

На правах рукописи

КУРАКОВА НАДЕЖДА ВИТАЛЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА
С ВЫСОКОЙ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ**

**Специальность 05.16.01 -
“Металловедение и термическая обработка металлов”**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Научный руководитель: академик РАН Ковнеристый Ю.К.
доктор физико-математических наук
Заболотный Владимир Тихонович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Рохлин Лазарь Леонович

кандидат физико-математических наук
Дьяконова Наталья Павловна

Ведущая организация: ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»

Защита состоится марта 2009 г. в 14-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.060.01 Учреждения Российской академии
наук Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по
адресу: 119991, ГСП – 1, Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения
Российской академии наук Института металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Блинов В.М.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых металлических материалов, обладающих не только более высокими свойствами, но и таким сочетанием физических, механических и химических свойств, которое не может быть достигнуто на базе традиционных материалов. Таким новым классом материалов являются аморфные металлические сплавы (АМС). К настоящему времени освоено промышленное производство магнитомягких аморфных лент группы АМС на основе системы (Fe,Co,Ni)-Si-B. К сожалению, толщина лент не превышает 15-30 мкм, что сдерживает дальнейшее развитие производства и расширение областей использования. Получение таких АМС в виде «толстых» лент, проводов, гранул позволит не только существенно расширить ассортимент изделий, повысить магнитные свойства, но и использовать эти материалы как высокопрочные. Поэтому проблема повышения стеклообразующей способности (СОС) промышленных АМС является актуальной.

В последние годы активно ведутся исследования новой группы Fe,Co,Ni - объемных аморфных сплавов (ОАС). Максимальная толщина аморфного слоя для этих ОАС (1+12 мм) в несколько раз ниже, чем для лучших ОАС на основе циркония. Однако, создание таких материалов весьма важно. Благодаря высокой твердости, коррозионной стойкости, высоким магнитным и резистивным характеристикам, Fe,Co,Ni АМС имеют перспективы использования в качестве конструкционных, износостойких, магнитомягких материалов, сплавов сопротивления с заданным ТКС, режущего инструмента, припоев и композитов.

Исходными компонентами ОАС служат элементы высокой чистоты, стоимость которых в 100-200 раз превышает стоимость материалов промышленной чистоты. Для повышения СОС в составе сплавов присутствуют активные элементы: Zr, Ti, Hf, PЗМ, Al, что исключает возможность использования тигельной технологии плавки. Для получения слитков и изделий ОАС используют методы дуговой, левитационной плавки и закалки в водоохлаждаемые медные изложницы, компактирование лент и порошков. Указанные ограничения не позволяют организовать промышленное производство ОАС и реализовать их высокие свойства.

Поэтому большой научный и практический интерес представляет задача повышения СОС аморфных металлических сплавов системы (Fe,Co,Ni)-Si-B, получаемых на основе тигельных методов подготовки расплава за счет методов и подходов, использованных при разработке модельных ОАС.

Решение этой проблемы предполагает необходимость осуществления ряда основных задач:

- оптимизацию составов на основе концепции фаз - стеклообразователей, поиска глубоких эвтектик и контроля СОС по эмпирическим критериям;

- введение модифицирующих добавок, способствующих повышению СОС и улучшению технологических свойств расплава;

- проведение систематических исследований структуры и свойств сплавов.

Четвертая задача вытекает из первых трех задач и связана с определением перспективных областей применения ферромагнитных сплавов с высокой стеклообразующей способностью, получаемых на основе существующих промышленных технологий.

Сплавы никеля, входящие в группу промышленно важных АМС, используются в качестве коррозионноустойчивых, резистивных материалов, высокотемпературных припоев. Полагали, что повышение СОС таких сплавов может привести к улучшению их свойств и расширению областей применения. Система Ni-Si-B является базовой для разработки большинства аморфных сплавов на основе никеля. Однако, стеклообразующая способность этой группы сплавов невысокая.

На решение проблем повышения СОС применительно к модельному эвтектическому сплаву никеля направлена данная работа.

Цель работы. Разработать состав никелевого сплава системы Ni-Si-B с высокой стеклообразующей способностью на основе физико-химического подхода о взаимодействии фаз - стеклообразователей в расплаве.

В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать структуру, свойства, механизм кристаллизации из расплава и аморфного состояния.
2. Выявить закономерности изменения стеклообразующей способности и вязкости расплава, структуры и микротвердости литых стержней сплава на основе никеля, закаленных от различных температур расплава со скоростями, близкими к критической скорости.
3. Для нового никелевого сплава получить «толстые» аморфные полуфабрикаты на основе использования тигельных технологий получения лент, провода, покрытий. Наметить пути практического использования «толстых» аморфных полуфабрикатов.

Научная новизна.

С использованием идеи эвтектического взаимодействия фаз-стеклообразователей в расплаве определен состав нового аморфного никелевого сплава с высокой стеклообразующей способностью.

Установлены особенности расстекловывания и кристаллизации нового сплава на основе никеля, полученного в виде ленты и микропровода в стеклянной оболочке. Нагрев аморфной ленты приводит к стабилизации области переохлажденной жидкости. Кристаллизация протекает в одну стадию по эвтектическому типу. В аморфном микропроводе область расстекловывания отсутствует, кристаллизация протекает в две стадии. На первой стадии реализуется метастабильное превращение с участием фазы-стеклообразователя: $A \rightarrow Ni + \tau$ -фаза.

При получении «толстого» аморфного микропровода в стеклянной оболочке необходимая скорость вытяжки на два порядка ниже скорости перемещения свободной струи расплава при закалки методами спиннингования.

Температура закалки расплава, при которой достигается максимальная стеклообразующая способность совпадает с максимумом на кривой вязкости, что свидетельствует об особом структурном состоянии расплава.

Практическая значимость.

Впервые на основе тигельных технологий плавки с использованием материалов промышленной чистоты из нового никелевого сплава получены «толстые» аморфные полуфабрикаты в виде: лент толщиной 200 мкм, микропровода в стеклянной оболочке с диаметром жилы 40-90 мкм и плазменных покрытий. Установлено, что основным отличием «толстых» литых аморфных полуфабрикатов является высокая прочность и пластичность при изгибе, обусловленная высоким качеством поверхности и отсутствием дефектов, присущих обычным лентам и проводам.

Перспективы практического использования нового аморфного никелевого сплава связаны с разработкой конструкционных, износостойких материалов, резистивных сплавов для нагревательных элементов, сплавов сопротивления с близким к нулю ТКС, режущего инструмента, припоев и композитов.

Положения, выносимые на защиту.

- обоснование эффективности физико-химического подхода к разработке нового никелевого сплава с высокой стеклообразующей способностью;
- состав нового никелевого сплава с высокой стеклообразующей способностью;

- выбор температуры закалки для получения максимальной стеклообразующей способности расплава;
- влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой на условия получения, термическую стабильность и механизм кристаллизации микропровода аморфного никелевого сплава.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

- Ежегодной конференции молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2005,2006,2007 гг.;
- IV Научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые градиентные и слоистые композиты», Ершово, Москва, (21 – 24 ноября 2006 г.);
- Всероссийской научной конференции молодых учёных и специалистов «Материалы ядерной техники: от фундаментальных исследований к инновационным решениям» (МАЯТ-ОФИЭ-2006 г.);
- Thirteenth international conference on Liquid and amorphous metals LAM13, Ekaterinburg, (8-14 июля 2007г.);
- XIX Международной конференции “Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы”, г. Суздаль, октябрь, 2007 г.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 122 страницах, содержит 34 рисунка, 1 таблицу. Список литературы включает 120 источников.

Содержание работы.

Во введении отмечена актуальность работы по получению «толстых» аморфных лент, проводов для группы практически важных (Fe,Co,Ni) - сплавов на основе использования тигельных технологий и материалов промышленной чистоты. Сформулированы основные задачи, которые необходимо решить для повышения стеклообразующей способности ферромагнитных аморфных сплавов.

В первой главе дан обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный описанию высоких магнитных, электрических и механических свойств аморфных сплавов и методов получения. Проведен анализ факторов (размерного, электронной концентрации, термодинамического, кристаллохимического), влияющих на формирование аморфной структуры.

Значительная часть обзора посвящена ОАС и основным методам их получения. Детально рассмотрены признаки стеклообразования, характерные для ОАС - наличие фаз стеклообразователей с определенными типами кристаллических структур, наличие глубокой эвтектики. Приведены величины эмпирических критериев стеклообразования, используемые для оценки СОС: наличие области расстекловывания $\Delta T = 60 - 140$ °С, отношение $T_g/T_s = 0,6-0,65$, критическая скорость охлаждения $R_c = 10^0 - 10^3$ °С/с.

Дан анализ методов и подходов, используемых при разработке ОАС. Отмечены преимущества физико-химического подхода, основанного на идее создания условий для протекания конкурирующих превращений с участием фаз-стеклообразователей. Показаны примеры использования физико-химического подхода для разработки ОАС на основе Zr и Fe.

Рассмотрена роль легирующих добавок в повышении СОС, стабильности жидкой фазы и повышении свойств ОАС в зависимости от размерного фактора. Отмечено, что надежные критерии выбора добавок для повышения СОС отсутствуют. Сделано заключение о целесообразности использования физико-химического подхода, опробованного при разработке ОАС, для повышения СОС промышленно важных аморфных сплавов группы Fe-Co-Ni.

На основании анализа литературных данных сформулированы цели настоящего исследования, связанные с повышением СОС модельного аморфного сплава на основе никеля.

Вторая глава посвящена методам получения и исследования быстрозакаленных образцов никелевого сплава.

Для приготовления сплава использовали компоненты чистотой не ниже 99,8%. Бор вводили в состав сплава в виде лигатуры Ni + 20% В. Слиток выплавляли в корундовом тигле в лабораторной вакуумной печи сопротивления. Для повышения чистоты сплава в процессе подготовки расплава проводили вакуумирование, обработку гелий – водородной смесью и гомогенизацию. Стержни быстрозакаленного прекурсора получали насыщением расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с последующей закалкой в воде. Соответствие слитка и прекурсора заданному составу контролировали методами химического и термического анализов.

Образцы сплавов с аморфной структурой получали методами быстрой закалки. Ленту - спиннингованием струи расплава на медный диск (melt spinning), микропровод - методом Улитовского – Тейлора, покрытие - методом плазменного напыления.

Термический анализ лент и микропровода в диапазоне 20 - 1500 °С проводили с использованием микрокалориметров DSC-111 SETARAM, SETSYS EVOLUTION и установки ВДТА-7. Способность к стеклообразованию определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по величине теплового эффекта кристаллизации

аморфной фазы. Полученный тепловой эффект сравнивали с величиной теплового эффекта кристаллизации аморфной ленты - эталона.

Рентгеновский анализ (РСА) проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного CoK_α излучения. Объемные доли фаз оценивали по результатам “подгонки” экспериментального спектра к линейной комбинации расчетных спектров фаз и задаваемого полиномом фона.

Удельное электросопротивление аморфной металлической жилы микропровода измеряли стандартным четырехзондовым методом с использованием цифрового омметра (Щ-34).

Исследовали структуру слитка, прекурсора, торцов быстрозакаленных стержней, поперечного среза микропровода, геометрические параметры по длине микропровода на оптическом микроскопе с цифровой обработкой изображения Axiovert 25 CA (Zeiss).

Анализ образцов микропровода проводили методом растровой электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Микротвердость быстрозакаленных стержней, лент и микропровода измеряли на нетравленных образцах методом Виккерса на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н и 1 Н.

Быстрозакаленные образцы ленты и микропровода испытывали на универсальной испытательной машине “ИНСТРОН 3382” на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин.

Уровень пластичности при изгибе оценивали по технологической пробе на способность микропровода к образованию узла.

Вязкость расплава измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом.

Третья глава посвящена выбору состава ОАС никеля на основе диаграмм состояния в системе Ni-Si-B с использованием идеи эвтектического взаимодействия кластеров со структурой фаз – стеклообразователей при затвердевании расплава. Приведены результаты исследования влияния легирующих добавок на СОС. Изучено влияние состояния расплава на СОС, структуру и свойства быстрозакаленного сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$.

Исследования показали, что в системе Ni-Si-B фаза-стеклообразователь - τ -фаза отсутствует. В настоящей работе изучены термодинамические и кинетические условия стабилизации фазы-стеклообразователя типа $(\text{Ni}\dots)_{23}\text{B}_6$ - τ -фазы в исходной системе Ni-Si-B за счет дополнительного легирования компонентами, повышающими ее устойчивость.

τ – фаза на основе никеля может быть получена при дополнительном введении Fe - $(\text{Ni}_{20}\text{Fe}_3)_{23}\text{B}_6$ и Cr - $(\text{Ni}_{20}\text{Cr}_3)_{23}\text{B}_6$. В этом случае состав τ - фазы может быть записан как: $[\text{Ni}_{20}(\text{Fe},\text{Cr})_3]_{23}\text{B}_6$.

Введение Si вместо Ni в состав τ - фазы в концентрации, не превышающей предел растворимости, будет приводить к ее

распространению в объем тройной системы (Ni тв.р-р)-Si-B в соответствии с приведенной схемой, представленной на рис. 1.а,б.

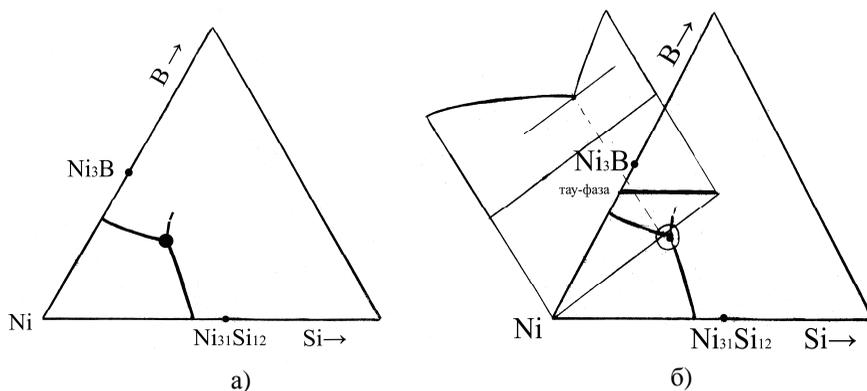


Рис.1. Схема, иллюстрирующая возможность протекания конкурирующего эвтектического превращения: $L \rightarrow \text{Ni тв.р-р} + \tau\text{-фаза}$ в системе Ni тв.р-р.-Si-B:

а) равновесная тройная эвтектика: $L \rightarrow \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ в системе Ni-Si-B

б) система Ni тв.р-р. – Si – B, содержащая τ -фазу.

Таким образом, при создании благоприятных кинетических условий, появляется возможность реализации конкурентного метастабильного превращения с участием τ -фазы: $L \rightarrow \text{Ni тв.р-р} + \tau\text{-фаза}$ по коноде, пересекающей базовую тройную эвтектику $L \rightarrow \text{Ni тв.р-р} + \text{борид на основе Ni}_3\text{B} + \text{силицид на основе Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Введение легирующих компонентов Fe, Cr, Si в τ -фазу, в Ni-тв.р-р и проведенные геометрические построения на исходной диаграмме состояния позволили определить состав сплава – основы $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{6,9}\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{16,7}$. Этот состав лежит в окрестности двух рассмотренных эвтектических превращений.

В вакуумной печи сопротивления в корундизовом тигле выплавлен слиток сплава-основы $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{6,9}\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{16,7}$. Оптимальный состав исходного слитка был использован для проведения ДТА - исследований влияния добавок на СОС.

Для модифицирования сплава использовали добавки в количестве 0,5; 1; 2; 3 ат.%. Вводили элементы, которые обеспечивают рафинирование расплава. Известно, что для группы Fe-Co-Ni - сплавов, такими элементами являются: Mn, Ge, С. Для снижения температуры плавления расплава и понижении диффузионной подвижности кластеров вводили Mo, Nb, V, Mg.

Cu, Al, Ga вводили для снижения критической скорости заковки и повышения теплопроводности расплава.

Результаты исследования влияния выбранных легирующих добавок на температуру плавления сплава-основы $Ni_{64,4}Cr_{6,9}Fe_4Si_8B_{16,7}$ приведены на рис.2, на котором показано, что Mn является наиболее эффективным модификатором. Введение Mn в количестве 2 ат.% способствует существенному снижению температуры плавления и сужению интервала плавление-кристаллизация.

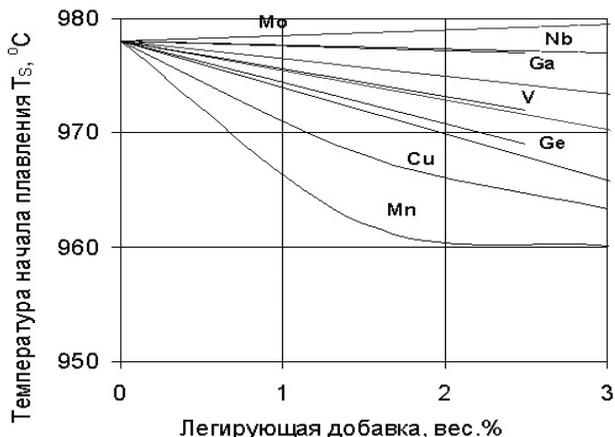


Рис.2. Влияние легирующих добавок на температуру начала плавления T_s сплава-основы $Ni_{64,4}Cr_{6,9}Fe_4Si_8B_{16,7}$

На рис.3 приведены результаты влияния легирующих добавок на температуру кристаллизации расплава, на котором показано, что введение углерода в виде лигатуры ($Fe+4,3\%C$) в количестве 0,5 ат.% не изменяет параметров кристаллизации сплава, но обеспечивает эффективное рафинирование расплава на основе ферромагнитных металлов и изоморфное замещение бора в τ -фазе.

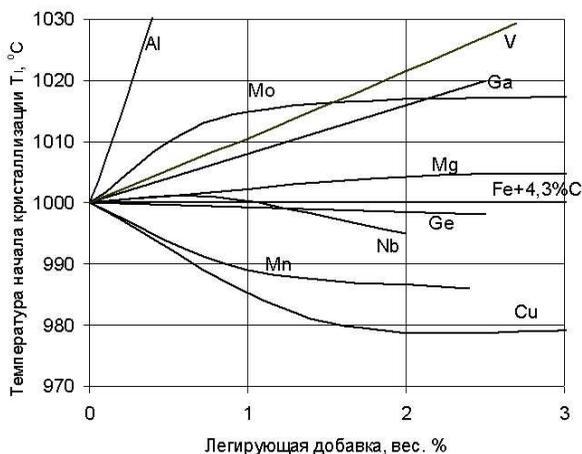


Рис.3. Влияние легирующих добавок на температуру начала кристаллизации T_1 сплава-основы $Ni_{64,4}Cr_{6,9}Fe_4Si_8B_{16,7}$

В состав сплава введены элементы, повышающие стабильность метастабильной фазы стеклообразователя – τ -фазы. Сплав содержит добавки, повышающие стабильность жидкой фазы по отношению к кристаллической (Mn) и добавки, обеспечивающие внутреннюю очистку от растворенного кислорода (C, Mn), т.е. обеспечивающие эффект сквенгирования.

По результатам исследований проведено модифицирование сплава – основы $Ni_{64,4}Cr_{6,9}Fe_4Si_8B_{16,7}$. В сплав-основу в рамках идеи стабилизации стеклообразователя τ -фазы типа $A_{23}B_6$ ввели Mn и C. Марганец ввели в компонент А вместо хрома, а углерод - как компонент В, вместо бора. Предложен следующий состав сплава $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2B_{16,2}Si_8C_{0,5}$.

Сплав по составу близок к эвтектическому. Он имеет самую низкую среди сплавов группы (Fe, Co, Ni)-Si-B температуру плавления $T_s = 963$ °C и узкий интервал кристаллизации $\Delta T = 10-15$ °C.

Сплав $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2B_{16,2}Si_8C_{0,5}$ с металлургической точки зрения имеет ряд преимуществ по сравнению с известными ОАС. Он не содержит активных компонентов, взаимодействующих с материалом тигля, таких как РЗМ, Zr, Ti, Hf и поэтому может быть получен в больших объемах с использованием современных промышленных металлургических технологий, включающих стадии рафинирования и термической обработки расплава. Наличие фаз-стеклообразователей в составе сплава предполагает возможность его получения в аморфном состоянии с использованием известных методов закалки расплава и твердофазного сплавления.

Новый никелевый сплав проявляет эффект переохлаждения, что является необходимым условием для перевода его в стеклообразное состояние. Он способен к переохлаждению после перегрева выше температур 1200 °С. Увеличение скорости охлаждения расплава с 0,53 до 9 °С/с сопровождается снижением температуры кристаллизации расплава до 850 °С.

Таким образом, при разработке сплава учтены требования, предъявляемые к слиткам ОАС.

Четвертая глава посвящена исследованиям структуры и свойств нового никелевого сплава.

Изучены СОС и механизм кристаллизации сплава $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2B_{16,2}Si_8C_{0,5}$, полученного в виде быстрозакаленной ленты толщиной 30 мкм и в виде микропровода в стеклянной оболочке с диаметром аморфной жилы $d_{\text{жилы}} = 25\text{мкм}$ и диаметром стеклянной оболочки $D_{\text{стекла}} = 33\text{мкм}$.

В аморфном состоянии сплав имеет высокую твердость $HV = 8,2$ ГПа и высокое удельное электросопротивление $\rho = 170$ мкОм х см.

Результаты ДСК-исследования особенностей процессов расстекловывания и кристаллизации аморфных полуфабрикатов приведены на рис.4.

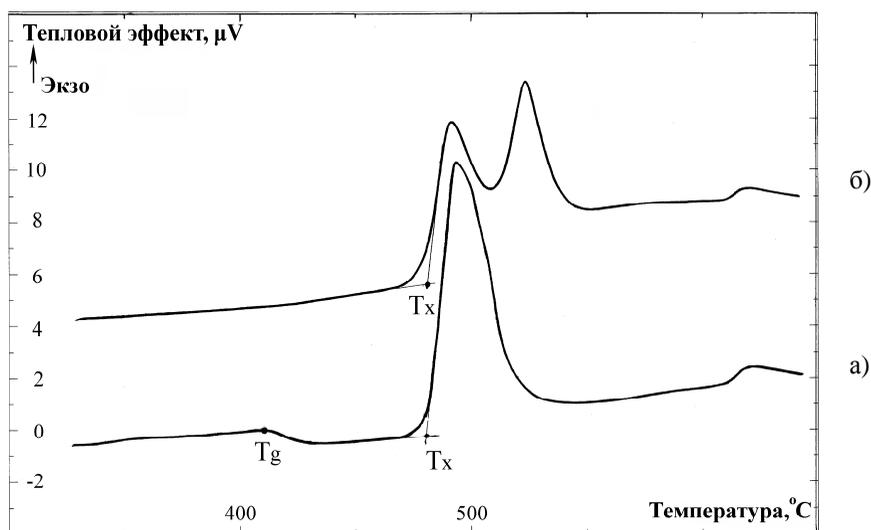


Рис.4. ДСК-термограммы сплава $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2B_{16,2}Si_8C_{0,5}$
а) аморфная лента; б) аморфный микропровод.

При непрерывном нагреве быстрозакаленной ленты на DSC – термограмме на рис.4.а начало перехода в состояние переохлажденной жидкости отмечается при температуре $T_g = 415$ °С. Сплав имеет широкий интервал расстекловывания $\Delta T = T_x - T_g$, равный 70 °С. Кристаллизация сплава протекает в одну стадию и начинается при температуре $T_x = 485$ °С. Дальнейшее повышение температуры нагрева сопровождается протеканием стадии перекристаллизации. Начало плавления ленты фиксируется при температуре $T_s = 953$ °С.

На основе результатов термического анализа определены эмпирические критерии стеклообразования сплава: $\Delta T = 70$ °С, $T_g/T_s = 0,56$, $T_x/T_s = 0,61$.

Проведен расчет критической скорости закалки R_c исследуемого сплава по методике, основанной на ДТА – контроле кривых охлаждения расплава при различных скоростях охлаждения, с использованием формулы Барандиаран-Колменера:

$$\ln R = \ln R_c - B/(T_1 - T_{xc})^2, \quad (1)$$

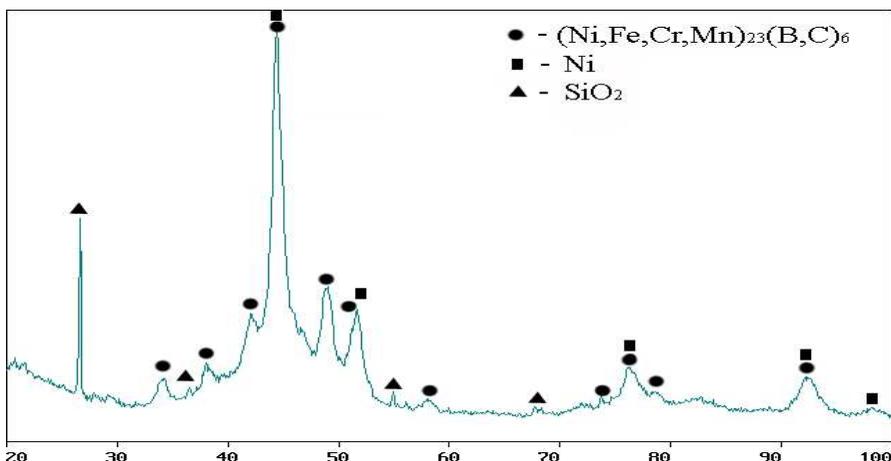
где B – константа материала, T_1 – температура окончания эффекта расплавления, T_{xc} – температура начала затвердевания расплава при скорости охлаждения R_c . Расчеты проведены в интервале скоростей охлаждения расплава в установке ВДТА – 7 от 10 до 100 °С /мин. В соответствии с полученными данными критическая скорость охлаждения сплава $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2B_{16,2}Si_8C_{0,5}$ составляет $R_c = 1,4 \cdot 10^2$ °С /с.

Иной характер расстекловывания и кристаллизации отмечен при нагреве микропровода, рис.4.б. Микропровод кристаллизуется не в одну, а в две стадии, интервал расстекловывания отсутствует. Плавление происходит при более высокой температуре $T_s = 960$ °С. Интервал кристаллизации из расплава шире и составляет $\Delta T = 38$ °С.

По-видимому, такое различие в механизмах кристаллизации обусловлено эффектом действия сжимающих напряжений стеклянной оболочки на аморфную жилу микропровода.

По данным РСА кристаллизация ленты, охлажденной от 540 °С после завершения первой стадии кристаллизации, происходит с выделением трех эвтектических составляющих: Ni тв.р-р + Ni_3B + $Ni_{31}Si_{12}$.

Первая стадия кристаллизации микропровода (540 °С) протекает с выделением метастабильной τ -фазы и твердого раствора на основе Ni : $A \rightarrow Ni$ тв.р-р + τ – фаза, рис.5.



Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Периоды решетки, анг.
$(\text{Ni,Fe,Cr,Mn})_{23}(\text{B,C})_6$ (type D8.4)	cF116/1	47.8 ± 0.4	55.0 ± 0.4	$a=10.531$
Ni (type A1)	cF4/1	25.3 ± 0.3	34.0 ± 0.4	$a= 3.538$
Si O ₂ (type C8)	hP9/4	26.9 ± 0.3	11.0 ± 0.2	$a= 4.916$ $c= 5.397$

Рис.5. Фазовый состав микропровода сплава $\text{Ni}_{64.4}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4.9}\text{Mn}_2\text{B}_{16.2}\text{Si}_8\text{C}_{0.5}$ после охлаждения от температуры 540 °С.

Завершение второй стадии кристаллизации характеризуется распадом метастабильной τ -фазы на смесь равновесных фаз $\text{Ni}_3\text{B}+\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Наличие широкого интервала расстекловывания $\Delta T = 70^\circ\text{C}$, низкая критическая скорость охлаждения расплава $R_c = 1,4 \cdot 10^2^\circ\text{C}/\text{с}$, высокие значения эмпирических критериев стеклообразования $T_g/T_s = 0,56$, $T_x/T_s = 0,61$, эвтектический характер плавления, наличие двух конкурирующих механизмов кристаллизации – равновесного и метастабильного с участием сильного стеклообразователя τ -фазы, все эти факторы свидетельствуют о высокой стеклообразующей способности нового сплава и подтверждают правомерность физико-химического подхода для поиска новых композиций, обладающих стеклообразующей способностью.

На рис.6 приведена температурная зависимость СОС расплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$ по результатам ДСК анализа быстрозакаленных литых стержней.

Сильный перегрев расплава подавляет СОС. Резкое возрастание СОС отмечается в узком интервале температур - 1200 – 1230 °С с максимумом при 1210 °С. При дальнейшем снижении температуры закалки до 1050 °С возможность частичной аморфизации расплава сохраняется.

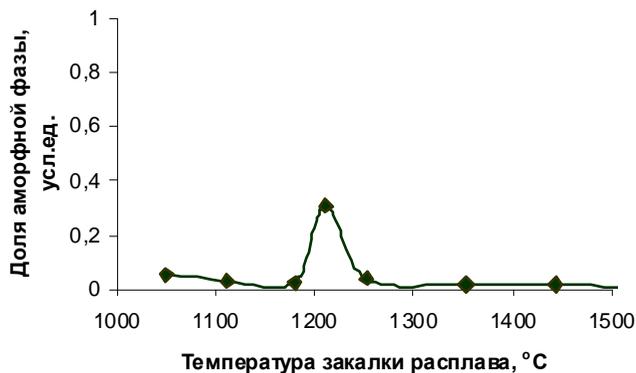


Рис.6. Зависимость доли аморфной фазы в быстрозакаленных в воде стержнях $\varnothing 1,5$ мм, сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$ от температуры закалки расплава.

На рис.7 приведен характер изменения микротвердости быстрозакаленных стержней сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$.

С понижением температуры закалки расплава от 1400 до 1210 °С микротвердость быстрозакаленных стержней плавно возрастает от 8 до 13 ГПа, а затем, при дальнейшем понижении температуры резко снижается до 7,5 ГПа.

В интервале температур закалки 1500 – 1350 °С микроструктура быстрозакаленных стержней состоит из мелких равноосных дендритов без включений первичных фаз. В интервале температур 1150 – 1050 °С отмечается рост структурных составляющих при сохранении структуры дендритного типа. При температуре 1220 °С микроструктура центральной части шлифа состоит из крупных полиэдров, внутри которых присутствуют дисперсные эвтектические продукты распада исходной полиэдрической структуры. По краю шлифа фиксируется нетравящийся слой аморфной фазы, который составляет около 20-30% от общей площади шлифа.

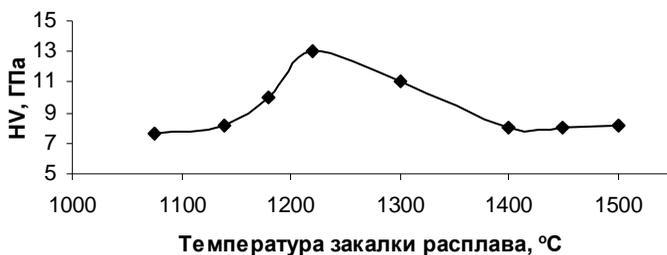


Рис. 7. Температурная зависимость микротвердости литых стержней диаметром 1,5 мм сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$, закаленных от различных температур расплава со скоростью, близкой к критической.

Результаты рентгеноструктурного анализа стержней сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$, закаленных от различных температур, приведены на рис.8.

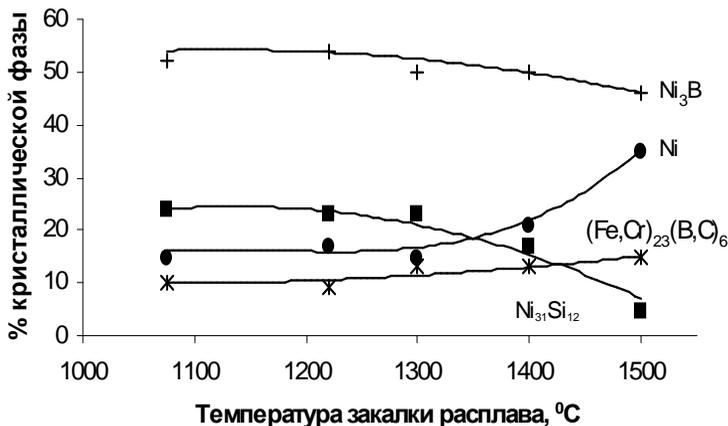


Рис.8. Фазовый состав сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$ по данным рентгеноструктурного анализа литых стержней 1,5 мм, закаленных от различных температур расплава со скоростью, близкой к критической.

Главной особенностью структуры быстрозакаленных образцов является наличие τ -фазы. В структуре равновесного слитка τ -фаза отсутствует. Фазовый состав стержней сохраняется во всем исследованном интервале температур: $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni} + \text{Ni}_{31}\text{Si}_{12} + \tau$ -фаза. Повышение температуры

закалки выше 1300 °С приводит к увеличению интенсивности перераспределения объемных долей фаз.

На рис.9 приведены результаты исследования температурной зависимости вязкости расплава при нагреве и охлаждении.

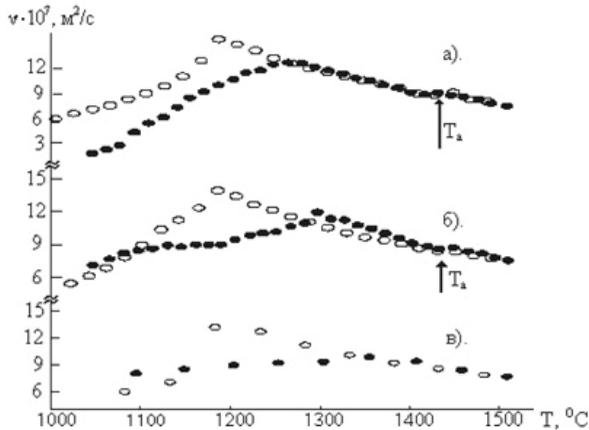


Рис.9. Температурные зависимости вязкости расплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$ в режиме нагрева (•) и охлаждения (°): а – первый цикл (шаг по температуре 15 °С), б – второй цикл (шаг по температуре 15 °С), в – третий цикл (шаг по температуре 50 °С)

В режиме первого нагрева наблюдается рост вязкости с максимумом при 1250 °С, после чего ее значения уменьшаются. При охлаждении вязкость расплава растет до 1190 °С и далее уменьшается с понижением температуры. Отмеченные особенности политерм вязкости качественно воспроизводятся также при втором цикле. Однако, максимум вязкости при нагреве фиксируется при более высокой температуре (≈ 1300 °С). В интервале температур 1300 – 1510 °С политермы первого и второго циклов совпадают в режиме нагрева (рис. 9а, б), а при охлаждении во втором цикле отмечается увеличение гистерезиса вязкости (рис. 9б).

В третьем цикле при нагреве значения вязкости растут до 1350 °С (рис. 9в) и далее совпадают с политермами первого и второго циклов нагревов. Отмечено, что в условиях вискозиметрического эксперимента состояние расплава после первого и второго переплава отличается, то есть зависит от предыстории получения образца перед началом измерений.

Полученные данные показывают, что во всех трех циклах кривая вязкости при нагреве и охлаждении проходит через температурный

максимум, лежащий вблизи интервала температур, отвечающих максимальному значению СОС расплава.

Пятая глава посвящена получению «толстых» аморфных полуфабрикатов нового Ni-сплава с использованием технологии подготовки расплава в керамическом тигле.

«Толстую» ленту получали методом спиннингования струи расплава через отверстие 0,5 мм в кварцевом тигле на медный диск в интервале скоростей от 5 до 12 м/с. Получены образцы аморфной ленты сегментного сечения с максимальной толщиной аморфного слоя 200 мкм.

С использованием новой лабораторной установки по методу Улитовского- Тейлора впервые получены «толстые» микропровода Ni-сплава с диаметром аморфной жилы ($d_{\text{жилы}}$) от 40 до 90 мкм. Отношение диаметров стеклянной оболочки к диаметру жилы составляло 1,15-1,6.

При исследовании «толстых» микропроводов, полученных при очень низких скоростях вытяжки, обнаружен эффект стабилизации аморфной структуры, рис. 10.

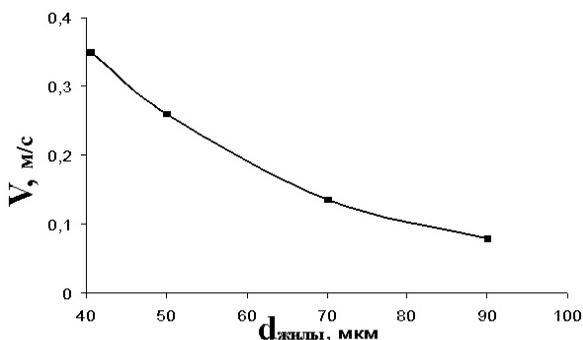


Рис.10. Зависимость диаметра аморфной жилы микропровода в стеклянной оболочке никелевого сплава от скорости вытяжки.

Большому изменению диаметра соответствует незначительное снижение скорости вытяжки - при увеличении диаметра жилы с 40 до 90 мкм требуется снижение скорости вытяжки с 0,35 до 0,08 м/с.

Для получения аморфной ленты скорость вращения закалочного диска составляет ~ 20 м/с. При получении аморфной проволоки диаметром 120-150 мкм методом INROWASP скорость выходящей в слой воды струи расплава составляет ~ 8-10 м/с. В рассматриваемом случае зафиксированная скорость вытяжки расплава в стеклянной оболочке для получения аморфного состояния на 2 порядка ниже. Этот эффект может быть обусловлен действием сжимающих напряжений стеклянной оболочки в процессе вытяжки микропровода из расплава.

Отмечено, что толстая лента и толстый микропровод имеют гладкую, блестящую поверхность, не содержащую дефектов. Излом толстых полуфабрикатов имеет “венозную” структуру, характерную для аморфных материалов. Поэтому такие полуфабрикаты представляют интерес для использования в качестве высокопрочных материалов.

Проведены совместные исследования по получению плазменных покрытий из порошка нового Ni-сплава с размером частиц 50-70 мкм. Покрытия толщиной 0,5 мм напыляли на подложки из стали и дюралюминия. Методами РСА и ДТА показано, что при принятых режимах нанесения содержание аморфной фазы в таких покрытиях достигает 60 %. Данные по СОС сплава свидетельствуют о потенциальной возможности получения слоистых аморфных покрытий большой толщины. Установлено, что нагрев покрытия до температур в интервале 460-757 °С приводит к формированию наноструктуры с высокой твердостью HV = 13 ГПа.

Изучены физические и механические свойства «толстых» аморфных полуфабрикатов Ni-сплава, табл.1.

Таблица 1.

Физические и механические свойства «толстых» быстрозакаленных полуфабрикатов нового Ni-сплава

Тип аморфного полуфабриката	структура	ρ , мкОм/см	HV, ГПа	σ_B , МПа	d_{cr} , мм*
аморфная лента, S = 0,2 мм**	аморф.	170	8,2	2200	-
микропровод с диаметром аморфной жилы $d_{жилы} = 0,042$ мм	аморф.	140	7,9	2500	узел без разрушения
микропровод с диаметром аморфной жилы $d_{жилы} = 0,065$ мм	аморф.	145	8,1	2800	узел без разрушения
микропровод с диаметром аморфной жилы $d_{жилы} = 0,090$ мм	аморф.	148	8,0	2850	узел без разрушения
плазменное покрытие S=0,5 мм	нанокрист.	-	13	-	-

* - критический диаметр узла микропровода;

** - толщина;

Результаты исследований показывают, что удельное электросопротивление (ρ) и термическая стабильность толстых аморфных проводов (T_c) практически совпадают со свойствами аморфной ленты. Из таблицы 1 следует, что литые аморфные полуфабрикаты – лента и провод обладают очень высокой прочностью 2200-2850 МПа, что в два раза превышает прочность обычных аморфных лент.

Испытания на способность к формированию узла в «толстых» микропроводах показали, что во всех микропроводах с диаметром жилы от 40 до 90 мкм напряжения изгиба распределяются равномерно по окружности аморфной жилы, плавно возрастая при уменьшении диаметра петли $d_{ст}$, рис.11.

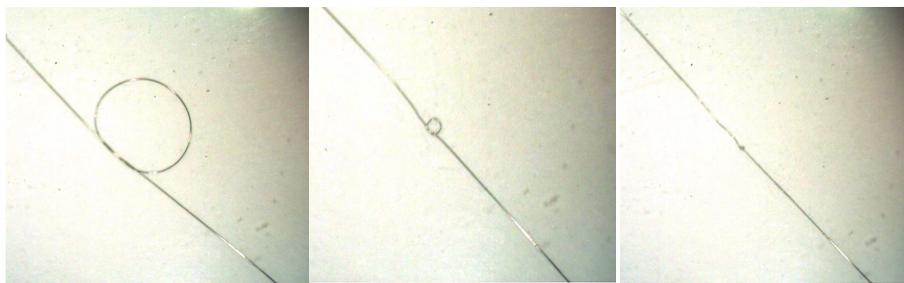


Рис. 11. Стадии формирования узла в аморфном микропроводе нового Ni-сплава с диаметром жилы 90 мкм

Разрушения микропровода не происходит даже после полного затягивания узла. Такой характер деформации свидетельствует о высокой микропластичности аморфных микропроводов и благоприятных перспективах использования таких материалов в качестве высокопрочных.

В шестой главе рассмотрены перспективные области использования нового никелевого сплава.

Высокая стеклообразующая способность нового Ni-сплава указывает на возможность получения из него: “толстой” — до 200 мкм аморфной ленты (методом спиннингования расплава на медный диск); аморфной проволоки, диаметром до 200 мкм (закалкой струи расплава в воде, INROWASP); “толстого” аморфного микропровода в стеклянной оболочке с диаметром аморфной жилы до 90 мкм (методом Улитовского-Тейлора); “толстых”, более 2 мм, аморфных покрытий (методом плазменного напыления); объемных изделий с аморфной структурой (методом изотермического компактирования аморфной ленты, гранул в интервале ΔT существования переохлажденной жидкости).

Экстремально высокая прочность и коррозионная стойкость в сочетании с низкой плотностью аморфного микропровода в стеклянной оболочке из

нового Ni-сплава предполагает возможность его использования в качестве силовых элементов – подвесов, тросов (длиной до нескольких километров).

Совместно с рядом строительных организаций проведены эксперименты по армированию бетона аморфным микропроводом. Отмечена высокая степень сцепления бетона с оболочкой микропровода. При разрушении армированного бетона волокна не выдергиваются из бетона, а рвутся, т.е. бетон разрушается не мгновенно, а в течение промежутка времени.

Традиционным для аморфных микропроводов является использование их в качестве резисторов, благодаря высокому электросопротивлению и близкому к нулю температурному коэффициенту электросопротивления.

Перспективным является создание гибких нагревательных элементов на основе микропровода вместо используемой в настоящее время аморфной ленты для обогрева внутренних элементов зданий, электроподогрева сидений автомобилей и т.д.

Разработанный новый никелевый сплав может быть использован в качестве защитного покрытия токоведущих элементов печатных плат. Механическая твердость такого покрытия выше аналогов в 3 раза, коррозионная стойкость выше на 60 %, повышенная устойчивость к воздействию термоциклов.

Высокие коррозионные и экранирующие свойства ОАС никеля предполагают возможность применения его в качестве защитного покрытия систем считывания и записи информации на магнитных носителях.

Новый никелевый сплав эвтектического состава с низкой температурой плавления и узким интервалом кристаллизации может быть использован в качестве аморфного ленточного припоя для диффузионной пайки жаропрочных никелевых сплавов и специальных легированных сталей. В соответствии с результатами исследований температурной зависимости вязкости такой быстрозакаленный припой, нагретый выше температуры плавления, будет иметь высокую жидкотекучесть, необходимую для заполнения зазора в паяемом шве.

Высокая твердость покрытия с нанокристаллической структурой позволяет использовать его для повышения износостойкости изделий и режущего инструмента.

Микропровод нового сплава в виде ткани может быть использован для создания антенн, коррозионностойких механических фильтров, защитных экранов от электромагнитных воздействий.

Общие выводы

1. На основе физико-химического подхода о взаимодействии фаз-стеклообразователей в расплаве определен околоэвтектический состав никелевого сплава-основы $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{B}_{16,7}\text{Si}_8$ в системе Ni-Si-B с использованием диаграммы состояния. Проведен выбор легирующих добавок для сплава-основы, повышающих устойчивость жидкой фазы и способствующих рафинированию расплава.
2. Предложен состав нового никелевого сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$, обладающего высокой стеклообразующей способностью. Эмпирические критерии стеклообразования никелевого сплава: наличие интервала расстекловывания $\Delta T = 70$ °С, высокие отношения параметров: $T_g/T_s = 0,56$, $T_x/T_s = 0,61$, низкая критическая скорость закалки $R_c = 1,4 \cdot 10^2$ °С/с - соответствуют значениям, приводимым для известных ферромагнитных ОАС.
3. Результаты исследования структуры и свойств сплава в аморфном и кристаллическом состоянии методами рентгеноструктурного, дифференциального термического, резистометрического, металлографического анализа, а также с помощью измерения твердости показали, что в исходном аморфном состоянии сплав имеет высокую термическую стабильность $T_x = 485$ °С, высокую твердость $\text{HV} = 8,2$ ГПа и высокое удельное электросопротивление $\rho = 170$ мкОм·см. Сплав сохраняет аморфную структуру при нагреве до $T_x = 485$ °С.
4. Выявлены особенности механизма расстекловывания нового ОАС никеля, полученного в виде аморфной ленты и аморфного микропровода в стеклянной оболочке. Показано, что в отсутствии напряжений в аморфной ленте кристаллизация протекает в одну стадию по эвтектическому типу. Под действием напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, кристаллизация в микропроводе протекает в две стадии. На первой стадии реализуется метастабильное превращение с участием фазы-стеклообразователя: $A \rightarrow \text{Ni} + \tau$ -фаза, что подтверждает правомерность физико-химического подхода для разработки сплава с высокой СОС.
5. Исследована стеклообразующая способность, фазовый состав и микротвердость литых образцов объемного аморфного сплава $\text{Ni}_{64,4}\text{Cr}_{4,9}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{B}_{16,2}\text{Si}_8\text{C}_{0,5}$, закаленных от различных температур расплава со скоростями, близкими к критическим. Установлена температура закалки расплава $T = 1210$ °С, обеспечивающая

- максимальную стеклообразующую способность и высокую микротвердость $HV=13$ ГПа.
6. При исследовании температурной зависимости вязкости расплава было отмечено, что максимум на кривой вязкости совпадает с температурой, при которой достигается максимальная стеклообразующая способность, что свидетельствует об особом структурном состоянии расплава.
 7. На основе тигельных технологий плавки с использованием материалов промышленной чистоты из нового сплава получены «толстые» аморфные полуфабрикаты в виде: лент толщиной 200 мкм, микропровода в стеклянной оболочке с диаметром жилы 40-90 мкм и плазменных покрытий. Особенностью «толстых» литых полуфабрикатов является высокая прочность 2200-2850 МПа и пластичность при изгибе, обусловленная высоким качеством поверхности и отсутствием дефектов, присущих обычным лентам и проводам.
 8. При получении «толстого» аморфного микропровода в стеклянной оболочке необходимая скорость вытяжки на два порядка ниже скорости перемещения свободной струи расплава при закалке методами спиннингования. Отмеченный эффект резкого снижения скорости закалки может быть связан с влиянием сжимающих напряжений стеклянной оболочки на процесс затвердевания расплава.
 9. Перспективы практического использования нового аморфного никелевого сплава связаны с высоким уровнем механических и физических свойств, реализуемых при получении «толстых» лент, проводов, покрытий. Высокие прочностные, резистивные, коррозионные характеристики сплава позволяют рекомендовать его для использования в качестве силовых элементов – тросов и подвесов, износостойких покрытий, нагревательных элементов, резисторов, режущего инструмента и композитов.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Куракова, Н.В. Сплав на основе никеля с высокой стеклообразующей способностью: выбор состава, получение, структура и свойства [Текст] / Н.В. Куракова, П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Т.А. Свиридова, Ю.К. Ковнеристый // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 66-72.
2. Куракова, Н.В. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленного объемного аморфного сплава на основе никеля [Текст] / Н.В. Куракова,

- В.В. Молоканов, И.В. Стерхова, П.П. Умнов, В.И. Ладьянов, Л.В. Камаева // Металлы. 2007. № 6. С.89-93.
3. Куракова, Н.В. Формирование плазменных покрытий с нано и аморфной структурой [Текст] / Н.В. Куракова, В.В. Молоканов, В.И. Калита, Д.И. Комлев, П.П. Умнов // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 4. С.18-25.
 4. Молоканов, В.В. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава [Текст] / В.В. Молоканов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Т.А. Свиридова, А.Н. Шалыгин, Ю.К. Ковнеристый // Перспективные материалы. 2006. № 2. С.5-14.
 5. Умнов, П.П. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила - стеклянная оболочка [Текст] / П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Н.В. Куракова, А.Н. Шалыгин, В.Н. Гришин, А.Г. Колмаков, Ю.К. Ковнеристый // Деформация и разрушение. 2007. № 10. С. 40-46.
 6. Стерхова, И.В. О вязкости объемно-аморфизируемого расплава $Ni_{64,4}Cr_{4,9}Fe_4Mn_2V_{16,2}Si_8C_{0,5}$ [Текст] / И.В. Стерхова, Л.В. Камаева, В.И. Ладьянов, Н.В. Куракова, В.В. Молоканов // Вестник УрО РАН. Сер. физика. – 2007. - № 4. - С. 77-82.
 7. Куракова, Н.В. Влияние состояния расплава на структуру и свойства эвтектического Ni-сплава [Текст] / Н.В. Куракова // Перспективные материалы. Спец. выпуск. 2007. (ноябрь). С.33-38.