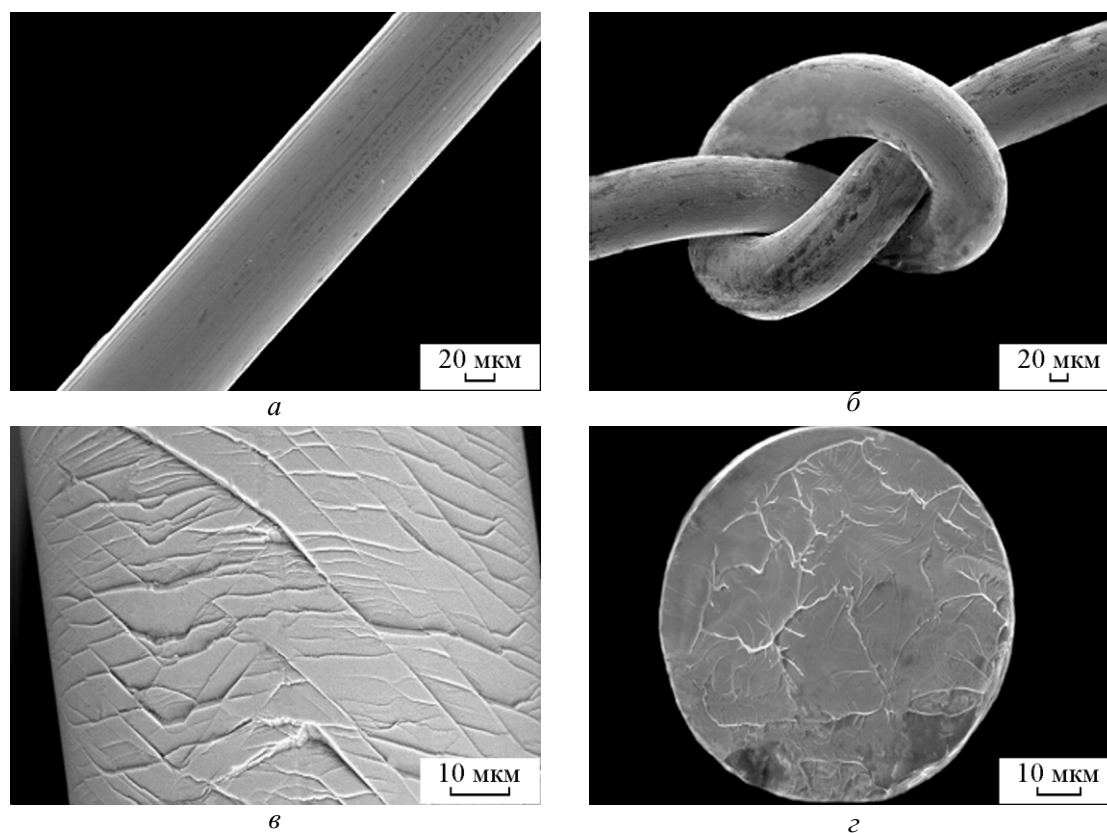


Рис. 6. РЭМ микропровода $[\text{Fe}_5\text{Co}_{95}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, $d_{\text{жилы}} = 85$ мкм без стеклянной оболочки: а — поверхность микропровода; б — вид полного узла; в — сетка полос сдвига на поверхности микропровода после пластической деформации; г — характерный вид излома.

ческие свойства аморфных микропроводов представлены на рис. 6б – г. “Толстый” аморфный микропровод может быть затянут в полный узел без разрушения (рис. 6б), пластическая деформация протекает по механизму зарождения и распространения сетки полос сдвига на поверхности микропровода (рис. 6в), излом микропровода является вязким венозным и характеризуется наличием редких и крупных вен (рис. 6г).

Обсуждение результатов

Совокупность полученных результатов показывает, что формированию “толстых” аморфных пластичных Fe – Co микропроводов соответствует особый двухстадийный механизм кристаллизации. Такой механизм характеризуется двумя близкими по интенсивности и термической стабильности пиками (рис. 2в). Отмеченный характер кристаллизации предполагает, что в исходном расплаве происходит процесс расслоения на две близкие по составу аморфные фазы. Важно, что при получении микропроводов методом Улитовского – Тейлора процесс охлаждения такого расслоившегося расплава происходит в условиях адиабатического сжатия расплава стеклянной оболочкой. В этом случае перераспределение в расслоившемся расплаве кластеров конкурирующих фаз, необходимое для протекания процесса кристаллизации, затрудняется. Отмеченный эффект приводит к возрастанию СОС и обуславливает возможность получения “толстых” аморфных микропроводов. В соответствии с высказанным предположением более высокую СОС будут проявлять сплавы с двумя близкими по интенсивности налагающимися термическими эффектами.

Установленные закономерности формирования “толстых” пластичных аморфных микропроводов открывают перспективы создания новой группы высокопрочных конструкционных материалов, обладающих высоким уровнем прочностных и магнитных свойств.

Выводы

1. В системе $[\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ методом Улитовского – Тейлора получены пластичные аморфные микропровода с диаметром металлической жилы более 50 мкм. Группа “толстых” аморфных микропроводов фиксируется при содержании Co более 40%. Сплавы с $d_{\text{жилы}} > 80$ мкм лежат в узком интервале концентраций 85 – 95% Co.

2. Показано, что формированию “толстых” аморфных пластичных Fe – Co микропроводов,

получаемых в условиях адиабатического сжатия расплава стеклянной оболочкой, соответствует особый двухстадийный механизм кристаллизации. Наличие двух близких по интенсивности и термической стабильности стадий указывает на возможность достижения высокой СОС микропровода.

Литература

1. Мохирев И.И., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. Прочностные и пластические свойства протяжённых аморфных проводов из Co-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава. Деформация и разрушение, 2010, № 7, с. 31 – 35.
2. Шалыгина Е.Е., Умнова Н.В., Умнов П.П., Молоканов В.В., Самсонова В.В., Шалыгин А.Н., Рожновская А.А. Особенности магнитных свойств “толстых” микропроводов, полученных методом Улитовского – Тейлора. Физика твердого тела. 2012, т. 54, вып. 2, с. 271 – 276.
3. Zhukova, V., Umnov P., Molokanov V., Shalygin A. N. and Zhukov A. Studies of magnetic properties of amorphous microwires produced by combination of by quenching, glass removal and drawing techniques. Key Engineering Materials, 2012, v. 495, p. 280 – 284.
4. Faxiang Qin a, Hua-Xin Peng Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials. Progress in Materials Science, 2013, v. 58, p. 183 – 259.
5. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012, 360 с.
6. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta materialia, 2000, v. 48, p. 279 – 306.
7. Chueva T.R., Dyakonova N.P., Molokanov V.V., Sviridova T.A. Bulk amorphous alloy $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{P}_{10}\text{Si}_1$ produced by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds, 2007, v. 434 – 435, p. 327 – 332.
8. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В. и др., Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава. Перспективные материалы, 2006, № 2, с. 5 – 14.
9. Astefanoaei I., Radu D. and Chiriac H. Internal stress distribution in DC joule-heated amorphous glass-covered microwires. J.Phys.:Condens. Matter., 2006, v. 18, p. 2689 – 2716.
10. Carara M., Sossmeier K.D., Viegas A.D.C., Geshev J., Chiriac H., Sommer R.L. Study of CoFeSiB glass-covered amorphous microwires under applied stress. J. Appl. Phys., 2005, v. 98, no. 033902 (6 p).
11. Sergueeva A.V., Walleser J., Zhou J., Meacham B.E., Branagan D.J. Ductile high strength microwires from glassy nanosteel alloys. Materials Science and Engineering, 2012, v. A 534, p. 603 – 608.
12. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского –

- Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010, № 2, с. 87 – 91.
13. Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Кашин В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых стержней объемного аморфного сплава на основе железа. Перспективные материалы, 2003, № 3, с. 10 – 16.
 14. Larin V.S., Torcunov A.V., Zhukov A., Gonzalez J., Vazquez M., Panina L. Preparation and properties of glass-coated microwires. J. Magn. Mater., 2002, v. 249, iss. 1 – 2, p. 39 – 45.
 15. Умнов П.П., Молоканов В.В., Куракова Н.В., Шалыгин А.Н., Гришин В.Н., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила — стеклянная оболочка. Деформация и разрушение материалов, 2007, № 10, с. 40 – 46.
 16. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983, 144 с.
 17. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N. Glass Forming Ability, Structure and Properties of Ti- and Zr- Intermetallic Compound Based Alloys. Key Eng. Mater., 1990, v. 40 – 41, p. 319 – 322.
 18. Lad'yanov V.I., Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Chueva T.R., Molokanov V.V. On the solidification of the $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ bulk-amorphized alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, v. 356, iss. 2, p. 65 – 71.

Статья поступила в редакцию 13.11.2013 г.

Заболотный Владимир Тихонович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, заместитель директора. Специалист в области физико-химического анализа и получения аморфных и нанокристаллических сплавов.

Чуева Татьяна Равильевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и получения аморфных и нанокристаллических сплавов.

Умнов Павел Павлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и получения аморфных и нанокристаллических сплавов.

Умнова Надежда Витальевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и получения аморфных и нанокристаллических сплавов.

Молоканов Вячеслав Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа и получения аморфных и нанокристаллических сплавов. E-mail: molokano@imet.ac.ru.