

УДК: 669.15.779.539.213:621.318.3

М. О. АНОСОВА, Ю. В. БАЛДОХИН**, В. В. ВАВИЛОВА*,
В. П. КОРНЕЕВ*, Б. Л. ЛЕВИНТОВ***, В. Н. ТИМОФЕЕВ*, С. К. НАМАЗБАЕВ****

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Fe-P-Si-Mn-V-C ПРИ ОТЖИГЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ КЛАСТЕРОВ И НАНОФАЗ

Приведены результаты исследований с использованием различных видов воздействия по созданию нанокристаллической структуры с уникальным сочетанием физико-химических свойств в процессе контролируемой кристаллизации аморфных сплавов, полученных на основе электротермического феррофосфора.

Нами на протяжении ряда лет проводились исследования по использованию побочных продуктов фосфорного производства для получения аморфных магнитно-мягких сплавов. Это приводило к снижению их стоимости по сравнению с существующими и позволяло решать проблему утилизации железофосфористых продуктов. Вначале получали закалкой из жидкого состояния тройные аморфные сплавы (AC) Fe-P-M (M: Si, Mn, V), т.е. практически со всеми элементами, содержащимися в этих отходах; затем в четверных системах Fe-P-Si-M. Полученные AC по магнитным свойствам были сопоставимы с широко известными [1-3]. В дальнейшем было установлено, что частичной кристаллизацией AC при отжиге можно получить нанокристаллическую структуру и достичь повышения магнитных и прочностных свойств [4, 5].

Целью настоящей работы было получение в аморфном состоянии пяти- и шестикомпонентных сплавов систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C, изучение процессов их кристаллизации и анализ нанокристаллической структуры. Эти сплавы по составу приближаются к электротермическому феррофосфору, что представляет возможность его рационального использования.

AC систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C были приготовлены методом сверхбыстрой закалки на вращающемся медном диске со скоростью охлаждения $10^5\text{-}10^6\text{ K/c}$; толщина полученных лент составила 23-28 мкм.

Для исследования AC применяли методы: мессбауэровской спектроскопии; рентгеновской дифракции на Co и Fe, К α -излучении; дифференциального термического анализа (DTA) при скорости нагрева $v_h=13\text{ K/min}$; измерение микро-

твердости при нагрузке 0,02-0,05 Н. Отжиг AC проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в течение $t=10\text{ min}$; температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) AC выбирались на основании данных термического анализа.

Размер выделившихся фаз определяли для всех сплавов, отожженных в температурном интервале до 873 К, методом Селякова-Шерера, а для сплавов оптимальных составов также методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и дифракции.

Для проведения мессбауэровских исследований использовался спектрометр с постоянным ускорением в режиме «двуихсторонней пилы» для исключения искажения фона от геометрии эксперимента при движении источника ^{57}Co (Cr) активностью 15 мКю. Изомерные сдвиги подспектров определялись относительно $\alpha\text{-Fe}$. Для расчетов спектров применялась компьютерная программа Normos Dist. Из распределения магнитных сверхтонких полей определяли параметры подспектров и их процентное содержание. Мессбауэровские спектры снимали при комнатной температуре.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, быстрозакаленные сплавы систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C имели аморфную структуру. Размеры областей когерентного рассеяния ($L_{\text{ам}}$) составляли от 2,3 до 2,8 нм (табл. 1) и были несколько больше, чем $L_{\text{ам}}=1,6\text{-}1,9\text{ nm}$ в структуре AC системы Fe-P-Si [3], что, по-видимому, связано с образованием более сложных комплексов перед закалкой.

На мессбауэровских спектрах исследованных AC отчетливо выделялся секстет с сильно уширенными линиями, что также указывало на

Таблица 1. Физико-химические свойства сплавов Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C в быстрозакаленном аморфном состоянии* и после отжига при температуре 743 К

Состав, ат.%	$H_{\text{зп}}$, кЭ (*)	$H_{\text{ам}}$, МПа (*)	L_a , нм (*)	Температура кристаллизации T_k , К				$H_m/H_{\text{ам}}$
				T_{k1}	T_{k2}	T_{k3}	T_{k4}	
$\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{14,5}\text{Si}_{3,3}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$	245	5853	2,6	710	726	748	—	1,68
$\text{Fe}_{77}\text{P}_{14,7}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,7}\text{V}_1$	230	5811	2,4	698	708	748	—	2,38
$\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{16,2}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$	245	8313	2,8	718	730	738	—	1,42
$\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$	245	7325	2,3	733	—	—	—	1,8
$\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{1,4}\text{V}_{0,1}\text{C}_{1,9}$	235	6949	2,7	733	753	—	—	2,45
$\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$	234	3900	2,5	723	755	771	807	2,45

сильную разупорядоченность структуры сплавов и отсутствие дальнего порядка. Величина сверхтонкого магнитного поля АС составляла 230–245 кЭ (табл. 1), что сопоставимо с данными для многих АС.

Кристаллизация АС проходила в одну, две или три стадии (рис. 1, табл. 1).

Из анализа следовало, что во всех сплавах системы Fe-P-Si-Mn-V в интервале 0–40 кЭ (табл. 2) присутствовала парамагнитная составляющая в количестве: 38 об.% (1), 21 об.% (2) и 15 об.% (3).

В сплаве с углеродом $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{1,4}\text{V}_{0,1}\text{C}_{1,9}$ (5) парамагнитной фазы не было обнаружено в быстрозакаленном сплаве, но она появлялась в количестве 1 об.% после отжига при 723 К. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в присутствии углерода в АС после отжига происходили процессы, видимо, приводящие к связыванию атомов кремния, которые участвуют в образовании парамагнитных силицидных фаз. В дальнейшем была сделана попытка изменения состава АС путем повышения содержания углерода, а также кремния и марганца для повышения T_k (табл. 1). Был приготовлен сплав $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$, который кристаллизовался в четыре стадии (табл. 1).

Анализ дифрактограмм сплавов, отожженных при 723 К, показал, что фазовый состав сплавов, например, $\text{Fe}_{75,8}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ (рис. 3а) кристаллизовался с выделением большого количества фаз на основе Fe_3P в присутствии фаз: $\alpha\text{-Fe}$, D, R.

Сплав с содержанием 1,9 ат.% С кристаллизовался с образованием помимо Fe_3P и $\alpha\text{-Fe}$ (следы) большого количества фаз Fe_3C и FeSiC в присутствии фазы K (рис. 3б).

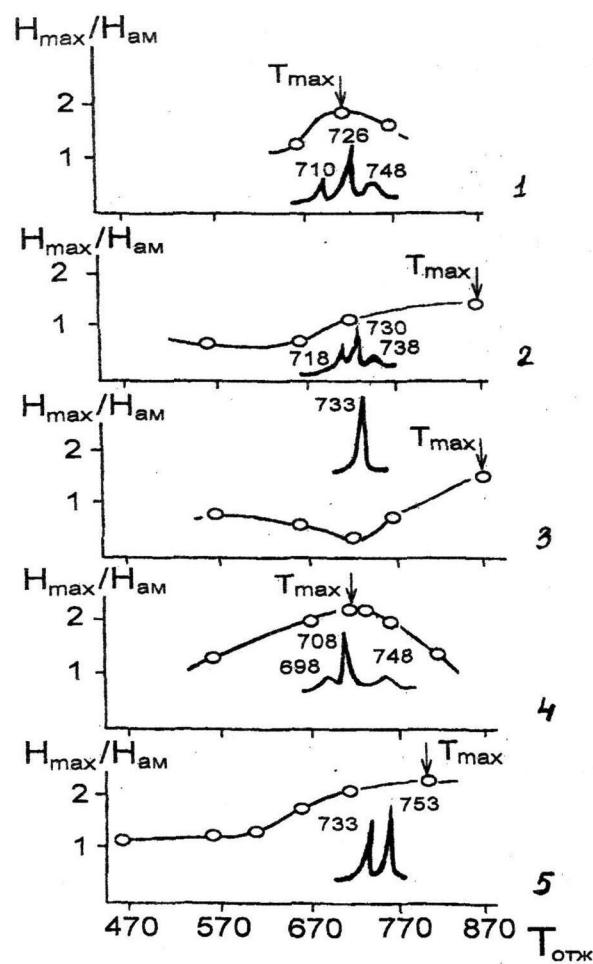


Рис. 1. Данные дифференциального термического анализа и изменение склонности сплавов к упрочнению исследованных сплавов: $\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{14,5}\text{Si}_{3,3}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ (1), $\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{16,2}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ (2), $\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ (3), $\text{Fe}_{77}\text{P}_{14,7}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{3,7}\text{V}_1$ (4), $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{1,4}\text{V}_{0,1}\text{C}_{1,9}$ (5)

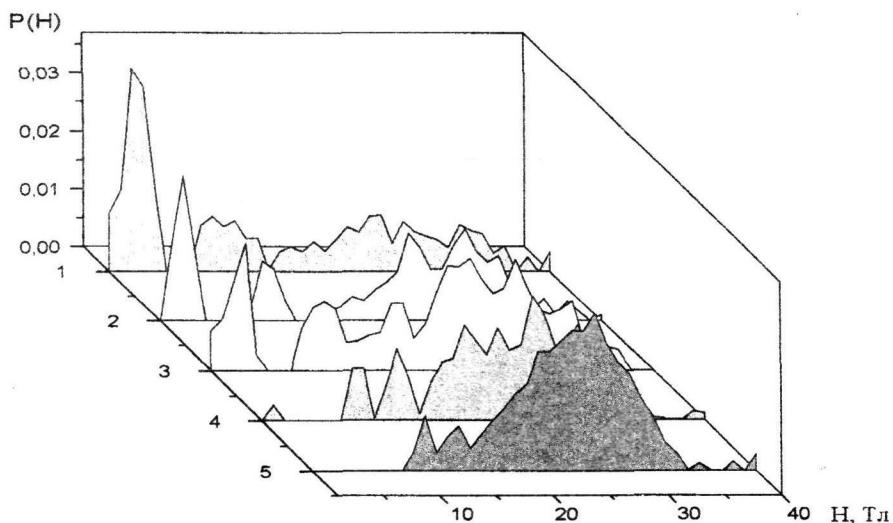
Наконец, в сплаве оптимального состава ($\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$) наблюдалось большое количество фаз Fe_3C и FeSiC в присутствии фаз: $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{P} + \text{K}$.

Таблица 2. Параметры спектров сплавов систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C
после отжига при 723 К ($\tau_{\text{от}}=10$ мин)

№	Состав, ат.%	$\Delta H_{\text{шф}}$, кЭ / S, об. %										
		0-40	50-80	90-110	120-140	150-170	180-200	210-230	240-260	270-290	300-320	330
1	Fe _{75,6} P _{14,5} Si _{5,3} Mn _{3,6} V ₁	38	0	12	4	4	5	8	8	7	7	7
2	Fe _{75,6} P _{16,2} Si _{3,6} Mn _{3,6} V ₁	21	0	11	0	3	7	15	13	16	8	5
3	Fe _{75,8} P _{17,8} Si _{1,8} Mn _{3,6} V ₁	15	0	11	4	8	7	15	12	12	9	7
4	Fe ₇₉ P ₁₄ Si _{3,6} Mn _{1,4} V _{0,1} C _{1,9}	1	0	9	8	10	16	16	20	16	4	0
5	Fe ₇₉ P ₁₄ Si _{3,6} Mn _{1,4} V _{0,1} C _{1,9} *	0	0	5	6	8	15	21	23	15	5	2

* Быстроохлажденное аморфное состояние.

Рис. 2. Параметры мессбауэровских спектров систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C после отжига при 723 К ($\tau_{\text{от}}=10$ мин):
 Fe_{75,6}P_{14,5}Si_{5,3}Mn_{3,6}V₁ (1),
 Fe₇₇P_{14,7}Si_{3,6}Mn_{3,7}V₁ (2),
 Fe_{75,6}P_{16,2}Si_{3,6}Mn_{3,6}V₁ (3),
 Fe_{75,8}P_{17,8}Si_{1,8}Mn_{3,6}V₁ (4)
 и Fe₇₉P₁₄Si_{3,6}Mn_{1,4}V_{0,1}C_{1,9} (5)
 (в аморфном состоянии)



Для образования нанокристаллической структуры АС отжигали при $T_{\text{от}}$ ниже T_c , в связи с чем были проведены мессбауэровские исследования при $T_{\text{от}}=643$ К. На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры сплавов, из анализа которых следует, что при этой температуре происходит

выделение кластеров, которое проявляется изломами на кривых $P(H)$ - H и они оказываются подобными друг другу.

Исключение составляют сплавы системы Fe-P-Si-Mn-V-C, в которых в интервале 0-40 кЭ (рис. 4, табл. 3) либо не возникают парамагнитные

Таблица 3. Параметры спектров сплавов систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C после отжига при 643 К ($\tau_{\text{от}}=10$ мин)

Состав, ат.%	$\Delta H_{\text{шф}}$, кЭ / S, об. %										
	0-40	50-80	90-110	120-140	150-170	180-200	210-230	240-260	270-290	300-320	330
Fe _{75,6} P _{14,5} Si _{5,3} Mn _{3,6} V ₁	1	2	8	8	12	17	20	18	10	2	2
Fe ₇₇ P _{14,7} Si _{3,6} Mn _{3,7} V ₁	3	2	7	8	11	15	20	20	11	2	1
Fe _{75,6} P _{16,2} Si _{3,6} Mn _{3,6} V ₁	1	0	8	10	10	18	21	19	10	2	1
Fe _{75,8} P _{17,8} Si _{1,8} Mn _{3,6} V ₁	1	0	9	9	13	19	20	18	8	3	0
Fe _{76,5} P _{13,6} Si _{4,8} Mn _{2,4} V _{0,2} C _{2,5}	0	0	5	6	8	16	21	24	15	5	0
Fe ₇₉ P ₁₄ Si _{3,6} Mn _{1,4} V _{0,1} C _{1,9}	1	0	7	7	8	16	21	22	14	14	0

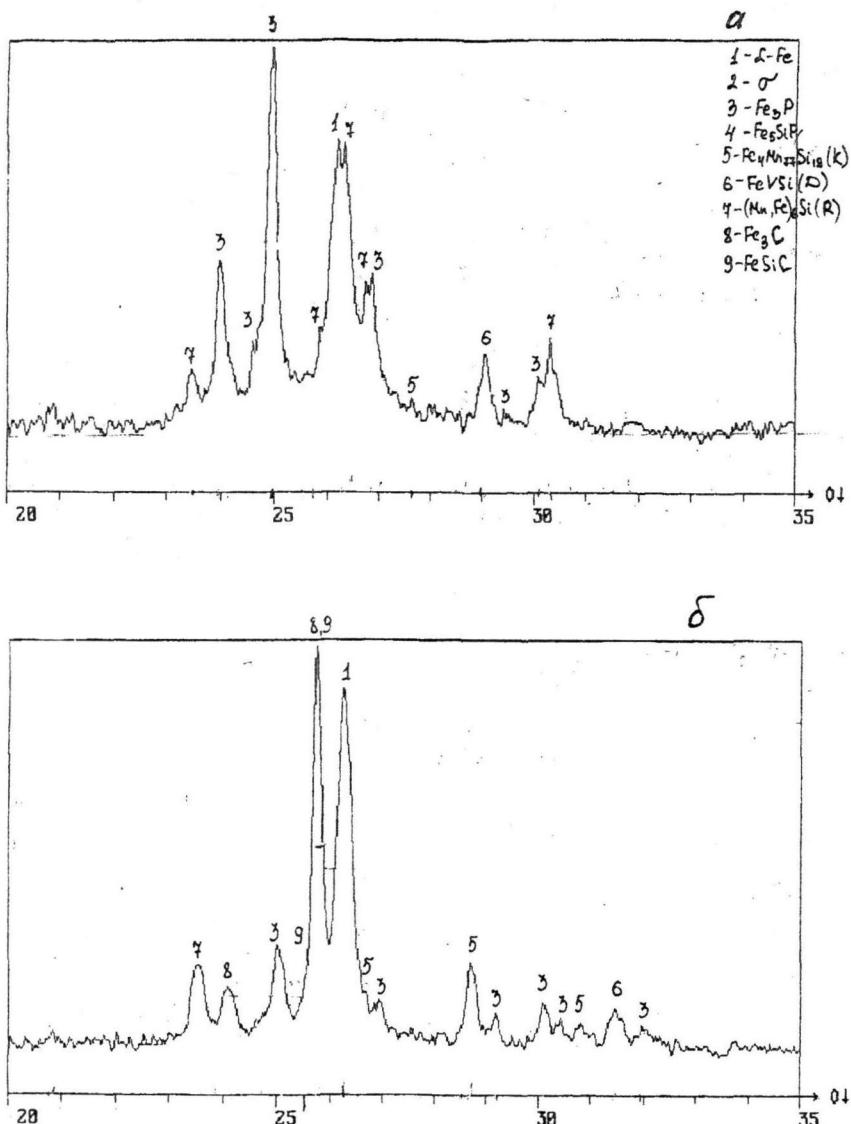


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм сплавов $\text{Fe}_{75.8}\text{P}_{17.8}\text{Si}_{1.8}\text{Mn}_{3.6}\text{V}_1$ (а) и $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3.6}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.1}\text{C}_{1.9}$ (б) после отжига при 743 К ($\tau_{\text{от}} = 10$ мин), $\text{Co}, \text{K}_{\alpha}$ -излучение

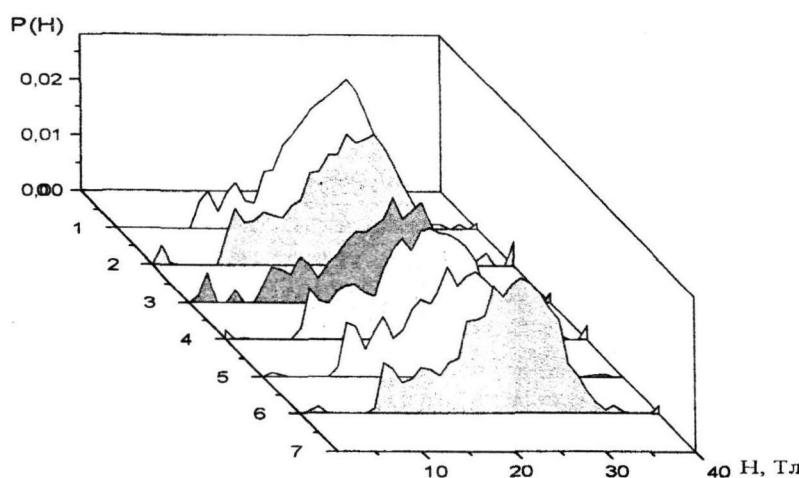


Рис. 4. Параметры спектров сплавов систем $\text{Fe}-\text{P}-\text{S}-\text{Mn}-\text{V}$ и $\text{Fe}-\text{P}-\text{Si}-\text{Mn}-\text{V}-\text{C}$ после отжига при 643 К ($\tau_{\text{от}} = 10$ мин):

$\text{Fe}_{75.6}\text{P}_{13.6}\text{Si}_{4.8}\text{Mn}_{2.4}\text{V}_{0.2}\text{C}_{2.5}$ (1),
 $\text{Fe}_{75.6}\text{P}_{14.5}\text{Si}_{5.3}\text{Mn}_{3.6}\text{V}_1$ (2),
 $\text{Fe}_{77}\text{P}_{14.7}\text{Si}_{3.6}\text{Mn}_{3.7}\text{V}_1$ (3),
 $\text{Fe}_{75.6}\text{P}_{16.2}\text{Si}_{3.6}\text{Mn}_{3.6}\text{V}_1$ (4),
 $\text{Fe}_{75.8}\text{P}_{17.8}\text{Si}_{1.8}\text{Mn}_{3.6}\text{V}_1$ (5)
 и $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3.6}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.1}\text{C}_{1.9}$ (6)

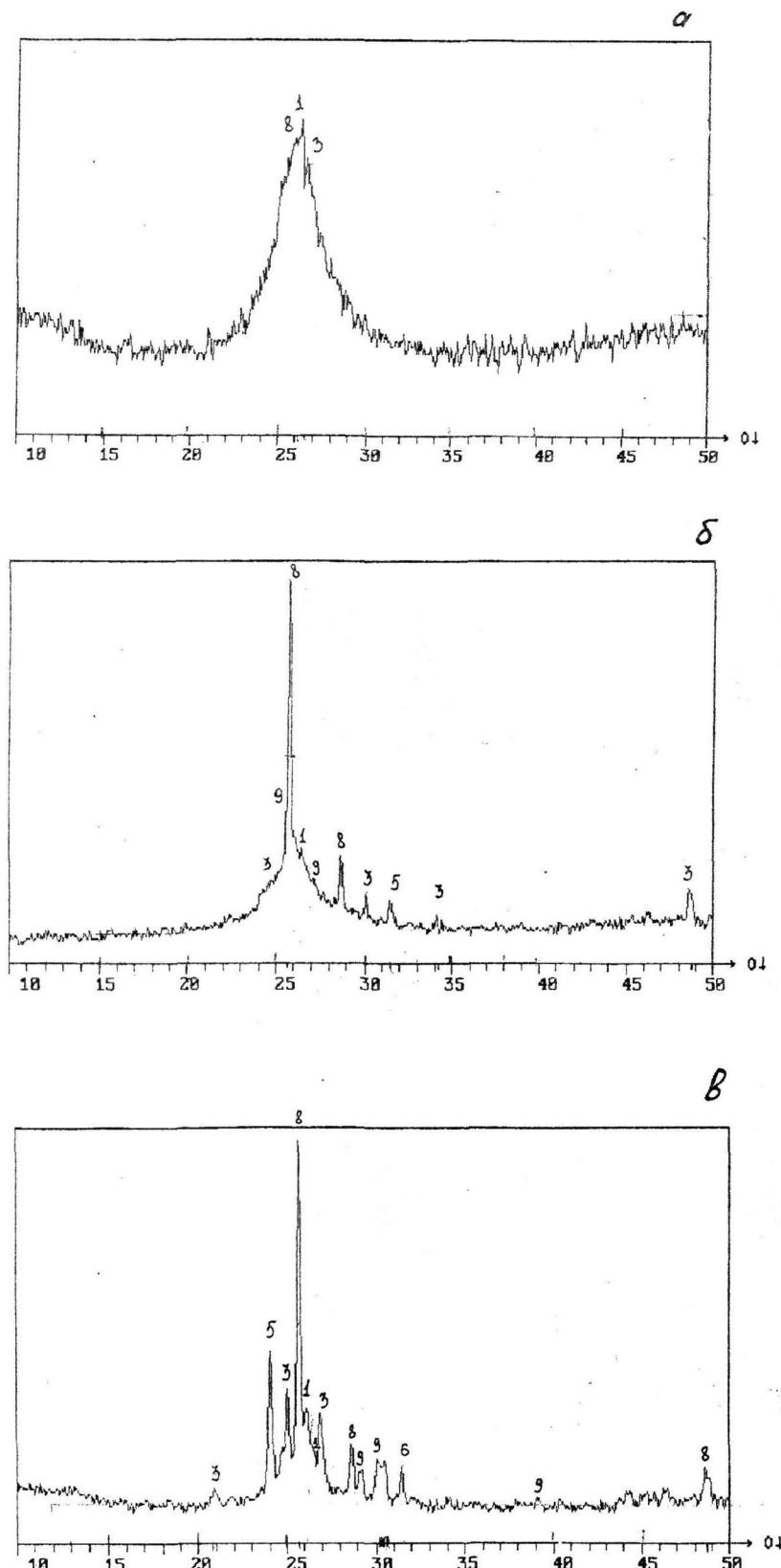


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм сплава $Fe_{75.6}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5}$ после отжига при 673 К (а), 693 К (б) и 743 К (в) ($\tau_{\text{от}}=10$ мин), Co, K_{α} -излучение

фазы, либо их количество оказывается равным 1 об.%.

Таким образом, после отжига при $T < T_k$ парамагнитные фазы присутствуют в меньших количествах, чем после отжига при 723 К, объем парамагнитных фаз не превышает 3 об.% (табл.3). В сплавах с углеродом их количество составляет 1 об.% или 0 об.% в присутствии 1,9 ат.% С или 2,5 ат.% С, соответственно. Таким образом, парамагнитные фазы в АС системы Fe-P-Si-Mn-V образуются при закалке из жидкости в виде кластеров, которые увеличиваются в объеме при повышении $T_{\text{от}}$. В сплаве $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{1,4}\text{V}_{0,1}\text{C}_{1,9}$ эти фазы в объеме 1 % присутствуют после отжига как при 643 К, так и 723 К, а в сплаве оптимального состава

($\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$) их не обнаружено вплоть до $T_{\text{от}} = 723$ К.

На рис. 5 приведены фрагменты дифрактограмм сплава оптимального состава $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$ после отжига при 673 К(а), 693 К(б) и 723 К(в).

Анализ показал, что при $T_{\text{от}} = 673$ К сплав сохраняется в аморфном состоянии с выделением фаз: Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$. При температуре отжига 693 К происходит увеличение количества выделившейся фазы Fe_3C в присутствии фазы FeSiC и небольшого количества фаз: $\text{Fe}_3\text{P} + \alpha\text{-Fe} + \text{D}$.

В сплавах системы Fe-P-Si-Mn-V в процессе отжига образуются нанокристаллические фазы с размерами до 50 нм, а в сплавах системы Fe-P-Si-Mn-V-C их размеры оценены в 1-2 нм (рис. 6).

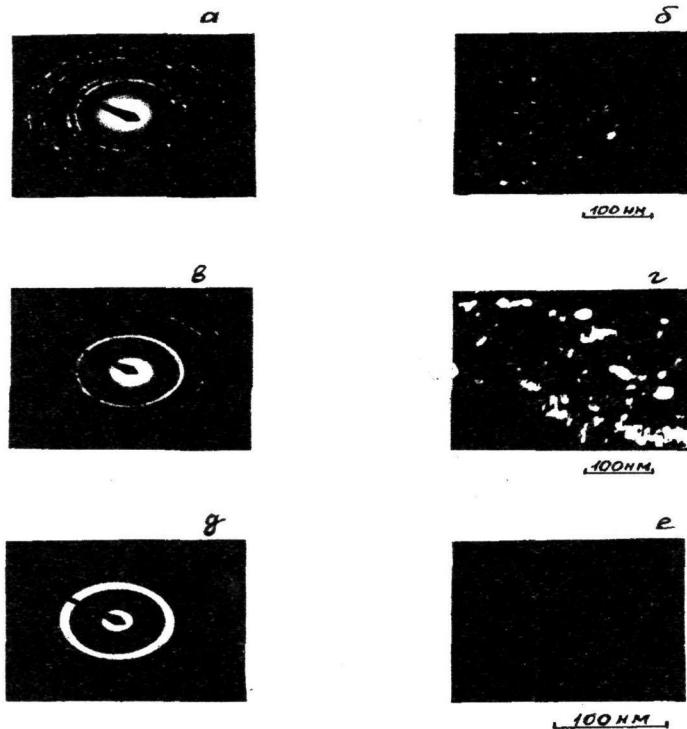


Рис. 6. Картина электронной дифракции и темнопольное изображение сплава

$\text{Fe}_{75,6}\text{P}_{17,8}\text{Si}_{1,8}\text{Mn}_{3,6}\text{V}_1$ (а, б),
 $\text{Fe}_{79}\text{P}_{14}\text{Si}_{3,6}\text{Mn}_{1,4}\text{V}_{0,1}\text{C}_{1,9}$ (в, г)
и $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$ (д, е),
соответственно, после отжига при 643 К
($\tau_{\text{от}} = 10$ мин)

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Сплавы систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C склонны к образованию аморфной структуры из жидкости при скорости охлаждения 10^5 - 10^6 К/с.

2. Отжиг при температуре ниже температуры кристаллизации этих сплавов приводит к образованию нанокристаллической структуры и упрочнению от 1,8 до ~2,5 раз по сравнению с аморфным состоянием.

3. Мессбауэровские исследования сплавов в аморфном и отожженных состояниях показали, что сплавы могут быть легированы всеми элементами, содержащимися в электротермическом феррофосфоре, и обладать магнитно-мягкими свойствами.

4. Оптимальными магнитными свойствами обладают аморфные и нанокристаллические сплавы системы Fe-P-Si-Mn-V-C в отсутствие или при малом количестве (до 1 об.%) парамагнитных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левинтов Б.Л., Башаева Л.А., Ковнеристый Ю.К., Вавилова В.В. и др. Патент №2075871 от 18.03.1994 г. «Шихта для получения аморфных магнитно-мягких сплавов». Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений от 20.05.1997 г.

2. Балдохин Ю.В., Вавилова В.В., Ковнеристый Ю.К., Кочетов Г.А., Палий Н.А. Образование нанокристаллов в системе Fe-P-Si-Mn. // ДАН. 2000. Т. 374, №5. С. 637-639.

3. Балдохин Ю.В., Вавилова В.В., Ковнеристый Ю.К., Колотыркин П.Я., Палий Н.А., Соломатин А.С. Мессбаузовское исследование образования нанокристаллов при отжиге аморфных сплавов системы Fe-P-Si // Неорганические материалы. 2003. Т. 39, №5. С. 576-582.

4. McHenry M.E., Johanson F., Okumura H., et.al. / The kinetic of nanocrystallization and microstructural observation in Finemet, Nanoperm and Hitperm nanocomposite magnetic materials // Scripta Mater. 2003. V. 42. P. 881-887.

5. Kulik T. Nanocrystallization of metallic glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. V. 287. P. 145-161.

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва;

**Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва;

***АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы

Поступила 20.08.08г.