

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт новых материалов и технологий  
Кафедра термообработки и физики металлов

На правах рукописи

Никульченков Николай Николаевич

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВАХ НА  
ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, СКЛОННЫХ К АМОРФИЗАЦИИ

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Лобанов Михаил Львович

Екатеринбург – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 Историческая справка.....	11
1.2 Структура аморфных сплавов.....	14
1.3 Свойства аморфных сплавов.....	26
1.4 Способы получения аморфных сплавов.....	35
1.5 Аморфизация из твердого состояния.....	41
1.6 Покрытие «glass film» ЭАС.....	42
1.7 Постановка задачи и цели исследования.....	50
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1 Материалы исследования.....	52
2.1.1 Нанокристаллический сплав Finemet.....	52
2.1.2 Покрытие glass film ЭАС.....	53
2.1.3 Металлический порошок Fe-3%Si .....	55
2.2 Методики исследования .....	57
2.2.1 Экспериментальные методики.....	57
2.2.1 Методики численного моделирования.....	59
Глава 3. ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$ .....	61
3.1 Исследования структурных состояний технического аморфного сплава $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$ .....	61
3.2 Моделирование структурных состояний аморфного сплава $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$ .....	67
3.3 Оптимизация параметров отжига магнитопроводов из технического аморфного сплава $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$ .....	75
3.4 Выводы к главе 3 .....	83

ГЛАВА 4. АМОΡФНОЕ СОСТОЯНИЕ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ СИСТЕМЫ Fe-Si-Cu-O-Mg .....	84
4.1 Поверхность ЭАС после ОО (ЗВО).....	86
4.2 Закономерности грунтообразования ЭАС при ВТО .....	88
4.3 Механизм образования аморфной фазы .....	106
4.4 Влияние Mn и Cu на процесс аморфизации .....	110
4.5 Выводы к главе 4 .....	113
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СИСТЕМЫ Fe-Si-Mg-Cu С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ АМОΡФНОЙ ФАЗЫ.....	114
5.1 Получение порошка сплава Fe-3%Si.....	116
5.2 Окисление порошка сплава Fe-3%Si.....	117
5.3 Химико-термическая обработка порошка сплава Fe-3%Si.....	123
5.3 Заключение к главе 5 .....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	135

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Металлические стёкла – металлические твердые тела с аморфной структурой, то есть тела, не имеющие дальнего порядка в расположении атомов. В отличие от металлов с кристаллической структурой, аморфные металлы характеризуются фазовой однородностью, их атомная структура аналогична атомной структуре переохлаждённых расплавов [1]. К началу текущего столетия годовые объёмы производства и применения аморфных материалов измеряются сотнями тысяч тонн [2]. Это обусловлено, прежде всего, высоким уровнем и/или уникальными сочетаниями целого ряда структурно-зависимых физических свойств, прежде всего магнитных и механических, сплавов в неупорядоченном структурном состоянии [1-3].

Благодаря своим магнитным свойствам аморфные сплавы на основе Fe, Co, Ni используются при производстве магнитных экранов, магнитопроводов различного рода устройств для преобразования электроэнергии [4]. Сверхтонкие магнитомягкие аморфные ленты предполагают сверхвысокие скорости охлаждения. Реализация подобных скоростей, особенно для массивных образцов, создает большие трудности при промышленном производстве. Также очевидная нестабильность аморфных металлических материалов при нагреве существенно ограничивает область их применения. Практически все промышленные аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа характеризуются пониженным значением магнитной индукции по сравнению с электротехническими сталями. Последнее связано с высокой концентрацией (около 20 ат. %) «немагнитных» атомов – аморфизаторов в химическом составе сплавов [5].

Несмотря на достаточно большое количество известных химических композиций аморфных сплавов, в настоящее время разработка новых составов для получения объемных изделий (bulk metal glass), или оптимизация составов

уже известных металлических стекол для повышения их термостабильности или увеличения количества атомов металла в их составе, является актуальной задачей.

### **Степень разработанности темы**

Исследование аморфных металлов восходит к 1960 г., когда в Калифорнийском технологическом институте группой под руководством профессора Pol Duwez было получено металлическое стекло  $Au_{75}Si_{25}$  [6]. В настоящее время изучением структуры и свойств аморфных металлических материалов занимаются как зарубежные (Inoue A., Suryanarayana C. Miracle D.B, Cheng Y.Q. и др.) [7-10], так и российские (Молотилев Б.В., Глезер А.М., Стародубцев Ю.Н., Лузгин Д.В. и др.) исследователи [1, 11-13]. Особую роль в российском сегменте исследователей металлических стекол занимает Крапошин В.С., описавший аморфную структуру, как сложную многокомпонентную модель, имеющую симметричные, то есть кристаллографические основы [14].

Физические, механические и химические свойства металлов в аморфном состоянии существенно отличаются от их свойств в кристаллическом состоянии. Большинство исследователей связывают данные особенности металлических стёкол с их высокой микроскопической однородностью, то есть отсутствием дефектов структуры типа межзеренных границ, дислокаций и т.п. Детальная теория, объясняющая свойства и явления в металлических стёклах к настоящему времени полностью не разработана, и является предметом научных исследований.

Способы получения аморфного состояния материала могут быть отнесены к одной из следующих групп: закалка из жидкого состояния, закалка из газовой фазы, аморфизация кристаллического тела при высокоэнергетических воздействиях, химическая или электрохимическая металлизация [9]. Все имеющиеся способы предполагают сверхвысокие скорости охлаждения, и, соответственно, получение материала в виде «сверхтонкого» объекта. До

настоящего времени ведутся работы по созданию металлических материалов, реализация аморфного состояния в которых предполагает пониженные скорости охлаждения, что делает возможным получение из них массивных изделий [9]. Также очевидной проблемой производства и эксплуатации изделий из аморфных материалов является их термостабильность. При нагревании до сравнительно невысоких температур аморфное состояние кристаллизуется с безвозвратным утрачиванием, присущим ему уникального комплекса свойств.

Побудительным толчком к проведению данной работы явилось установление термостабильного в большом интервале температур аморфного состояния в системе Fe-Si-Mg-O [15]. Аморфная фаза была зафиксирована при исследовании процессов, протекающих при высокотемпературном отжиге (ВТО, ~ 1150 °С), на поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным термостойким покрытием (MgO).

**Целью настоящей работы** являлось установление структурных состояний в системах на основе железа, склонных к аморфизации, для разработки способов управления ими и получения новых сплавов с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Проведение комплексного исследования фазовых и структурных превращений в промышленном аморфном сплаве типа Finemet.
2. Разработка способов управления структурой промышленных аморфных сплавов типа Finemet.
3. Проведение исследования структурообразования в поверхностном слое технического сплава Fe-3%Si при его взаимодействии с MgO в процессе высокотемпературного отжига.
4. Установление механизма образования и состава аморфной фазы в поверхностном слое технического Fe-3%Si в процессе его отжига.
5. Разработка способа получения порошка системы Fe-Si-Mg-Cu с

повышенным содержанием термостабильной аморфной фазы, который может служить материалом для производства объемных изделий.

### **Научная новизна**

1. Показана применимость модели структурных единиц к анализу состояний и процессов, реализующихся в аморфных металлических сплавах на основе железа.

2. Впервые продемонстрирована последовательность термохимических реакций, реализующихся в поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным гидратированным MgO при высокотемпературном отжиге в водородной атмосфере (H<sub>2</sub>).

3. Впервые обнаружено аморфное состояние в системе Fe-Si-Mg, которое возникает путем аморфизации из твердого состояния в температурном интервале  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и характеризуется термостабильностью.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработан численный алгоритм моделирования отжига магнитопровода из аморфного сплава типа Finemet. С использованием данного алгоритма оптимизирована термическая обработка магнитопроводов для получения нанокристаллического состояния, характеризующегося наилучшими магнитными свойствами.

Показана возможность получения аморфного термостабильного состояния за счет растворения комплексов Mg<sub>2</sub>Si в ОЦК-железном твердом растворе при температурах  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Поданы заявки на патенты на изобретения: 1) вещества «Аморфный магнитный сплав на основе системы железо-кремний»; 2) способа термообработки «Способ термической обработки магнитопровода из аморфной ленты на основе сплава железа».

## **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих зарубежных и российских учёных в области аморфных металлических материалов, а также исследований в области процессов образования электроизоляционного покрытия на поверхности технического сплава Fe-3%Si при его производстве. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования: дифференциально-сканирующая калориметрия, дилатометрия, рентгеноструктурный фазовый анализ, оптическая и растровая электронная микроскопии, микрорентгеноспектральный анализ, оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда, моделирование термодинамических равновесий и трехмерных атомных структур.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Влияние температуры на фазовые и структурные превращения промышленного аморфного сплава  $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$ .
2. Оптимизация параметров термической обработки магнитопроводов из промышленных аморфных сплавов типа Finemet.
3. Последовательность термохимических реакций, реализующихся в поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным MgO при высокотемпературном отжиге в водородной атмосфере.
4. Механизм образования термостабильной аморфной фазы в системе Fe-Si-Mg.
5. Способ получения порошка системы Fe-Si-Mg-Cu с повышенным содержанием термостабильной аморфной фазы, который может служить материалом для производства объемных изделий.

**Степень достоверности результатов исследований и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечиваются использованием**



комплекса аттестованных, дополняющих друг друга методов исследования, а также соответствием полученной в работе информации данным других исследований.

### **Личный вклад**

Результаты работ, представленные в диссертации, получены самостоятельно или совместно с соавторами публикаций. Автор принимал участие в проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов. Обсуждение и анализ полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты и положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на конференциях: VI Международная молодежная научная конференция, посвященная 70-летию основания физико-технологического института, г. Екатеринбург, 20–24 мая 2019 г.; XX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых, г. Екатеринбург, 3–7 февраля 2020 г.; VII Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020, г. Екатеринбург 18–22 мая 2020 г.; VI международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг", г. Сочи, 18–22 мая 2020 г.; XIV Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», г. Екатеринбург, 9–13 ноября 2020 г.; XV международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», г. Екатеринбург 2021, 20–24 декабря 2021 г.; XXI Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых, г. Екатеринбург, 7–11 февраля 2022 г.

## **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 9 работ в рецензируемых научных изданиях, 7 из которых индексируются в базах данных Scopus и Web of Science.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Историческая справка

Начало изучения аморфных металлов было положено в 1960 году [6]. Сотрудники Калифорнийского технологического института под руководством профессора Пола Дювеза (Pol Duwez) получили металлическое стекло  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  методом быстрой закалки из жидкого состояния (от  $\sim 1300$  °С до комнатной температуры). Был проведен дифракционный анализ полученного аморфного образца в виде фольги (площадь  $\sim 0,2$  мм<sup>2</sup> толщина  $\sim 10$  мкм) с использованием излучения  $K_{\alpha}$  Си. Было предположено, что множество фаз аморфного металла находятся в неравновесном состоянии, поскольку распад твердого раствора был обнаружен после того, как 24 часа образец находился при комнатной температуре. Сделаны выводы, что подобные металлы и сплавы, не имеющие кристаллической структуры, могут быть интересны из-за возможных сверхпроводящих свойств.

В работе [16] 1966 года группа исследователей отметила, что исследование аморфного бора является одним из ключевых направлений в области металлических стекол.

Пол Дювез написал обзорную статью, которая была опубликована в 1967 году [17], посвященную быстрой закалке из жидкого состояния. В ней делался акцент на попытках достижения метастабильного состояния металлического стекла, полученного из таких систем двойных сплавов, как Te-Ge, Te-In, Pd-Si. На рисунке 1.1 изображена фотография, на которой видны дендритные области внутри аморфной матрицы [18]. Был сделан вывод, что низкая теплопроводность аморфной матрицы (на основе того, что электропроводность аморфных металлов очень мала) отвечает за существование температурного градиента, создаваемый высвобождением скрытой теплоты кристаллизации и это способствует дендритному росту. В 1970 году был описан первый метод получения (рисунок 1.2) тонкой аморфной ленты [19] (скорость охлаждения  $10^5$  °/с), который

позволял получать непрерывную полосу закаленного материала однородной по толщине (от 10 до 100 мкм). Это делало ее более подходящим объектом для изучения электрических и механических свойств и для рентгеновского анализа.



Рисунок 1.1 – Электронная микроскопия частично кристаллизованного  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ , показывающая дендритные области внутри аморфной матрицы [18]

В обзорной статье 1976 года S. Такаюама [20] отмечено, что сплавы, содержащие металлоиды и полуметаллы, проще аморфизовать, а также сделан вывод, что структура ближнего порядка металлического стекла несколько отличается от ближнего порядка жидкости.

В этом же году была опубликована статья [7] в которой описывалась первая промышленная установка по производству аморфной ленты, где на вращающийся медный барабан (скорость вращения  $0,5 \dots 1 \cdot 10^4$  об/мин) текла струя жидкого ( $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{40}\text{V}_{20}$ , который быстро охлаждался (скорость  $10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ ), затвердевал и выходил в виде ленты толщиной порядка  $10 \dots 40$  мкм. Дифракционным методом было подтверждено, что лента полностью аморфна. На установке (рисунок 1.2) валы имеют диаметр  $5 \times 5$  см и удерживаются вместе давлением  $p$ , которое составляет от 20 до 90 кг. В 1971 г. проведены механические испытания аморфной нити  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  [22], результаты которых показали высокий предел текучести (853 МПа) и высокий предел прочности (1334 МПа). Эта же исследовательская группа провела испытания

группы образцов разных систем аморфных сплавов в 1974 г. [23] в целях сравнения характеристик в кристаллическом и аморфном состоянии. Результаты показали, что предел прочности всех аморфных сплавов выше своих кристаллических аналогов, при этом сплав сохраняет высокие значения пластичности.

В 1974 году в японском журнале «Nippon Kinzoku Gakkaishi» выходит статья, посвященная коррозионной стойкости аморфного сплава [24]

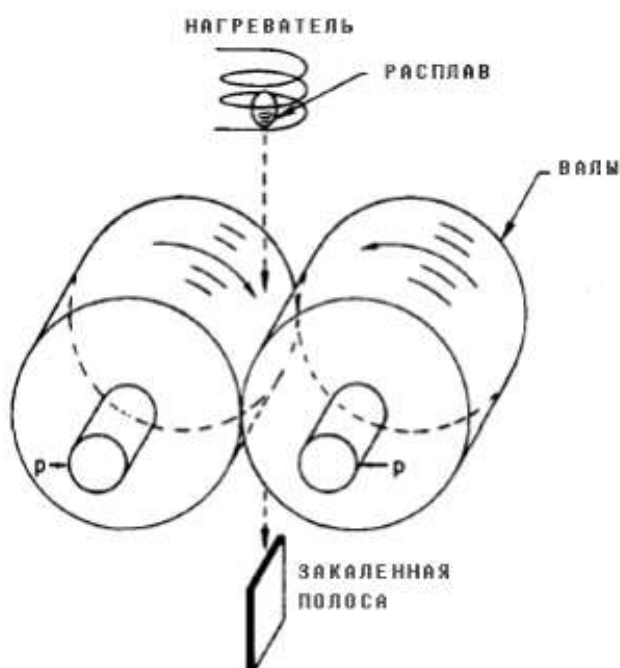


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение устройства закалки [19]

Обнаружена чрезвычайно высокая коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе железа (системы Fe-Cr-P-C и Fe-Cr-Ni-P-C).

В статье 1975 года [25] аморфный сплав (группа сплавов системы Fe-B) представляется в качестве магнитомягкого материала и показаны магнитные свойства, такие как низкая коэрцитивная сила и высокая магнитная проницаемость, которые сопоставимы с лучшими кристаллическими аналогами. На рисунке 1.3 изображена доменная структура на поверхности аморфного  $Fe_{80}P_{13}C$  сплава. Сделан вывод, что этот сплав имеет перпендикулярную магнитную анизотропию, но только в некоторых областях фрагмента. Такая

структура пропадает после отжига образца при температуре 300 °С в течении часа или от приложения растягивающих напряжений. Первые полученные аморфные сплавы были нестабильны, это выразилось в превращениях, происходящих в нем при комнатной температуре, то есть образец не удавалось полностью аморфизовать. Затем были найдены аморфизаторы, элементы, с добавлением которых аморфизация сплава происходила намного проще и создан метод, который позволял легко производить подходящие для исследований образцы.



Рисунок 1.3 – Магнитные домены, обнаруженные на поверхности аморфизованного  $Fe_{80}P_{13}C_7$  сплава. Приложено магнитное поле около 8000 А/м перпендикулярно к поверхности образца [26]

После этого было обнаружено, что аморфные сплавы из всех известных систем обладали наилучшими механическими, антикоррозионными и магнитными свойствами, чем их кристаллические аналоги. Но в виду сложности производства сплава и малых размеров получаемой ленты его распространение не произошло повсеместно.

## 1.2 Структура аморфных сплавов

Существует аналогия в получении аморфного состояния в металлическом расплаве и получением силикатных стекол, в которых замораживается структура, существующая в жидком состоянии [27, 28]. Из-за этого аморфные

металлические материалы часто называют металлическими стеклами. Аморфный сплав можно представить в виде твердого тела, полученного при непрерывном охлаждении жидкости так, что кристаллизация в нем оказывается подавленной [28]. Рисунок 1.4 показывает время, необходимое для получения малого количества кристаллической фазы из переохлажденного расплава. Из диаграммы следует, что при переохлаждении жидкости ниже температуры плавления  $T_m$  скорость кристаллизации не возрастает до бесконечности, а достигает некоторой максимальной величины при температуре  $T_n$ . При нагреве сплава до температуры  $T < T_n$  и изотермической выдержке при этой температуре в течении  $T_x$  начинается кристаллизация.



а – быстрое охлаждение с получением аморфного состояния;

б – изотермический отжиг аморфного сплава с кристаллизацией за время  $t_x$ ;

в – медленный нагрев сплава с кристаллизацией при температуре  $T_x$ ;

$T_m$  – температура плавления;  $T_n$  – температура наибольшей скорости кристаллизации;  $T_g$  – температура стеклования;  $T_x$  – температура

кристаллизации

Рисунок 1.4 – Схематическое изображение диаграммы температура – время – превращение [27]

Если аморфный сплав медленно нагревать от комнатной температуры, то кристаллизация начнется при температуре  $T_x$ , которая тем выше, чем больше скорость нагрева.

Для фиксирования твердого состояния в переохлажденной жидкости необходима высокая скорость охлаждения [30]. Для аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля критическая скорость охлаждения составляет  $10^5 \dots 10^6$  °/с [29], такие скорости охлаждения справедливы для производства ленты толщиной 20...30 мкм [29, 30].

В чистых металлах аморфное состояние получить трудно [17, 31]. Растворенные атомы, особенно если их размер сильно отличается от атомов основного компонента, существенно сдерживают диффузионные перестройки, а, следовательно, стабилизируют аморфное состояние [20, 32].

При увеличении концентрации легирующих элементов температура стеклования  $T_d$ , как правило, растет, а температура кристаллизации  $T_x$  приближается к  $T_g$  [30]. При легировании также снижается температура ликвидус  $T_L$  и, следовательно, уменьшается интервал между  $T_L$  и  $T_g$ , что способствует преодолению этого интервала при охлаждении расплава без кристаллизации. Следовательно, более склонны к аморфизации сплавы, которые имеют глубокую эвтектику. При этом, чем ниже  $T_L$  и выше  $T_g$ , тем лучше сплав подвергается аморфизации.

Для большинства практически важных сплавов отношение температуры стеклования к температуре плавления  $T_d/T_m$  равно примерно 0,45 [33]. При увеличении этого отношения снижается критическая скорость охлаждения расплава и увеличивается толщина аморфной ленты. На рисунке 1.5 представлена область выявленных в настоящее время аморфных сплавов в координатах: критическая скорость охлаждения  $R_c$ , максимальная толщина образца  $h_{max}$  в зависимости от отношения  $T_g/T_m$ . В сплавах, имеющих отношение  $T_g/T_m$ , больше 0,7, критическая скорость охлаждения возрастает до 0,1 °/с и толщина аморфного материала достигает 80 мм [7].



В работах [20; 29; 32] приведена классификация сплавов, в которых легко реализуется аморфное состояние. Наибольший интерес представляют сплавы переходных металлов из конца ряда Периодической системы элементов с металлоидами [20]. В группу металлоидов, способствующих аморфизации металлических сплавов, входят В, Si, С, Р. При введении дополнительных легирующих элементов склонность металлических сплавов к аморфизации может быть существенно повышена [34, 35]. Для газа и кристалла существуют такие теоретические модели как идеальный газ (абсолютный беспорядок в пространственном распределении невзаимодействующих атомов или молекул) и идеальный кристалл (абсолютный порядок в расположении частиц, между которыми действуют существенные силы притяжения). Отсутствие идеальной модели жидкости затрудняет формирование общей теории жидкости. Были сформулированы квазигазовые и квазикристаллические теории. Существенные достижения в понимании структурных особенностей жидкого состояния связаны с моделью, созданной Дж. Берналом в 50-е годы 20-го века [36]. В ней предполагается совершенно неупорядоченная структура жидкости, образованная одинаковыми частицами сферической формы. Рассматривается плотная случайная упаковка жестких сфер, не содержащая пустот такого размера, в которые мог бы поместиться еще один атом-сфера. Такая модель описывала деформацию атомов, которые при их взаимодействии друг с другом, образуют многогранники. Они получили название – псевдоядра.

В качестве единичного фрагмента все они содержат тетраэдр, образованный четырьмя сферами. Прочность сцепления частиц в них выше, чем в группировках других типов, судя по числу связей, приходящихся на одну частицу.

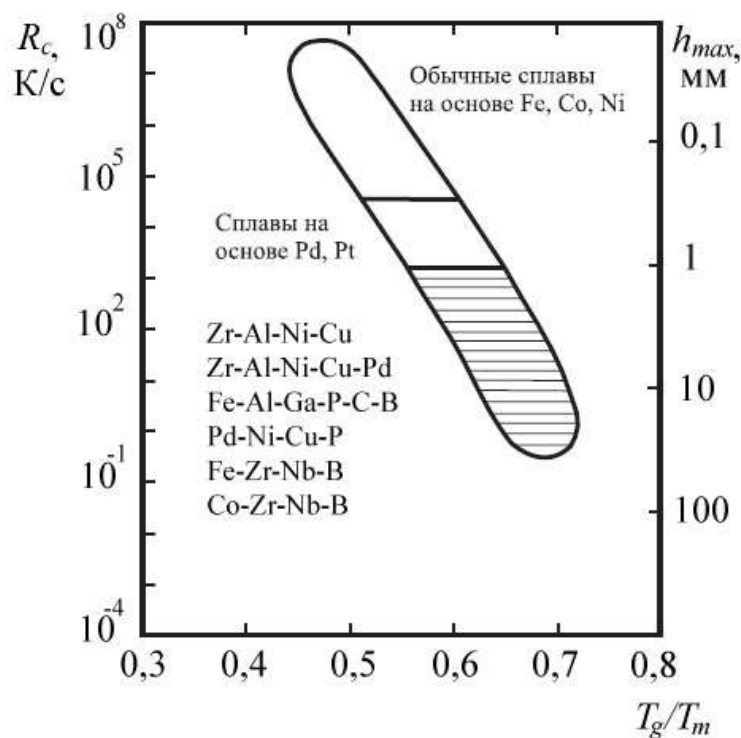


Рисунок 1.5 – соотношение между критической скоростью охлаждения расплава  $R_c$ , максимальной толщиной образца  $h_{max}$  и отношением температуры стеклования к температуре плавления  $T_g/T_m$  для различных типов аморфных сплавов [7, 33]

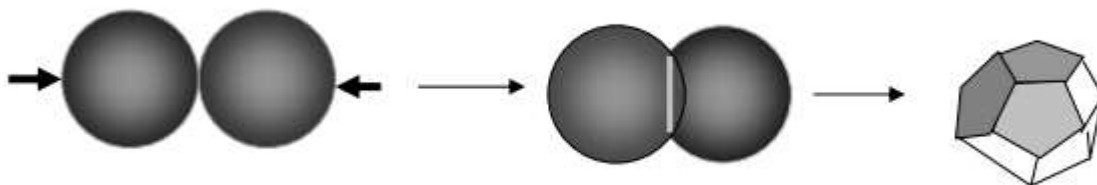
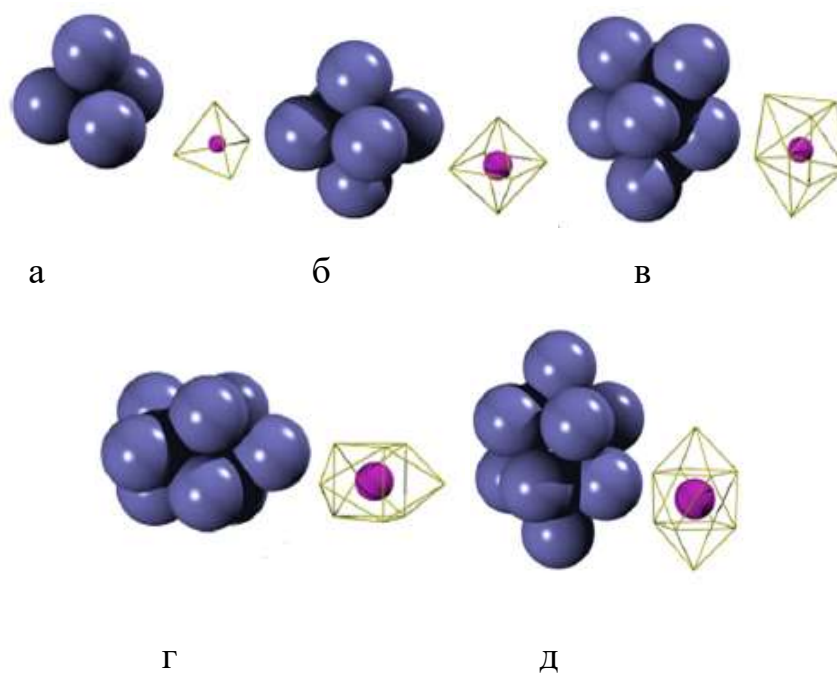


Рисунок 1.6 – Модель деформации атомов, которая показывает взаимодействие атомов жидкости и приводящая к образованию многогранников [37]

Такое соотношение сохраняется до числа атомов в одной группе, равного 13. Тринадцать атомов, один из которых расположен в центре, а остальные 12 распределены на равном удалении друг от друга, находясь в плотном касании с

центральным атомом, образуют очень компактную группу. Центры этих 12 атомов находятся в вершинах икосаэдра – геометрического тела высокой некристаллографической симметрии, обладающего десятью осями симметрии 5-го порядка. Наряду с упомянутыми плотноупакованными псевдоядрами в нерегулярной упаковке сфер имеются пустоты, или локальные разрежения, форма которых соответствует пяти типам канонических многогранников [10, 38] (рисунок 1.7). В работах [9, 39] представлена модель упаковки атомов, которая названа Efficient Cluster Packing (ЕСР – «эффективно кластерно-упакованая») моделью (рисунок 1.8), которая описывает новый путь достижения плотной упаковки атомов.



а – тетраэдр, б – октаэдр, в – трехгранная призма, г – антипризма Архимеда, д – тетрагональный додекаэдр

Рисунок 1.7 – Пять типов полиэдров Бернала в модельных СПУ-структурах. Для каждого типа полиэдра показана упаковка жестких сфер, окружающая пустоту, которая показана на фигуре справа (диаметр фиолетовой сферы соответствует размеру отверстия) [10]

На рисунке 1.9 изображена 3D модель ЕСР, которая показывает, что кластеры атомов имеют  $\alpha$  узел в центре и  $\Omega$  узлы в первой координационной

ячейке и приблизительно к кубической плотноупакованной, которая эффективно заполняет свободное пространство.  $\beta$  узлы окружены октаэдром этих кластеров и  $\gamma$  узлы, которые заключены в тетраэдр кластеров.

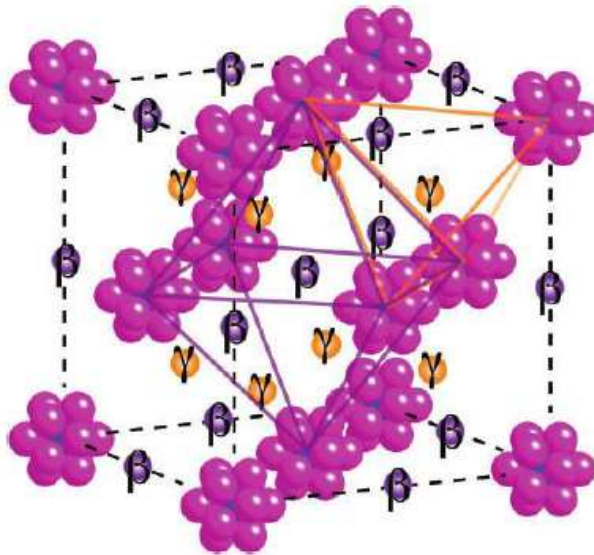


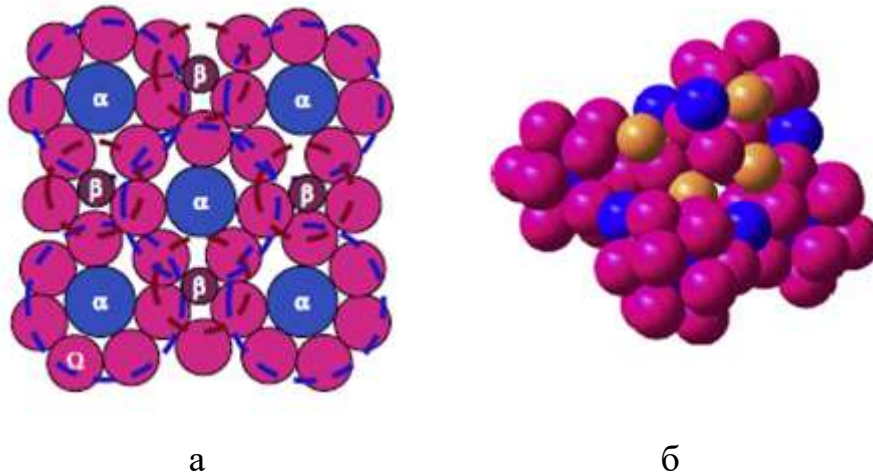
Рисунок 1.8 – Модель ячейки ЕСР структуры металлического стекла.

Расстояние между атомами преувеличено для лучшей иллюстрации узлов атомов [9,41]

В работе [9] описана структурная динамика модели ЕСР, которая опирается на теорию свободного объема. Идея заключается в том, что в переохлажденной жидкости атом попадает в упаковку из соседних атомов. Атом может перемещаться в соседний участок только тогда, когда на следующем участке открывается большое пространство, почти равное атомному объему.

С этой точки зрения, атомарное движение происходит путем процесса обмена продольными связями (рисунок 1.10, а), и серия обменов связями по типу цепной реакции, создает произвольные малые сдвиги в положении на большие расстояния с сопровождающим изменением атомных конфигураций (рисунок 1.10, б). Недавнее компьютерное моделирование далее показало, что в переохлажденных жидкостях атомы диффундируют гораздо более коллективно, чем предполагалось в теории свободного объема. Точно так же считается, что

вязкий поток является диффузионно-подобным процессом, это связано с вызванной напряжениями кооперативной перестройкой малых групп атомов с локальным избыточным свободным объемом [34]. Эта кооперативная перегруппировка дает остаточное увеличение свободного объема с потоком.



а – разрез топологической модели; б – 3D модель

Рисунок 1.9 – Топологическая модель, основанная на координации полиэдра [9; 39]

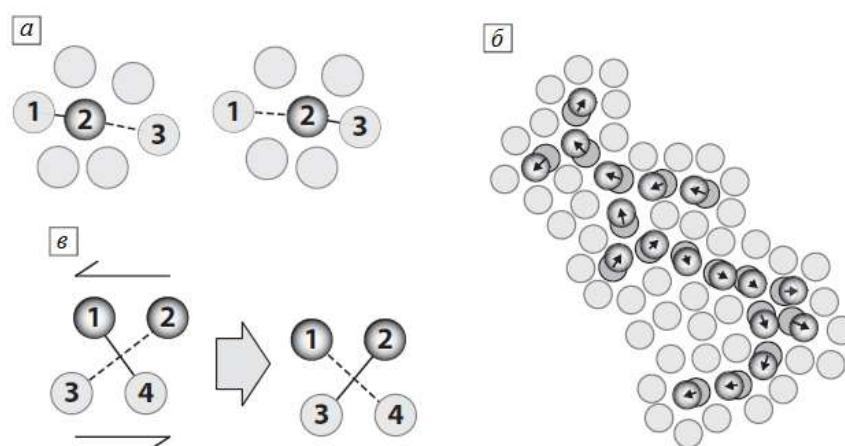
Хотя эта модель свободного объема вязкого потока общепринята, а экспериментальные результаты подтверждают увеличение свободного объема при деформации, детали размера, формы и локальной атомной среды свободного объема, а также атомных перестроек, необходимых для вязкого потока, являются областями активного исследования [42].

Поскольку стекла являются переохлажденными жидкостями, естественно было использовать теорию случайно плотной упаковки для моделирования ближнего порядка в металлических стеклах, заполнив пустоты Бернала в центре кластеров небольшими атомами металлоида [39].

Хотя эта идея была причиной описания стереохимической модели, но, тем не менее, она имеет один критический недостаток, что пустых пространств Бернала слишком мало и они слишком маленькие для размещения растворенного компонента в металлических стеклах. Стереохимически описанная модель была разработана для ближнего порядка и не дает общего описания среднего порядка.

Экспериментальные исследования структуры переохлажденных жидких металлов выявили, что, не смотря на отсутствие в них каких-либо упорядочений кристаллических координаций, представленные Z - кластерами икосаэдрические координации оказались для расплавов универсальными, рис. 1 (а)...(и) [10, 43].

Предложенный В.С. Крапошиным и А.А. Талисом подход [14] позволяет воспроизвести локальные конфигурации ближнего, среднего упорядочения в металлических расплавах, стеклах и дальнего упорядочения нанокристаллических сплавов на основе групповых операций над собранным из 8 тетраэдров (трех линейных тетраэдрических упаковок) 11-вершинным универсальным тетраблоком, рисунок 1.11 (к).



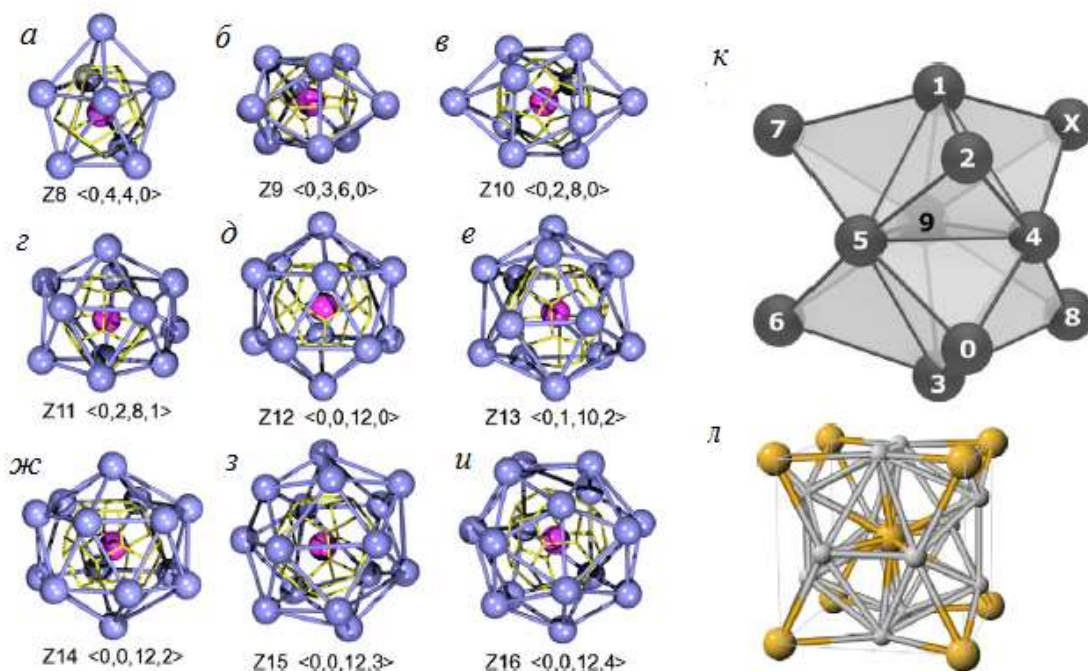
а – процесс обмена продольной связью как единичный процесс для диффузии: связка 1-2 разрезается и образуется новая связка 2-3, когда атом 2 перемещается на часть атомного расстояния; б - группа атомов, движутся вместе. Атомы последовательно каскадом обмениваются продольными связями, с последующим движением атома на большие расстояния. Величина и направление движения атома показаны стрелками; в – обмен поперечным связями является единичным процессом сдвиговой деформации, когда связка 1-4 разрушается, и образуется связка 2-3

Рисунок 1.10 – Структурная динамика модели ЕСР [9]



На этом же рисунке для сравнения приведена трансляционная ячейка (с 18 атомами) высокоплотной кристаллической структуры Франка-Каспера с икосаэдрическим ближним порядком (икосаэдр вписан в куб, рисунок 1.11, л).

В работах [10; 44; 45] проводилось МД – моделирование быстрой закалки расплавов с формированием 3D аморфных, их координационной визуализацией, наблюдением кооперативного движения атомов и расчетов зонных состояний электронных спектров в рамках *ab initio* молекулярной динамики.



*a*-и – *Z* – кластеры, как разновидности искаженных икосаэдрических координаций; *к* – 11-вершинный универсальный тетраблок; *л* – структура Франка-Каспера

Рисунок 1.11 – Фрагменты структуры среднего порядка [10]

Выявленная при моделировании высокая регулярность функций распределения для разноименных атомов в бинарных стеклах на основе переходных металлов ТМ и металлоидов М ( $\text{TM}_{1-x}\text{M}_x\text{:Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$ ) [46] имела масштаб когерентности выше таковых для типичного ближнего упорядочения. Эта тенденция даже усилилась при моделировании обогащенных Al (порядка 80

ат. %) металлических стекол, включающих в состав помимо переходных металлов 3...5 ат. % редкоземельных элементов.

При этом атомы Al группировались вокруг атомов переходных и редкоземельных элементов таким образом, что формируемые координации ближнего упорядочения соответствовали эффективному отношению значений атомных радиусов, составляющих рассматриваемые композиции. Атомы растворяемых в алюминии элементов (переходных и редкоземельных металлов), оказываются центрирующими при кластерообразовании с формированием среднего порядка с включением нескольких кластеров ближнего упорядочения до 9 в центрированных координационных сферах вокруг атомов Fe, Co, Ni (фактически с оболочечной структурой кластеров Al вокруг, вокруг одного из них также центрированного легирующим). Столь высокие значения координационных чисел свидетельствуют о высокой плотности упаковок ближнего порядка и являются результатом заметного сокращения длины связей даже менее рассчитываемых из соотношения размеров (пропорционального отношения, оцениваемого из индивидуальных радиусов чистых элементов). Более того, такие плотноупакованные мезокластеры (кластеры в структуре среднего порядка), с относительно высокими координациями не соответствуют среднестатистическим результатам, полученным экспериментально рассматриваемых стекол ( $Z \sim 6...7$ ). На рисунке 1.12 представлен фрагмент структуры среднего порядка, который состоит из нескольких мезокластеров.

Воспроизведена (рисунок 1.13) наиболее вероятная проекция кластерного упорядочения моделируемых бинарных трехсоставных сплавов Al-TM-REM, где TM – переходный металл, REM – редкоземельный металл [46]. Так при тщательных рентгеновских исследованиях подверженных высоким гидростатическим давлениям аморфных образцов  $Se_{55}Al_{45}$  был обнаружено подобие «фазового перехода» одного аморфного состояния к другому, но значительно с более высокой плотностью [10]. Более того, при циклическом воздействии гидростатического давления от приложения и отпуска нагрузки был



зафиксирован гистерезис в случае тройного сплава La-Ce-Al, обусловленных делокализацией 4f-электронов Ce.

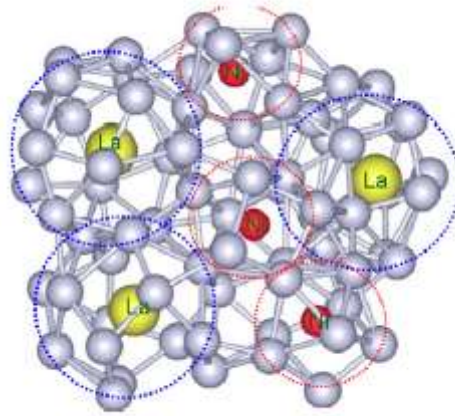
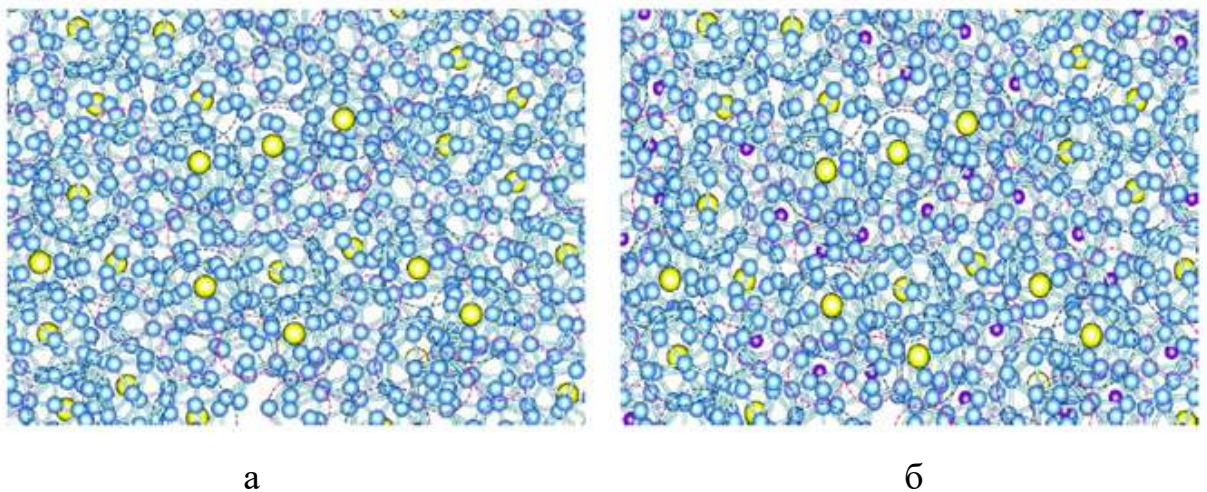


Рисунок 1.12 – Фрагмент структуры среднего порядка в металлическом стекле Al-La-Ni [10]



а – кластеры  $Me_1$  (Al, Pd), бинарных стекол с регулярными сферическими оболочками, центрированными на атомах кремния [47]; б – кластеры  $Me_2$  (Fe, Co, Ni) а также в тройном сплаве с добавлением редкоземельного элемента  $Me_3$  (La, Ce и др.)

Рисунок 1.13 – Формирование высокоплотного среднего порядка в стеклах на основе «ближнего порядка» [46]

Основной проблемой в прогрессе изучения аморфных сплавов, которая была и остается до сих пор является недостаточный уровень знаний о процессах

структурирования, протекающих на атомарном уровне при охлаждении расплавов, стекловании и двухстадийной кристаллизации послеоперационного отжига. В этой главе показаны попытки моделирования аморфной структуры, которое является прекрасным инструментом для ее понимания.

### 1.3 Свойства аморфных сплавов

Как было отмечено ранее, все аморфные сплавы имеют механические, антикоррозионные и магнитные свойства выше, чем свои кристаллические аналоги [22-33].

Известно, что металлические стекла обладают очень высокой прочностью, твердостью и износостойкостью по сравнению с их кристаллическими аналогами [47-49]. В таблице 1.1 представлены механические свойства некоторых аморфных сплавов на основе железа.

Из-за своей неупорядоченной атомной структуры аморфные металлы имеют принципиально разные механизмы деформации по сравнению с поликристаллическими металлами. В работе [50, 51] описана модель деформации металлических стекол. На рисунке 1.14 представлена двумерная схема зоны сдвига в аморфном металле. Смещение (а) происходит в соответствии с приложенным сдвиговым напряжением  $\tau$ , причем верхние более темные атомы движутся относительно нижних атомов. В (б) четыре верхних атома движутся вместе по отношению к нижним атомам, а траектория константы нормального напряжения  $\sigma_n$  определяется в направлении сдвига. В (в) приложенное сдвиговое напряжение  $\tau$ , необходимое для поддержки заданного смещения атомов, нормированное максимальным значением  $\tau$  при  $\sigma_n = 0$ ,  $\tau_0$ . Начало и конец кривой соответствуют началу и концу сдвига, наблюдаемым в (б). Максимальное значение  $\tau$ , необходимое для завершения сдвига, увеличивается с приложенным напряжением сжатия.

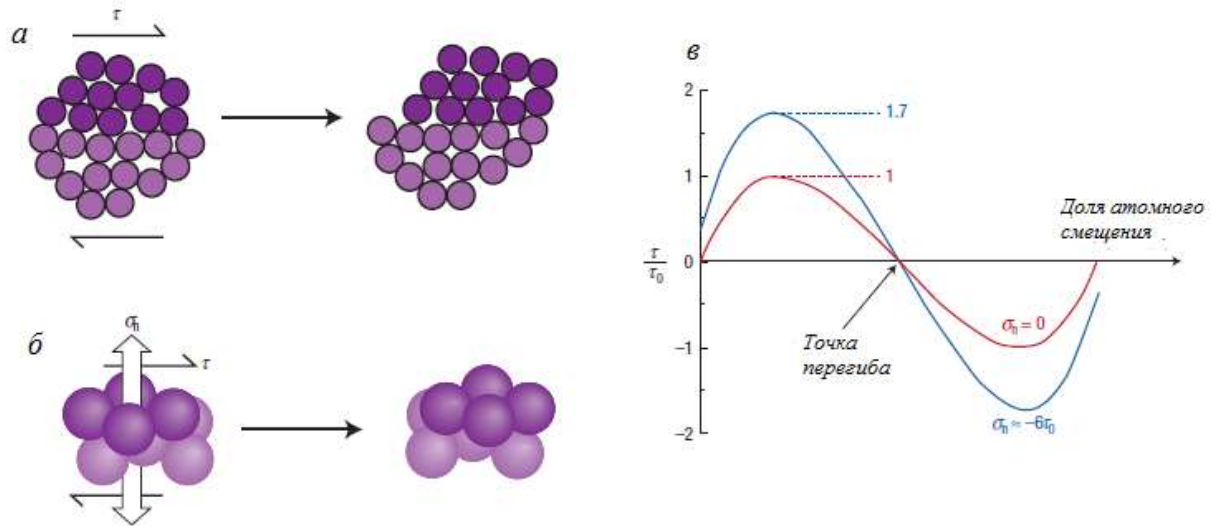
Таблица 1.1 – Механические свойства некоторых аморфных сплавов на основе железа [29]

Сплав	$\sigma_{0,2}$ , ГПа	$\sigma_B$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	G, ГПа	E, ГПа	$\nu$
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$	3,4	3,8	0,6	73	195	0,334
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{64,5}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_{0,5}$	3,7	4,1	0,55	73	192	0,317
$\text{Fe}_{59}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$	3,8	4,4	0,8	73,4	204	0,319
$\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{13}\text{B}_8\text{Er}_1$	3,9	4,04	0,1	82,5	220	0,32
$\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_1$	3,75	4,14	0,25	81,9	220	0,32
$\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{18}\text{B}_3\text{Er}_1$	3,6	4,09	0,4	80,2	210	0,32
$\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{19}\text{B}_2\text{Er}_1$	-	-	-	78,8	209	0,33
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{58,5}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_{0,5}$	3,7	4,1	0,35	76,2	200	0,32
$\text{Fe}_{71}\text{Mo}_5\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$	2,45	3,15	3,6	62	-	-
$\text{Fe}_{66}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$	2,55	3,25	1,7	66,1	176	0,33
$\text{Fe}_{65}\text{Cr}_2\text{Mo}_9\text{P}_{10}\text{C}_8\text{B}_6$	2,9	3,55	1	66,8	177	0,33
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_3\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$	2,6	3,4	3,2	65,3	178	0,34
$\text{Fe}_{61}\text{Mn}_{10}\text{Cr}_4\text{Mo}_6\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_1$	4,16	-	-	75	193	0,28
$\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_1$	4,2	-	-	75	195	0,32
$(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05})_{96}\text{Nb}_4$	3,16	3,4	0,225	-	180	-
$[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	4,07	4,21	0,225	-	210	-
$[(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	-	4,30	0,215	-	215	-
$[(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	-	4,05	0,215	-	197	-
$[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,1})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	-	4,2	-	-	210	-

Примечание:  $\sigma_{0,2}$  – предел текучести,  $\sigma_B$  – предел прочности,  $\varepsilon$  – пластическая деформация, G – модуль сдвига, E – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Исследования, представленные в монографии [47] показывают, что однородная аморфная фаза имеет очень хорошую коррозионную стойкость, причем лучшую, чем у кристаллического аналога. Для наибольшего сопротивления коррозии, сплав должен полностью состоять из аморфной матрицы, наличие таких включений, как нанокристаллические частицы, ухудшает эту характеристику. Если коррозионная стойкость аморфного сплава недостаточна, то добавление достаточного количества определенных легирующих элементов, например Cr, Mo, Nb, Ta, W еще более увеличивает

коррозионную стойкость [52-54]. На примере медного аморфного сплава в таблице 1.2 показаны результаты изучения коррозионных свойств.



а – модель схемы сдвига атомов в аморфном сплаве; б – 3Д модель; в –

зависимость  $\frac{\tau}{\tau_0}$  от доли атомного смещения

Рисунок 1.14 – Зоны сдвига в металлических стеклах [49]

Таблица 1.2 – Коррозионные свойства некоторых аморфных сплавов на основе меди [47]

Сплав	Электролит	Время погружения, ч	Скорость коррозии, мкм/год
1	2	3	4
$\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5\text{Nb}_1$	3 мас. % NaCl	97	545
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5\text{Nb}_5$	3 мас. % NaCl	97	84
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Nb}_5$	3 мас. % NaCl	97	<1
$\text{Cu}_{52.5}\text{Zr}_{42.5}\text{Al}_5$	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	168	3,6
$\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5\text{Nb}_1$	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	168	3,7
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_5\text{Nb}_5$	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	168	<1
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Nb}_5$	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	168	<1
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	1 N HCl	168	660
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	336	26
$(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{99}\text{Nb}_1$	1 N HCl	168	350
$(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{99.8}\text{Ta}_{0.2}$	1 N HCl	168	410

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,1})_{99}\text{Mo}_1$	0.01 N HCl	168	170
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,1})_{99}\text{Nb}_1$	3 мас. % NaCl	168	120
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,1})_{99,8}\text{Ta}_{0,2}$	3 мас. % NaCl	168	200
$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8$	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	336	5,3
$(\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8)_{95}\text{Mo}_5$	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	336	8,9

Наиболее требуемые свойства магнитомягкого материала, это высокая намагниченность насыщения, низкая коэрцитивная сила и высокое электросопротивление [47, 56-60]. В сочетании с ними будет полезной хорошая коррозионная стойкость и высокая механическая прочность. В работах [3-4] сообщается, что отжиг полностью аморфного сплава, в температурном диапазоне между температурой Кюри  $T_C$  и температурой кристаллизации  $T_x$ , значительно повышает мягкие магнитные свойства сплавов. Фактически, разработка сплавов Finemet в конце 1980-х годов основывается на этой концепции. На рисунке 1.15 представлена зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от размера зерна  $d$  в поликристаллических магнитомягких материалах. С уменьшением размера зерна примерно до 100 нм коэрцитивная сила растет пропорционально величине  $1/d$ , вследствие увеличения плотности дефектов (объемной доли межзеренных границ). При этом макроскопическая магнитная анизотропия материала совпадает с локальной магнитной анизотропией отдельных кристаллитов. Если размер зерна меньше некоторой длины, а именно длины магнитной обменной корреляции, то происходит ослабление макроскопической магнитной анизотропии вследствие межзеренного взаимодействия. При этом коэрцитивная сила снижается с уменьшением размера зерна пропорционально  $d^6$ . Объяснение этому эффекту дает модель случайной магнитной анизотропии [62].

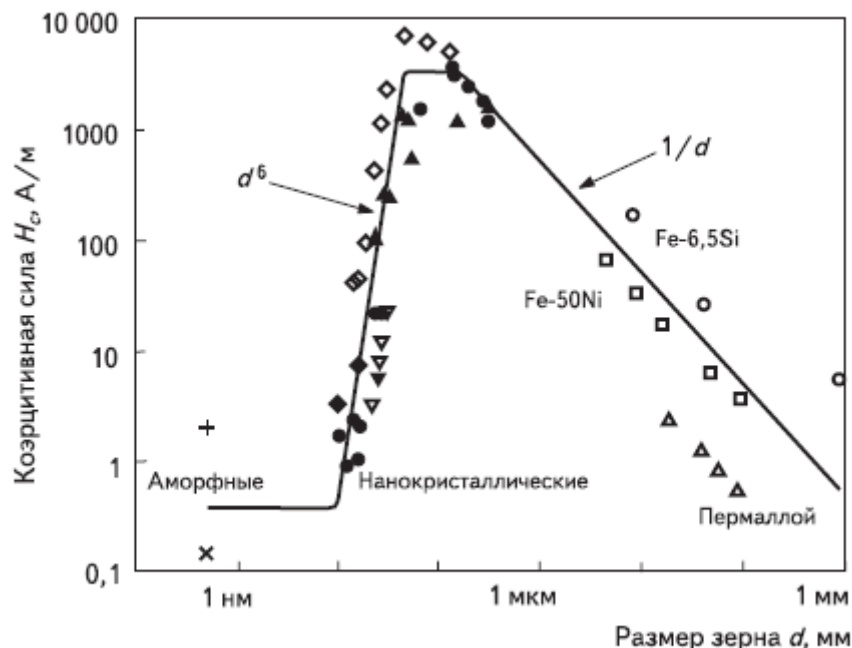


Рисунок 1.15 – Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от размера зерна  $d$  в магнитомягких материалах [62, 63]

Первооткрыватели нанокристаллических магнитомягких материалов использовали сплав на основе железа  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  [61-62]. Кремний и бор, как обычно, используют для получения аморфной структуры в быстро закаленной ленте. Медь способствует формированию кластеров, обогащенных медью на начальной стадии отжига, и обеспечивает начало кристаллизации из большого числа центров по всему объему материала. Ниобий формирует более мелкие кластеры меди, сдерживает рост кристаллической фазы до более высокой температуры и препятствует формированию боридов железа. В результате нанокристаллизации формируются зерна  $Fe_{80}Si_{20}$  с ОЦК. решеткой, имеющие размер около 10 нм и окруженные остаточной аморфной фазой. Объемная доля кристаллической фазы составляет примерно 0,7. Рисунок 1.16 показывает различные стадии кристаллизации сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B.

На рисунке 1.17 схематически нанесены области начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы, соответствующие различным магнитомягким материалам. Видно, что нанокристаллические сплавы относятся

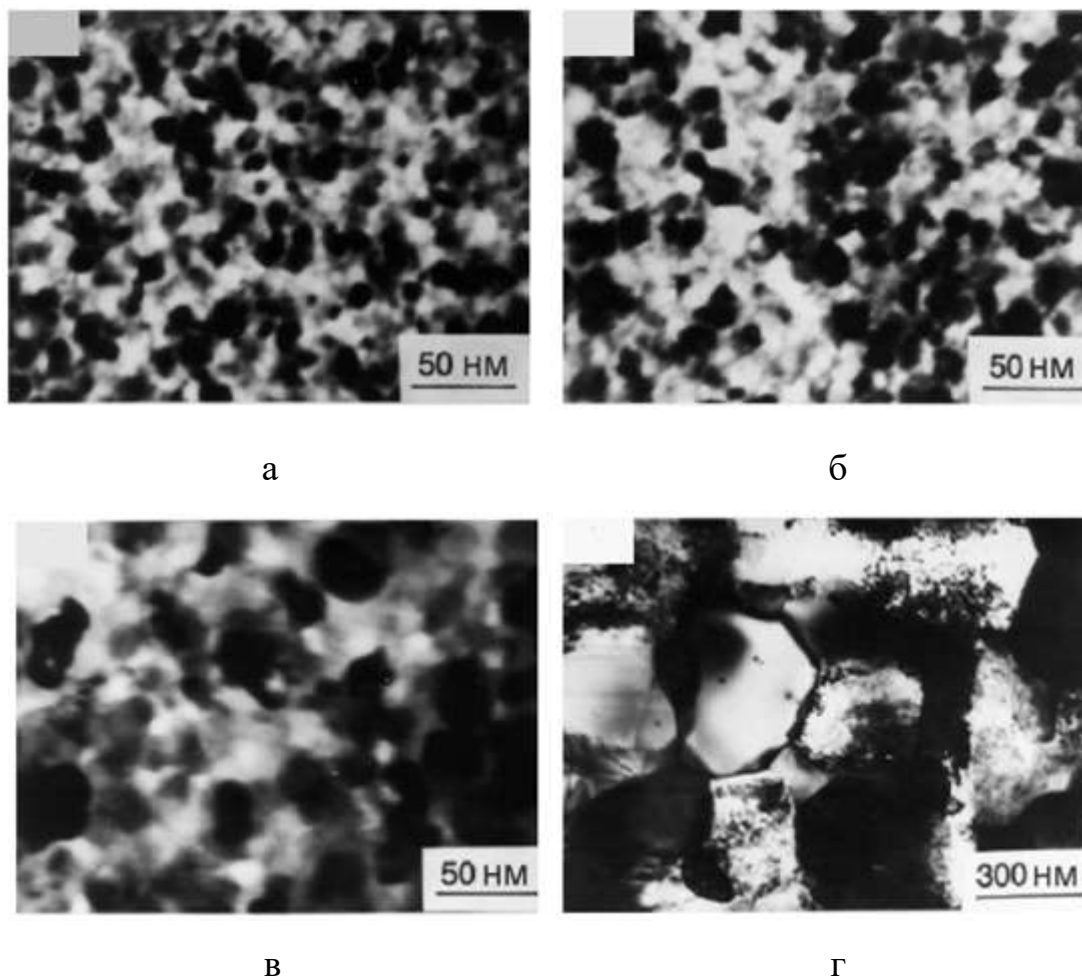
к группе материалов с высокой магнитной проницаемостью и этот уровень является наивысшим для материалов с коэрцитивной силой порядка 1 А/м. Заметим, что основой нанокристаллических сплавов служит недорогое железо, в то же время их конкуренты в данной группе материалов аморфные сплавы и пермаллой изготавливаются на основе кобальта и никеля соответственно. Магнитная индукция насыщения  $B_s$  характеризует потенциальную энергоёмкость материала. Для разных магнитных материалов, представленных на рисунке 1.18, видна тенденция снижения магнитной проницаемости с увеличением  $B_s$ . Этой закономерности нет у ферритов, которые относятся к ферромагнетикам с косвенным обменным взаимодействием. На общем фоне нанокристаллические сплавы выделяются наилучшей комбинацией высокой магнитной индукции насыщения и начальной магнитной проницаемости.

Важной характеристикой магнитомягких материалов является температура Кюри, которая определяет температурную область применения. Опять же вследствие общих закономерностей ферромагнитного состояния высокая температура Кюри и высокая магнитная проницаемость несовместимы (рисунок 1.19). Самой большой начальной магнитной проницаемостью обладают аморфные сплавы на основе кобальта, имеющие температуру Кюри ниже 200 °С. Нанокристаллический магнитомягкий сплав  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$  является двухфазным. Его основу составляют нанозерна  $Fe_{80}Si_{20}$  с температурой Кюри  $T_C$  примерно 600 °С, магнитное взаимодействие между которыми осуществляется через ферромагнитную аморфную фазу, обогащенную ниобием и бором. Температура Кюри аморфной матрицы  $T_C \approx 300$  °С значительно ниже, чем у нанокристаллов.

Поэтому при нагреве выше 300 °С межкристаллитная прослойка теряет ферромагнитные свойства. Нарушение магнитной связи приводит к снижению магнитной проницаемости и повышению коэрцитивной силы, а коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса приближается к значению  $V_r/B_s$

$\approx 0,83$ , теоретически рассчитанному для случайно ориентированных не взаимодействующих кристаллитов [61] (рисунок 1.19).

Магнитные свойства рассмотренных магнитомягких материалов обобщены в таблице 3.



а – структура сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  после отжига длительностью 1ч при температуре  $540\text{ }^\circ\text{C}$  (время отжига для каждого сплава одинаковое), б – структура сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$  после отжига  $540\text{ }^\circ\text{C}$ , в – структура сплава  $\text{Fe}_{74,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  после отжига  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , г – структура сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  после отжига  $900\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 1.16 – Просвечивающая электронная микроскопия сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B [61]



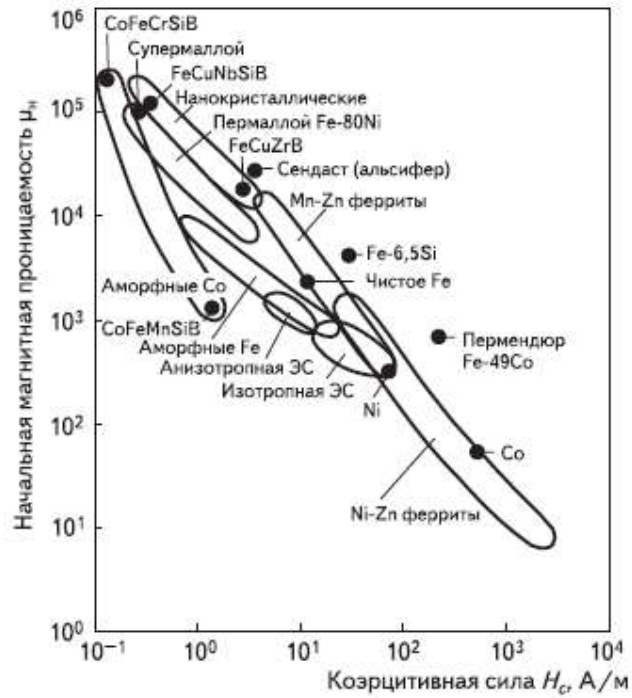


Рисунок 1.17 – Взаимосвязь начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  и коэрцитивной силы  $H_c$  в магнитомягких материалах [61, 62]

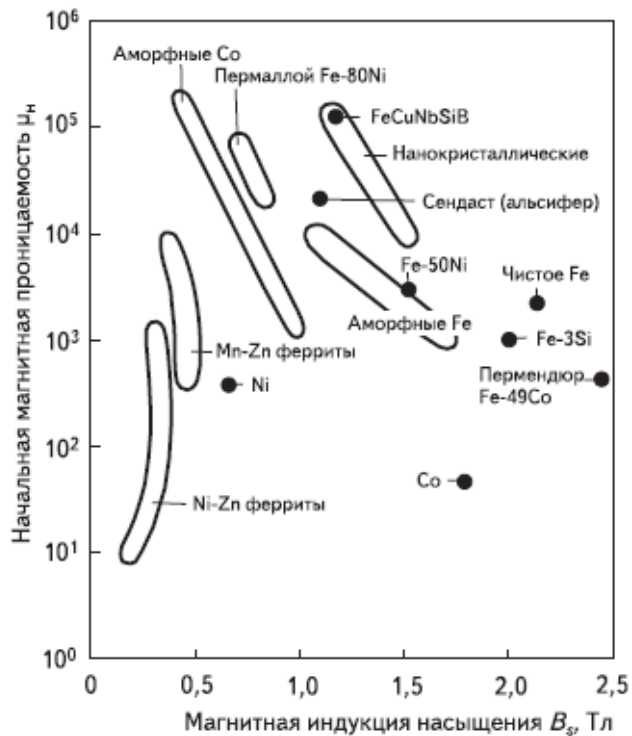


Рисунок 1.18 – Взаимосвязь начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$  и магнитной индукции насыщения  $B_s$  в магнитомягких материалах [61, 62]

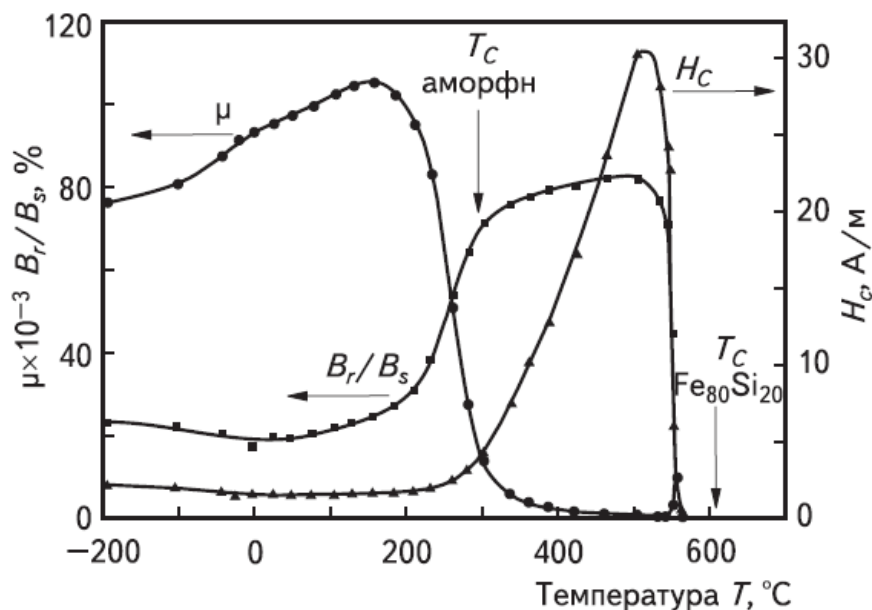


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости  $\mu_n$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и коэффициента прямоугольности петли магнитного гистерезиса  $B_r/B_s$  [61, 62]

Таблица 1.3 – Магнитные свойства лент из магнитомягких материалов [61]

Сплав	D, нм	$J_s$ , Т	$\lambda_s$ , $10^{-6}$	$H_c$ , А/м	$\mu_i$ , 1 кГц	$\rho$ , $\mu\Omega \cdot \text{см}$	$P_{Fe}$ , Вт/кг	t, мкм
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$	13	1,24	2,1	0,5	100000	118	38	18
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$	14	1,23	~ 0	0,4	110000	115	35	21
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$	9	1,49	0,1	8	22000	58	76	22
$\text{Fe}_{86}\text{Cu}_1\text{Zr}_7\text{B}_6$	10	1,52	~ 0	3,2	48000	56	116	20
$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_3$	17	1,63	1,1	5,6	22000	44	80	18
$\text{Co}_{68}\text{Fe}_4(\text{MoSiB})_{28}$	A	0,55	~ 0	0,3	150000	135	35	23
$\text{Co}_{72}(\text{FeMn})_5(\text{MoSiB})_2$	A	0,8	~ 0	0,5	3000	130	40	23
$\text{Fe}_{76}(\text{SiB})_{24}$	A	1,45	32	3	8000	135	50	23
80% Ni-Fe (пермаллой)	$10^4$	0,75	< 1	0,5	100000	55	> 90	50
50%-60% Ni-Fe	$10^4$	1,55	25	5	40000	45	> 200	70

Примечание: D – диаметр зерна, A – аморфный,  $J_s$  – намагниченность насыщения,  $\lambda_s$  – магнитострикция насыщения,  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $\mu_i$  – начальная магнитная проницаемость,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $P_{Fe}$  – потери в сердечнике.

## 1.4 Способы получения аморфных сплавов

Первым методом, который позволял производить аморфный сплав в виде непрерывной полосы, был метод быстрой закалки на крутящиеся валы [19]. Позже на основе этого метода была создана первая промышленная установка для производства аморфной ленты [21].

В настоящее время для производства аморфной ленты используются похожие методы [63, 64]. Тонкую аморфную металлическую ленту получают методом спиннингования расплава (англ. spinning – вытягивание), который заключается в формировании струи жидкого металла, вытекающего из отверстия в резервуаре, и подачи его на быстро движущуюся охлаждающую поверхность. При столкновении с поверхностью струя жидкого металла образует лужу, которая непрерывно пополняется из резервуара (рисунок 1.20).

В свою очередь холодная, быстро движущаяся поверхность непрерывно вытягивает из лужи быстрозакаленную ленту. В настоящее время при производстве аморфной ленты используется метод плоской струи, который, по сути, является усовершенствованным методом спиннингования. Стабильность лужи в этом способе достигается за счет малого зазора между соплом и движущейся поверхностью, около 0,2 мм. Это позволяет существенно снизить различные возмущения в луже расплава и стабилизировать процесс разлива. Вследствие симметрии процесса в методе плоской струи нет ограничений для получения широкой ленты [33].

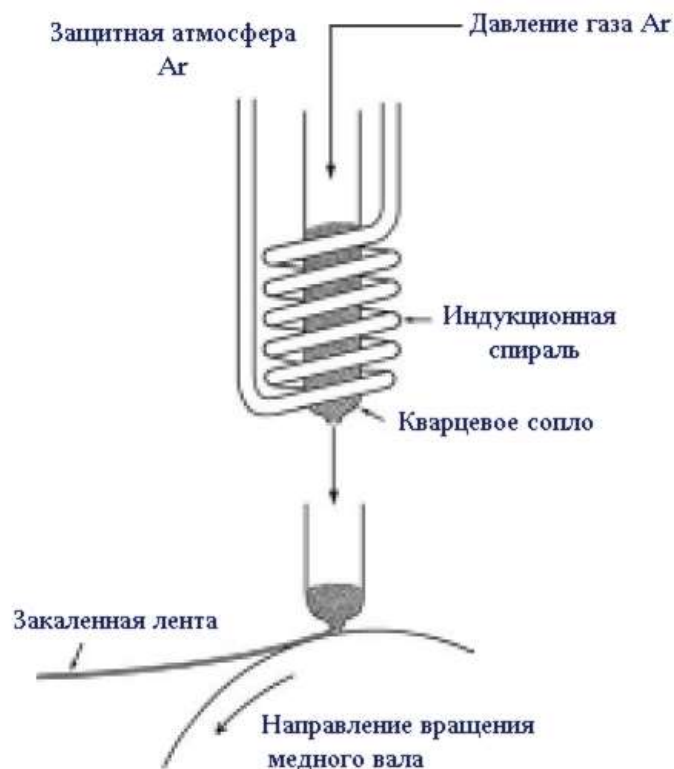


Рисунок 1.20 – Схематическое изображение устройства для производства аморфной ленты [47]

Некоторые сплавы, для стеклования которых необходима очень низкая критическая скорость охлаждения, закаливаются водой, к примеру композиция  $(Pd_{1-x}Ni_x)_{1-x_p}P_{x_p}$  (где  $0,20 \leq x_p \leq 0,25$  и  $M = Cu, Ag, Au, Fe, Co$  или  $Ni$ ) [3]. Продуктом такого метода является объемное металлическое стекло (ОМС). В работе [64] описано получение стержней диаметром 1...3 мм с помощью этого метода. Техника закалки воды довольно проста. Сплавы изготавливают обычными способами, такими как дуговая или индукционная плавка. Эти готовые сплавы затем помещают в кварцевую трубку, возможна обработка флюсом при необходимости (добавление оксида, такого как  $B_2O_3$ , который, как известно, улучшает GFA сплавов путем удаления примесей из сплавов), и нагревают до температуры выше температуры ликвидус, чтобы полностью расплавить его. Затем кварцевую трубку, содержащую расплавленный сплав, остужают в проточной или перемешиваемой воде. Диаметр кварцевой трубки

можно варьировать для получения стеклянных стержней разного диаметра, а также для определения максимального диаметра стержня, который может быть закален в стеклообразное состояние. Толщина стенки кварцевой трубки обычно составляет около 1 мм. Длина кварцевых труб может составлять несколько сантиметров (до 15). Достигнутая скорость охлаждения обычно составляет приблизительно  $10^2$  K°/с, и поэтому этот метод может быть использован для получения стеклообразных стержней только в тех системах, которые имеют высокую способность к стеклованию, то есть сплавы, которым для образования аморфной фазы нужна низкая критическая скорость охлаждения. На рисунке 1.21 изображена фотография цилиндра из металлического стекла высотой 72 мм [66-68].

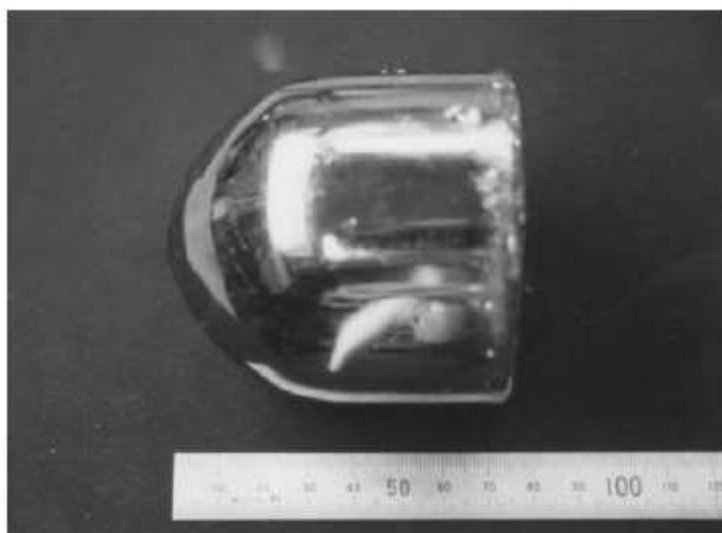


Рисунок 1.21 – Фотография цилиндра из металлического стекла высотой 72 мм  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , изготовленного с помощью закалки водой. Следует обратить внимание на гладкий вид цилиндра, который типичен для сплавов из металлического стекла [47]

Еще одним методом получения металлического стекла это литье под давлением (рисунок 1.22). Стакан и поршень изготовлены из термостойкой инструментальной стали. Сплав плавится во втулке в атмосфере аргона с

высокочастотной индукционной катушкой. После плавки, сплав под давлением перемещается в медную форму с помощью поршня, а расплавленная жидкость затвердевает, когда она входит в контакт с высоко теплопроводной медной литейной формой. Как правило, смазка не требуется. Но смазка может быть покрыта внутри медной формы, если становится трудно удалить отливку из формы. Отливка завершается за несколько миллисекунд, что обеспечивает высокую скорость затвердевания, а также высокую производительность. Во-вторых, применение высокого давления обеспечивает хороший контакт между расплавом и медной формой. Такой контакт приводит к высокой теплопередаче на границе матрица-расплав и, как следствие, к высокой скорости охлаждения. В дополнение к вышесказанному, также уменьшаются дефекты литья, такие как усадочные раковины, возникающие вследствие сжатия жидкого металла во время затвердевания. Наконец, используя эту технику, можно производить сложные формы даже в сплавах с высокой вязкостью. Кроме того, изменяя конструкцию пресс-формы, имеется возможность лить либо стержни, либо листы. В работах [69-70] были представлены образцы, изготовленные из сплава систем Mg–Cu–Y и Zr-Cu-Al-Ag-Pd-Be с использованием этого метода, диаметр последнего составлял 73 мм.

Литье производилось с давлением 63 МПа, скорость движения поршня 1,7 м/с, время удерживания формы под давлением 5 с. Медная пресс-форма охлаждалась проточной холодной водой. При этих условиях могут изготавливаться стержни длиной 40 и 80 мм с диаметром стержня от 1 до 9 мм. Кроме того, могут также производиться образцы листов размером 80 мм и толщиной от 0,5 до 9,0 мм.

Еще один метод, который позволяет стекловать сплавы для которых требуется низкая критическая скорость охлаждения, это метод с использованием дуговой плавки [71]. Используемая процедура заключается в том, чтобы расплавить сплав на медном подложке. Когда сплав расплавлен, медная подложка действует как теплоотвод и забирает тепло из расплава. Схема

методики показана на рисунке 1.23. Тепло из жидкого металла быстро забирается большой массой медной подложки.

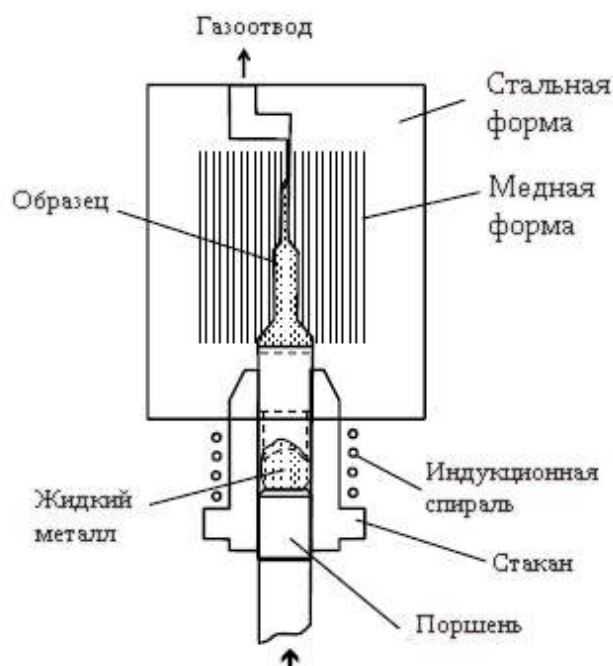


Рисунок 1.22 – Схематичное изображение установки для литья под давлением [47]

Ранее неоднократно подчеркивалось, чтобы сплав аморфизовался, его необходимо охлаждать со скоростью, превышающей критическую скорость охлаждения для образования стекла. Но роль других факторов, таких как электрические и магнитные поля, игнорируется.

В работе [72] показано, что применение электромагнитных колебаний, могло бы выступать в роли мощных вибрирующих сил в расплаве и влиять на положение кластеров. Продемонстрировано, что способность сплавов к стеклованию может быть существенно увеличена.

Имеется возможность также производить аморфный пенопласт. Производство металлических стеклообразных пенопластов является, как минимум, сложным. Во-первых, пены являются неустойчивыми структурами. Во-вторых, поскольку материал при вспенивании расширяется и теряется устойчивость вязкости и скорость вспенивания в аморфное состояние очень

медленная (из-за высокой вязкости стеклообразующих расплавов). Но это может быть использовано в наших интересах в управлении однородностью пены, распределением размера пузырьков и объемной долей пор. В-третьих, для достаточно быстрого извлечения тепла, во избежание кристаллизации, размеры стеклянной пены ограничены. Наконец, методы, которые вводят гетерогенные центры зародышеобразования для улучшения равномерности распределения пор, также будут способствовать кристаллизации. Поэтому этот метод нельзя использовать при производстве металлических стеклянных пенопластов.

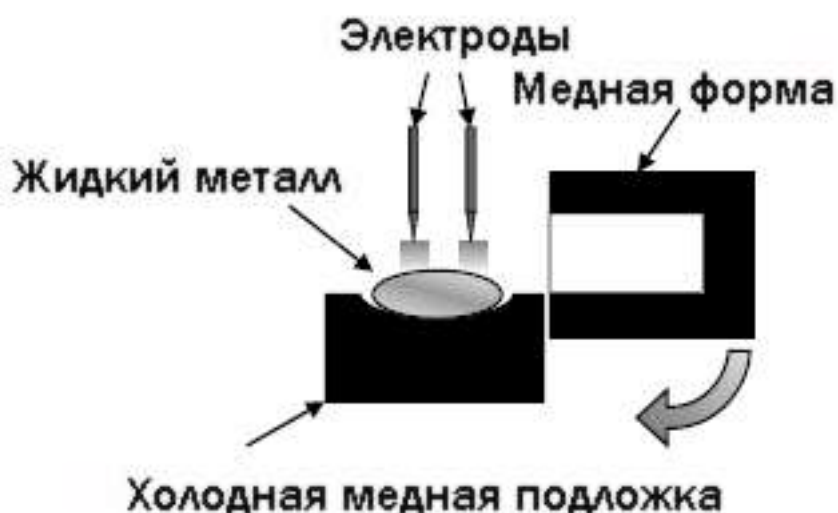
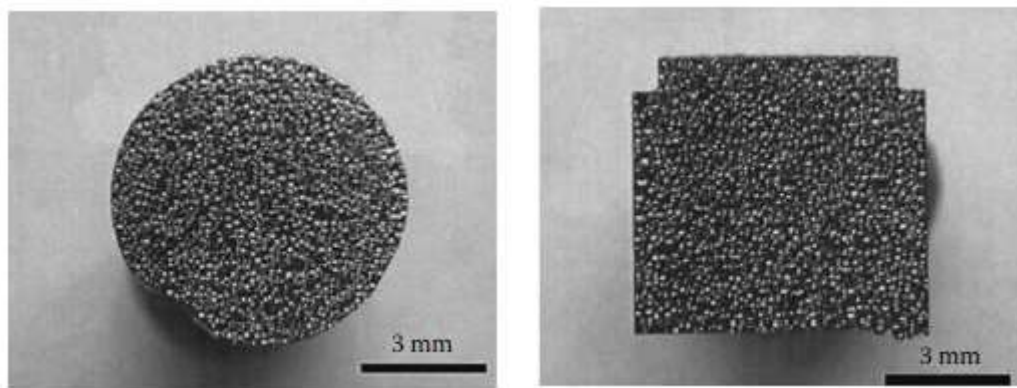


Рисунок 1.23 – Схематическое изображение установки с использованием дуговой плавки [47]

В работе [73] твердый NaCl смешали с жидким сплавом  $Pd_{42,5}Cu_{30}Ni_{7,5}P_{20}$  в кварцевой трубке, и вода закаляла эту смесь. Затем соль промывалась теплой водой при 80 °С. Таким образом, смогли получить пористость около 65% в сплаве. Поры в пене имели полиэдральную форму размером 125...250 мкм, соответствующую форме и размеру кристаллов соли. Этим методом были получены пористые стержни диаметром 7 мм и длиной 50 мм. Объемную долю и размер пор контролировали изменением температуры расплавленного сплава перед закалкой, давлением и продолжительностью отжига. На рисунке 1.24



показаны фотографии образцов пористого аморфного сплава  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  диаметром 7 мм, полученного плавлением сплава в течение 10 минут при  $540\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением водорода 1,5 МПа, а затем закалкой водой. Следует обратить внимание на однородность размера пор в обоих сечениях.



а

б

а – поперечное сечение; б – продольное поперечное сечение

Рисунок 1.24 – Фотографии образцов пористого аморфного сплава  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  [73]

### 1.5 Аморфизация из твердого состояния

В контексте работы следует упомянуть практически забытый в настоящее время «диффузионный» метод получения аморфного состояния в некоторых металлических системах. В 1983 году Schwarz и Johnson впервые сообщили [74], что термический отжиг при средних температурах многослойной пленки из сплава Au-La может привести к образованию в нем аморфного состояния. Этот процесс был назван аморфизацией из твердого состояния (solid-state amorphization). В дальнейшем, основываясь на термодинамике процесса, утверждалось, что большая отрицательная энтальпия смешивания и большая разница в атомных размерах составляющих элементов сплава являются благоприятными условиями для аморфизации из твердого состояния. С середины 90-х в процессе проведения экспериментальных исследований было выяснено, что аморфизация из твердого состояния может происходить в сплавах,

характеристики которых значительно отличаются от Au-La, например, Ni-Mo имеет совсем небольшую отрицательную энтальпию смешения, а Cu-Ta – положительную, также элементы Au-Ta имеют практически идентичные атомные размеры [75].

С точки зрения кинетики, некоторые экспериментальные результаты показали, что рост аморфного промежуточного слоя в многослойных структурах металл-металл при средней температуре является по существу диффузионно-ограниченным процессом [78]. Meng и соавторы предположили, что, когда скорость роста меньше критической величины, происходит зарождение интерметаллического соединения [77]. Highmore и другие также разработали аналогичную модель и спрогнозировали, что для аморфного промежуточного слоя существует критическая толщина, за пределами которой дальнейший рост аморфной фазы заменяется на зародышеобразование и рост интерметаллического соединения [78]. В равновесной несмешивающейся системе, в которой нет равновесного соединения, Liu и соавторы утверждали, что дополнительная межфазная энергия, хранящаяся в многослойной структуре металл-металл, может служить основной движущей силой для аморфизации из твердого состояния, и что процесс будет прекращен, когда дополнительная межфазная энергия будет полностью потреблена в процессе роста аморфного слоя [79]. В настоящее время существует более 20 бинарных металлических систем для аморфизации из твердого состояния [80]. Следует отметить, что в связи со сложностью реализации и отсутствием практического интереса к данным металлическим системам «диффузионный» способ реализации аморфного состояния не нашел промышленного применения.

### 1.6 Покрытие «glass film» ЭАС

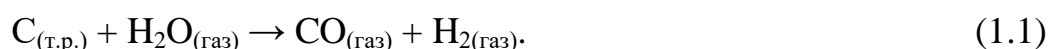
Современная электротехническая анизотропная сталь (ЭАС, в англоязычной литературе grain oriented electrical steel – GOES) является композиционным материалом, состоящим из Fe-3%Si и металлокерамической

пленки – электроизоляционного покрытия (ЭП) [81–83]. Основное назначение ЭП – создание изоляционного слоя между пластинами магнитопроводов. ЭП позволяет служить проводниками магнитного потока каждой пластине (или каждому витку) сердечника трансформатора по отдельности, минимизируя, таким образом, вихретоковую составляющую удельных магнитных потерь за счет повышения электросопротивления материала при уменьшении его толщины. Кроме этого, ЭП защищает поверхность металла от коррозии, а также создает в зернах стали упругие растягивающие напряжения, наличие которых также способствует снижению удельных магнитных потерь за счет измельчения магнитной доменной структуры [81, 84].

Формирование ЭП на ЭАС, это многостадийный процесс, включающий несколько операций химико-термической обработки [81]. В производстве ЭАС по можно выделить четыре основных этапа (передела), оказывающих существенное влияние на формирование электроизоляционного покрытия: обезуглероживающий отжиг (ОО); нанесение термостойкого покрытия; высокотемпературный отжиг (ВТО); и собственно, нанесение электроизоляционного покрытия [82, 85, 86]. В случае производства ЭАС по российскому нитридно-медному варианту [87, 88] на формирование покрытия также оказывает влияние холодная прокатка после ОО (до нанесения термостойкого покрытия). Очевидно, что данная операция заметно изменяет структуру поверхностного слоя стали, как минимум сокращая его толщину приблизительно в 2 раза [83].

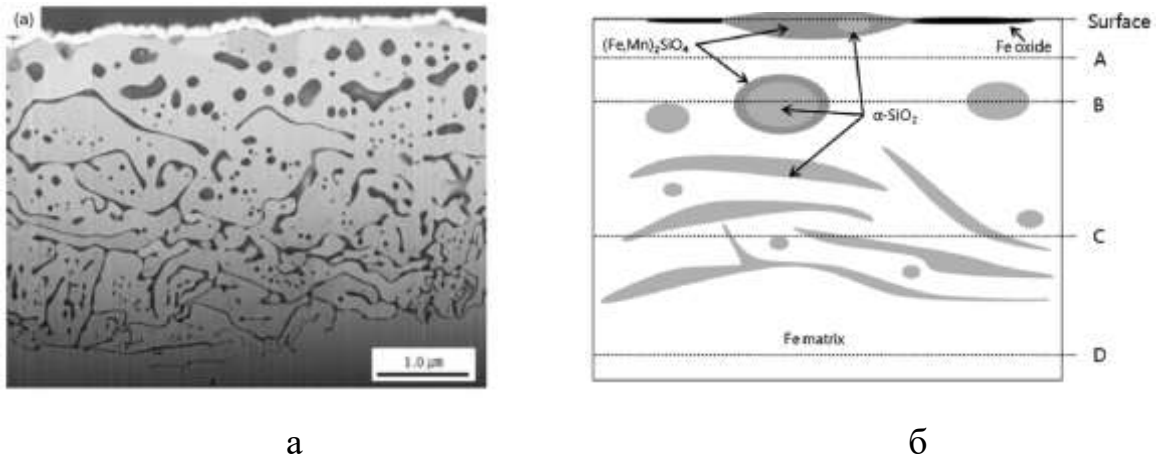
Одним из основных условий получения качественного ЭП является формирование в процессе ВТО на поверхности стали подложки (грунтового слоя) определённой толщины и химического состава. Данный процесс зависит от многих факторов, закладываемых предшествующей обработкой. Кроме того, само по себе формирование грунтового слоя при ВТО является многостадийным процессом, включающим ряда твердофазных реакций, происходящих в широком интервале температур [82, 84, 88-89]

Формирование структуры поверхности ЭАС начинается в процессе ее окисления при ОО [82]. Основную задачу, которую выполняет ОО, является удаление углерода до минимума ( $<0,003$  мас. %), как наиболее вредной примеси, затрудняющей вторичную рекристаллизацию при ВТО и ухудшающую магнитные свойства ЭАС [84, 90]. Удаление углерода лимитируется процессом диффузии в твердом растворе (Fe-3%Si) и осуществляется на поверхности материала по реакции:

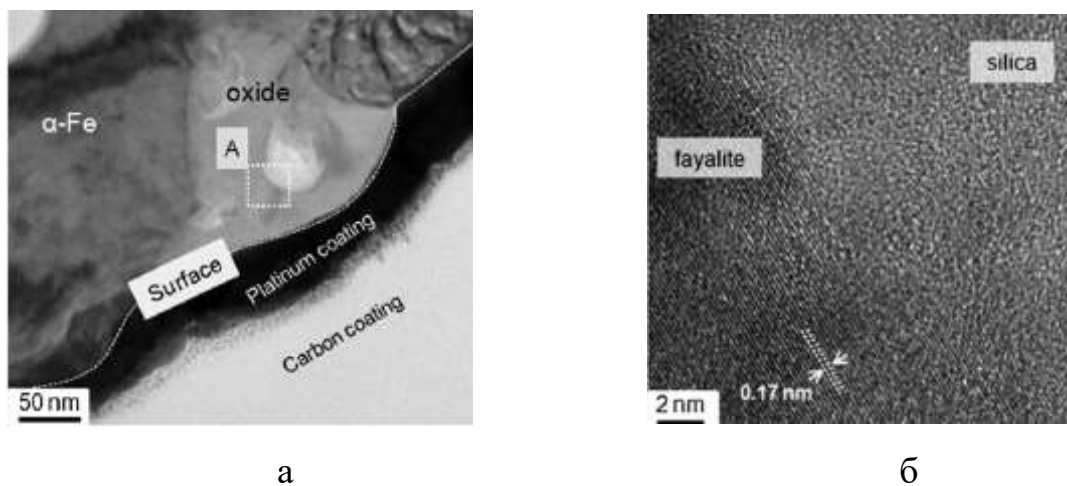


Параллельно с удалением углерода из стали развивается процесс окисления ее поверхности с формированием тонкого (несколько мкм) слоя внутреннего окисления (рисунок 1.25) сложного фазового состава [90–91].

Согласно [91, 92] после ОО на поверхности стали фиксируется сверхтонкий слой, преимущественно состоящий из оксида кремния  $SiO_2$  в оболочках из  $(FeMn)SiO_3/(FeMn)_2SiO_4$  (рисунок 1.26). За ним располагается обеднённая по Si область твердого раствора на основе  $\alpha$ -железа. Также в этой зоне наблюдается некоторое понижение содержания кислорода. На глубине  $\sim 0,5$  мкм от поверхности оксиды  $SiO_2$  имеют форму близкую к сферической (рисунок 1, а). Причем данная область характеризуется максимальными концентрациями кремния и кислорода. За данной областью располагается зона протяженностью 1...2 мкм, в которой крупные оксиды имеют форму пластин и также наблюдаются мелкие частицы. Эта область достаточно резко переходит в матричный твердый раствор.

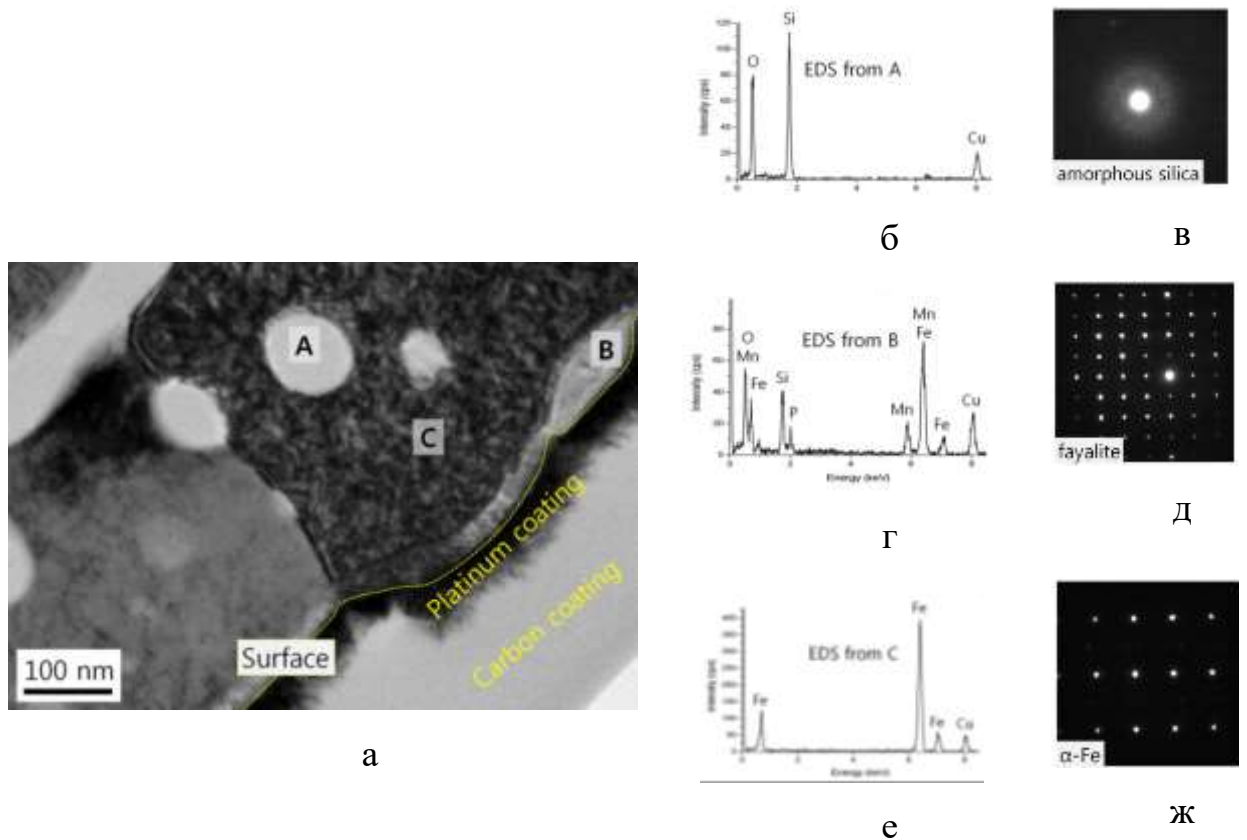


а – СЭМ изображение поперечного сечения; б – схема оксидных слоев  
 Рисунок 1.25 – Зона внутреннего окисления поверхностного слоя ЭАС после  
 ОО [91, 92]



а  
 б  
 Рисунок 1.26 – Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  в оболочке фаялита  $(\text{FeMn})_2\text{SiO}_4$  на  
 поверхности ЭАС [92]: на «б» приведена область выделенная на «а» при  
 большем увеличении

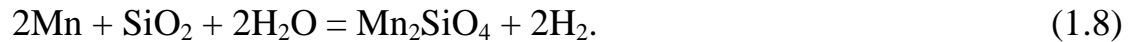
В контексте настоящей работы, важно подчеркнуть результат, однозначно установленный в [91] методами электронной микроскопии высокого разрешения: все выделения оксидной фазы  $\text{SiO}_2$ , характеризующиеся формой близкой к сферической, не имеют кристаллической решетки, то есть являются аморфными включениями (рисунок 1.27).



а – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; б, г, е – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; в, д, ж – электронная дифракция (Nano-beam electron diffraction); на изображении а: **A** –  $\text{SiO}_2$ , **B** –  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; **C** – матрица  $\alpha\text{-Fe}$

Рисунок 1.27 – Поверхностный слой ЭАС (GOES) после ОО [91]

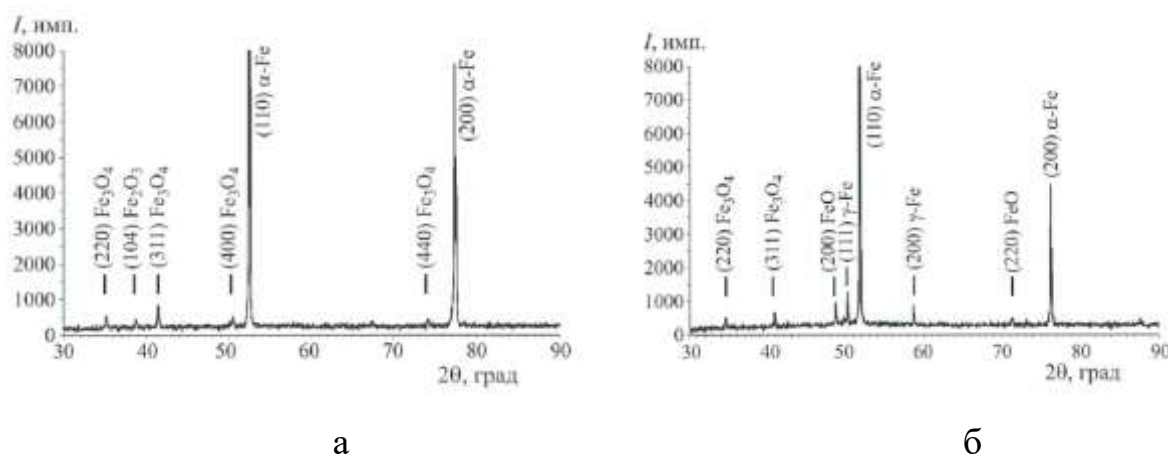
В работе [93] вероятный фазовый состав зоны внутреннего окисления анализировался с использованием термодинамических расчетов при помощи специального модуля программы термодинамики FactSage7.2. Было показано, что поверхностный слой ЭАС может находиться в двухфазной области  $\alpha+\gamma$  при температурах ОО. Согласно расчетным и экспериментальным данным [84, 86–88] при ОО в поверхности ЭАС могут образовываться в различных объемных соотношениях следующие оксидные фазы:  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  по химическим реакциям [93]:



В работе [84] рентгеноструктурным методом экспериментально установлено, что при температурах ОО 800–860 °С в поверхности ЭАС наблюдается аустенит (рисунок 1.28), что хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов [85]. По-видимому, при ОО происходит насыщение кислородом поверхности твердого раствора и, соответственно, обеднение его по кремнию. Это приводит к  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовому переходу в подповерхностной части матрицы Fe (Si < 2,2 мас. %). Таким образом, можно предположить, что выделения  $\text{SiO}_2$  различных морфологий, и, возможно, в различных структурных состояниях, связано с разными типами кристаллической решетки матриц (аустенит и феррит), в которых происходил их зарождение и рост. Область выделений сферической формы соответствовала аустенитной матрице.

После обезуглероживающего отжига для получения грунтового слоя на поверхность стали наносится водная суспензия MgO, которая затем высушивается при температурах  $\leq 500$  °С. Оставшийся после испарения свободной  $\text{H}_2\text{O}$  порошок (термостойкое покрытие) содержит химически связанную влагу, содержание которой обычно находится в пределах 3...5 мас. %. Наличие частично гидратированного оксида магния ( $\text{MgO}$  в оболочке  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , к которым водородными связями прикрепляется некоторое количество молекул воды –  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .) на поверхности полосы необходимо для предотвращения сваривания витков стального рулона во время ВТО, получения

грунтового слоя, а также для глубокого рафинирования металла, то есть облегчения удаления серы через поверхностный слой [94, 95].

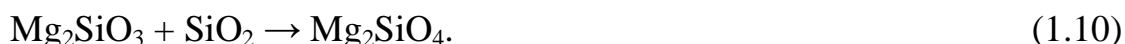
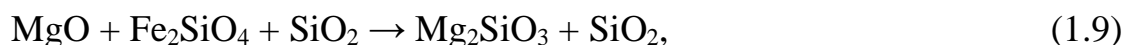


а – дифрактограмма при 20 °С; б – при 850 °С

Рисунок 1.28 – Результаты рентгеновского фазового анализа поверхности ЭАС после незавершенного ОО (концентрация углерода 0,03 мас. %) [83]

Грунтовой слой образуется за счёт взаимодействия окисленной при ОО поверхности стали с частицами MgO. Образовавшийся, в результате ВТО слой представляет собой хрупкую стеклоподобную плёнку.

Предполагается [83, 95], что при ВТО формирование грунтового («форстеритного») слоя представляет собой двухстадийный процесс. На поверхности полосы ЭАС (GOES) железо реагирует с кремнием и кислородом, образуя фаялит. После чего фаялит реагирует с оксидом магния вместе с диоксидом кремния (SiO<sub>2</sub>) с образованием флорисила (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) Флорисил реагирует с избытком SiO<sub>2</sub> с образованием форстерита, как показано в уравнениях из [95]:



В работе [85] изучалось влияние количества Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> на морфологию грунтового слоя после ВТО. Было обнаружено, что в поверхностном слое ЭАС



во время ОО с увеличением температуры точки росы, росло количество  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Грунтовый слой, в котором оксидные слои содержали большое количество  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и пониженное количество  $\text{SiO}_2$ , включали большое количество дисперсных частиц, которые ухудшали магнитные свойства ЭАС за счет снижения подвижности доменных границ.

В работе [93] химический анализ и сканирующая электронная микроскопия показали, что грунтовый слой в основном состоит из  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , а также содержит небольшое количество гранулированного  $\text{SiO}_2$ . Толщина грунтового слоя в основном составляла 2,43–5,05 мкм (средняя 4,87 мкм). На основе термодинамических данных был сделан вывод, что в интервале температур 1000–1100 °С грунтовый слой образуется в результате взаимодействия  $\text{MgO}$  с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  с образованием  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Исследования показали, что содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (после ОО) в ЗВО оказывают влияние на морфологию грунтового слоя. Поскольку  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  в основном распределяется на поверхности оксидного слоя, он предпочтительно реагирует с  $\text{MgO}$ . Ранее исследователи предполагали, что  $\text{MgO}$  диффундирует внутрь оксидного слоя и вступает в реакцию с  $\text{SiO}_2$ .

Согласно [93, 95–98] окончательное ЭП представляет собой систему из двух слоев: форстерит и на нем слой ортофосфата алюминия (рисунок 1.29).

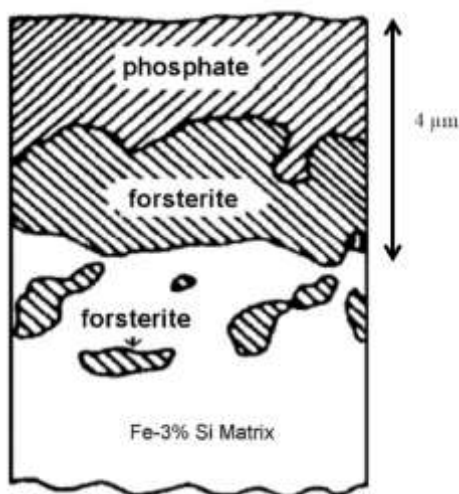


Рисунок 1.29 – Схема покрытия  $\text{Fe-3\%Si}$ , показывающая слои фосфата и форстерита [84]

### 1.7 Постановка задачи и цели исследования

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа характеризуются уникальными комплексами химических, физических и механических свойств, что обусловлено их структурными состояниями на нано- и атомном уровнях. Трудности использования аморфных и нанокристаллических сплавов в качестве промышленных материалов связаны: 1) с необходимостью обеспечения сверхвысоких скоростей охлаждения расплавов, что не позволяет производить массивные изделия; 2) с их термической нестабильностью, что существенно ограничивает возможности управления структурой за счет термической обработки; 3) с пониженными относительно кристаллических материалов значениями магнитной индукции, что связано с необходимостью наличия в химической композиции более 20 ат. % немагнитных элементов (преимущественно «аморфизаторов»).

Побудительным толчком к проведению данной работы явилось установление термостабильного в большом интервале температур аморфного состояния в системе Fe-Si-Mg-O [15]. Аморфная фаза была зафиксирована при исследовании процессов, протекающих при высокотемпературном отжиге (до ~ 1150 °C), на поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным термостойким покрытием (MgO).

**Целью настоящей работы** являлось установление структурных состояний в системах на основе железа, склонных к аморфизации, для разработки способов управления ими и получения новых сплавов с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Проведение комплексного исследования фазовых и структурных превращений в промышленном аморфном сплаве типа Finemet.
2. Разработка способов управления структурой промышленных аморфных сплавов типа Finemet.
3. Проведение исследования структурообразования в поверхностном

слое технического сплава Fe-3%Si при его взаимодействии с MgO в процессе высокотемпературного отжига.

4. Установление механизма образования и состава аморфной фазы в поверхностном слое технического Fe-3%Si в процессе его отжига.

5. Разработка способа получения порошка системы Fe-Si-Mg-Cu с повышенным содержанием термостабильной аморфной фазы, который может служить материалом для производства объемных изделий.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы исследования

#### 2.1.1 Нанокристаллический сплав Finemet

Оценка применимости методик к изучению аморфного сплава проводилась на промышленном аморфном сплаве  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ , где Fe – его основа, В – аморфизатор, Si и Cr – повышают магнитные свойства, Cu обеспечивает образование зародышевых центров нанокристаллизации, Nb – ингибитор роста нанозерен при отжиге, Mo дает возможность отжечь ленту без защитной атмосферы. Сплав изготовлен в виде ленты, толщиной  $\sim 20$  мкм и шириной  $\sim 1$  см, на рисунке 2.1 изображен пример фрагмента ленты, который использовался в качестве образца.



Рисунок 2.1 – Образец ленты аморфного сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$

Аморфное состояние достигается методом спиннингования. Скорость вращения и материал вала не отличается от традиционного для производства сплавов этого типа (скорость вращения  $10^5 \dots 10^6$  м/с, вал сделан из медного сплава). На рисунке 2.2 изображено схематичное изображение, показывающее общий принцип получения аморфной ленты. После ее получения возможен

отжиг на нанокристаллическое состояние, который улучшает магнитные свойства этой ленты.

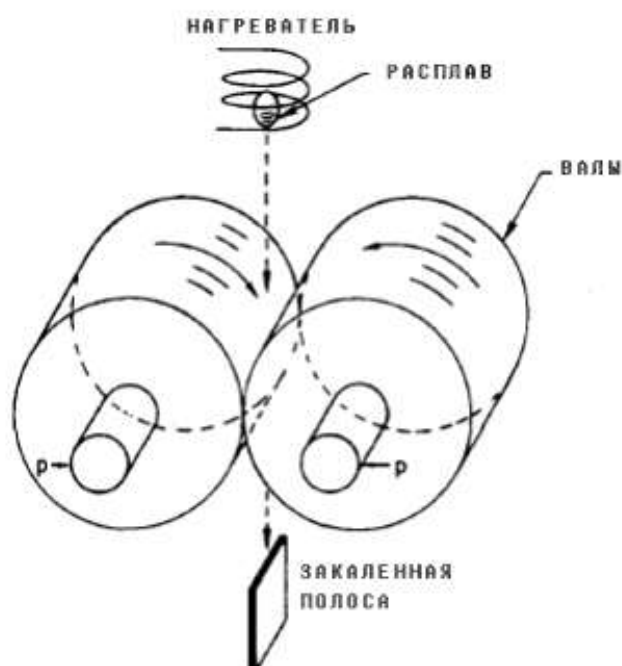


Рисунок 2.2 Схематическое изображение устройства для производства аморфной ленты [19]

### 2.1.2 Покрытие glass film ЭАС

Эксперименты проводили на образцах промышленных сплавов Fe–3%Si (электротехнической анизотропной стали различных вариантов производства), конечный продукт из которых производился по нитридно-медному или сульфонитридному вариантам производства [87]. Образцы отбирались с различных технологических переделов производства ЭАС непосредственно на производстве после холодной прокатки в толщину 0,7 мм. Химический состав стали контролировали с применением рентгеноспектрального анализа (таблица 2.1). По основным элементам материал соответствовал GOES российского варианта производства [99].

Таблица 2.1 – Химический состав образцов

№	Концентрация элементов, мас. %									
	C	Si	Mn	S	Al	N	Cu	Ni	Cr	Ti
1	0,032	3,15	0,29	0,004	0,017	0,010	0,53	0,05	0,05	0,003
2	0,056	3,14	0,09	0,022	0,029	0,008	0,05	0,04	0,05	0,002

В качестве термозащитного антисварочного покрытия для ВТО использовали водную суспензию окиси магния «Scora» с лимонным числом 67...73 секунды. Изготовление суспензии осуществляли путём интенсивного перемешивания порошка MgO в воде. Нанесение суспензии производили методом окунания с последующим отжимом избытка гуммированными роликами. Сушку покрытия проводили на воздухе при температуре 400°C в течение 5 минут.

Образцы подвергались обезуглероживающему отжигу в течение 8 минут в атмосфере 75%N<sub>2</sub>+25%N<sub>2</sub>, увлажненной до температуры точки росы +65°C [90, 100]. Содержание углерода после отжига составляло не более 0,002 мас. %. Затем образцы прокатывались в толщину 0,25 мм.

На поверхность образцов наносилось термостойкое покрытие: водный раствор дисперсного порошка MgO, которое после сушки при 250°C представляло собой смесь MgO+Mg(OH)<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O.

Образцы с нанесенным покрытием отжигались в защитной атмосфере (95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>) при непрерывном нагреве со скоростью 15 °/час от 20 до 1100°C, затем медленно охлаждались (в печи). При некоторых температурах производился отбор образцов для проведения испытаний (рисунок 2.3).

Пластины отжигались в жидком магнии в вакуумной высокотемпературной печи с использованием тиглей из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вакуумирование проводилось до остаточного давления 10<sup>-4</sup> мм. рт. ст., создавалась нейтральная атмосфера. Печь нагревалась до 750 °C за ~10 минут, затем происходила

изотермическая выдержка при 750 °С в течение 4 часов, далее охлаждение 10 – 15 минут.

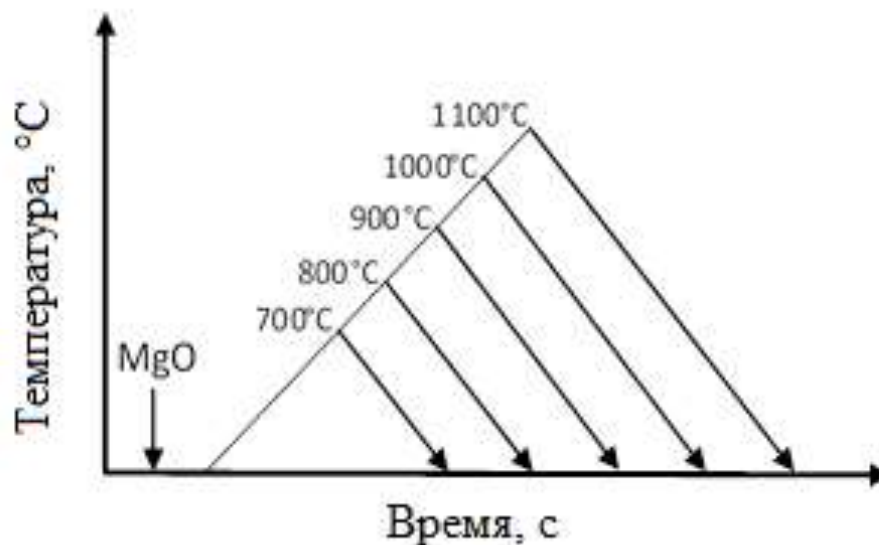


Рисунок 2.3 – Схема проведения эксперимента по исследованию процессов взаимодействия термостойкого покрытия с Fe-3%Si

### 2.1.3 Металлический порошок Fe-3%Si

Пластины, описанные в главе 2.1.2, были использованы для получения порошка механическим способом, с помощью круговой мельницы. Порошок был просеян в сите с диаметром отверстий 150 мкм.

ХТО порошка проводилась в трубчатой высокотемпературной печи УХТО-120 с возможностью создания виброкипящего слоя во время отжига, в форвакууме  $\sim 10^4$  Па, во влажной атмосфере, при температурах  $\sim 800 - 900$  °С.

Окисленный порошок ЭАС после ХТО перемешивался с водным раствором дисперсного порошка MgO, который после сушки при 250 °С представлял собой смесь  $MgO + Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Порошок был термически обработан (ВТО) в промышленных колпаковых печах СГВ со скоростью нагрева 10 – 25 град/час, сначала при 650 °С в азото-

водородной атмосфере (95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>), затем при 1150 °С в атмосфере сухого водорода (температура точки росы < -30 °С).

В качестве сырья для магнирования был использован порошок, полученный из 50-и граммового образца магния (производитель КНР), измельченного (перетертого) с помощью финишного напильника. В качестве катализатора процесса магнирования использовался хлорид аммония – NH<sub>4</sub>Cl.

Для химико-термических обработок порошка (окисление, магнирование) использовалась печь УХТО-120, состоящая из внешнего металлического корпуса в форме квадратной коробки с футеровкой, у поверхности которой расположены несколько нагревателей, реторты, виброустановки и вакуумного насоса. В центр коробки помещалась реторта из нержавеющей стали в виде цилиндра высотой 890 мм и диаметром 108 мм. Нижняя часть реторты подсоединена к электродвигателю, который создает колебания для обеспечения виброкипящего слоя в отжигаемом порошке. Внутри реторты загружались образцы металлического порошка в контейнерах, имеющих форму цилиндров, стоящих друг на друге. Вакуумный насос позволяет создавать форвакуум в реторте до 10<sup>4</sup> Па.

Восстановление магнированного порошка проводилось в вакуумной высокотемпературной печи сопротивления с молибденовым бифилярным нагревателем, оснащенной высокоточным регулятором температуры и системой создания в рабочем пространстве восстановительной (H<sub>2</sub>) атмосферы. Отжиг в печи проводился следующим образом: пространство вакуумировалось до остаточного давления ~ 10<sup>-4</sup> мм.рт.ст., создавалась восстановительная атмосфера, производился нагрев до 850 °С за ~10 минут с изотермической выдержкой при 850 °С в течение 1 часа, затем нагрев за 2 минуты до 1050 °С с изотермической выдержкой при 1050 °С в течение 1 часа, далее охлаждение ~15 минут.



## 2.2 Методики исследования

### 2.2.1 Экспериментальные методики

Определение теплоемкости сплавов проводилось на основе экспериментальных данных, полученных в результате дифференциального термического анализа (ДТА). Дифференциальный термический анализ проводился на приборе “Netzsch STA 449 C Jupiter” в динамической атмосфере аргона при скорости потока 20 мл/мин со скоростью нагрева 20 °/мин.

Отличительной особенностью измерительной ячейки использованного прибора от классической схемы ДТА является то, что дифференциальная термопара типа S подключается к плоским площадкам, на которые помещаются тигли, в одном из которых находится исследуемый образец. Другой тигель при этом по инструкции допускается оставлять пустым, т. е. в отличие от классического ДТА, возможно производить съемку без эталона. При проведении экспериментов используются платиновые тигли с крышками и проставками из оксида алюминия для предотвращения взаимодействия материала образца и тигля.

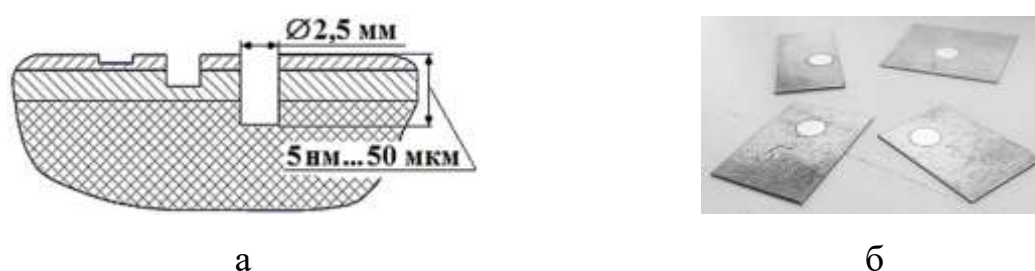
Дилатометрические исследования проведены на закалочном дилатометре Linseis L78 R. I. T. A. Были получены данные об изменении длины образца в процессе нагрева со скоростью 20 °/мин.

Для терморентгеновского фазового анализа (ТРФА) использовали установку Bruker ASX ADVANCE D8 с термокамерой AntonPaar НТК 1200N в излучении  $K\alpha$  Co ( $\lambda = 1,79 \cdot 10^{-10}$  м) и  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  м).

Исследования поверхностного слоя проводили на аппарате GDA-750 (анализатор тлеющего разряда) [100, 101]. Принцип работы спектрометра основан на измерении интенсивностей излучения, возбужденных в плазме тлеющего разряда атомов анализируемых элементов. Доставка атомов в плазму тлеющего разряда обеспечивается путем их выбивания с поверхности образца ионами аргона. При проведении послойного анализа фотоумножители

фиксируют изменение интенсивностей спектральных линий атомов, перешедших в плазму из анализируемого образца в процессе ионного травления. Результаты съемки воспроизводятся в виде распределения химических элементов в зависимости от глубины проникновения в образец, которая составляет от 5 нм до 50 мкм, что позволяет исследовать химический состав и толщину практически любого покрытия. Анализ формы кратера, образовавшегося в результате испарения вещества, при помощи оптического микроскопа показал, что ионное травление образцов на спектрометре GDA-750 позволяет выявлять микроструктуру образцов (рисунок 2.4).

Исследования микроструктуры и локального химического состава проводили на растровом электронном микроскопе ZEISS CrossBeam Auriga с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа Oxford Instruments Inka Energy 350.



а – схема; б – образцы после обработки на GDA-750

Рисунок 2.4 – Получение металлографических поверхностей с использованием анализатора тлеющего разряда для электронно-микроскопического исследования в окисленном в результате обезуглероживающего отжига Fe-3%Si;

Электронная микроскопия структуры проводилась с использованием сканирующего микроскопа Tescan Mira3 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения ориентировки отдельных зерен и анализа локальной текстуры, использовалась приставка EBSD HKL Inca с Oxford Instruments analytical system.

Металлографические исследования и микрорентгеноспектральный анализ проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с системой рентгеноспектрального анализа Oxford Instruments Inka Energy 350. Исследовалось распределение элементов по поверхности (толщине) образцов, диаметр электронного пучка на поверхности образца  $\sim 5$  нм. Ускоряющее напряжение 20 кВ.

Использован зондовый сканирующий микроскоп СММ-2000 (изготовитель Завод ПРОТОН, г. Москва) для снятия рельефа с двумя разными увеличениями (полями кадра около  $10 \times 10$  и  $2,5 \times 2,5$  мкм) на каждом образце в трёх местах - в каждой из двух лунок (диаметром  $\sim 2,5$  мм) и на поверхности между лунками. Применены зонды (кантилеверы) фирмы Brucker (США) марки «MSCT» с радиусом закругления острия 2 нм.

### **2.2.1 Методики численного моделирования**

Свойства конкретного поликристаллического материала или порошка из кристаллических зерен существенно зависят от размера кристаллитов и от напряжений, возникающих в них. Обе характеристики материала зависят от условий получения материала и тех воздействий, которым данный материал подвергался. Роль таких воздействий могут играть, например, температура и механические воздействия. Оценить размер кристаллитов и определить напряжения, имеющие место в данном образце кристаллического материала, можно используя метод дифракции рентгеновских лучей.

Существует несколько разновидностей рентгеновского метода определения размера кристаллитов, каждый из которых используется в определенном интервале размеров. Согласно [102], если размер кристаллитов лежит в интервале от 100 до  $1500 \text{ \AA}$ , то применяется метод его оценки по уширению дифракционных линий. Поскольку рентгеновский метод, основан на явлении дифракции рентгеновских лучей, то правильнее в этом случае говорить о размерах областей когерентного рассеяния (ОКР).

Для расчета ОКР используется формула [102]:

$$L_x = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_x \cdot \cos \theta_x}; \quad (2.1)$$

где  $K = \text{const} \approx 0,9$ ;  $\lambda$  – длина волны излучения  $K_\alpha$  Co ( $\lambda = 1,79 \cdot 10^{-10}$  м);  $\beta_x$  – «интегральная ширина», выраженная в радианах,  $\cos \theta_x$  – косинус угла центра тяжести рефлекса.

Численное моделирование отжига нанокристаллического сплава проводилось в программе Microsoft Excel.

Термодинамическое моделирование фазового состава проводилось с применением программного обеспечения ThermoCalc. Моделирование структурных состояний проводилось в программе VESTA 3.

### **ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$**

Ввиду того, что аморфная структура отличается от кристаллической степенью видимой упорядоченности атомов, результаты её исследования будут отличаться от информации, которую обычно получают, изучая металлы и сплавы. Для формирования методики структурных и фазовых исследований АМС необходимо провести оценку применимости методов их изучения.

Для этих целей был выбран известный функциональный магнитомягкий нанокристаллический сплав на основе железа Finemet, имеющий состав  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ .

#### **3.1 Исследования структурных состояний технического аморфного сплава $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$**

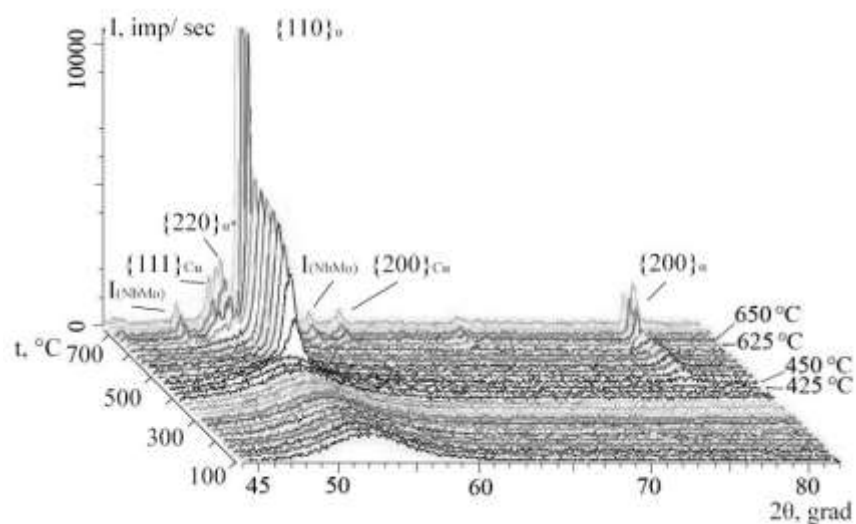
В качестве методик исследований для оценки их применимости к изучению структурных и фазовых превращений, а также теплофизических характеристик были применены ТРФА, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, зондовая сканирующая микроскопия.

С помощью ТРФА был получен набор дифрактограмм (рисунок 3.1), снятых в интервале температур 100...700 °С с шагом нагрева 25 °С. Каждая дифрактограмма снималась в изотермических условиях для диапазона углов  $2\theta = 35...80^\circ$ , в течение 25 минут. Скорость нагрева между съемками 30 °/мин. Эффективная скорость нагрева образца составила ~ 1°/мин.

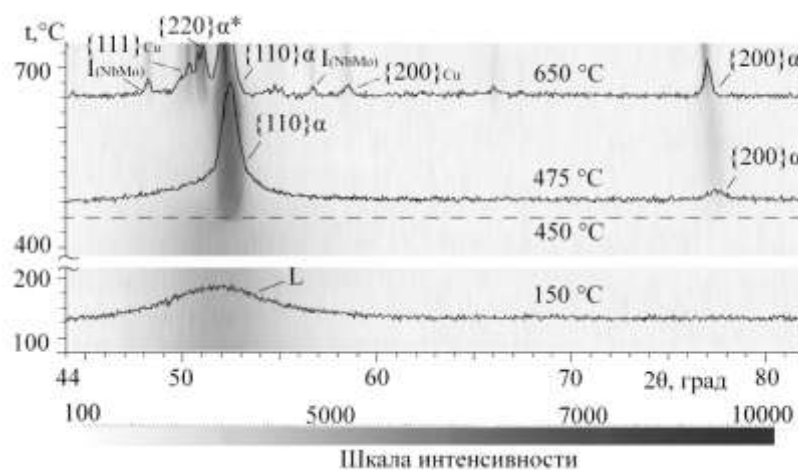
На рисунке 3.1 изображено распределение интенсивности рентгеновского излучения в исследуемом диапазоне углов  $2\theta$ . У некоторых рефлексов имеется подпись семейства плоскостей, к которым относится рефлекс. На дифрактограммах на рисунке 3.1 б дополнительно показаны компоненты набора профилей для каждого из температурных интервалов (с указанием температуры) фазового или структурного состояния образца. Под диаграммой указана шкала

интенсивности. Очевидно, что чем темнее оттенок серого, тем выше интенсивность дифракционного максимума на диаграмме.

Терморентгеновский анализ показал (рисунок 3.1), что в промежутке 100...450 °С дифрактограмма имеет форму гало, что указывает на аморфное состояние образца в данном интервале температур.



а



б

а – в виде дискретного набора, б – в виде непрерывного изменения  
интенсивности

Рисунок 3.1 – Набор дифрактограмм сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ , полученных при нагреве

При температуре 450 °С на дифрактограмме (рисунок 3.1) фиксировалось перераспределение интенсивности рентгеновского излучения: гало заменялось на набор отдельных рефлексов {110}, {200}, соответствующих ОЦК-решетке. Это однозначно указывает на начало процесса кристаллизации в образце.

На дифрактограмме, полученной при температуре ~ 650 °С зафиксировано резкое изменение формы пиков, соответствующих твердому раствору на основе железа с ОЦК-решеткой: повышение их высоты приблизительно в два раза при соответствующем уменьшении их толщины (рисунок 3.1). При дальнейшем нагреве форма данных дифракционных максимумов продолжает медленно изменяться в рамках отмеченной тенденции (рисунок 3.1). Зафиксированное изменение формы пиков свидетельствует о резком повышении степени совершенства кристаллической решетки твердого раствора.

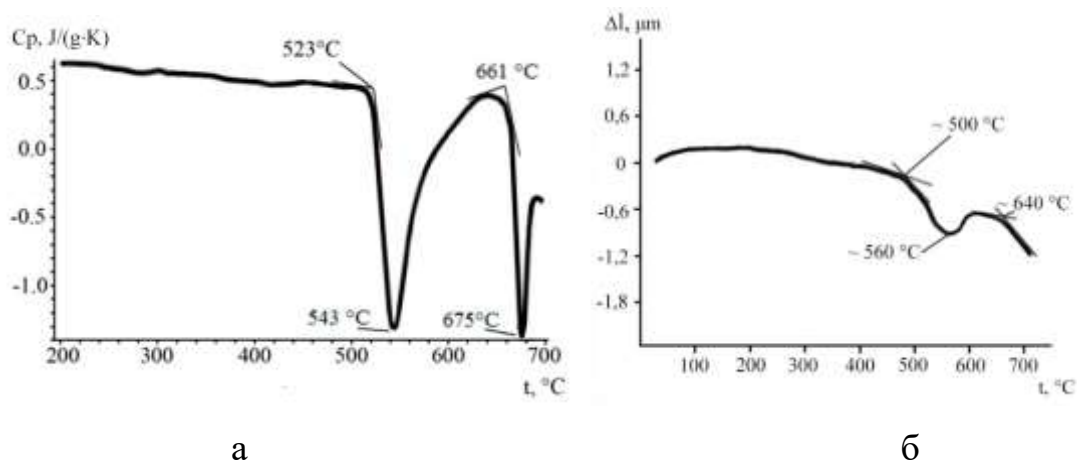
Обычно столь мощное изменение дифракционных максимумов фиксируется при протекании первичной рекристаллизации ранее деформированного металлического материала, и, соответствует, снижению плотности дислокаций и увеличению размеров ОКР. Следует отметить, что в данном случае процессу совершенствования ОЦК-решетки предшествовало выделение боридных и интерметаллидных фаз: появление их линий зафиксировано на дифрактограммах, полученных при температурах 600, 625 °С (рисунок 3.1).

Можно предположить, что уход «не основных» атомов из твердого раствора с последующим их связыванием в соединения и дальнейшая коагуляция дисперсных фаз, освобождает границы между нанозернами.

Для определения тепловых изменений в образце с ростом температуры проводился калориметрический анализ со скоростью нагрева 30 °/мин.

На графике изменения удельной теплоемкости с ростом температуры (рисунок 3.2, а) кривая в диапазоне температур 200...523 °С практически не меняется. Первое падение удельной теплоемкости происходит при температуре

523 °С вплоть до температуры 543 °С, затем теплоемкость снова растет до температуры 661°С, где теплоемкость снова падает до температуры 675 °С, после этого удельная теплоемкость снова растет.



а – изменение удельной теплоемкости  $C_p$ , б – изменение толщины ленты  $\Delta l$   
 Рисунок 3.2 – Теплофизические свойства сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$

Таким образом, на кривых калориметрического анализа (рисунок 3.2, а) в диапазонах температур 523...543 °С и 661...675 °С изменения теплоемкости с ростом температуры соответствуют выделениям энергии, указывающие на наличие превращений. Рассчитанные значения удельной теплоты превращения составили соответственно 386 и 88 кДж/моль для кристаллизации и рекристаллизации соответственно. Эти значения хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными для сплавов типа Finemet [103].

Для определения изменения геометрических размеров образца (толщина ленты) с ростом температуры проводился дилатометрический анализ со скоростью нагрева 20 °/мин.

Дилатометрические исследования показали (рисунок 3.2, б), что до температуры 500 °С толщина образца значительно не менялась. В интервале от 500 до 560 °С наблюдается провал кривой с нижним значением при 560 °С. Затем при температуре 640 °С кривая снова стремится вниз. Уменьшение толщины ленты связано с формированием более плотной кристаллической упаковки по



сравнению с аморфной структурой [12]. Данное изменение толщины в ходе кристаллизации составила примерно 5%.

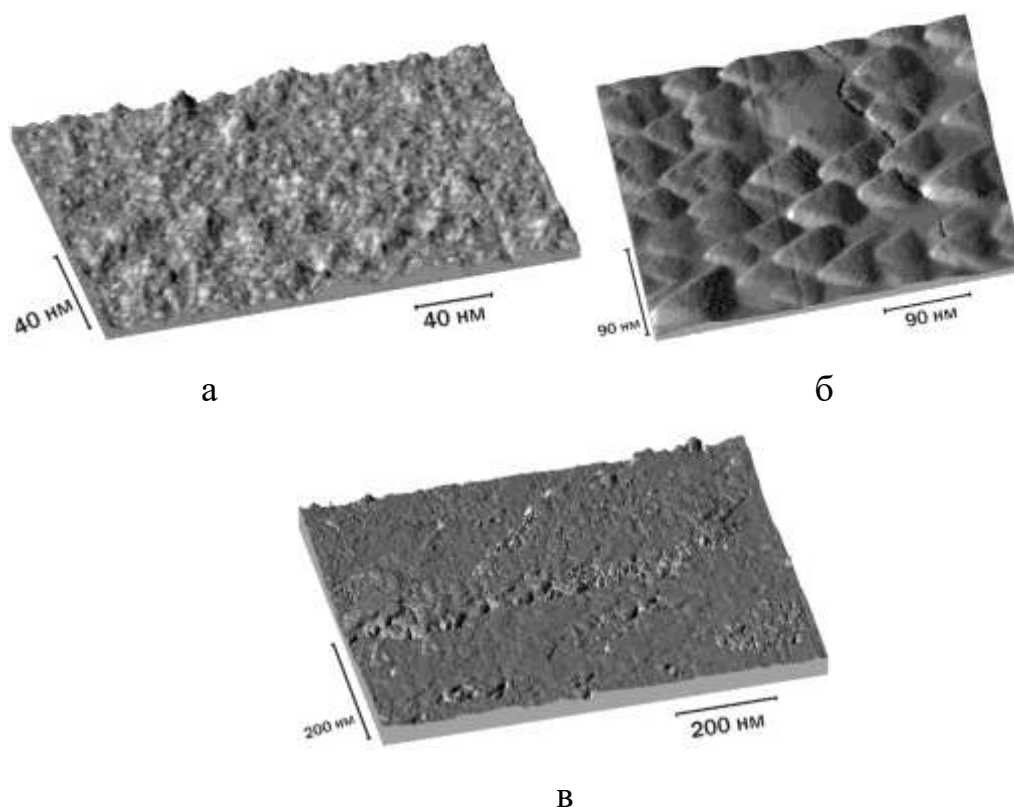
Исходя из совокупности результатов исследований с помощью ТРФА, калориметрии и дилатометрии, был сделан вывод, что для всех скоростей нагрева в интервале температур 530...570 °С сплав находился в нанокристаллическом состоянии.

Для анализа различных структур сплава, в соответствие с результатами приведенных выше исследований, образцы ленты были отожжены при температурах ~ 550 и 700 °С для получения нанокристаллического и рекристаллизованного состояний, соответственно. Данные образцы были проанализированы с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

Результаты исследования зондовой микроскопии представлены на рисунке 3.3, измеренные данные ( $D$  – средний размер «зерна»,  $Rz$  – полный разброс высот рельефа в кадре,  $Ra$  – средняя шероховатость) занесены в таблицу 3.1.

С помощью, описанной в разделе 2.2 методики, по профилям дифрактограмм были рассчитаны размеры ОКР ( $L_x$ ) для аморфного, нанокристаллизованного и рекристаллизованного структурных состояний (таблица 3.1). Нижняя оценка размеров ОКР проводилась по уширению линии ОЦК-железа  $\{110\}_\alpha$  и по гало для аморфного состояния. По уравнению Вульфа-Брегга для материала в кристаллических состояниях вычисляли межплоскостное расстояние ( $d$ ) по линии  $\{110\}$ . Для аморфного состояния по положению центра тяжести гало определялось среднее межатомное расстояние по первой координационной сфере.

Результаты расчетов ОКР и средние размеры «зерен» ( $D$ ), определенные по результатам зондовой микроскопии, во всех случаях отличаются в несколько раз. При этом, увеличение размеров ОКР с повышением температуры коррелирует с увеличением размеров «зерен», определенных по рельефу поверхности.



а – исходное состояние; б – нанокристаллическое состояние; в – рекристаллизованное состояние

Рисунок 3.3 – Рельеф поверхности образцов магнитомягкого аморфного сплава  $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$  типа Finemet, выявленный зондовой микроскопией

Интересно отметить, что изображения зондовой микроскопии как для аморфного, так и нанокристаллического состояния характеризуются относительно правильными геометрическими формами («треугольными»), в особенности это касается нанокристаллического состояния.

Таким образом, исследования ТРФА, калориметрии, дилатометрии и зондовой микроскопии показали, что с повышением температуры в аморфной ленте сплава  $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$  типа Finemet происходят нанокристаллизация и превращение по типу рекристаллизации. Причем перечисленные методики позволяют оценить размеры структурных элементов сплава в различных состояниях.

Таблица 3.1 – Результаты расчетов ОКР и зондовой сканирующей микроскопии

Температура отжига, °С	$L_x$ , нм	$D$ , нм	$Rz$ , нм	$Ra$ , нм
Без отжига	2	15	4	0,2
550	14	26	20	2,4
700	86	124	16	0,8

### 3.2 Моделирование структурных состояний аморфного сплава

#### $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$

На основе сопоставления результатов рентгенографических и калориметрических исследований была проанализирована возможность применения модели структурных единиц к описанию аморфного состояния.

Предполагалось, что вследствие симметрии распределения электронной плотности, за счёт которой осуществляется межатомное взаимодействие в конденсированных состояниях, хаотичные расположения атомов (подобное реализующемуся в газах или ближний порядок в жидкостях) – невозможно. Более того, количество стабильных и метастабильных упорядоченных расположений атомов является строго ограниченным для поликристаллических твердых тел. Это означает, что сопряжение между кристаллическими решетками отдельных зёрен в виде высокоугловых границ должно быть упорядоченным на атомном уровне, то есть реализовываться в виде кристаллографически упорядоченных границ [104]. Кристаллографическое описание структуры специальных границ строится либо в рамках модели решетки совпадающих узлов (PCY) [105], либо в рамках модели структурных элементов [14].

С точки зрения вышеизложенных представлений в конденсированных аморфных фазах не может существовать относительно хаотичного расположения атомов в виде ближнего порядка, при этом возможным является

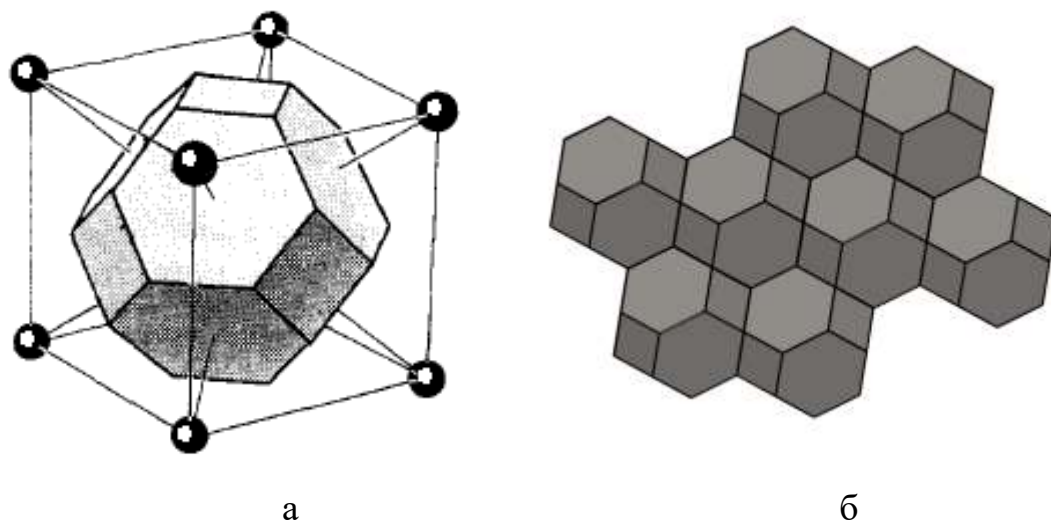
представление о структуре, состоящей из малых кристаллографически упорядоченных объемов (структурных элементов), в которых сопряжение между атомами происходит различным образом внутри и на границах. «Малость» структурного элемента означает, что число атомов внутри него сопоставимо с количеством атомов на его границах. Таким образом, «аморфное состояние» в данном случае представляется как совокупность очень малых структурных элементов – «ультрананокристаллических» (то есть имеющих размер меньше, чем «нано»).

С точки зрения моделей конденсированного состояния, полагающих стыковку зерен в поликристаллах только в виде кристаллографически упорядоченных границ [104], предполагается, что во всех анализируемых состояниях области с кристаллической решеткой (кластеры, нанокристаллы или зерна) ограничены стабильными (малоподвижными) специальными границами двух типов: близких к границам РСУ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 11$  [106].

Ячейка Вигнера-Зейтца (В-З) принималась как минимальная структурная единица этой модели (рисунок 3.4, а). ОКР для различных структурных состояний представлялись в качестве областей, полностью заполненные ячейками одного типа (рисунок 3.4, б). Таким образом, ОКР соответствует определенному количеству ячеек В-З объединенных в кластер (структурный элемент) с единой ориентацией кристаллической решетки. Данное представление транслировалось на аморфное и нанокристаллическое состояния, т.е. в контексте данной работы предполагалось, что все конденсированные состояния материала (аморфное, нанокристаллическое и рекристаллизованное) отличаются размерами ОКР.

С помощью, описанной в разделе 2 методики, по профилям дифрактограмм (рисунок 3.5) были рассчитаны размеры ОКР для трех структурных состояний, полученных при различных температурах (таблица 3.2).

С учетом принятых допущений и проведенных расчетов модели анализируемых структурных состояний приведены на рисунке 3.6



а – Ячейка Вигнера-Зейтца [13] для ОЦК решетки; б – упаковка усеченных октаэдров

Рисунок 3.4 – Единичные ячейки модели структурных единиц

Таблица 3.2 – Размеры ОКР для четырех состояний сплава

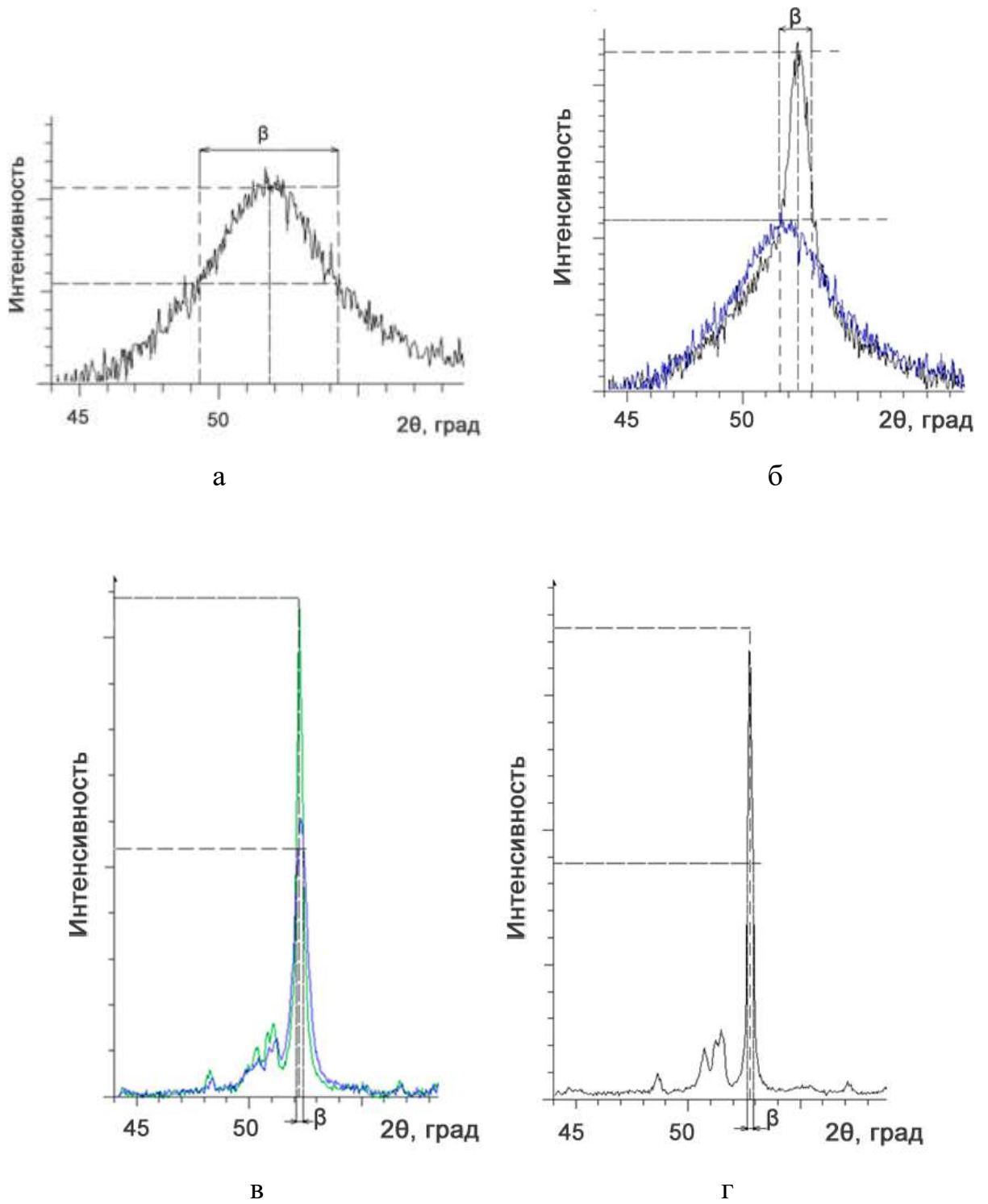
Температура, °С	150	450	650	20*
L, Å	20	73	295	344

\* – результаты измерений при комнатной температуре после окончания съемок в камере ТРФА.

Из уравнения Вульфа-Брегга ( $2d\sin\theta=n\lambda$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол дифракции (отражения),  $n$  – порядок рефлекса,  $\lambda$  – длина волны) был вычислен период решетки для каждого из состояний:

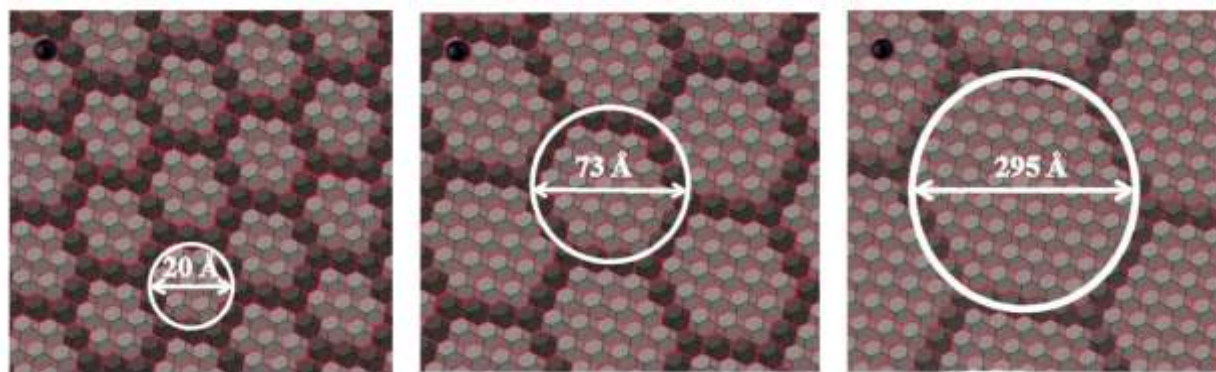
$$d_x = \frac{\lambda}{2\sin\theta_x}; \quad (3.1)$$

где  $x$  – состояние материала, которое может быть:  $x \equiv a$  – аморфным,  $x \equiv n$  – нанокристаллическим,  $x \equiv r$  – рекристаллизованным.



а – 150 °С, б – 450 °С, в – 650 °С, г – 20 °С (после охлаждения)

Рисунок 3.5 – Измерения величин, входящих в уравнение для расчета ОКР, по дифрактограммам при различных температурах



а

б

в

а – аморфное состояние; б – нанокристаллическое состояние и в – рекристаллизованное состояние

Рисунок 3.6 – Модель структурных единиц

Объем ячейки В-3 ( $V_{\text{cellx}}$ ), который соответствовал объему усеченного октаэдра через половину объема куба вычисляли как  $V_{\text{cellx}} = (d_x)^3/2$ . Объем ОКР ( $V_{\text{CSRx}}$ ), форма которой принималась за шар, вычисляли по формуле  $V_{\text{CSRx}} = \pi(L_x)^3/6$ . Соотношение объема ОКР и объема ячейки ( $V_{\text{CSRx}}/V_{\text{cellx}}=N$ ) позволило вычислить количество атомов ( $N$ ) в структурной единицы для каждого состояния. Результаты расчетов занесены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры элементарных ячеек и объемов ОКР в используемой модели

Температура, °С	d, Å	$V_{\text{cellx}}, \text{Å}^3$	$V_{\text{CSR}}, \text{нм}^3$	N, шт.
150 °С	2,050	4,30	3,43	315
450 °С	2,030	4,17	203	5515
650 °С	2,034	4,21	13279	73070

Для определения объема ОКР без учета последнего атомного слоя ( $V'_{\text{CSRx}}$ ) использовали соотношение:

$$V'_{\text{CSRx}} = \pi(L_x - \sqrt{2} \cdot d_x)^3 / 6. \quad (3.2)$$

Объем последнего атомного слоя в ОКР ( $V_x$ ):

$$V_x = V_{CSR_x} - V'_{CSR_x}, \quad (3.3)$$

и он соответствовал объему атомов, входящих в границу между кластерами.

По вычисленным объемам вычисляли относительное количество атомов в объеме ОКР ( $N_{x\Sigma}$ ), включая границы области:

$$N_{x\Sigma} = V_{CSR_x} / V_{cellx}, \quad (3.4)$$

и на границе ОКР ( $N_x$ ):

$$N_x = V_x / V_{cellx}. \quad (3.5)$$

В качестве структурного параметра ( $K_x$ ) использовался отношение:

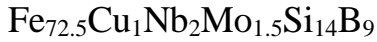
$$K_x = N_x / N_{x\Sigma}, \quad (3.6)$$

которое имеет смысл относительного количества атомов на границе ОКР. Величины рассчитанных параметров для различных состояний материала обобщены в таблице 3.4.

В принятой модели удельная теплота превращения представляет энергию, выделяемую при переходе атомов из состояния с частично скомпенсированными связями, т. е. для атомов, находящихся на границе ОКР, в узел кристаллической решетки, т. е. внутрь ОКР. Эти соображения позволяют утверждать, что отношение удельной теплоты кристаллизации  $Q_{cr}$  и рекристаллизации  $Q_{rec}$  должно совпадать с отношением числа атомов, поменявших свое положение в результате структурных преобразований.



Таблица 3.4 Параметры модели структурных единиц сплава



Состояние сплава	$L_x$ , Å	$V_{\text{cellx}}$ , Å <sup>3</sup>	$V_{\text{CSRx}}$ , Å <sup>3</sup>	$d_x$ , Å	$N_{x\Sigma}$	$N_x$	$K_x$
a	20	4,30	$3,43 \cdot 10^3$	2,049	$8 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	0,38
n	73	4,17	$2,03 \cdot 10^5$	2,03	$5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	0,11
r	295	4,21	$1,33 \cdot 10^7$	2,034	$3,15 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^4$	0,02

Отношение для удельных теплот преобразования:

$$\frac{Q_{cr}}{Q_{rec}} = 4,4, \quad (3.7)$$

а отношение числа атомов, поменявших свое положение:

$$\frac{K_a - K_n}{0,8 \cdot (K_n - K_r)} = 3,8, \quad (3.8)$$

где  $(K_a - K_n)$  – относительное число атомов, перешедших с границы во внутренний объем ОКР при кристаллизации, а  $0,8 \cdot (K_n - K_r)$  – при рекристаллизации, с учетом того, что переходили только металлические атомы.

Таким образом, с учетом достаточно общих допущений, принятых в расчете, можно считать, что результаты расчетов (3.7) и (3.8) для структурных преобразований при нагреве аморфного прекурсора нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  находятся в удовлетворительном согласии с моделью структурных единиц.

С целью экспериментальной проверки предложенной модели были проведены металлографические исследования на основе данных сканирующей электронной микроскопии. Для этого произведены съемки поверхности образцов ленты Finemet после отжигов при 550 и 700 °С. Также для данных

образцов были проведены рентгенографические исследования и рассчитаны размеры ОКР (таблица 3.5).

Для определения размеров зерен нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  после отжига при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  было использовано изображение сканирующей электронной микроскопии, снятое в режиме вторичных электронов (рисунок 3.6, а). На изображениях выделялись отдельные области, характеризующиеся практически одинаковым контрастом, которые принимались за нанозерна. Изображения были обработаны в программном обеспечении SIAMS (рисунок 3.7, б, в) для гранулометрического анализа.

На рисунке 3.8 представлена гистограмма распределения размеров нанозерен в нанокристаллическом сплаве Finemet после отжига  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Величина среднего размера зерен ( $d_{\text{cp}}$ ) составила 17 нм (таблица 3.5).

Для определения размеров зерен сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  после отжига при  $770\text{ }^\circ\text{C}$  было использовано изображение сканирующей электронной микроскопии, снятое в режиме обратно рассеянных электронов (рисунок 3.9). Для расчета среднего размера зерен был использован следующий метод статистической металлографии. Выбиралась произвольная прямоугольная область с известной площадью. Области практически одинакового контраста (оттенка серого) помечались точками и принимались в качестве отдельных зерен. Отдельно подсчитывались количество зерен (точек) на границах и во внутренней части выделенной области. Определялась площадь, приходящаяся на одну точку (зерно) по формуле  $d = S / (n_1 + 0,5n_2 + 1)$ , где  $n_1$  – количество зерен внутри области,  $n_2$  – количество зерен, пересекаемых границами областей. В качестве размера зерна принимался диаметр круга эквивалентного рассчитанной площади. Величина среднего размера зерен ( $d_{\text{cp}}$ ) составила 85 нм (таблица 3.5).

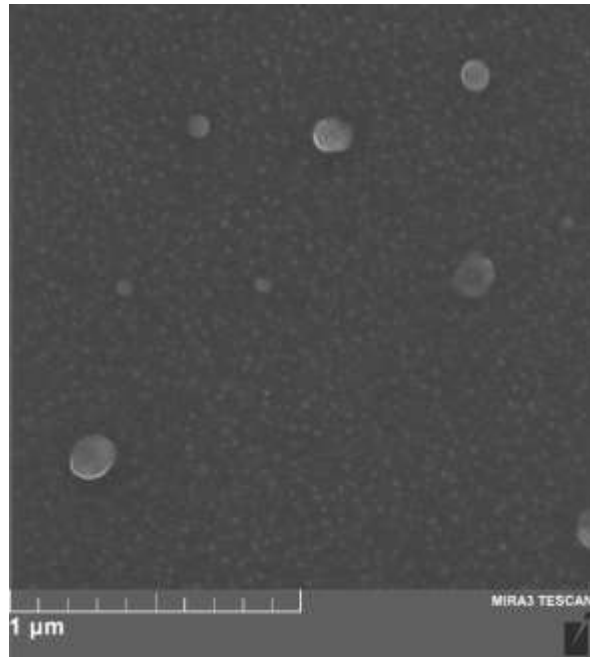
Таким образом, результаты статистического металлографического анализа образцов сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  после отжигов  $550$  и  $700\text{ }^\circ\text{C}$  показало более чем удовлетворительное согласие с предложенной моделью.

Таблица 3.5 – Рассчитанные размеры ОКР и экспериментально определенные средние размеры кристаллитов в сплаве  $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$  после различных температур отжига

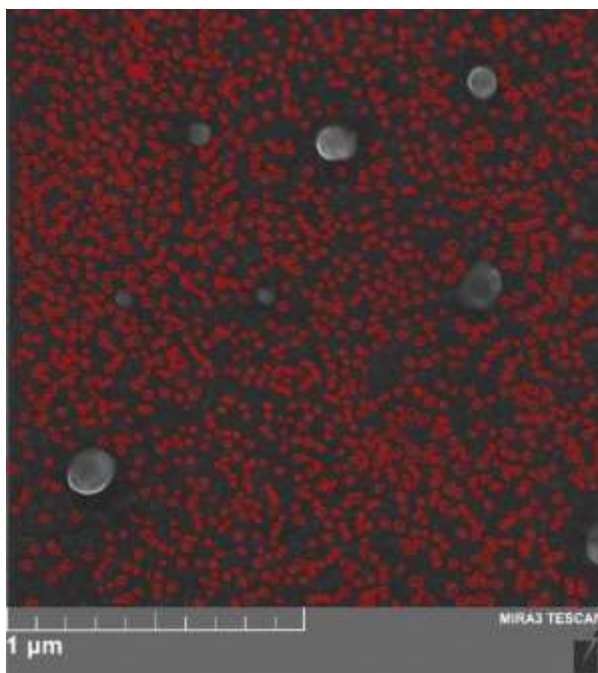
$t_{отж}, ^\circ C$	ОКР (L), нм	$d_{ср}, нм$
20	2	-
550	14	17
700	86	85

### 3.3 Оптимизация параметров отжига магнитопроводов из технического аморфного сплава $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$

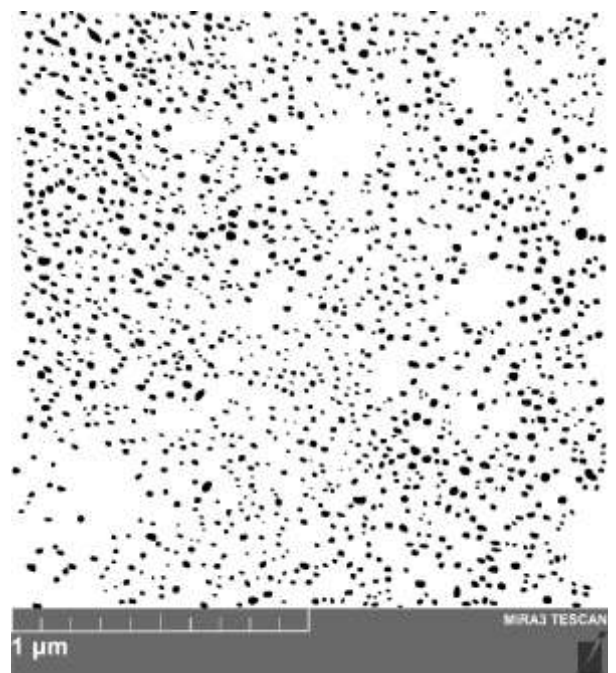
Промышленная практика при производстве магнитопроводов с нанокристаллической структурой показывает, что при отжиге магнитопроводов из сплава Finemet по рекомендуемым поставщиком параметрам, не всегда удается добиться требуемых магнитных свойств. Предполагается, что данный эффект связан с саморазогревом массивного изделия на десятки градусов в процесс отжига за счет тепла, выделяемого при переходе материала из аморфного состояния в нанокристаллическое. Саморазогрев выводит температуру изделия за пределы интервала в котором материал находится в нанокристаллическом состоянии, что приводит к реализации в нем рекристаллизационных процессов и, соответственно, потере заданных магнитных свойств [107].



а



б



в

а – исходное изображение; б, в – обработанные изображения  
Рисунок 3.7 – Микроструктура ленты сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  после отжига при  $550^\circ\text{C}$  (СЭМ)



Рисунок 3.8 – Гистограмма распределения кристаллитов по размеру в сплаве  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{V}_9$  после отжига при  $550^\circ\text{C}$

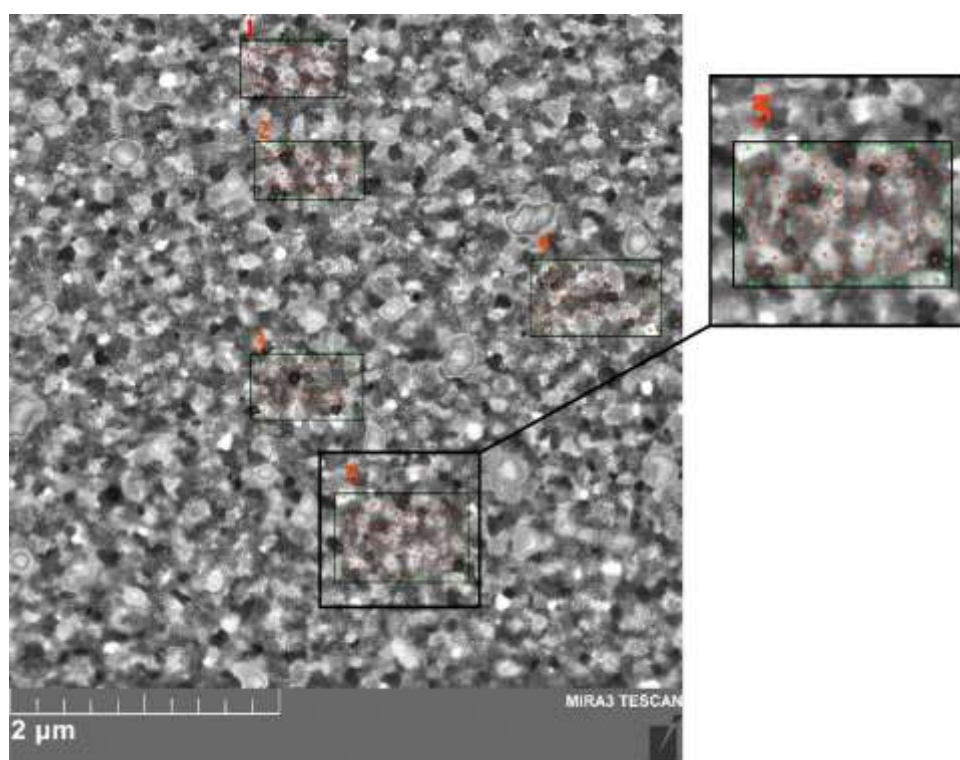


Рисунок 3.9 – Микроструктура ленты сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{V}_9$  после отжига при  $700^\circ\text{C}$  (СЭМ) с демонстрацией обработки изображения под статистический металлографический анализ

Для моделирования тепловых процессов, реализующихся при термической обработке в материале витых магнитопроводов различных размеров,

использовался второй закон Фурье в виде, учитывающем наличие в системе внутреннего источника тепла:

$$\frac{\partial T(x,y,z,\tau)}{\partial \tau} = a \nabla^2 T(x,y,z,\tau) + \frac{q_v}{C_p}, \quad (3.9)$$

где  $T$  – температура, К;  $\tau$  – время в секундах;  $a$  – коэффициент температуропроводности, характеризующий скорость изменения температуры в любой точке тела,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\nabla^2$  – оператор Лапласа;  $C_p$  – теплоемкость материала, Дж/(кг·К);  $q_v$  – удельная мощность источника, то есть количество выделяемой теплоты в единице объёма вещества в единицу времени (в данном конкретном случае – объемная плотность тепловыделения при фазовом превращении – кристаллизации),  $\text{Вт}/\text{м}^3$ .

Из промышленного опыта отжига рулонов электротехнических сталей в колпаковых печах известно, что основные тепловые потоки, нагревающие металл, распространяются от торцевых поверхностей по оси рулона. Это связано с тем, что, нагрев через образующую (боковую) поверхность рулона оказывается существенно затруднен рядом причин: 1) любой виток рулона является тепловым экраном для последующего; 2) «атмосферные» зазоры между витками исполняют роль тепловых сопротивлений; 3) также, эту роль выполняют тонкие оксидные слои, покрывающие поверхности ленты магнитопровода. Учет данных фактов позволяет сделать допущение об одномерности задачи нагрева ленты витого магнитопровода, то есть использовать второе уравнение Фурье в виде:

$$\frac{\partial T(x,\tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v}{C_p}, \quad (3.10)$$

где  $x$  – пространственная координата по направлению параллельному оси магнитопровода  $x$ , м;  $x$  определен на участке  $[0, h]$ , где  $h$  – высота ленты магнитопровода (толщина магнитопровода).

Для упрощения расчетов при моделировании предполагалось, что поверхность рулона практически мгновенно принимает температуру окружающей среды (печи) -  $T_0$ . Это позволило на границах рассматриваемой области, соответствующих торцевым поверхностям магнитопровода, использовались граничные условия первого рода:

$$T(0, \tau) = T(h, \tau) = T_0(\tau). \quad (3.11)$$

Для численного решения сформулированной краевой задачи использовался метод конечных разностей в виде явной схемы. Температурное поле в каждом узле пространственной сетки с номером  $j$  в  $i+1$  момент времени рассчитывалась согласно выражению:

$$T(j, i + 1) = \frac{a \cdot \Delta \tau}{\Delta x^2} [T(j + 1, i) + T(j - 1, i) - 2T(j, i)] + \Delta \tau \frac{g_v}{C_p} + T(j, i), \quad (3.12)$$

где  $\Delta x$  – величина пространственного шага по толщине магнитопровода,  $\Delta x = h/n$  (где  $n$  – число узлов пространственной сетки);  $\Delta \tau$  – величина шага по времени, определяемая для явной конечно-разностной схемы как  $\Delta \tau \leq (\Delta x)^2/a$ .

Поскольку в данном уравнении содержится величина температуропроводности материала, а экспериментальные данные по данной величине для сплава  $Fe_{72.5}Cu_1Nb_2Mo_{1.5}Si_{14}B_9$  в литературе отсутствуют, то было сделано следующее. Экспериментальным путем было измерено удельное электрическое сопротивление, которое пересчитывалось в электропроводность  $\sigma$  (рисунок 3.10). Величина  $\sigma$  пересчитывалась в теплопроводность по закону Видемана-Франца  $\lambda/\sigma = LT$  (где  $T$  – температура,  $\lambda$  – теплопроводность,  $L$  – число Лоренца  $2,47 \times 10^{-8}$  Вт·Ом/К<sup>2</sup>).

С целью тестирования предложенного алгоритма, а также оценки времени «прогрева» магнитопровода по толщине при различных значениях  $h$  производились расчеты выравнивания температуры по сечению, при постоянной

температуре печи  $T_0 = 500$  °С, которая составляла величину заведомо ниже температуры фазового превращения  $T_k$  (рисунок 3.11).

Рассчитанные при экспериментально определенных параметрах процесса ( $a, q_v$ ) времена прогрева магнитопровода ( $\tau_k$ ) составили для  $h = 10$  мм – 360 с, 20 мм – 1440 с, 30 мм – 3280 с, 40 мм – 5780 с, что хорошо коррелирует с результатами технологических обработок магнитопроводов из сплавов Finemet. Время прогрева магнитопровода увеличивается по параболическому закону с ростом его толщины (рисунок 3.11, б), что является очевидным следствием прогрева материала преимущественно за счет процесса теплопроводности.

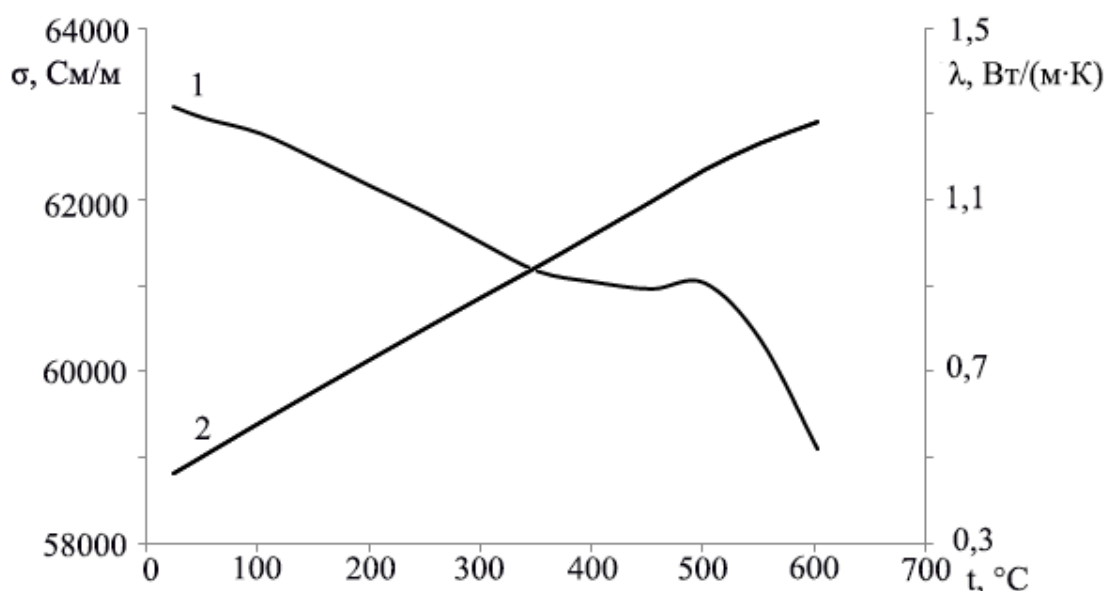
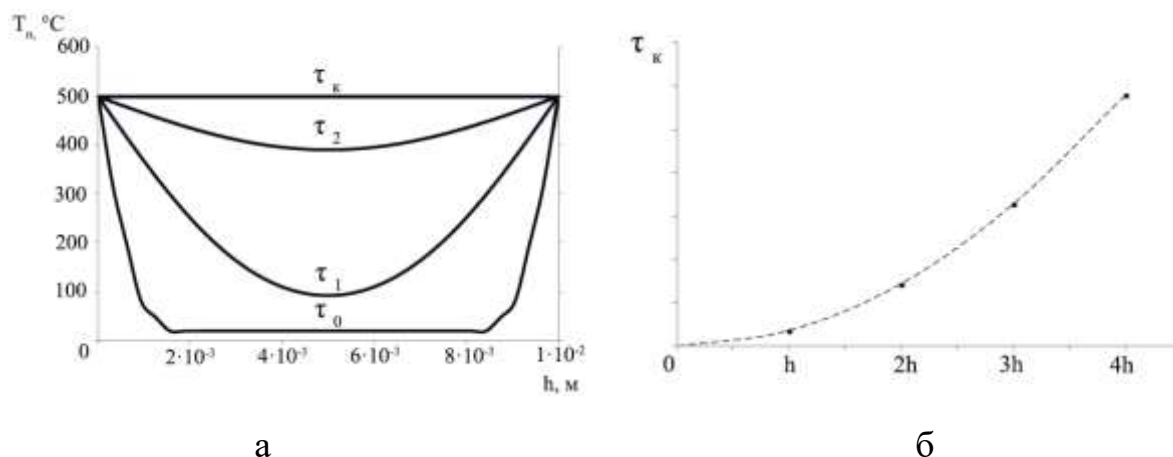


Рисунок 3.10 – Изменение электропроводности (кривая –1) и теплопроводности (кривая – 2) аморфного сплава в зависимости от температуры

Последующие расчеты тепловых полей по сечению магнитопровода проводились при температурах, превышающих температуру фазового превращения. Расчеты проводились в предположении, что в момент достижения  $j$ -м пространственным узлом температуры кристаллизации, в нем «включается» внутренний источник тепла. Последнее моделировалось введением в численный алгоритм логического условия.





а – температурное поле по толщине магнитопровода при различных временах отжига  $\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_k$ ; б – зависимость времени выравнивания температуры от толщины магнитопровода ( $h = 10$  мм)

Рисунок 3.11 – Результаты моделирования нагрева магнитопровода (рулона) при постоянной температуре печного пространства ниже  $T_k$

Моделирование для данного случая показывает, что, разогрев магнитопровода происходит в виде возникновения на поверхностях магнитопровода и распространения с конечной скоростью встречных тепловых волн (рисунок 3.12). Причем температура пика тепловой волны может существенно превышать температуру отжига. Эффект наиболее существенного повышения температуры материала магнитопровода наблюдается в его центре при встрече тепловых волн. Интересно отметить, что печная атмосфера, окружающая магнитопровод, в этом случае играет роль «холодильника».

Очевидно, возможен разогрев материала магнитопровода до температур, превышающих температуру структурного превращения (рекристаллизации) с соответствующим ухудшением магнитных свойств изделия за счет уменьшения дисперсности его структуры.



из методов, в которых нагрев материала происходит при скоростях близких к технологическим.

### 3.4 Выводы к главе 3

1. Показано, что методы исследования ТРФА, калориметрия, дилатометрия и зондовая микроскопия в совокупности являются пригодными для анализа структурных состояний аморфных сплавов типа Finemet.

2. Установлено, что с повышением температуры в аморфной ленте сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  последовательно происходят нанокристаллизация и превращение по типу рекристаллизации. Тепловой эффект кристаллизации (переход из аморфного в нанокристаллическое состояние) составляет -387 кДж/моль, а тепловой эффект рекристаллизации составляет -88 кДж/моль. Перечисленные методы в выводе 1 позволяют оценить размеры структурных элементов сплава в различных состояниях.

3. Зафиксировано, что превращению по типу рекристаллизации предшествует распад твердого раствора с выделением вторых фаз.

4. Численным моделированием отжига магнитопровода из аморфного сплава типа Finemet показано, что в зависимости от геометрических размеров изделия за счет интенсивного выделения тепла при фазовом превращении, может происходить разогрев материала до температур, предполагающих реализацию структурного превращения.

5. Показано, что оптимальной термической обработкой для магнитопровода из ленты сплава типа Finemet с любым сечением является отжиг по режиму: 1) максимально быстрый нагрев до температуры на  $20^\circ$  ниже температуры кристаллизации; 2) выдержка для выравнивания температуры по сечению; 3) максимально быстрый нагрев до температуры на  $20^\circ$  выше температуры кристаллизации с выдержкой при данной температуре до ее выравнивания по сечению.

## ГЛАВА 4. АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ СИСТЕМЫ Fe-Si-Cu-O-Mg

При исследовании процессов, протекающих при ВТО на поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным термостойким покрытием ( $\text{MgO}+4\%\text{H}_2\text{O}$ ), был обнаружен эффект появления аморфной фазы (рисунок 4.1) в образующемся грунтовом слое (glass film).

В образцах, полученных в результате полного ВТО, терморентгеновским анализом при их последующем нагреве также фиксировалось гало (рисунок 4.2), характерное для аморфного состояния вещества. Величина гало увеличивалась с повышением температуры. При последующем охлаждении образцов, нагретых до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдался обратный эффект, то есть уменьшение величины гало. Однако гало наблюдалось и при комнатной температуре.

На образцах с нанесенным покрытием, отожженных до температур  $700\dots 900\text{ }^\circ\text{C}$  (не прошедших полный цикл ВТО), при отжиге в печи-камере терморентгеновской установки, было обнаружено (рисунок 4.3), что появление гало происходит в интервале температур  $920\dots 940\text{ }^\circ\text{C}$ .

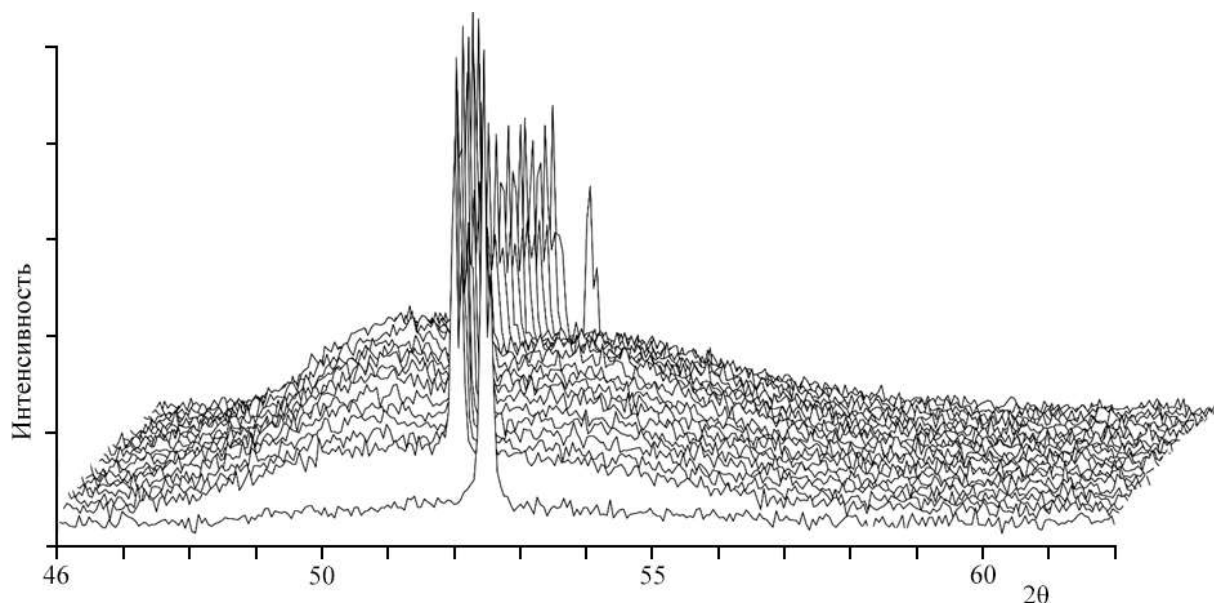


Рисунок 4.1 – Гало, обнаруженное на поверхности сплава Fe-3%Si с нанесенным термостойким покрытием  $\text{MgO}\times 4\text{H}_2\text{O}$  в процессе ВТО

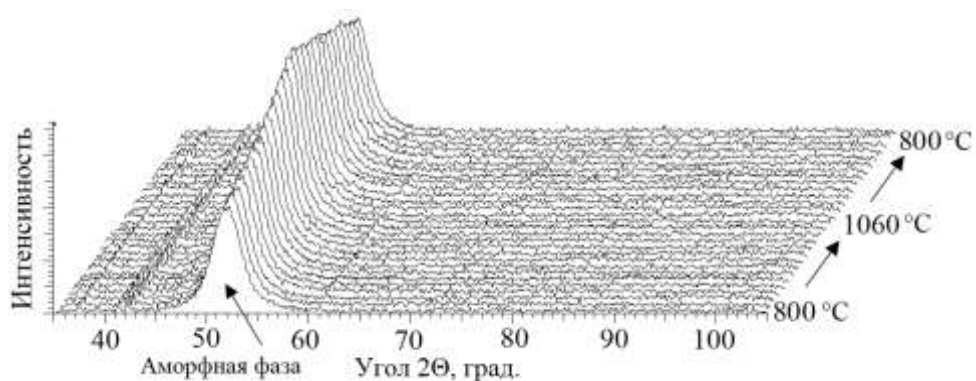
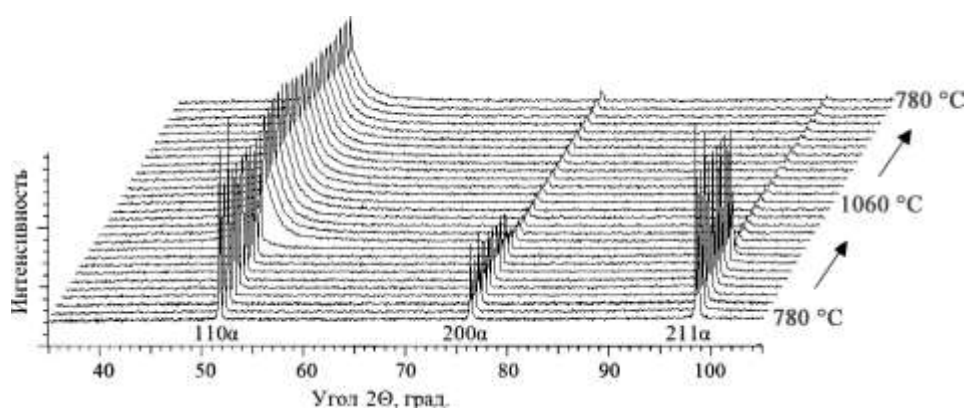
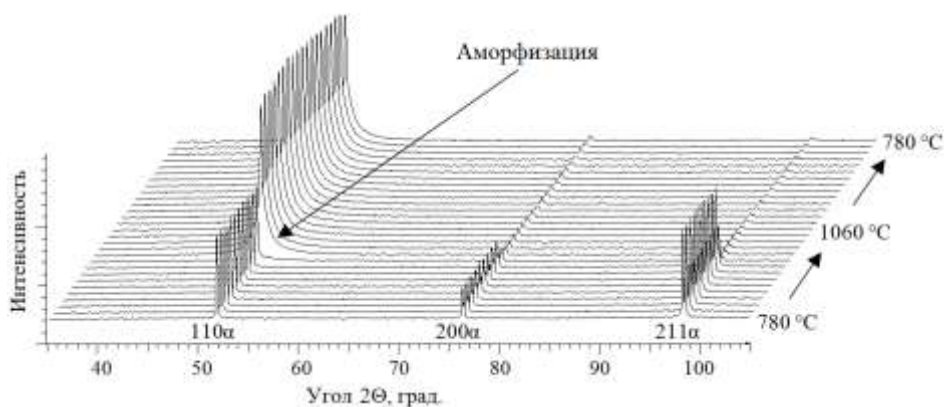


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы с поверхности образца сплава Fe-3%Si с термоизоляционным покрытием, прошедшим ВТО, при повторном отжиге в камере терморентгеновской установке



а



б

а – до  $\sim 700$  °С, б – до  $\sim 900$  °С, при повторном отжиге в камере терморентгеновской установке

Рисунок 4.3 – Дифрактограммы с поверхности образцов сплава Fe-3%Si с термоизоляционным покрытием, прошедшими предварительный отжиг

#### 4.1 Поверхность ЭАС после ОО (ЗВО)

Поскольку формирование поверхности ЭАС начинается уже при ОО [83, 90, 92], причем, в том числе, включает возникновение аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  [91], был проведен терморентгеновский фазовый анализ образцов Fe-3%Si после ОО без нанесения покрытия MgO (рисунок 4.4). Образцы нагревались до температур 1100 °С, а затем охлаждались.

Изменения в дифракционной картине в области температур 900...950 °С как при нагреве, так и охлаждении, подтверждают, что в поверхности сплава Fe-3%Si происходит  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращение. Очевидно, что реализация  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  превращения в сплаве, содержащем ~ 3 мас. % Si, обусловлена уходом части кремния из твердого раствора (до  $C_{\text{Si}} < 2,2$  мас. %) за счет выделений  $\text{SiO}_2$ . Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [90], и подтверждают возможность возникновения  $\gamma$ -фазы в тонком подповерхностном слое в области температур выше 900 °С.

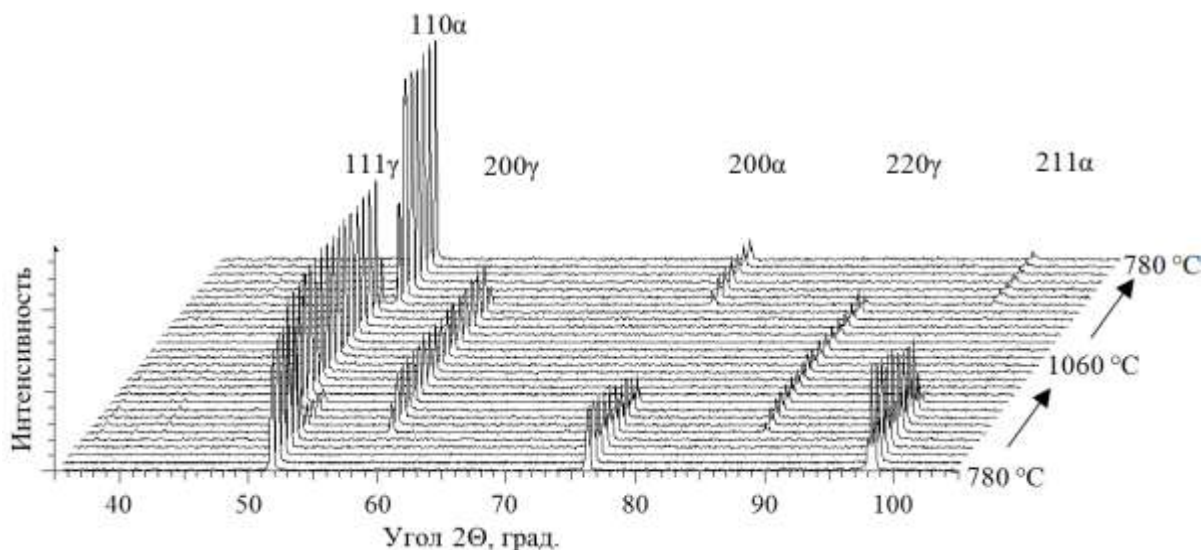
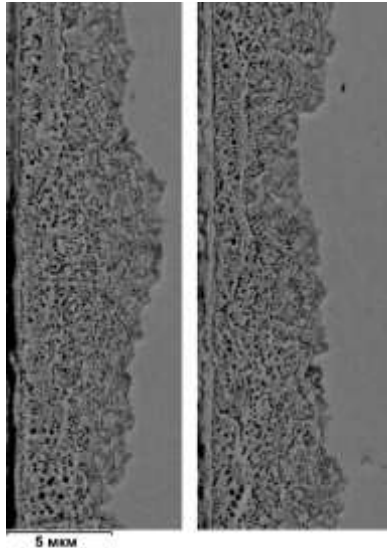
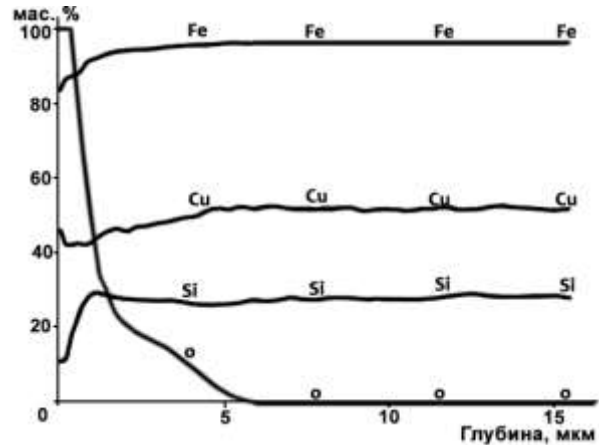


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы с поверхности образцов сплава Fe-3%Si, прошедших ОО, полученные при отжиге в камере терморентгеновской установке

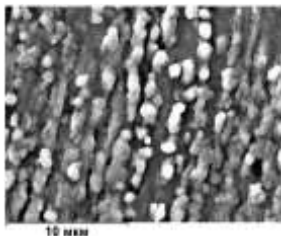
Для послойного анализа микроструктуры подповерхностной области образцов сплава Fe-3%Si после ОО была применена методика с использованием GDOS анализа (рисунок 4.5, б) [83, 92].



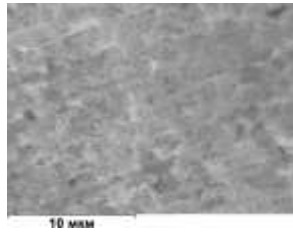
а



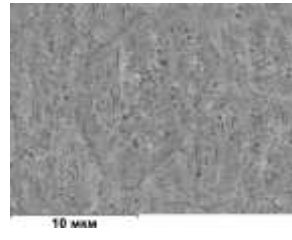
б



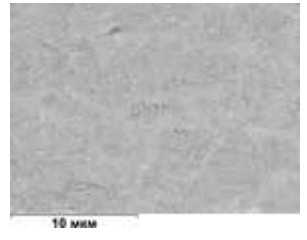
в



г



д



е

а – общий вид окисленного слоя; б – распределение элементов по толщине окисленного слоя (GDA), концентрации элементов увеличены: Cu в 100 раз; Si, O, Mn в 10 раз; в, г, д, е – микроструктура при разных увеличениях на различных расстояниях от поверхности: в – ~ 0 мкм; г – ~ 0,4 мкм; д – ~ 1,0

мкм; е – ~ 4,0 мкм

Рисунок 4.5 – Микроструктура (а, в, г, д, е) и химический состав (б) поверхностных слоев в Fe-3%Si после обезуглероживающего отжига

Результаты проведенных GDOS-анализом исследований (рисунок 4.5, а, б) показали существенно неравномерное распределение элементов по глубине ЗВО. От поверхности до глубины 0,3 мкм наблюдается высокое количество кислорода, которое затем плавно снижается от 3,5 до 0 мас. % на протяжении ~ 6 мкм. На поверхности наблюдается повышенное количество Si, после чего происходит уменьшение его концентрации до ~ 1,5 мас. % (0,3 мкм), сравнительно резкий подъем до 4,2 мас. % (1,1 мкм) с последующим плавным падением до 3,5 мас. % на протяжении 6 мкм. Подобное распределение свидетельствует о сложном фазовом составе сформировавшейся ЗВО и выделить в ней несколько слоев.

Исследование СЭМ (рисунок 4.5, в–д), проведенное на поверхностях, полученных с использованием GDOES-анализа, совместно с определением локального химического состава различных выделений (MPCA) позволило выделить в ЗВО следующие слои (нумерация слоев от поверхности): 1) основную долю поверхности занимают сравнительно крупные выделения (рисунок 4.5, в) оксида  $Fe_2SiO_4$  (фаялит); 2) слой максимально обедненного по кремнию твердого раствора с минимальным количеством выделений (рисунок 4.5, г); 3) твердый раствор кремния в феррите с большим количеством выделений оксида  $SiO_2$  (рисунок 4.5, д, е); 4) матричный твердый раствор Fe-3%Si. Результаты работы хорошо согласуются с данными [83, 90, 92, 108].

Следует отметить, что несмотря на достаточно большое количество оксида  $SiO_2$  в подповерхностном слое (~ 10...30%), линии его кристаллической решетки отсутствуют на дифрактограммах (рисунок 4.4). По-видимому, это объясняется данными работы [91], в которой показано, что оксид кремния присутствует в ЗВО преимущественно в аморфной модификации.

## 4.2 Закономерности грунтообразования ЭАС при ВТО

С целью выяснения эволюции составляющей покрытия  $MgO+Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$  и её влияния на процессы, протекающие непосредственно



в поверхности Fe-3%Si, была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия порошкообразной массы, полученной очисткой поверхности металла после нанесения термостойкого покрытия и его сушки.

Калориметрические измерения показали (рисунок 4.6, синяя кривая), что при повышении температуры от комнатной до  $\sim 360$  °С происходит небольшое плавное поглощение тепла, в температурном интервале 360...400 °С наблюдается провал, соответствующий выделению сравнительно большого количества энергии, далее выделение тепла вновь происходит замедленно, процесс полностью затухает при  $\sim 850$  °С. Сравнение калориметрических данных с результатами контроля веса анализируемого образца (рисунок 4.6, красная кривая) позволяет утверждать, что при нагреве  $\sim 360$  °С до происходит испарение молекулярно-связанной  $H_2O$ ; в температурном интервале 360...400 °С реализуется распад  $Mg(OH)_2$  с выделением  $H_2O$  и  $MgO$ , в дальнейшем «доиспаряется» вновь появившаяся влага.

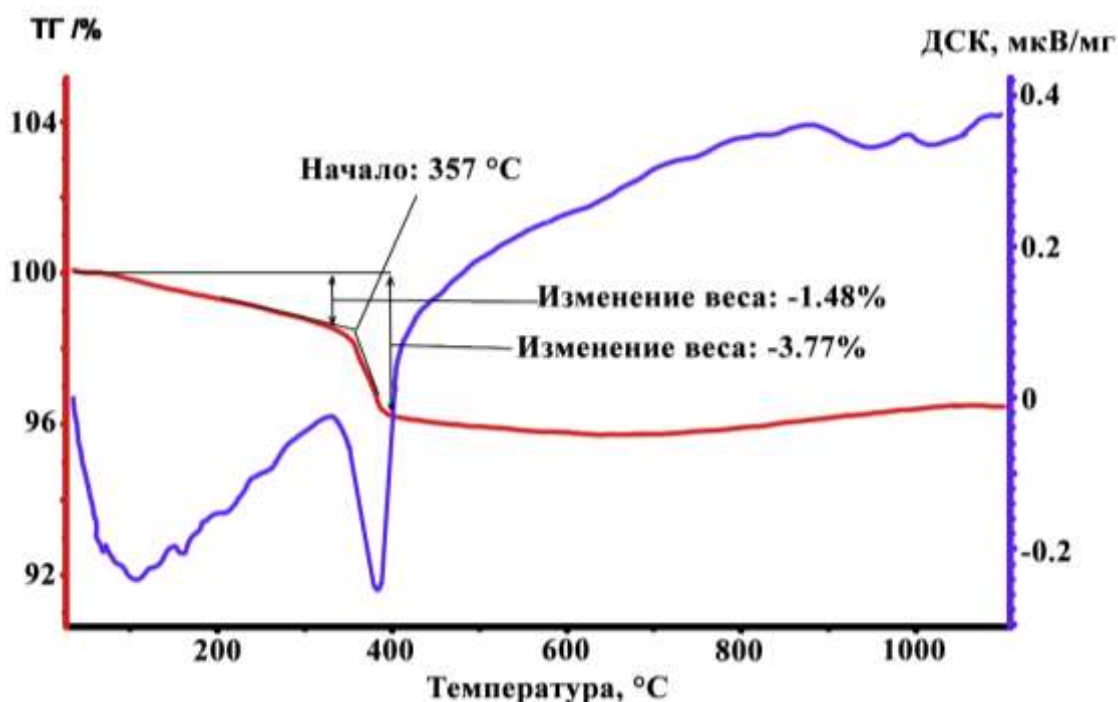


Рисунок 4.6 – Дифференциальный калориметрический анализ порошка  $MgO+Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$  при его нагреве со скоростью 20 °/мин

Очевидно, что выделяющаяся  $H_2O$  при нагреве термостойкого покрытия в реальных условиях, то есть отжиг плотно смотанного рулона полосы Fe-3%Si, преимущественно не переходит в атмосферу печного пространства, а расходуется на окисление поверхности электротехнической стали.

По данным GDOES-анализа, проведенного на образцах Fe-3%Si, отобранных при различных температурах градиентного отжига, в процессе нагрева происходило интенсивное взаимодействие поверхности сплава с термостойким покрытием (рисунок 4.7). С повышением температуры отжига в поверхности образцов наблюдалось существенное возрастание количество кислорода. Вместе с этим в поверхности также увеличивалось количество магния. Магний с ростом температуры до  $\sim 800...900$  °C проникал в поверхностный слой до глубины  $\sim 5$  мкм, практически совпадающей с зоной внутреннего окисления. Количество кремния с ростом температуры в глубине – уменьшалось, а на поверхности – заметно увеличивалось, то есть наблюдалась восходящая диффузия кремния в соответствие с градиентом концентрации кислорода. Содержание меди в поверхностном слое толщиной  $\sim 2$  мкм в процессе отжига несколько снижалось, на большей глубине оставалось практически неизменным.

Соотношения элементов в распределениях их концентраций по глубине анализируемых слоев позволяет предположить, что в низкотемпературном интервале в поверхности преимущественно формировался вюстит – FeO (рисунок 4.7, а). Позднее в нем растворялся MgO с образованием магнезиовюстита – (FeMg)O. При температурах выше 900 °C в поверхности ( $\sim 0,2$  мкм) в виде практически сплошного слоя наблюдалась фаза, которую по соотношению элементов можно идентифицировать как форстерит  $(MgFe)_2SiO_4$  (рисунок 4.7, д, е).

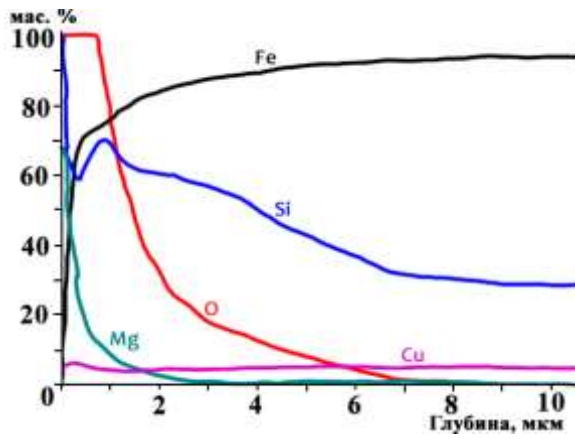
Данные GDOES-анализа были использованы для моделирования термодинамически равновесных фазовых составов поверхностных слоев Fe-3%Si при различных температурах ВТО. Для этого распределения элементов при

каждой температуре (рисунок 4.7) выбирались на определенных (наиболее представительных) расстояниях от поверхности и в массовых процентах задавались в программную среду ThermoCalc для расчета фазовых равновесий заданного химического состава при различных температурах.

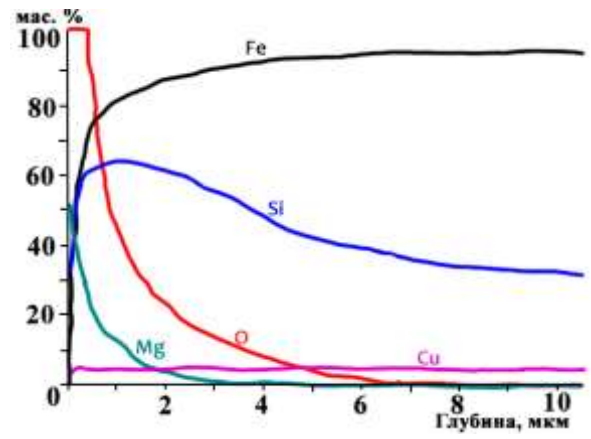
На рисунке 4.8 показаны рассчитанные в мольных долях фазовые составы приповерхностных слоев Fe-3%Si при температурах 600–1100 °С на различных расстояниях от поверхности образцов.

Расчет фазовых равновесий показал, что при температурах 600, 700 °С на поверхности до 1,5 мкм присутствуют оксидные фазы типа  $Mg_xFe_yO_z$  (близкие к магнезиовюститу),  $M_2O_3$  (близкие к  $Fe_2O_3$ ),  $SiO_2$ , а также метастабильный оксид  $SiO_3$ , максимальное количество которого наблюдается на глубине 1,5 мкм. Также при данных температурах наблюдается увеличение количества твердого раствора Fe(Si) от ~ 0,1 мольной доли на глубине 0,7 мкм до ~ 0,8 мольной доли на глубине 1,5 мкм. В контексте данной работы важно подчеркнуть наличие выраженного окисления поверхности Fe-3%Si с появлением оксидной типа (MgFe)O. Очевидно, что данное окисление происходит за счет  $H_2O$  испаряющееся из термостойкого покрытия и массово возникающей в момент разложения  $Mg(OH)_2$ . По-видимому, окисление поверхностных слоев в виде оксида FeO позволяет растворяться в нем молекулам MgO с образованием магнезиовюстита (рисунок 4.8, а, б). Данное предположение согласуется с результатами работы [83].

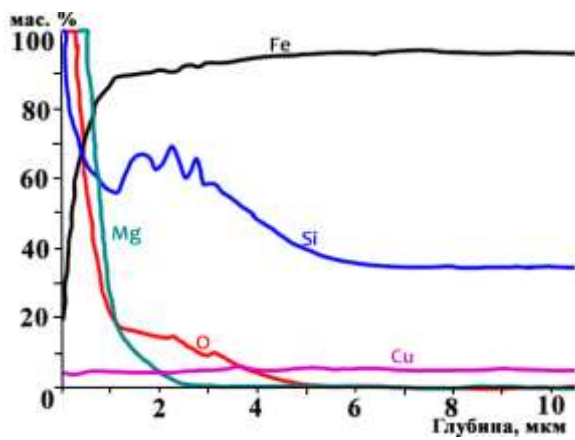
При температуре 800 °С в поверхностном слое фазового равновесия находятся  $Mg_2SiO_4$ , MgO и твердый раствор на основе Fe. В слоях, лежащих на большей глубине, сохраняются оксиды кремния (рисунок 4.8, в). В поверхностном слое отсутствуют оксиды на основе Fe, что, по-видимому, связано с отсутствием окислителя ( $H_2O$ ) во внешней среде. Данное предположение также подтверждается тем, что интегральное количество кислорода в поверхностном слое металла уменьшается до температуры 700 °С, а далее изменяется незначительно (рисунок 4.7).



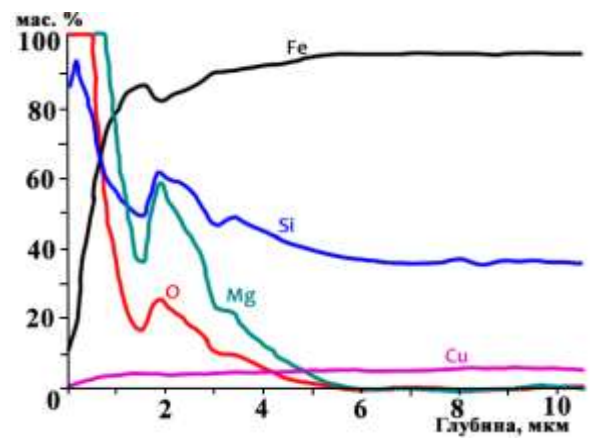
а



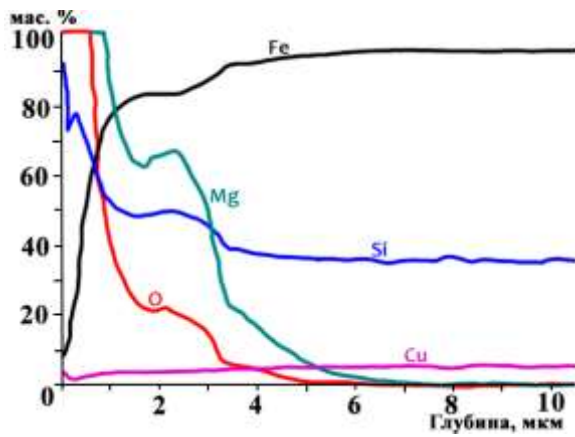
б



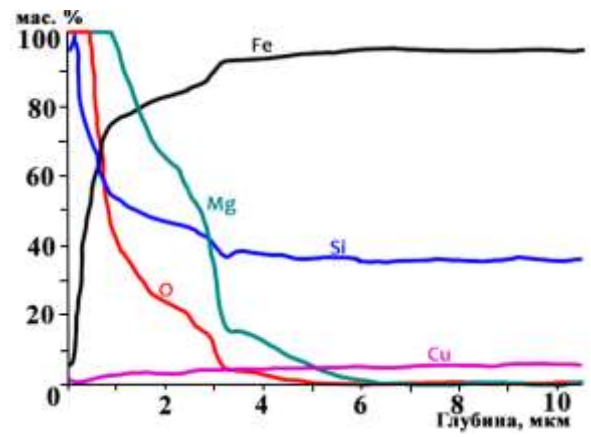
в



г



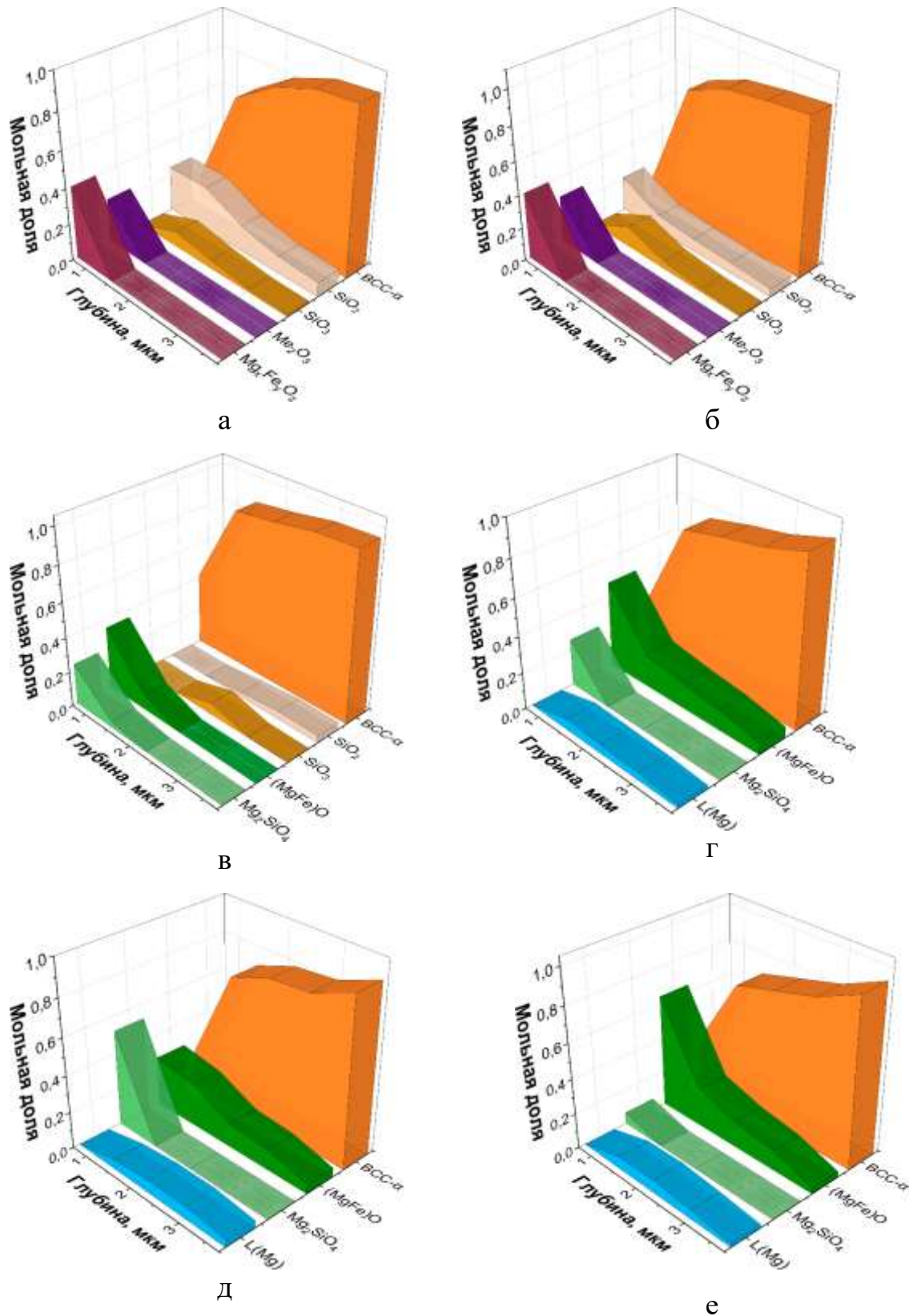
д



е

а – после отжига до 600 °С; б – до 700 °С; в – до 800 °С; г – до 900 °С; д – до 1000 °С; масштаб: Fe – x1, Si, Mg, O, Cu – x10

Рисунок 4.7 – Распределения элементов в поверхностной области сплава Fe-3%Si-0.5%Cu с нанесенным покрытием MgO



а – 600 °С; б – 700 °С; в – 800 °С; г – 900 °С; д – 1000 °С; е - 1100°С

Рисунок 4.8 – Результаты термодинамических расчетов возможных фаз в поверхностном слое сплава Fe-3%Si-0.5%Cu при различных температурах

При температуре 900 °С в поверхностном слое в равновесии находятся  $Mg_2SiO_4$ , MgO и твердый раствор. На глубине порядка 1,5 мкм расчеты в ThermoCalc показывает наличие практически чистого магния ( $\sim 0,1$ ) в жидком состоянии. То есть весь кислород, находящийся в поверхности материала, оказывается связанным в устойчивые оксиды, но при этом его не хватает для окисления всего магния, имеющегося в системе. Магний не растворяется в твердом растворе на основе Fe. Поэтому выделяется в качестве чистого элемента, находящегося при данных температурах ( $T_{пл} = 650$  °С) в жидком состоянии (рисунок 4.8, г).

Дальнейшее повышение расчетных температур до 1000, 1100 °С приводит к уменьшению форстерита и увеличению MgO в подповерхностных слоях и при этом к фиксации в слое, отстоящем на 1 мкм, магния в жидком состоянии.

Таким образом, термодинамические расчеты фазовых равновесий предсказывают при установленных ранее (заданных) химических составов слоев Fe-3%Si наличие жидкого магния. Очевидно, что возникновение жидкой фазы в столь большом количестве ( $\sim 0,1$ ) может быть обнаружено с помощью высокотемпературных рентгеноструктурных исследований.

С использованием GDOES-анализа по методике, предложенной в работах [83, 92], были получены поверхности материала, залегающие на различной глубине. Микроструктура данных поверхностей исследовалась с применением зондовой микроскопии (рисунки 4.9, 4.10)

Проведенная зондовая сканирующая микроскопия показала существенно отличающиеся «структурные» рельефы, как по глубине залегания горизонтов поверхностей, так и в зависимости от температуры отжига образцов (рисунок 4.9, 4.10). На глубине  $\sim 5$  мкм фиксируются геометрически строгие рельефы, соответствующие кристаллографической структуре твердого раствора (рисунок 4.9, в, е, и, м). Очевидно, что сравнительно большие перепады соответствуют границам зерен, средний размер которых возрастает с повышением температуры за счет прохождения собирательной рекристаллизации. Малые перепады внутри

одного зерна, по-видимому, соответствуют «следам» выхода дислокаций на поверхность, то есть по их расположению можно определить расстояния между источниками Франка-Рида.

На поверхностях, залегающих на глубине  $\sim 1$  мкм, в матрице, частично повторяющую по рельефу поверхность зерна, присутствуют округлые выделения (рисунки 4.9, б, д; 4.10, б, г). С повышением температуры до  $\sim 900$  °С наблюдается укрупнение отдельных выделений и появление более мелких выделений (рисунки 4.9, з). Причем на поверхности более крупных частиц появляется свой микрорельеф. При температуре  $\sim 1000$  °С крупные выделения практически отсутствуют, при этом наблюдается большое количество мелких «частиц» (рисунки 4.9, л; 4.10, е).

Собственно, рельеф поверхности образцов ( $\sim 0$  мкм), при 600–900 °С является достаточно однородным, характеризующимся средним размером «зерен» (расстоянием между пиками шероховатости)  $\sim 0,002$  мкм (рисунки 4.9, а, г; 4.10, а, в). Увеличение температуры приводит к заметной разнотерности с соответствующим увеличением шероховатости поверхности (рисунки 4.9, ж, к; 4.10, д). Полученные результаты можно интерпретировать с точки зрения информации об ранее исследованных процессах. Округлые выделения, наблюдающиеся при пониженных температурах, являются оксидами кремния  $\text{SiO}_2$ , на которых формируется и нарастает оболочка в виде форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

Также с повышением температуры на поверхности образца возрастает количество форстерита.

Интересно отметить, факт исчезновения крупных частиц в области высоких температур во внутренних горизонтах образца.

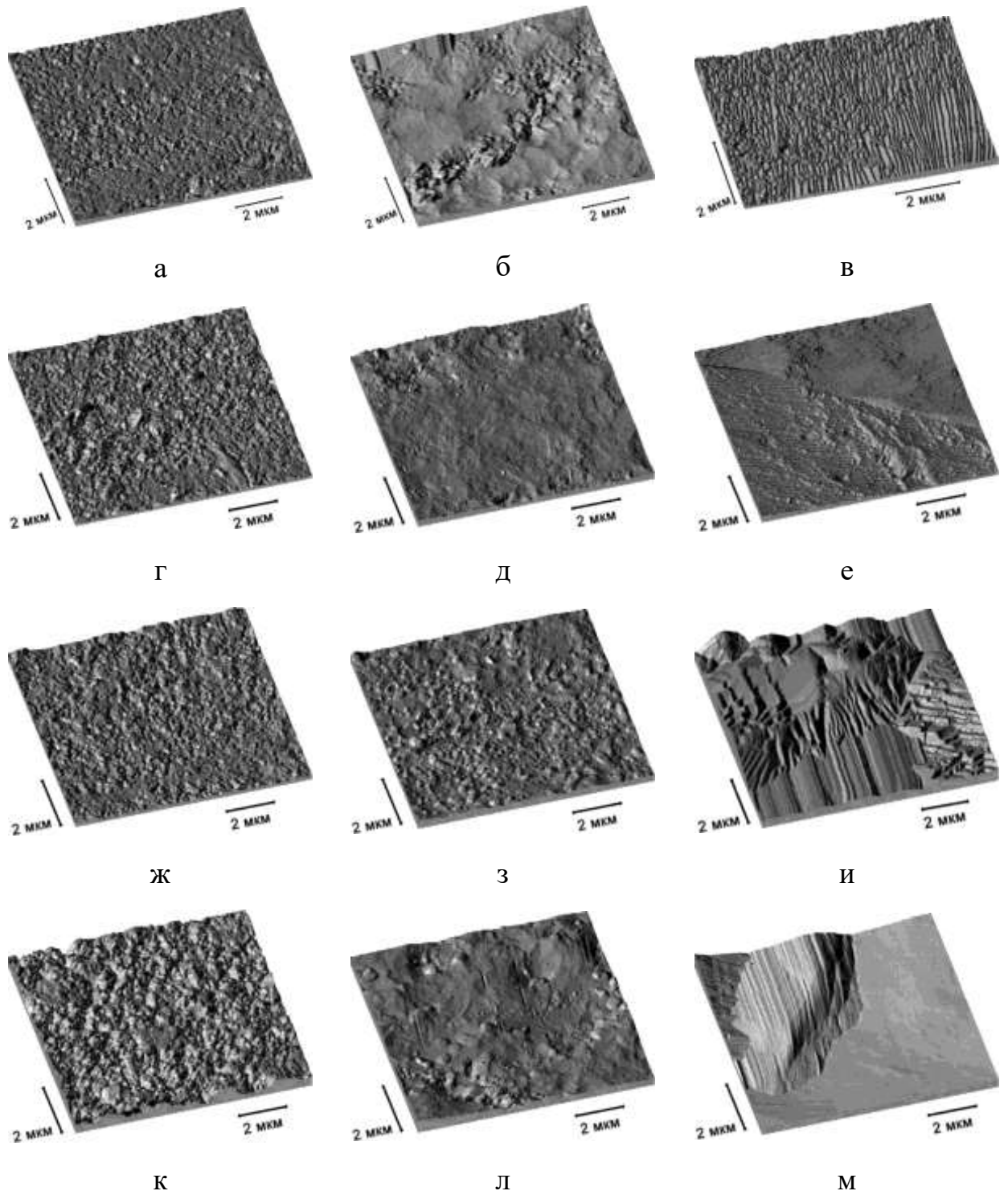
Для определения химического состава поверхности термоизоляционного покрытия, после полного ВТО был использован рентгеноструктурный анализ с нагревом в диапазоне температур 30–1050 °С (рисунок 4.11). Были зафиксированы два твердых раствора на основе железа с разным содержанием кремния (0 мас. % и  $\sim 1.5$  мас. %) и форстерит  $(\text{FeMg})_2\text{SiO}_4$  (рисунок 4.11, а).

Кроме того, было обнаружено гало, что указывает на наличие аморфной фазы в поверхности. Количество аморфной фазы увеличивалось с повышением температуры (рисунок 4.11, б). При этом некоторое количество аморфной фазы сохранялась при охлаждении (рисунок 4.11, в). Причем при высоких температурах гало разделялось надвое (рисунок 4.11, б, в), что предположительно соответствует двум аморфным фазам, несколько отличающимися химическими составами.

От разных мест исследуемой поверхности (областей диаметром  $\sim 5$  мкм) было получено 64 спектра характеристического рентгеновского излучения, по которым определялся приблизительный химический состав (рисунок 4.12).

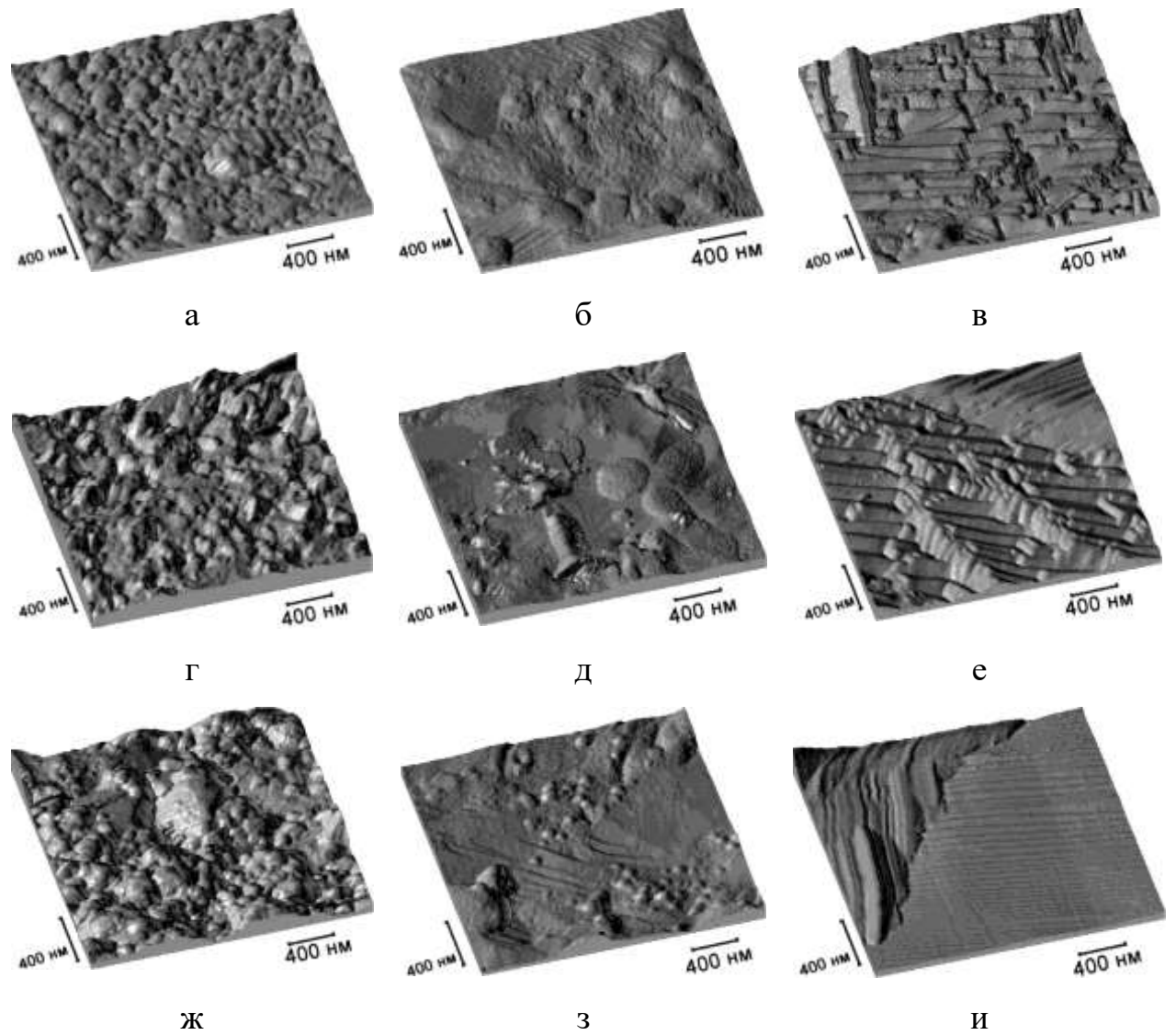
Основными элементами, зафиксированными при МРСА являлись O, Mg, Fe, Si, Al, а также различные примеси (Na, Ni, K, S, Ca и др.), содержание которых фиксировалось на грани чувствительности прибора. Спектры были объединены в группы по содержанию железа. Для каждой из групп был посчитан средний по содержанию основных элементов химический состав, который в дальнейшем был использован для термодинамических расчетов в ThermoCalc для определения вероятного равновесного фазового состава. Результаты расчетов приведены в таблице 4.1.



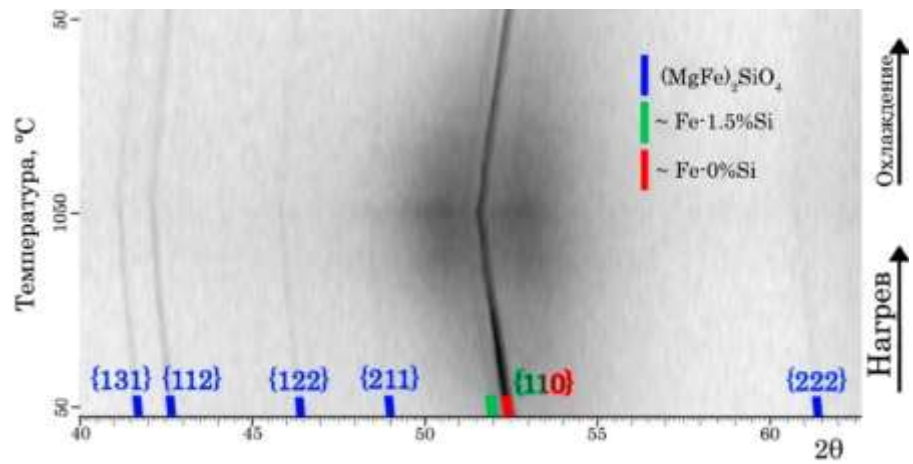


а, б, в - 600° С; г, д, е – 800°; ж, з, и – 900°; к, л, м – 1000°; а, г, ж, к –  
поверхность; б, д, з, л – поверхность на глубине ~ 1 мкм, в, е, и, м –  
поверхность на глубине ~ 5 мкм

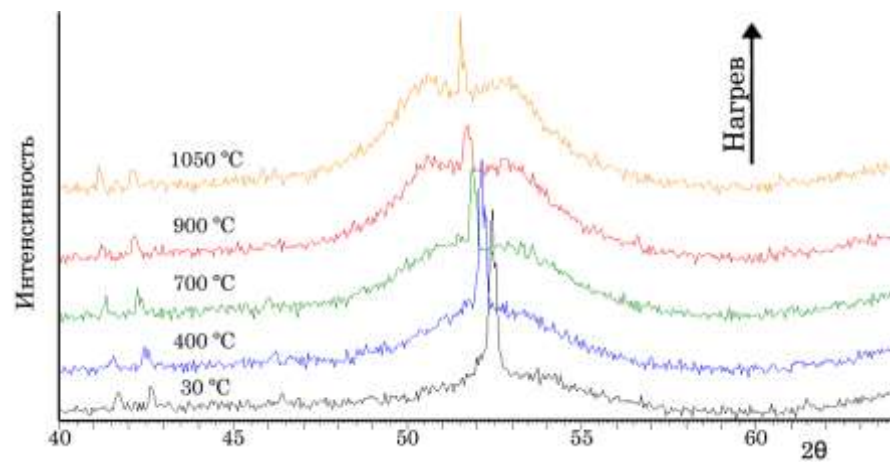
Рисунок 4.9 – Микрорельеф (микроструктура) поверхностей слоёв в образцах Fe-3%Si с покрытием MgO после отжига при различных температурах, выявленные зондовой микроскопией;



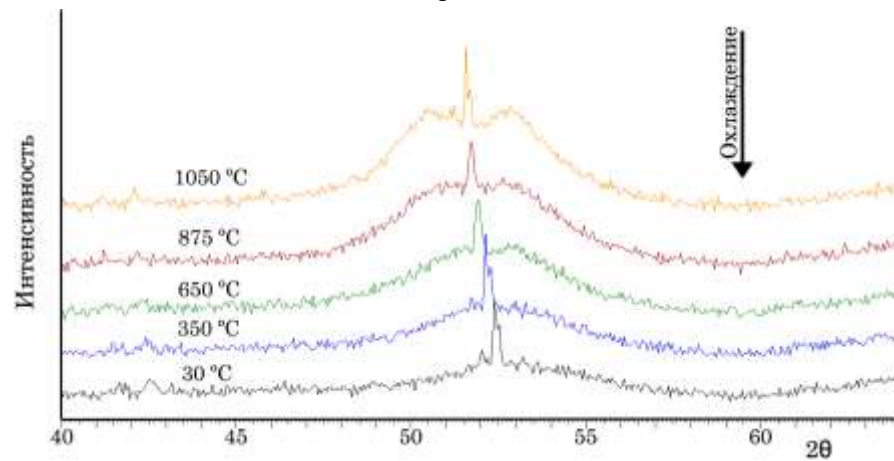
а, б, в – 700° С; г, д, е – 800°; ж, з, и – 1000°; а, г, ж – поверхность; б, д, з – поверхность на глубине ~ 1 мкм, в, е, и – поверхность на глубине ~ 5 мкм  
 Рисунок 4.10 – Микрорельеф (микроструктура) поверхностей слоёв в образцах Fe-3%Si с покрытием MgO после отжига при различных температурах, выявленные зондовой микроскопией;



а



б



в

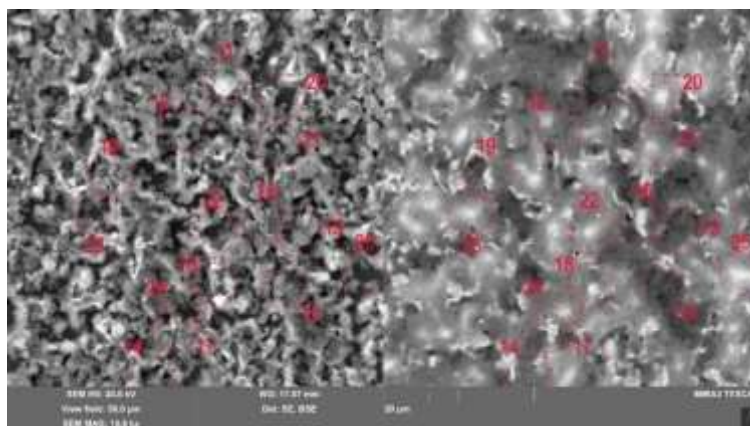
а – в течение всего процесса обработки; б, в – в течение нагрева и охлаждения, соответственно

Рисунок 4.11. – Дифрактограммы в излучении  $\text{CuK}\alpha$  с поверхности образца сплава Fe-3%Si с термоизоляционным покрытием, прошедшим ВТО

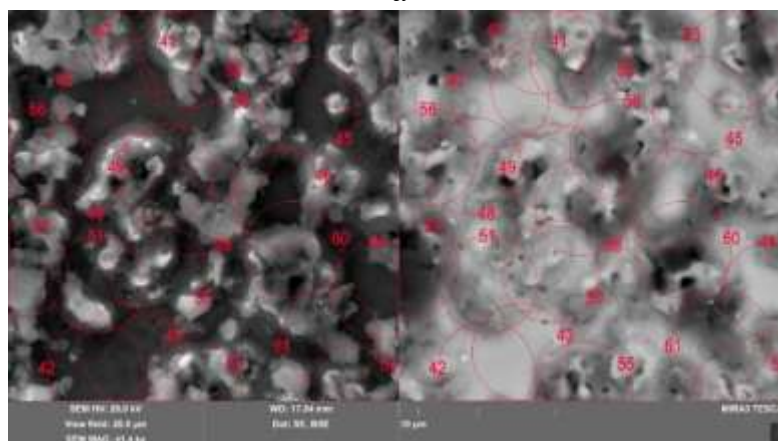
Очевидно, что шероховатость рельефа поверхности дает разные результаты химического состава поверхности при МРСА. Очевидно, что чем больше содержание железа в спектре, тем ближе исследуемая поверхность (горизонт) находится к исходной границе раздела термостойкого покрытия MgO и твердого раствора на основе железа.

Анализ результатов СЭМ, МРСА и расчетов в ThermoCalc (рисунок 4.12 и таблица 4.1) позволяют утверждать, что от поверхности образца к твердому раствору Fe-3%Si наблюдаются одни и те же фазы (за редким исключением), ранее зафиксированные рентгеновским анализом. Изменение глубины съемки сопровождается изменением в количественном соотношении фаз. На поверхности преобладают оксидные фазы (MgFe)O и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, в более низких горизонтах наблюдается MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и твердый раствор на основе железа с повышенным содержанием кремния (до 11 ат.%). Важно отметить, что на «границе» термостойкого покрытия с матричным твердым раствором, расчеты в ThermoCalc показывают наличие практически чистого магния, который выше температуры 650 °C должен находиться в расплавленном состоянии. Очевидно, что подобным анализом не может быть выявлена аморфная фаза, являющаяся термодинамически неравновесной. Для ее выявления использовалась ориентационная микроскопия (EBSD), как в режиме сканирования, так и в режиме стационарной съемке отдельных нанообластей.

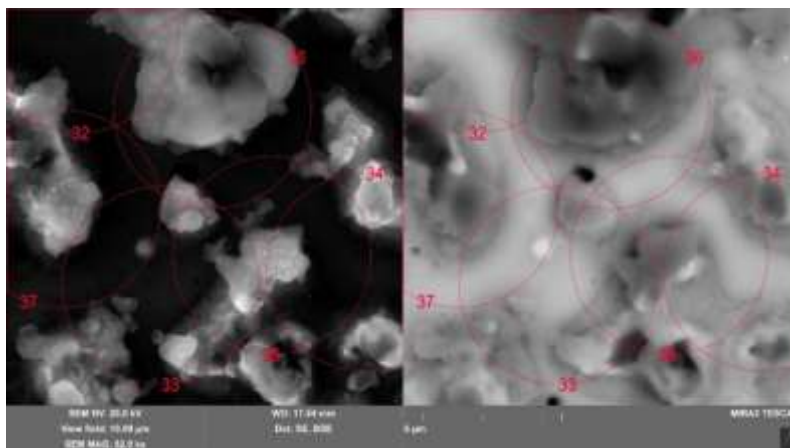
Вся анализируемая область твердого раствора представлена одним зерном (рисунок 4.13), характеризующаяся ориентацией (110)[001] в координатах ПП-НП (Y-X). Очевидно, что данное зерно, имеющее ребровую ориентацию, сформировалась процессе нагрева при ВТО за счет реализации вторичной рекристаллизации. Интересно отметить, что практически вся фаза MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и частично фаза Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> по своим кристаллографическим характеристикам по отношению к зерну твердого раствора, характеризуется наличием некоторых ориентационных соотношений (рисунок 4.14).



а



б



в

а, б, в – области, снятые при различных увеличениях; круги с номерами приблизительно соответствуют микрообластям с которых проводился МРСА

Рисунок 4.12 Микроструктура поверхности образца Fe–3%Si на глубине ~ 0,5...1,5 мкм с покрытием MgO после ВТО и отжига в камере терморентгеновской установке: слева – изображение во вторичных электронах, справа – изображение в отраженных электронах



Таблица 4 – Средний химический состав областей поверхности ЭАС по результатам МРСА и соответствующие фазовые составы по термодинамическим расчетам



Сканирующая ориентационная микроскопия (рис. 4.13) показала наличие в поверхностном слое образцов трех фаз:  $Mg_2SiO_4$ ,  $MgAl_2O_4$  и твердого раствора на основе Fe.

Основная часть кристаллитов  $MgAl_2O_4$  имеют ту же ориентацию, что и зерно твердого раствора. Заметная часть  $Mg_2SiO_4$  ориентирована так, что ее плоскость (010) является параллельной одной из плоскостей  $\{100\}$  твердого раствора. Вероятно, большая часть оксидных фаз сформировалась на кристаллографических плоскостях зерен твердого раствора, как на подложках, при температурах выше порога вторичной рекристаллизации ( $\sim 920 \dots 1000$  °C).

Сканирующая ориентационная микроскопия по понятным причинам не идентифицировала аморфную фазу, зафиксированную рентгеновским фазовым анализом. Для определения мест (областей) формирования аморфной фазы проводилась стационарная ориентационная микроскопия с различных мест той же поверхности образца Fe-3%Si с термостойким покрытием после ВТО (рисунок 4.15). Аморфная фаза может быть описана как промежуточный слой между оксидными комплексами и твердым раствором. Аморфная фаза не имеет

дифракции в виде линий Кикучи. Частицы  $\text{SiO}_2$  (наиболее темные) покрыты оболочкой форстерита.

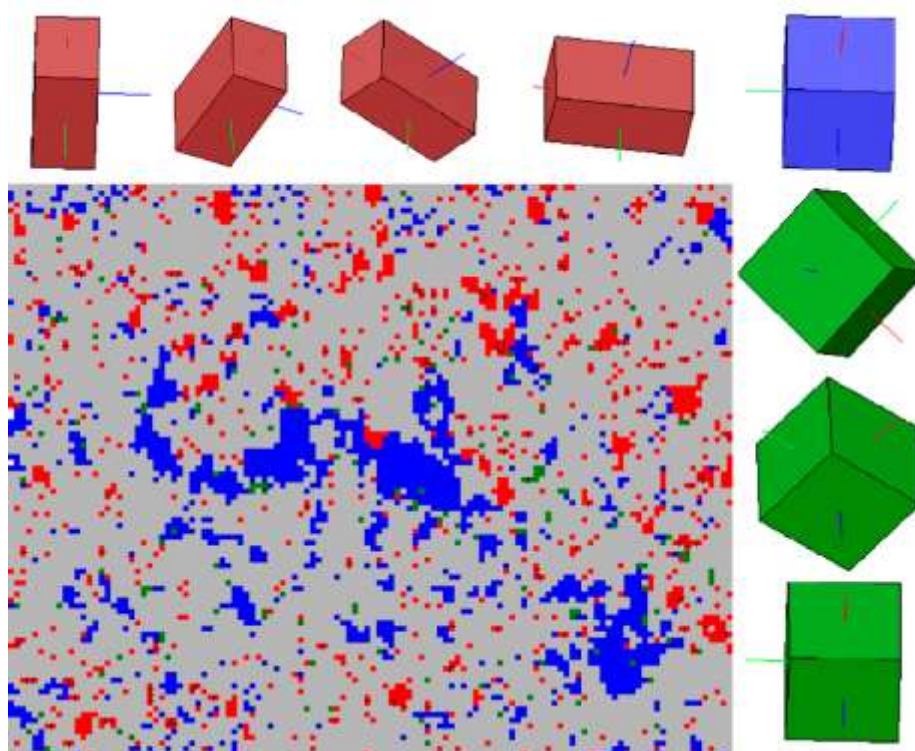


Рисунок 4.13. Ориентационная карта поверхности образца Fe-3%Si с термостойким покрытием MgO после ВТО и демонстрация кристаллографической ориентации фаз в виде элементарных ячеек; красный –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; синий – твердый раствор на основе железа; зеленый –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , серый – не идентифицированная область

Таким образом, обобщая результаты настоящей работы и литературные данные [83], можно предполагать, что в процессе высокотемпературного отжига формирование грунтового слоя делится на следующие, накрадывающиеся друг на друга стадии (рисунок 4.16):

1. При сушке суспензии термостойкого покрытия происходит испарение свободной  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 4.16, а, б).
2. При нагреве до температуры  $t \sim 360^\circ\text{C}$  из термостойкого покрытия происходит удаление молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , слабо связанных с основными компонентами

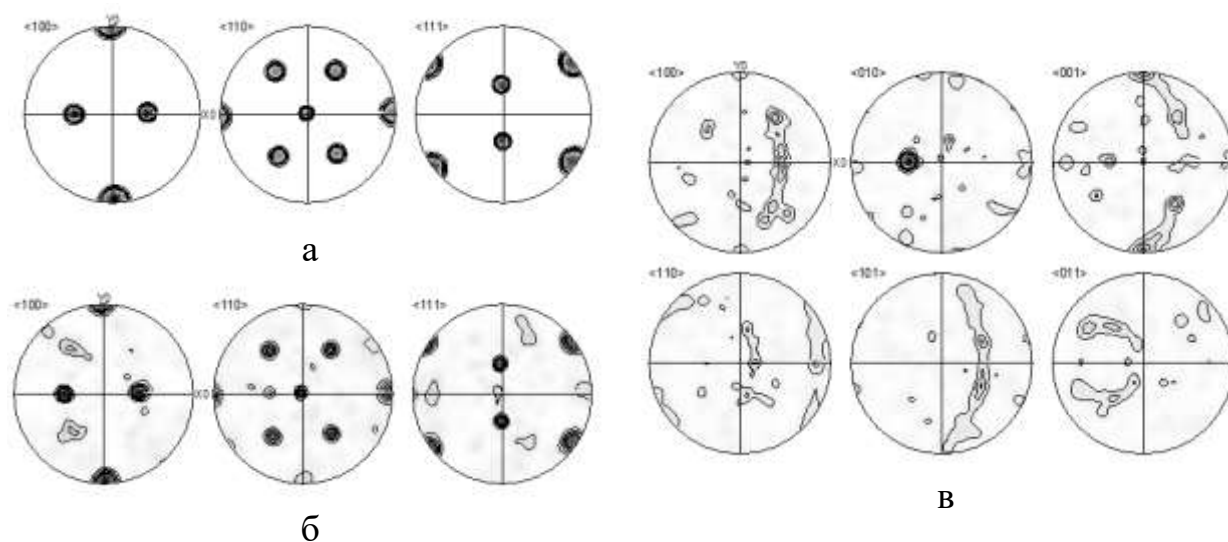
термостойкого покрытия. При  $t \sim 360$  °C происходит разложение  $Mg(OH)_2$  с массовым выделением  $H_2O$ . За счет выделившейся из покрытия  $H_2O$  происходит окисление поверхности твердого раствора с образованием оксидов железа  $MeO$  ( $FeO$ ) и  $Me_2O_3$  ( $Fe_2O_3$ ). С повышением количества кислорода в поверхности основным оксидом становится  $FeO$  (рисунок 4.16, в).

3. При дальнейшем нагреве в температурном интервале  $\sim 700 \dots 900$  °C молекулы  $MgO$  растворяются в  $FeO$  с образованием магнезиовюстита  $(MgFe)O$ . (рисунок 4.16, г). Диффузионное взаимодействие  $(MgFe)O$  с фаялитными  $(Fe_2SiO_4)$  оболочками  $SiO_2$  приводит к формированию форстерита  $(MgFe)_2SiO_4$ .

4. Дальнейший нагрев выше 900 °C происходит в атмосфере чистого сухого  $H_2$ , который является сильной восстановительной атмосферой. Количество кислорода в системе резко уменьшалось. В слоях покрытия, примыкающих к твердому раствору, частично сохранялись сравнительно бедные по кислороду оксидные фазы  $(MgFe)_2SiO_4$ , и, согласно термодинамическим расчетам, образовывался практически чистый  $Mg$ . Поскольку последнего не наблюдалось, можно предположить, что  $Mg$  восстановленный из оксидных фаз растворялся в метастабильном (из-за близости температуры полиморфного превращения) твердом растворе на основе железа с формированием аморфной фазы (рисунок 4.16, д).

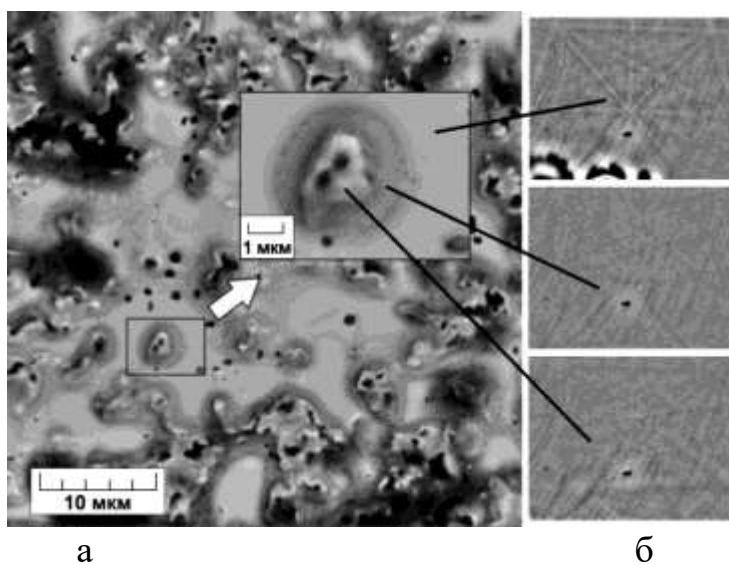
5. Дальнейший нагрев и выдержка в сухой водородной атмосфере сопровождалось увеличением количества аморфного твердого раствора на основе железа (рисунок 4.16, е).





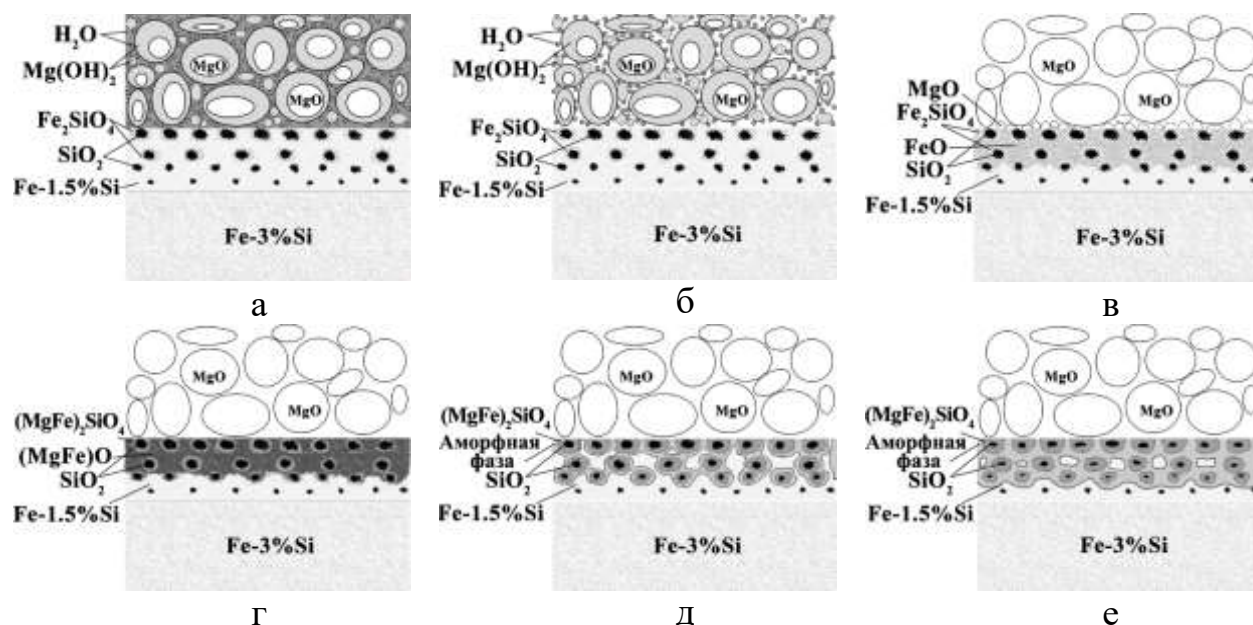
а – твердый раствор на основе железа; б –  $MgAl_2O_4$ ; в –  $Mg_2SiO_4$

Рисунок 4.14 – Прямые полюсные фигуры  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  фаз поверхностного слоя образца Fe-3%Si с термостойким покрытием MgO после ВТО с области на рисунке 4.13



а – сканирующая электронная микроскопия; б – Дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD) в виде линий Кикучи различных областей (сверху-вниз – дифракция ОЦК-решетки железа, отсутствие дифракции, как следствие отсутствия кристаллической решетки, кристаллическая решетка форстерита)

Рисунок 4.15 – Поверхность сплава Fe-3%Si-0.5%Cu на глубине  $\sim 1$  мкм с покрытием MgO после ВТО



а – после нанесения суспензии MgO ( $t \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ); б – после сушки суспензии MgO,  $t \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ; в – нагрев,  $t \sim 300 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; г – нагрев,  $t \sim 700 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ; д – нагрев,  $t \sim 900 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; е – выдержка при  $t \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 4.16 Возможная схема формирования грунтового слоя на поверхности сплава Fe-3%Si при ВТО

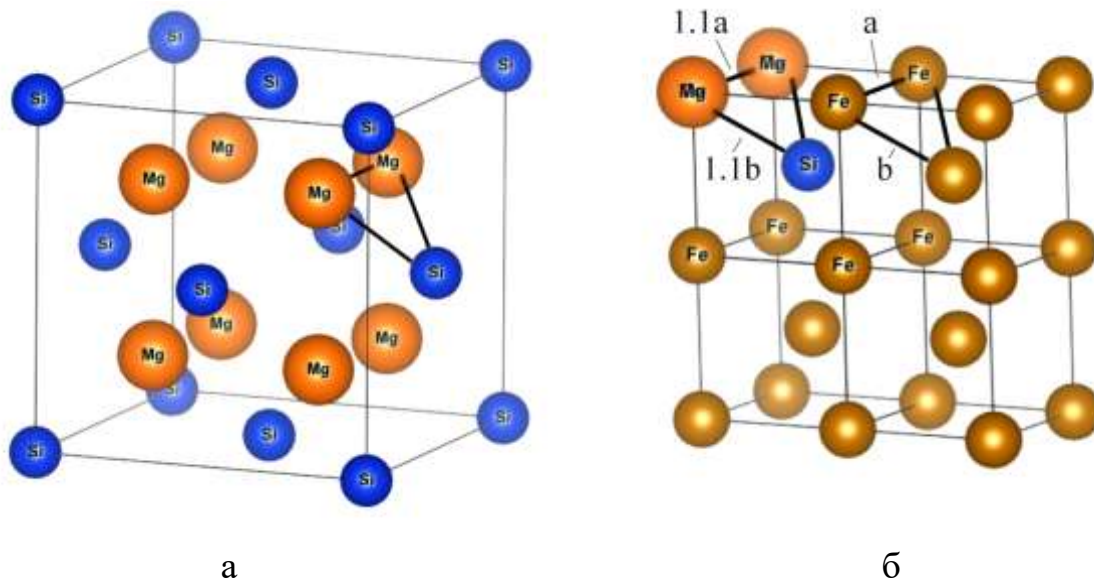
### 4.3 Механизм образования аморфной фазы

Оценка химического состава аморфной фазы была проведена следующим образом. По данным GDOS-анализа на образцах, обработанных выше  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 4.7, г, д, е), выделялся узкий слой, где в равновесии с твердым раствором (аморфной фазой) находился практически только форстерит  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ . Слой выделялся в области плавного изменения типа оксидных фаз с  $(\text{MgFe})\text{O} + (\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$  на  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ . Расстояние данного слоя от поверхности составляло по данным GDOS-анализа  $0,75 \dots 0,95 \text{ мкм}$ . В предположении, что твердый раствор практически не содержит атомов кислорода, химический состав аморфной фазы может быть определен как концентрация всех атомов в слое за вычетом атомов, составляющих форстерит. Оценка показала, что состав аморфной фазы приближенно описывается формулой  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_6\text{Mg}_4$ .

Предполагается, что эффект образования аморфной фазы объясняется следующим образом. Наиболее дисперсные комплексы  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ,  $(\text{MgFe})\text{O}$  разлагаются за счет восстановления положительных ионов ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Si}^{+4}$ ) водородом в интервале температур метастабильности кристаллической решетки  $\alpha\text{-Fe}$ , который предшествуют превращению  $\alpha \rightarrow \gamma$ . На месте  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$  «сохраняются» (формируются) комплексы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Силицид магния является единственным стабильным соединением на диаграмме состояния  $\text{Mg-Si}$ . Кристаллическая решетка  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (рисунок 4.17, а) имеет структуру типа  $\text{CaF}_2$  (#225 -  $\text{Fm-3m}$ ,  $Z=4$ ,  $a=6,396 \text{ \AA}$ ) [109]. Согласно выше полученной формуле, аморфная фаза должна содержать в своей структуре два подобных комплекса. Комплексы  $\text{Mg}_2\text{Si}$  диффундируют в твердый раствор  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ .

$(\text{MgFe})\text{O}$  разлагается с появлением ионов  $\text{Mg}$ , которые также диффундируют в  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  с последующим образованием комплексов  $\text{Mg}_2\text{Si}$  в решетке твердого раствора.

Расстояние между атомами магния в  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (выделенный треугольник на рисунке 4.17, а) при  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $0,325 \text{ нм}$ , между атомами магния и кремния –  $0,281 \text{ нм}$  (рассчитано по данным работ [110–112]). Расстояние между ближайшими атомами железа (а, рисунок 4.17, б) в ОЦК-решетке при той же температуре составляет: по направлениям  $\langle 100 \rangle$  –  $0,290 \text{ нм}$ , по направлениям  $\langle 111 \rangle$  –  $0,251 \text{ нм}$  (б, рисунок 4.17, б). Если «треугольник»  $\text{Mg}_2\text{Si}$  встраивается в ОЦК-решетку железа (рисунок 4.17, б), то ее локальная деформация составляет приблизительно 10%, что является величиной близкой к необходимой для разрушения кристаллической решетки. Очевидно, что подобная замена атомов  $\text{Fe}$  на атомы  $\text{Mg}$  и  $\text{Si}$  является возможной в случае максимальной нестабильности кристаллической решетки  $\alpha\text{-Fe}$ , то есть в состоянии, предшествующем  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению.



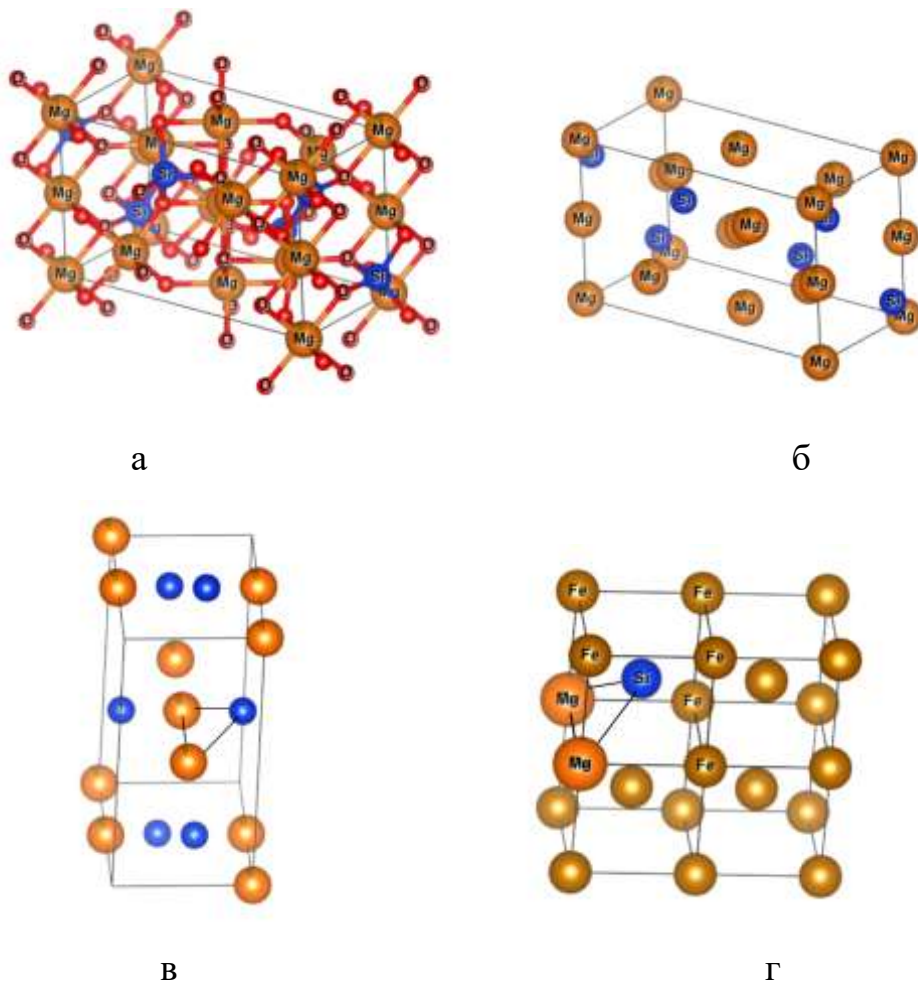
а – решетка  $Mg_2Si$  по типу  $CaF_2$ , и –  $Mg_2Si$  в составе кристаллической структуры Fe

Рисунок 4.17 Диффузия комплекса  $Mg_2Si$  в ОЦК решетку твердого раствора на основе железа

С учетом установленных в предыдущем разделе кристаллографических соотношений между твердым раствором и частью форстерита, которые предполагают непосредственный контакт между фазами, была также проанализирована возможность прямого перехода комплексов  $Mg_2Si$  из оксида (в момент его восстановления) в твердый раствор.

Исходя из характеристик, взятых из литературы [113], было произведено моделирование кристаллографической ячейки форстерита (оливина)  $Fe_{0.2}Mg_{1.8}SiO_4$  (рисунок 4.18, а). В ней также выделялись все возможные «треугольники»  $Mg_2Si$  (четыре типа), для которых рассчитывались межатомные расстояния с учетом коэффициента линейного расширения [114] при температуре 930 °С (рисунок 4.18, б). Данные расстояния сравнивались с а и b в ОЦК решетке твердого раствора (рисунок 4.18, в). Один из четырех возможных «треугольников»  $Mg_2Si$  с учетом разницы в межатомных расстояниях, и соответственно, возможных деформаций (4% по  $\langle 100 \rangle$ , 5% по  $\langle 111 \rangle$ ) замещают

«треугольники» из атомов железа в ОЦК решетке лучше, чем комплексы силицида магния.



а – элементарная кристаллографическая ячейка форстерита; б – то же, что на «а», но с удалением, атомов кислорода; в – то же, что на «б», оставлены только «треугольники», помещаемые в решетку твердого раствора на основе железа; г – «треугольник», встроенный в ОЦК-решетку твердого раствора

Рисунок 4.18 Кристаллическая решетка форстерита с выделением комплексов  $Mg_2Si$  и ОЦК решетка твердого раствора на основе железа с помещенным в нее комплексом  $Mg_2Si$ ;

По-видимому, процесс замещения железа в ОЦК-решетке атомными комплексами  $Mg_2Si$ , является возможным за счет наличия сильных химических связей между Mg и Si [110]. Также вероятно, что появление комплексов  $Mg_2Si$  в твердом растворе приводит к его аморфизации вместо  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения за счет

больших локальных искажений ОЦК-решетки. При этом, благодаря большому количеству прочных химических связей между элементами, такое состояние оказывается достаточно стабильным как при последующем нагреве, так и при охлаждении. По внешнему виду механизм образования этого аморфного состояния аналогичен диффузионной аморфизации в разных системах [74, 80].

#### 4.4 Влияние Mn и Cu на процесс аморфизации

Процесс формирования аморфной фазы в грунтовом слое исследовался для образцов двух составов технического сплава Fe-3%Si, соответствующих двум технологическим вариантам производства электротехнической анизотропной стали [87, 99]: методу приобретенного ингибитора (Fe-3%Si) и российскому варианту производства (Fe-3%Si-0.5%Cu-0.3%Mn). Последний вариант отличается от всех, существующих в мировой практике, наличием в материале в заметном количестве меди (0,4...0,6 мас. %) и марганца (0,2...0,3 мас. %), которые являются аустенитообразующими элементами. Медь также используется при получении металлических аморфных и нанокристаллических материалов.

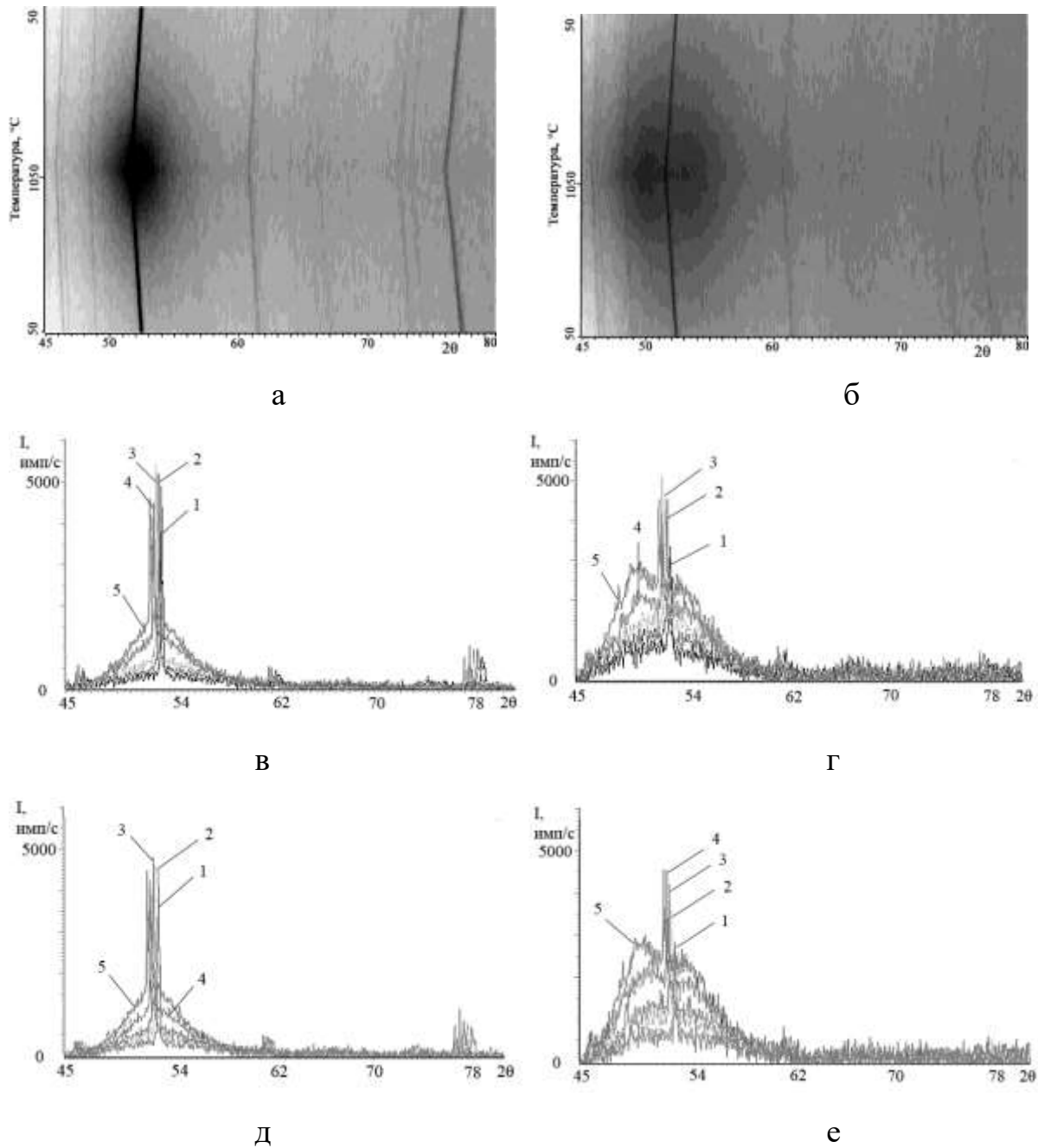
Для экспериментов использовались промышленные образцы сплавов, отобранных от холоднокатаных полос толщиной  $\sim 0,70$  мм. Образцы подвергались обезуглероживающему отжигу в течение 8 минут в атмосфере 75%N<sub>2</sub>+25%N<sub>2</sub>, увлажненной до температуры точки росы +65 °C [90, 93]. Содержание углерода после отжига составляло не более 0,002 мас. %. Затем образцы прокатывались в толщину 0,25 мм. На поверхность образцов наносился водный раствор дисперсного порошка MgO, который после сушки при 250 °C представлял собой термостойкое покрытие: смесь MgO+Mg(OH)<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O. Пластины подвергались высокотемпературному отжигу в трубчатой печи в защитной атмосфере (95%N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>) при непрерывном нагреве со скоростью 15 °/час от 20 до 1050 °C, затем медленно охлаждались (в печи).

Полученные образцы исследовались с использованием терморентгеновского фазового анализа в интервале температур 50...1050 °С как при нагреве, так и охлаждении (рисунок 4.19).

Рентгеновский фазовый анализ обоих типов образцов показал (рисунок 4.19), что в области низких температур наблюдается сравнительное небольшое количество аморфной фазы. С температурой нагрева оно увеличивается. Максимальное количество аморфной фазы фиксируется при температурах выше  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода в растворе на основе Fe (950–1050 °С). При дальнейшем охлаждении наблюдается уменьшение объема аморфной фазы. Конечное количество аморфной фазы после охлаждения примерно аналогично количеству аморфной фазы до нагрева.

При температуре возможного  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода для образца Fe-3%Si (рисунок 4.19, а, в, д) наблюдался резкий скачок в количестве аморфной фазы, в отличие от образца с медью и марганцем (рисунок 4.19, б, г, е), в котором изменение количества аморфной фазы происходило более плавно. Кроме того, при наличии Cu и Mn в исходном твёрдом растворе, начиная с температуры выше 700 °С гало, соответствующее аморфной фазе, приобретало бимодальный характер, то есть распадалось на два гало (рисунок 4.19, б, г, е) с максимумами на 49,5 и 53,5° по шкале  $2\theta$ . Фактически, можно говорить о возникновении двух аморфных фаз, отличающихся средним межатомным расстоянием. При охлаждении происходили процессы, обратные нагреву. Бимодальность гало существовала только при температуре выше 800 °С. Полученные результаты опубликованы в работе [115].

Таким образом, наличие аустенитообразующих элементов в твердом растворе, на который наносилось термостойкое покрытие, способствует более выраженному эффекту возникновения аморфной фазы.



а, б – в процессе всего цикла обработки; в, г – при нагреве при конкретных температурах; д, е – при охлаждении при конкретных температурах; 1 – 50 °С, 2 – 300 °С, 3 – 550 °С, 4 – 800 °С, 5 – 1050 °С

Рисунок 4.19 Распределение интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от температуры образцов сплавов Fe-3%Si (а, в, д) и Fe-3%Si-0.5%Cu-0.3%Mn (б, г, е) с грунтовым слоем



#### 4.5 Выводы к главе 4

1. Продемонстрирована возможная последовательность термохимических реакций, реализующихся в поверхности ЭАС при ВТО:

- в области температур 400–700 °С происходит окисление металлической части поверхности с образованием FeO;
- в области температур 700–900 °С происходит растворение MgO и FeO с образованием магнезиовюстита (MgFe)O;
- при температурах 700–900 °С магнезиовюстит (MgFe)O взаимодействует с диоксидом кремния с образованием форстерита (MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.
- при температурах 900–1150 °С за счет взаимодействия поверхности с H<sub>2</sub> происходит восстановление фаялита (MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с образованием комплексов Mg<sub>2</sub>Si, которые встраиваются в твердый раствор на основе Fe, аморфизируя его.

2. Показано, что сформировавшееся при высоких температурах аморфная фаза частично сохраняется при охлаждении до комнатных температур.

3. Предложен механизм формирования в грунтовом слое ЭАС аморфной фазы. В интервале температур возможного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (область нестабильности кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe) форстерит восстанавливается ионами H<sup>+</sup> до комплексов Mg<sub>2</sub>Si, которые переходят в твердый раствор. На основе расчётов межатомных расстояний показано, что встраивание комплексов Mg<sub>2</sub>Si в ОЦК-решетку твердого раствора на основе железа приводит к ее локальным деформациям ~ 5...10%. Последнее является причиной аморфизации твердого раствора. Также установлен вероятный состав аморфной фаз: Fe<sub>90</sub>Si<sub>6</sub>Mg<sub>4</sub>.

4. Зафиксировано, что наличие Mn и Cu оказывает усиливающее влияние на эффект аморфизации. При повышении температуры количество аморфной фазы при наличии становится больше Mn и Cu. Также усиливается эффект сохранения аморфной фазы при охлаждении.

5. Наличие Mn и Cu приводит к возникновению двух аморфных фаз, отличающихся средним межатомным расстоянием.

## ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СИСТЕМЫ Fe-Si-Mg-Cu С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ АМОРФНОЙ ФАЗЫ

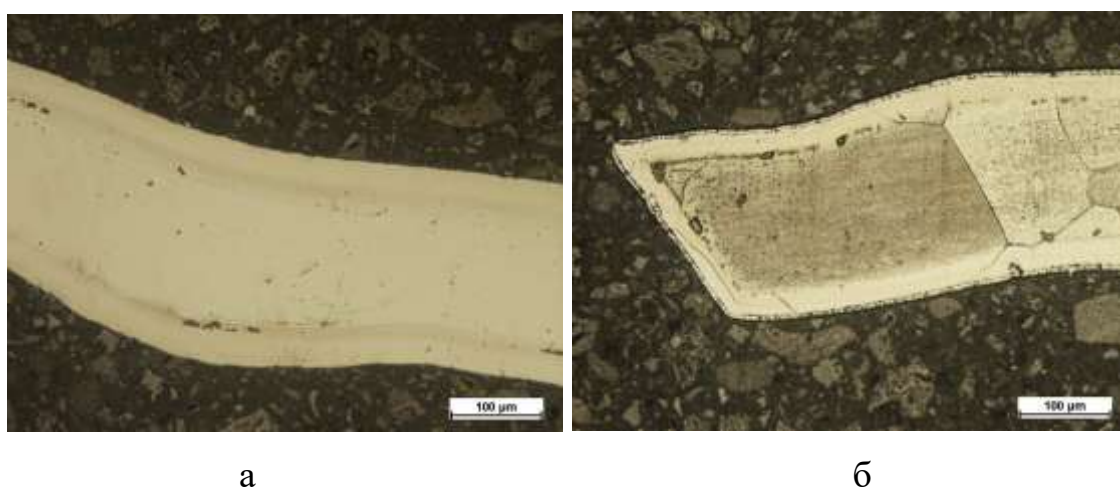
На предварительном «нулевом» этапе разработки технологии получения массивного изделия сплава на основе системы Fe-Si-Mg-Cu была предпринята попытка прямого получения (без использования оксидов) фазы  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_6\text{Mg}_4$  диффузией за счет взаимодействия твердого Fe-3%Si с жидким Mg. Соответственно, было проведен отжиг при 750 °C, в течение одного часа, в атмосфере He ( $P=10^5$  Па) пластин ЭАС с удаленным покрытием в жидком магнии, полученном его расплавлением ( $T_{\text{пл}} = 650$  °C).

Эксперимент показал, что при температуре отжига происходит интенсивное испарение магния (несмотря на то, что температура его кипения составляет 1090 °C), с последующей конденсацией кристаллов магния на более холодных частях установки.

Оптическая микроскопия пластины сплава Fe-3%Si после отжига в магниевом расплаве показала (рисунок 5.1, а), подповерхностный слой, который отчетливо виден в микроструктуре. Шлиф был протравлен с помощью раствора 2% азотной кислоты для более четкого выделения образовавшегося слоя. Микроструктура Fe-3%Si после травления, помимо выявленных зерен и дефектов, показывает (рисунок 5.1б), что внутренняя часть пластины потемнела от травителя, в то же время, подповерхностная зона, осталась светлой, что указывает её на более высокую коррозионную стойкость.

Сканирующая электронная микроскопия (рисунок 5.2), совместно с МРСА (таблица 5.1) показала, что отличающийся по цвету слой у поверхности содержит большое количество алюминия (мас. %), при практически полном отсутствие магния. Так как отжиг проводился в алуновом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тигле, вероятно, что алюминий диффундировал в поверхность сплава Fe-3%Si из тигля через расплав магния.

Таким образом эксперимент с использованием расплавленного магния, показал отсутствие технической возможности получения аморфного соединения как диффузионным путем в виде слоя, так и путем прямого сплавления Fe-3%Si с Mg – магний испариться раньше, чем расплавиться твердый раствор на основе железа ( $T_{пл} \sim 1470 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Термодинамические расчеты показывают, что для устранения эффекта заблаговременного испарения магния необходимо, чтобы давление в печи превосходило атмосферное давление в 40 раз.



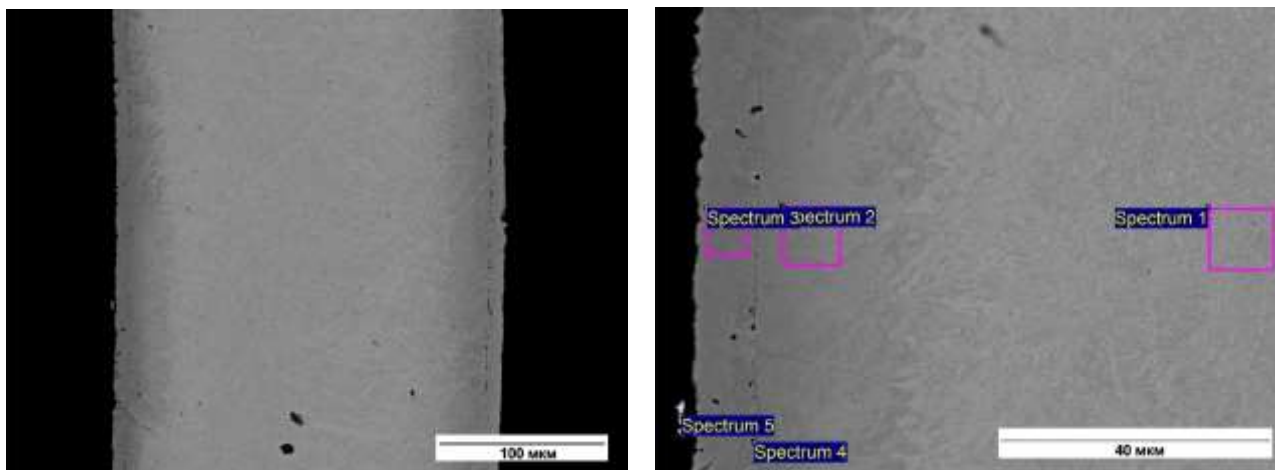
а – до травления; б – после травления

Рисунок 5.1 – Микроструктура пластины сплава Fe-3%Si после отжига в магниевом расплаве

В предыдущей главе был рассмотрен процесс аморфизации твердого раствора на основе железа, протекающий в тонком поверхностном, ранее окисленном слое ЭАС с нанесенным покрытием ( $\text{MgO}+4\%\text{H}_2\text{O}$ ) при ВТО. На основе установленных закономерностей в данной части работы была проанализирована возможность получения полностью, либо частично аморфизованного порошка для дальнейшего спекания и получения объемного изделия.

Было предположено, что, отжигая в водородной атмосфере при температурах выше  $920 \text{ } ^\circ\text{C}$  окисленный порошок сплава Fe-3%Si дисперсностью  $\sim 10\text{--}12 \text{ мкм}$  (ЗВО  $\sim 5 \text{ мкм}$ , должна содержать  $\text{SiO}_2$  и/или  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ),

перемешанный с порошком MgO, можно получить в поверхности частиц аморфизированный слой, сопоставимый с размерами частиц.



а

б

а – общий вид; б – при большом увеличении с определением спектров МРСА  
Рисунок 5.2 – Микроструктура (СЭМ) пластины сплава Fe-3%Si после отжига в магниевом расплаве

Таблица 5.1 Химический состав областей пластины сплава Fe-3%Si после отжига в расплаве магния, по результатам МРСА, мас. %

Спектр	O	Mg	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe	Cu
1				3,19			0,35	96,46	
2			8,14	3,11			1,27	87,48	
3			15,65	1,09			3,19	76,96	3,11
4	6,91	1,16	4,61	3,66			2,66	80,48	0,54
5	7,43	9,28	12,42		0,37	0,41	0,94	3,47	65,69

### 5.1 Получение порошка сплава Fe-3%Si

С помощью круговой мельницы (рисунок 5.3) из листов сплава Fe-3%Si был приготовлен порошок (рисунок 5.4), имеющий хлопьевидную форму. Порошок был просеян в сите с диаметром отверстий 150 мкм.



а – круговая мельница; б – полученный порошок

Рисунок 5.3 – Механическое измельчение листов сплава Fe-3%Si

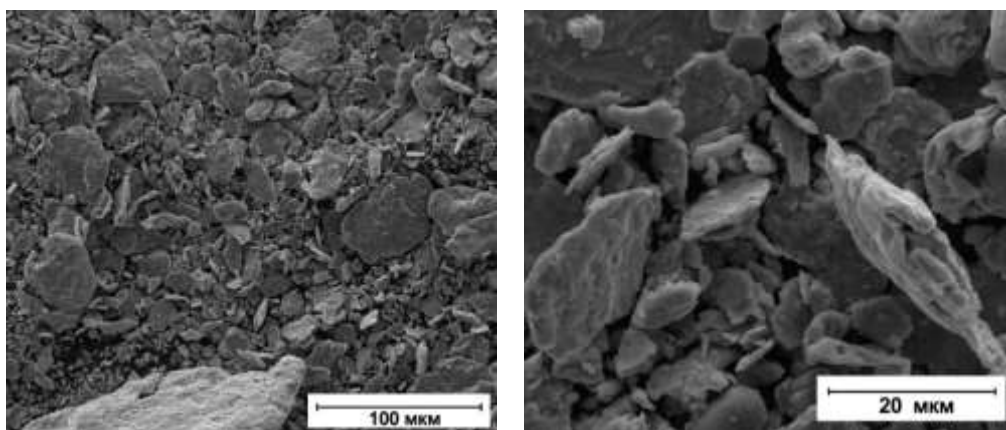


Рисунок 5.4 – Микроструктура (СЭМ) металлического порошка сплава Fe-3%Si при разных увеличениях

## 5.2 Окисление порошка сплава Fe-3%Si

Для того, чтобы получить окисленный слой в порошке Fe-3%Si, производились отжиги в трубчатой печи с возможностью барботажа (установка для ХТО в вибро-кипящем слое). При проведении отжигов варьировались температурные режимы и составы атмосферы (за счет использования) различного количества H<sub>2</sub>O и/или аммиачной воды (раствор NH<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>O). Нагрев производился при давлении в печи 10<sup>4</sup> Па в увлажненной атмосфере с кипением порошка, обеспеченным вибрацией с частотой 10 Гц. Также в качестве эталона вместе с порошком отжигались пластины Fe-3%Si.

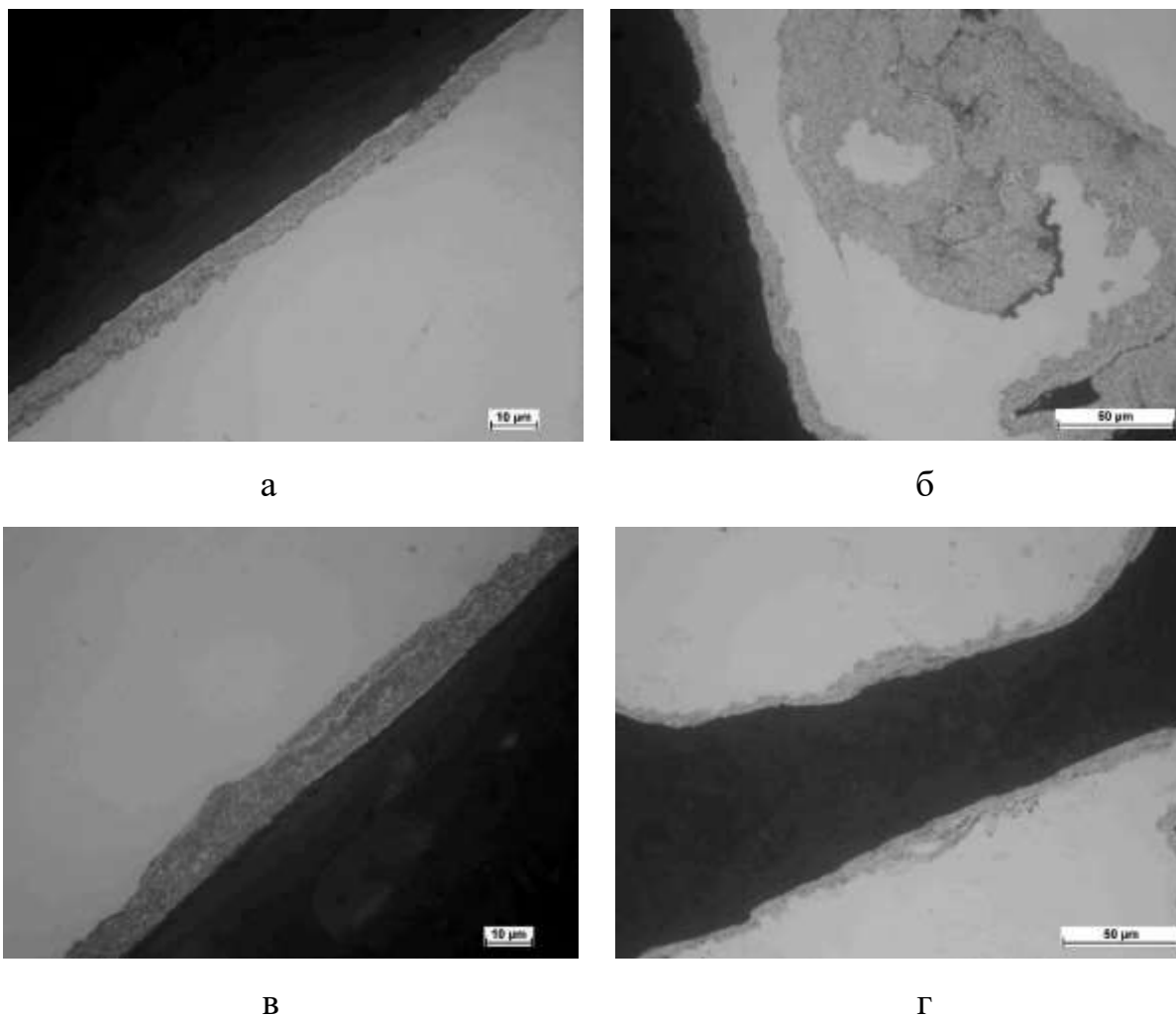
Металлографический анализ показал, что после отжига при температуре 830 °С различной длительности в атмосфере, содержащей различное количество аммиачной воды, как пластины, так и частицы порошка характеризуются наличием окисленного слоя (рисунок 5.5). Средняя толщина окисленного слоя составила ~5–10 мкм.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что порошок имеет состав, схожий с фазовым составом поверхностного слоя ЭАС после обезуглероживающего отжига, то есть твердый раствор на основе Fe с включениями оксида  $Fe_2SiO_4$  (рисунок 5.6).

В дальнейшем было решено отказаться от использования аммиака в качестве атмосферы для отжига, поскольку он может привести к нежелательному насыщению сплава Fe-3%Si азотом, количество которого практически невозможно определить МРСА. Дальнейшие термические обработки проводились только с окислением порошка во влажной атмосфере, которая получалась испарением обычной дистиллированной воды.

Металлографическое исследование показало (рисунок 5.7), что после отжига длительностью 20 минут при температуре 830 °С во влажной атмосфере (при испарении 3 мл дистиллированной воды) как у пластинок, так и у образцов порошка в поверхности имеется окисленный слой, который подобен ЗВО ЭАС после промышленного обезуглероживающего отжига. Средняя толщина окисленного слоя составила ~ 5–10 мкм.

Металлографическое исследование порошка после отжига во влажной атмосфере (испарение 4 мл дистиллированной воды), длительностью 20 минут, при температуре 830 °С, показало, что большая часть количества частиц, которые имели размер менее 15 мкм, была окислена «насквозь», либо не окисленной оказалась малая часть объема частицы (рисунок 5.8).



а, б – 1,5 мл, 10 мин; в, г – 3 мл, 20 мин.

Рисунок 5.5 – Микроструктура образцов пластины (а, в) порошка (б, г) и сплава Fe-3%Si после отжига при температуре 830 °С при различных количествах аммиачной воды и длительности

Порошок после отжига во влажной атмосфере был перемешан с суспензией MgO и после сушки при 250 °С представлял собой смесь порошка Fe-3%Si и MgO+Mg(OH)<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O. Данный порошок отжигался со скоростью нагрева 10-25 °/ч в промышленных условиях (ВТО в колпаковой печи) сначала при ~ 650 °С в азотоводородной атмосфере, затем при ~ 1150 °С в атмосфере сухого водорода (T<sub>ТР</sub> ~ - 40 °С).

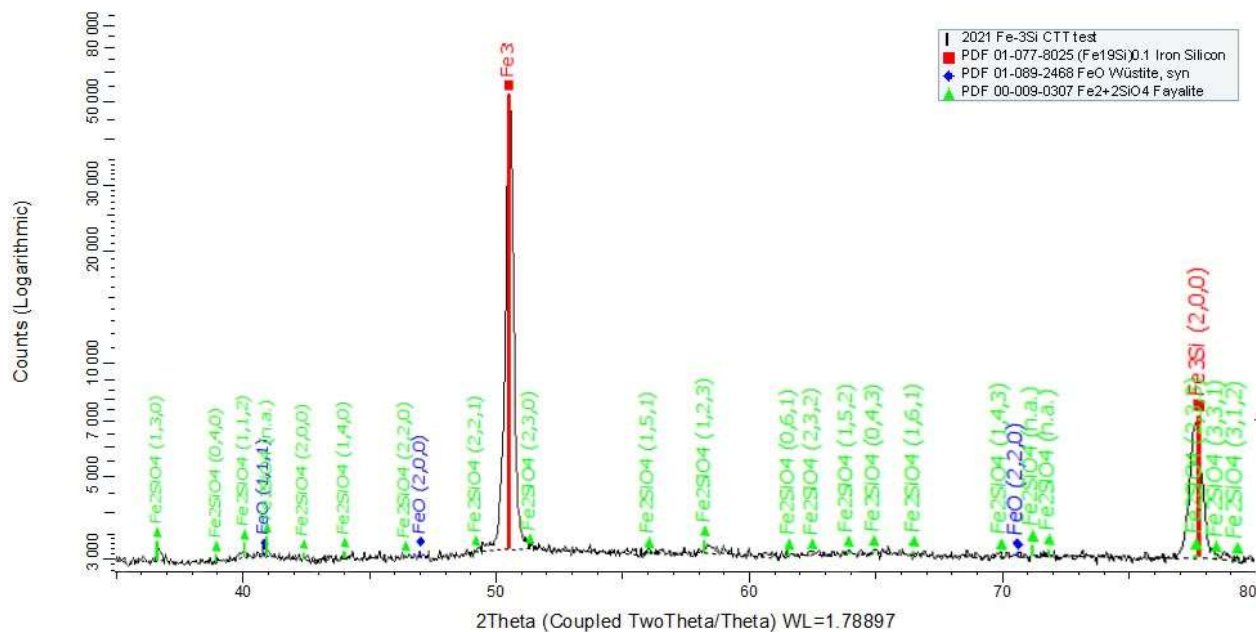
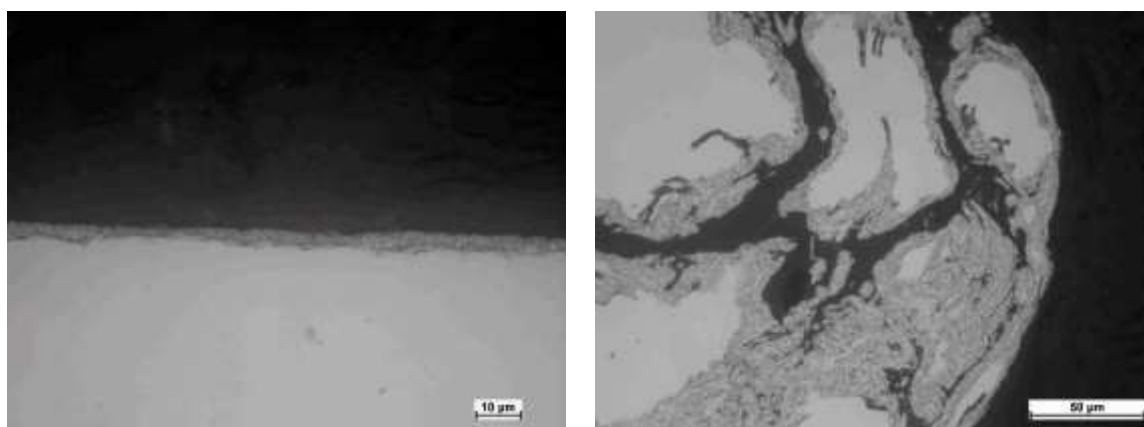


Рисунок 5.6 – Дифрактограмма в излучении  $\text{CuK}\alpha$  металлического порошка сплава Fe-3%Si после отжига в атмосфере аммиачной воды



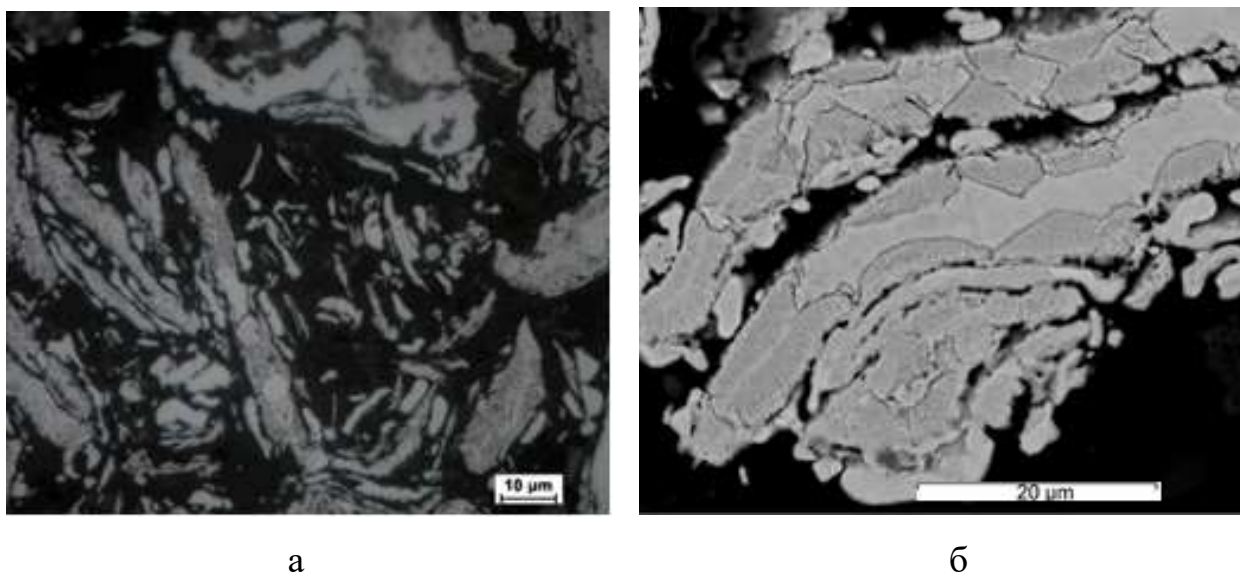
а

б

а – пластина; б – порошок дисперсностью <math><150\text{ мкм}</math>.

Рисунок 5.7 – Микроструктура образцов Fe-3%Si после отжига во влажной атмосфере при добавлении 3 мл дистиллированной воды и длительностью отжига 20 минут при температуре 830 °C



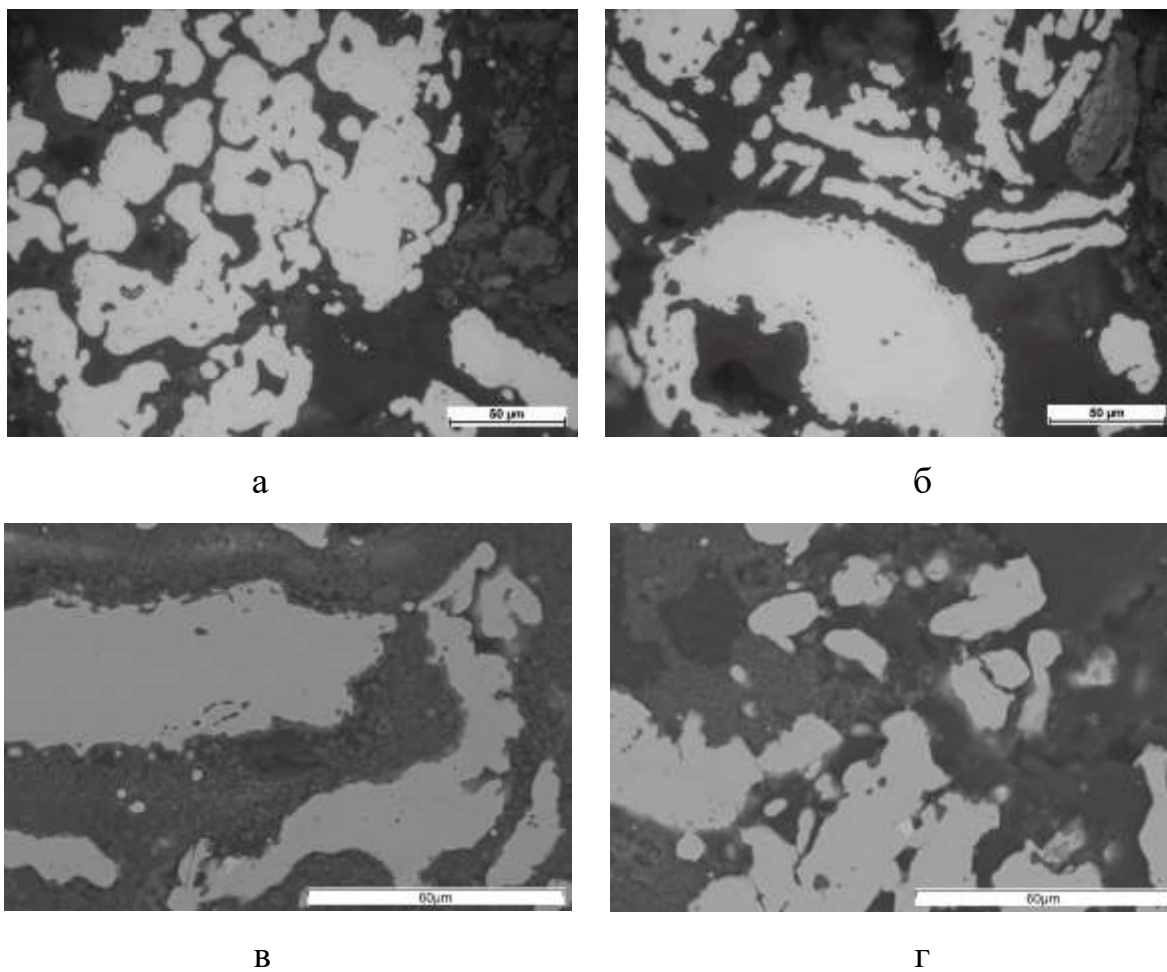


а – оптическая металлография; б – СЭМ изображение.

Рисунок 5.8 – Микроструктура металлического порошка Fe-3%Si дисперсностью <math><150\text{ мкм}</math> после отжига во влажной атмосфере при добавлении 4 мл дистиллированной воды и длительностью отжига 20 минут при температуре 830 °C

Проведенный СЭМ анализ отожжённого порошка показал (рисунок 5.9), что поверхностный слой частиц Fe-3%Si после ВТО имеет структуру схожую с поверхностным слоем пластины ЭАС, прошедшую ВТО: вблизи поверхности присутствуют частицы остаточного фаялита (самые крупные), причем поверхность имеет «изъеденную» форму.

Рентгеновский анализ данного металлического порошка показал (рисунок 5.10), что фазовый состав подповерхностного слоя частиц, также, как и структура, имеет схожесть с фазовым составом подповерхностного слоя пластин Fe-3%Si, покрытых MgO и прошедших полный цикл ВТО. Он состоит из твердого раствора Fe-Si, форстерита и небольшого количества остаточного MgO. Аморфная фаза не была обнаружена, ввиду недостаточного восстановления или же, вероятно, она присутствует в очень малом количестве в глубине частиц порошка, поскольку в смеси порошка идентифицировалось практически чистое восстановленное железо.



а, б – оптическая металлография; в, г – СЭМ изображение.

Рисунок 5.9 – Микроструктура металлического порошка Fe-3%Si дисперсностью <150 мкм после производственного ВТО

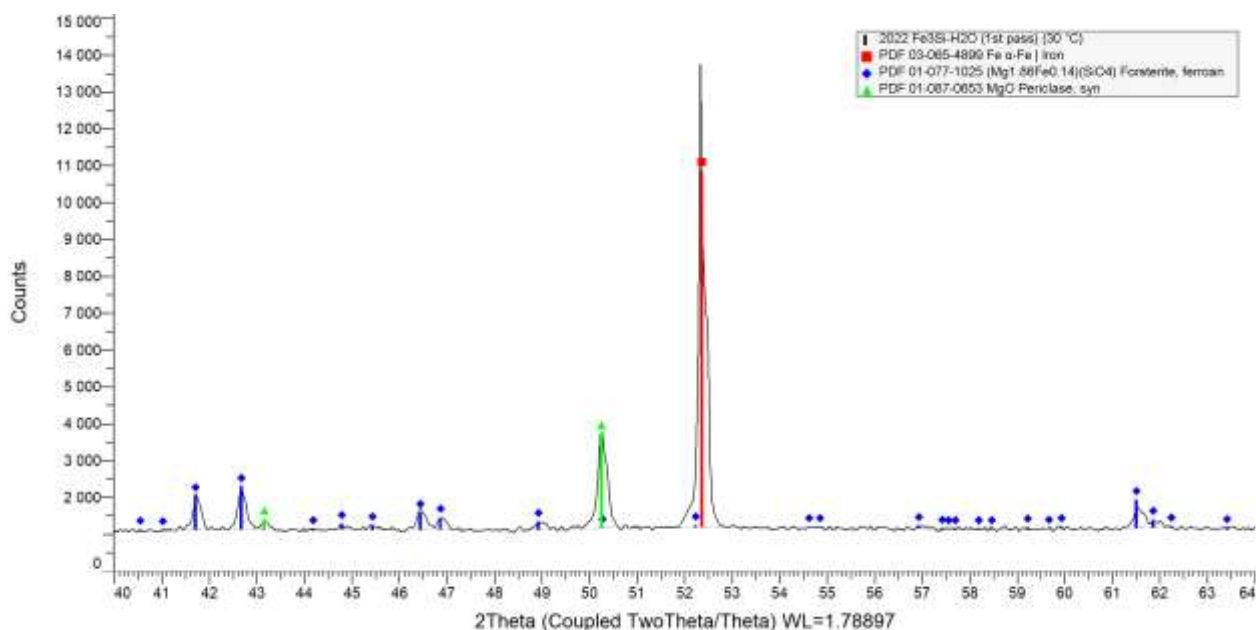


Рисунок 5.10 – Дифрактограмма в излучении  $\text{CoK}_\alpha$  смеси металлического порошка сплава Fe-3%Si и MgO, прошедшей полный цикл ВТО.

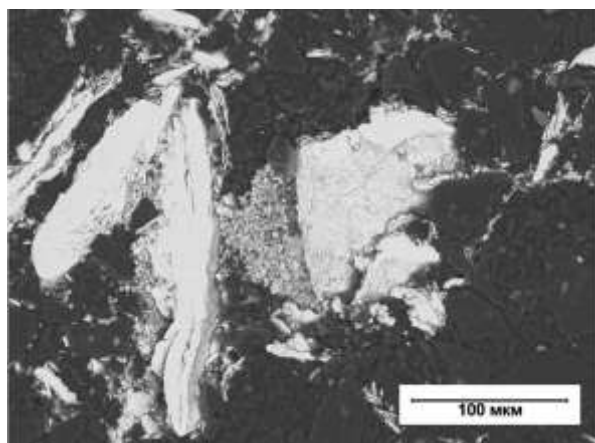
### 5.3 Химико-термическая обработка порошка сплава Fe-3%Si

Для того, чтобы более детально изучить взаимодействие магния с поверхностью сплава Fe-3%Si, было произведено «магнирование» металлического порошка.

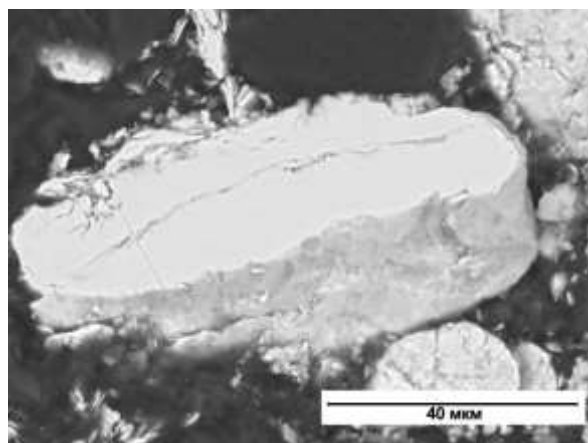
Отжиг проводился в трубчатой печи в вибро-кипящем слое с частотой вибрации 10 Гц. Навеска для магнирования рассчитывалась исходя из производственного опыта алитирования, где соотношения по весу железо-алюминий-катализатор были 88%-3%-9%. Таким образом навеска для проведения магнирования состояла из: порошок сплава Fe-3%Si - 10 г, порошок чистого Mg - 0,3 г и катализатор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 1 г. Температурный режим отжига: повышение температуры в печи до 550 °C, выдержка 15 мин, нагрев до 960 °C, выдержка 1 ч, затем охлаждение.

Сканирующая электронная микроскопия порошка сплава Fe-3%Si показала (рисунок 5.11), что большинство частиц после «магнирования» (рисунок 5.11, в,

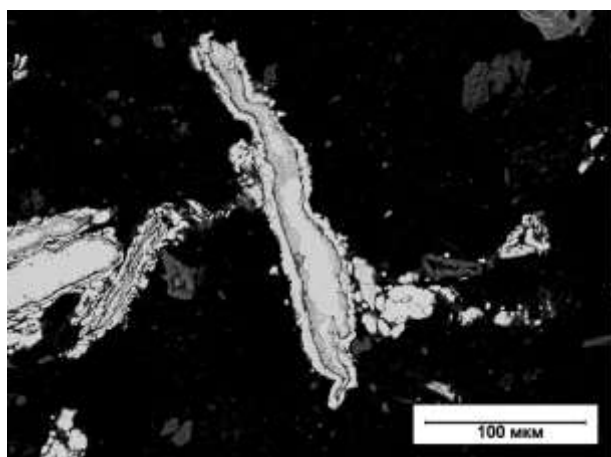
г) имеют оболочку с промежуточным слоем темного цвета по сравнению с частицами порошка до «магнирования» (рисунок 5.11, а, б).



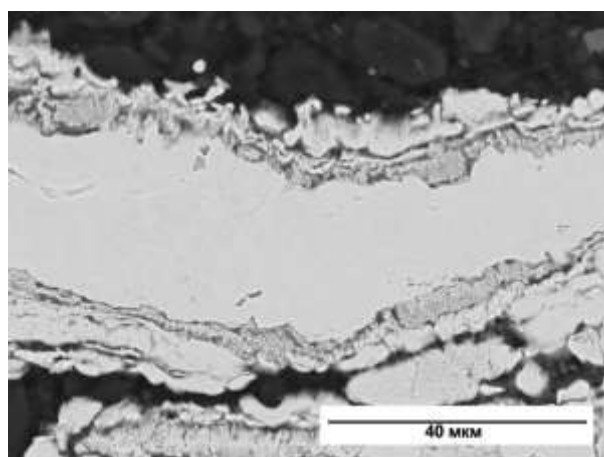
а



б



в

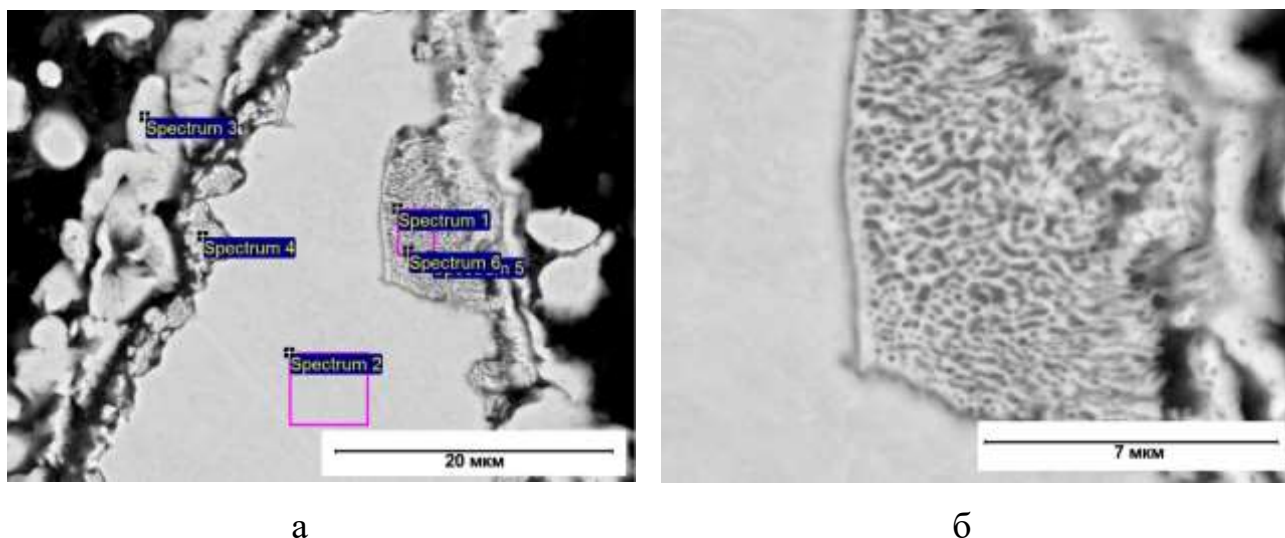


г

а, б – без магнирования; в, г – после магнирования

Рисунок 5.11 – Микроструктура металлического порошка дисперсностью <150 мкм при разных увеличениях

В разделе 2 утверждалось, что поверхностный слой сплава Fe-3%Si, покрытого MgO и прошедшего ВТО, имеет следующую структуру: в поверхности находятся частицы SiO<sub>2</sub> с оболочкой, состоящей из Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и промежуточного слоя между форстеритом и твердым раствором на основе железа, который и является металлической аморфной фазой.



а – с определением спектров МРСА, б – при большом увеличении

Рисунок 5.12 – Микроструктура металлического порошка дисперсностью <150 мкм

Таблица 5.2 – Химический состав порошка по результатам МРСА, ат. %

Спектр	O	Mg	Si	Mn	Fe	Cu
1	37.79	6.83	7.67	0.71	46.71	0.29
2	-	0.13	5.16	-	94.28	0.43
3	27.34	7.58	5.09	-	59.60	0.38
4	42.01	8.55	7.79	0.78	40.68	0.18
5	36.71	5.28	8.11	0.90	48.79	0.20

Растровая электронная микроскопия (рисунок 5.12) совместно с результатами МРСА (таблица 5.2) показывает, что в структуре порошка Fe-3%Si после «магнирования» отсутствуют неметаллические черные включения  $\text{SiO}_2$ . По соотношению элементов (таблица 5.1) в спектрах 1, 3, 4 и 5 можно предположить, что в данных областях в твердом растворе железа находятся включения оксидов MgO и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . То есть кремний из твердого раствора связался в устойчивые оксиды. Также, очевидно, что спектр 2 показывает химический состав твердого раствора на основе железа, легированный 3 мас. % кремния (сталь Fe-3%Si).

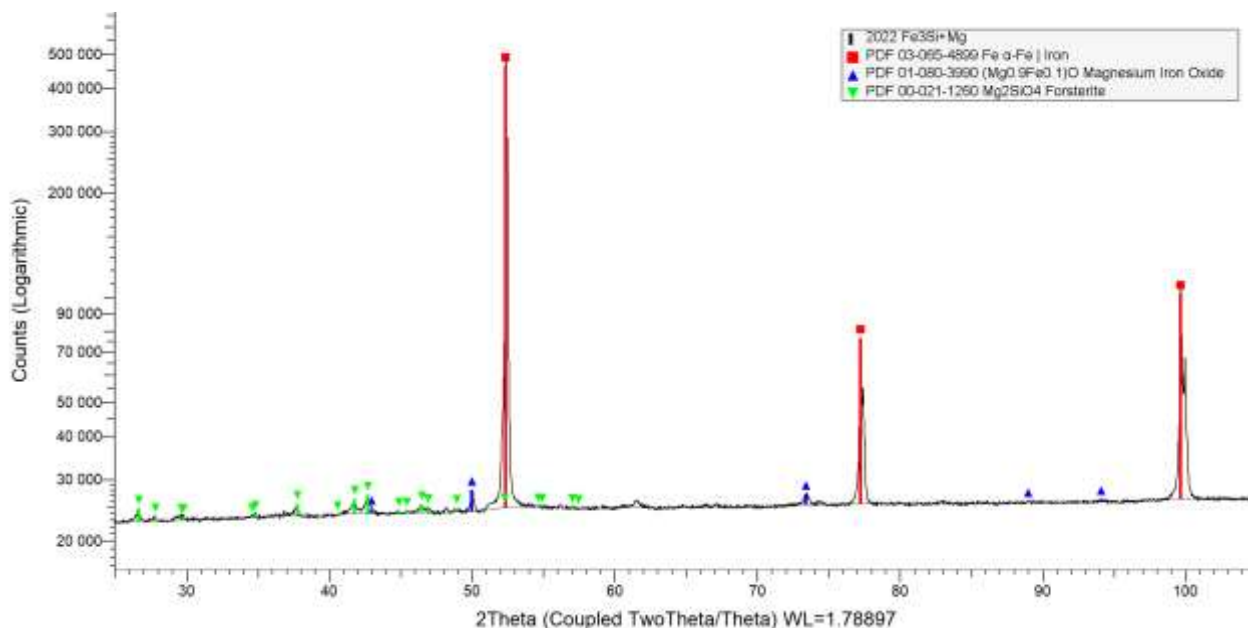


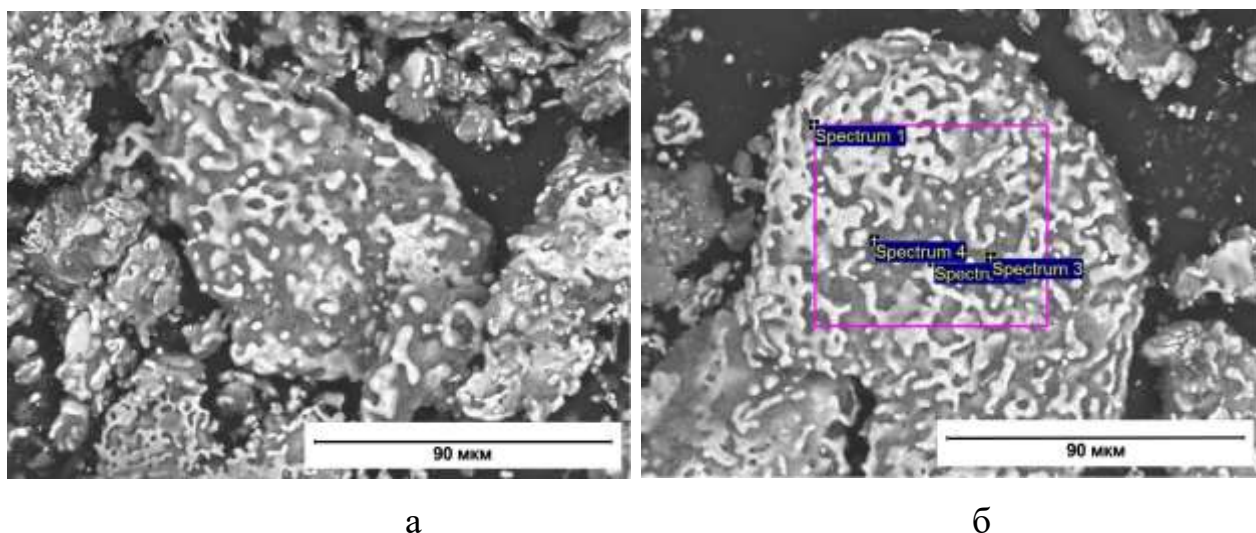
Рисунок 5.13 – Дифрактограмма в излучении  $\text{CoK}_\alpha$  металлического порошка сплава Fe-3%Si после магнирования.

Рентгеновский анализ порошка Fe-3%Si после «магнирования» показала (рисунок 5.13), что порошок сплава Fe-3%Si имеет фазовый состав:  $\alpha$ -Fe,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и MgO.

Микроструктура поверхности порошка Fe-3%Si (рисунок 5.14) показывает результат адсорбции магния на поверхность порошка. На поверхности регистрируются темные поля (оксиды) и более светлые поля (Fe). По результатам МРСА по соотношению химических элементов (таблица 5.3) можно видеть, что на поверхности Fe-3%Si присутствуют смеси оксидов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и MgO.

Рентгеновский анализ порошка сплава Fe-3%Si после «магнирования» показал (рисунок 5.15), что порошок имеет фазовый состав:  $\alpha$ -Fe,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и MgO.





а – СЭМ изображение; б – СЭМ с выделение области для МРСА

Рисунок 5.14 – Микроструктура поверхности порошка после магнитования

Было проведено восстановление порошка в вакуумной высокотемпературной печи в атмосфере чистого водорода. Микроструктура поверхности магнитованного порошка Fe-3%Si после восстановления в чистом водороде (рисунок 5.16) имеет схожую картину с микроструктурой порошка до восстановления в водороде. Соотношение химических элементов по результатам МРСА поверхности магнитованного порошка Fe-3%Si после восстановления в чистом водороде показывает (таблица 5.3), что на поверхности Fe-3%Si преимущественно находятся оксиды  $Mg_2SiO_4$ , MgO и  $SiO_2$ .

Рентгеновский анализ магнитованного порошка сплава Fe-3%Si после восстановления показал (рис. 5.17), что его фазовый состав включает  $\alpha$ -Fe, MgO/FeO и  $Mg_2SiO_4$ .

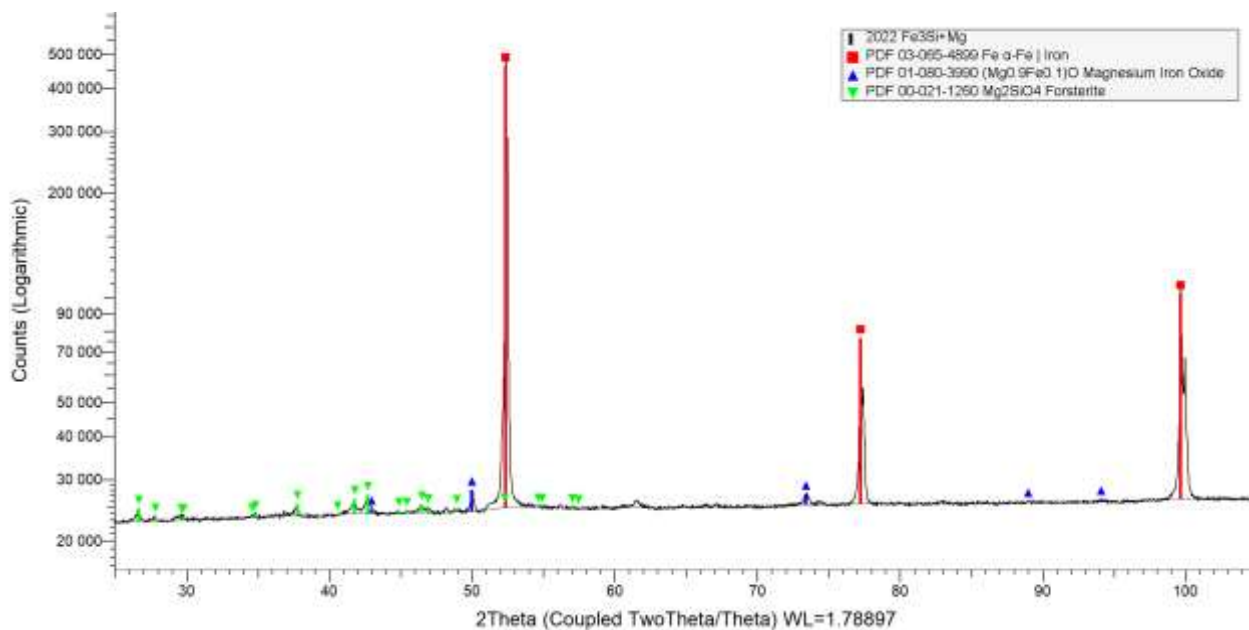
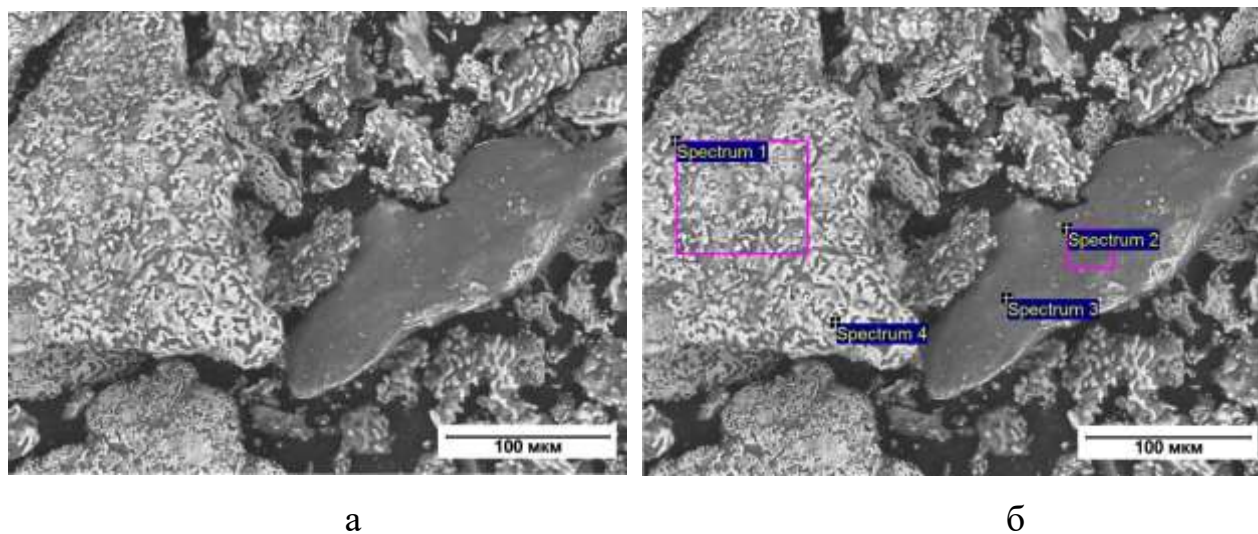


Рисунок 5.15 – Дифрактограмма в излучении  $\text{CoK}_\alpha$  металлического порошка сплава Fe-3%Si после магнирования.



а – сканирующая электронная микроскопия б – с определением спектров МРСА

Рисунок 5.16 – Микроструктура поверхности магнированного порошка после восстановления в водороде



Таблица 5.3 – Химический состав поверхности магнированного порошка после восстановления в водороде, по результатам МРСА, ат. %

Спектр	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
1	24.96	15.24	0.82	7.30	0.36	51.11	0.19
2	48.63	22.85	0.55	13.95	0.70	13.20	0.11
3	51.42	24.01	0.46	14.90	0.93	8.28	0.07
4	7.68	5.31	0.40	2.09	-	83.97	0.55

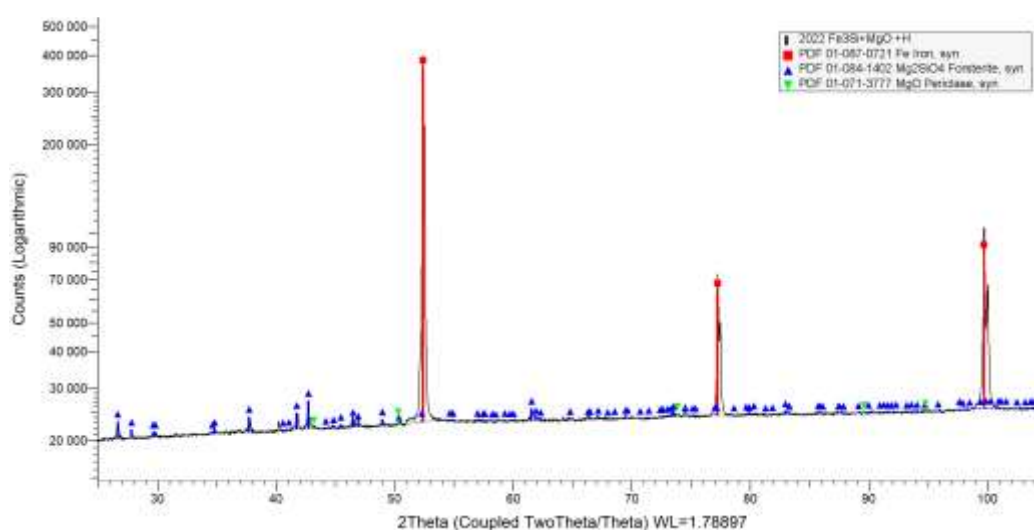


Рисунок 5.17 – Дифрактограмма магнированного металлического порошка сплава Fe-3%Si после восстановления в водороде

### 5.3 Заключение к главе 5

Предложены способы получения порошков системы Fe-Si-Mg-Cu с повышенным содержанием термостабильной аморфной фазы, которые могут служить материалом для производства объемных изделий.

1. Способы включают получение порошка Fe-3%Si-0.5%Cu, измельчением электротехнической анизотропной стали российского варианта производства с заранее удаленным электроизоляционным покрытием. Оптимальный размер частиц должен составлять величину меньше 10 мкм.
2. Первый способ получения порошка состоит в следующем:

- окисление порошка при температурах 790–850 °С в виброкипящем слое в атмосфере содержащей пары  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  с окислительным потенциалом  $\sim 0,3\text{--}0,5$  с формированием зоны внутреннего окисления, состоящей из твердого раствора на основе железа и оксидов  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ ;
- перемешивание порошка с суспензией  $\text{MgO}$ , содержащей 4 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ , с последующим высушиванием смеси;
- высокотемпературный отжиг не менее 10 часов при температурах 1150–1200 °С, полученной смеси в сухой защитной атмосфере, содержащей 5–100%  $\text{H}_2$ ;
- сепарация смеси на порошок с металлической основой и остаточной  $\text{MgO}$ .

3. Второй способ заключается в:

- приготовлении смеси порошка  $\text{Fe-3\%Si-0.5\%Cu}$  с порошком  $\text{Mg}$  и активатором в соотношении массе  $0,88(\text{Fe-3\%Si-0.5\%Cu})/0,03(\text{Mg})/0,09(\text{NH}_4\text{Cl})$ ;
- химико-термической обработке (магнировании) порошка в виброкипящем слое в атмосфере форвакуума ( $\sim 10^4$  Па) при температурах 900–950 °С в течение 15–60 минут.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа характеризуются уникальными комплексами химических, физических и механических свойств, что обусловлено их структурными состояниями на нано- и атомном уровнях. Трудности использования аморфных и нанокристаллических сплавов в качестве промышленных материалов связаны: 1) с необходимостью обеспечения сверхвысоких скоростей охлаждения расплавов, что не позволяет производить массивные изделия; 2) с их термической нестабильностью, что существенно ограничивает возможности управления структурой за счет термической обработки; 3) с пониженными относительно кристаллических материалов значениями магнитной индукции, что связано с необходимостью наличия в химической композиции более 20 ат. % немагнитных элементов («аморфизаторов»). Целью настоящей работы являлось установление структурных состояний в системах на основе железа, склонных к аморфизации, для разработки способов управления ими и получения новых сплавов с улучшенным комплексом свойств. По результатам проделанной работы сделаны основные выводы:

1. Установлено, что с повышением температуры в аморфной ленте сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  последовательно происходят нанокристаллизация и превращение по типу рекристаллизации. Тепловой эффект кристаллизации (переход из аморфного в нанокристаллическое состояние) составляет -387 кДж/моль, а тепловой эффект рекристаллизации составляет -88 кДж/моль.

2. Построены модели структурных состояний и экспериментально подтверждены размеры составляющих их элементов (ОКР), формирующихся в температурных интервалах нанокристаллизации и рекристаллизации в сплаве  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ .

3. Численным моделированием отжига магнитопровода из аморфного сплава типа Finemet показано, что в зависимости от геометрических размеров изделия за счет интенсивного выделения тепла при фазовом превращении, может

происходить разогрев материала до температур, предполагающих реализацию структурного превращения.

4. Показано, что оптимальной термической обработкой для магнитопровода из ленты сплава типа Finemet с любым сечением является нагрев до температуры на  $20^\circ$  ниже температуры кристаллизации; выдержка для выравнивания температуры по сечению изделия; максимально быстрый нагрев до температуры на  $20^\circ$  выше температуры кристаллизации с выдержкой при данной температуре до ее выравнивания по сечению.

5. Продемонстрирована возможная последовательность термохимических реакций, реализующихся в поверхности технического сплава Fe-3%Si с нанесенным гидратированным MgO при высокотемпературном отжиге в водородной атмосфере ( $H_2$ ):

- в области температур 400–700 °C происходит окисление металлической части поверхности с образованием FeO;

- в области температур 700–900 °C происходит растворение MgO в FeO с образованием (MgFe)O (магнезиовюстита);

- при температурах 700–900 °C (MgFe)O взаимодействует с диоксидом кремния с образованием форстерита  $(MgFe)_2SiO_4$ .

- при температурах 900–1150 °C за счет взаимодействия поверхности с  $H_2$  происходит восстановление  $(MgFe)_2SiO_4$  с образованием комплексов  $Mg_2Si$ , которые встраиваются в твердый раствор ( $\alpha$ -Fe), аморфизируя его.

- сформировавшееся при высоких температурах аморфная фаза частично сохраняется при охлаждении до комнатных температур.

6. Предложен механизм формирования аморфной фазы. Форстерит восстанавливается ионами водорода до комплексов  $Mg_2Si$ , которые в интервале температур  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения переходят в ОЦК-раствор Fe-1...2%Si, являющийся максимально нестабильным. На основе расчётов межатомных расстояний показано, что встраивание комплексов  $Mg_2Si$  в ОЦК-решетку твердого раствора на основе железа приводит к ее локальным деформациям ~

5...10%. Последнее является причиной аморфизации твердого раствора. Установлен вероятный состав аморфной фаз:  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_6\text{Mg}_4$ .

7. Показано, что наличие Cu (0,5 мас. %) и Mn (0,3 мас.%) в твердом растворе Fe-1...2%Si облегчает его аморфизацию, и приводит к возникновению двух состояний, отличающихся средним размером первой координационной сферы.

8. Предложены способы получения порошка системы Fe-Si-Mg-Cu с повышенным содержанием термостабильной аморфной фазы, который может служить материалом для производства объемных изделий.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования**

Полученные в проведенном исследовании результаты предполагают в дальнейшем проведение следующих работ:

- оптимизацию режимов химико-термических обработок порошков с размерами частиц менее 10 мкм для получения максимальной зоны формирования аморфной фазы;
- спекание из порошков массивных изделий в виде магнитопроводов трансформаторов для измерений их магнитных свойств;
- подбор параметров термической обработки (температура, время, атмосфера) спеченных магнитопроводов для получения максимального эффекта аморфизации с целью получения наилучших магнитных свойств.

Предполагается, что проведение данных работ должно привести к промышленному производству магнитопроводов, и, соответственно, трансформаторов с повышенными комплексами магнитных свойств и пониженными удельными потерями.

Данные о механизме образования glass film на сплаве Fe-3%Si должны позволить управлять структурой поверхностного слоя электротехнической анизотропной стали при термических обработках, в том числе, исключая

факторы, приводящие к дефектам электроизоляционные покрытия и ухудшению физических свойств. Предложенный механизм формирования glass film при количественном уточнении всех изменяющихся параметров высокотемпературного отжига (температура, время, окислительно-восстановительный состав атмосферы, количество воды в термостойком покрытии) должен позволить получать на электротехнической анизотропной стали бездефектное покрытие необходимой толщины.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Глезер А. М., Молотилов Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия. – 1992. – 208 с.
2. Inoue A. Recent development and application products of bulk glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 2243–2267.
3. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори К. Хасимото. – М: Металлургия. – 1987. – 327 с.
4. Yoshizawa Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. 6044–6046.
5. Suryanarayana C. Iron-based bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue // *International Materials Reviews*. – 2013. – Vol. 58. – P. 131–166.
6. Klement W. Non-Crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. / W. Klement Jun., R. Willens, P. Duwez // *Nature*. – 1960. – Vol. 187. – P. 869–870.
7. Inoue A. Ferromagnetic bulk glassy alloy / A. Inoue, A. Makino, T. Mizushima // *J. Magn. and magn. mat.* – 2000. – Vol. 215–216. – P. 246–252.
8. Suryanarayana C. Iron-based bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue // *International Materials Reviews*. – 2013. – Vol. 58. – P. 13–66.
9. Miracle D. B. An assessment of binary metallic glasses: correlations between structure, glass forming ability and stability / D. B. Miracle, D. V. Louzguine-Luzgin, L. V. Louzguina-Luzgina, A. Inoue. // *International Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55. – P. 219–256.
10. Cheng Y. Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng, E. Ma // *Progress in Materials Science*. – 2011. – Vol. 56. – P. 379–473.
11. Glezer A.M. Tendency of metallic crystals to amorphization in the process of severe (Megaplastic) deformation. / A.M. Glezer, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, S.S. Useinov // *Russ. Phys. J.* – 2012. – Vol. 54. – P. 898–905.
12. Цепелев В. С. Дилатометрический анализ процесса

нанокристаллизации магнитомягкого сплава  $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$  / В. С. Цепелев, Ю. Н. Стародубцев, В. А. Зеленин, В. А. Катаев, В. Я. Белозеров, В. В. Конашков. // ФММ. – 2017 – №6. – Т. 118. – С. 584–588.

13. Лузгин Д. В. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве / Д. В. Лузгин, В. И. Польшкин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2015. – №6. – 43–52.

14. Крапошин В. С. Симметричные основы полимерной модели / В.С. Крапошин, А.А. Талис // Расплавы. – 2016. – № 2. – С. 85–91.

15. Lobanov M. L. Solid state amorphization in a thin Fe-Si-Mg-O surface film triggered by the reduction of elements from oxides in the temperature range of the  $\alpha$ - $\gamma$  transformation. / M. L. Lobanov, A. S. Yurovskikh, P. L. Reznik, N. N. Nikul'chenkov, G. M. Rusakov, A. A. Redikul'tsev // Lett. Mater. – 2020. – Vol. 10. – №1. – P. 83–88.

16. Galasso F. Formation of amorphous boron from the melt by rapid cooling / F. Galasso, R. Vaslet, J. Pinto // Appl. Phys. Lett. – 1966. – Vol. 8. – P. 331–332.

17. Duwez P. Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state. / P. Duwez // Progress in Solid State Chemistry. – 1967. – Vol. 3. P. 377–400.

18. Willens R. H. Dendritic Crystallization of an Amorphous Alloy / R. H. Willens // J. Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33. – P. 3269–3272.

19. Chen H. S. A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids. / H. S. Chen, C. E. Miller // Review of Scientific Instruments. – 1970. – Vol. 41. – P. 1237–1238.

20. Takayama S. Amorphous structures and their formation and stability / S. Takayama // Journal of Materials Science. – 1976. – Vol. 11. – P. 164–185.

21. Liebermann H. H. Production of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters On Ribbon Dimensions / H. H. Liebermann, C. D. Graham // IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – Vol. 12. – №6. – P. 921–923.

22. Masumoto T. The mechanical properties of palladium 20 a/o silicon alloy



quenched from the liquid state / T. Masumoto, R. Maddin // *Acta Metallurgica*. – 1971. Vol. 19. – P. 725–741.

23. Masumoto T. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals / T. Masumoto, R. Maddin // *Materials Science and Engineering*. – 1975. – Vol. 19. P. 1–24.

24. Naka M. Corrosion resistivity of amorphous iron containing chromium / M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto // *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. – 1974. – Vol. 38. – P. 835–831.

25. Egami S. Amorphous alloys as soft magnetic materials / T. Egami, P. J. Flanders, C. D. Graham Jr. // *Appl. Phys. Lett.* – 1975. – Vol. 26. – P. 697–701.

26. Fujimori H. On the Magnetization Process in an Iron-Phosphorus-Carbon Amorphous Ferromagnet / H. Fujimori<sup>1</sup>, T. Masumoto, Y. Obi, M. Kikuchi // *Jap. J. of App. Phys.* – 1974. – Vol. 13. – P. 1889–1890.

27. Скотт М. Г. Кристаллизация / М. Г. Скотт // *Аморфные металлические сплавы*. – М: *Металлургия*. – 1987. – С. 137–164.

28. Wu C. Thermoplastic deformation of ferromagnetic CoFe-based bulk metallic glasses / C. Wu, Hu R., Q. Man, C. Chang, X. Wang // *Appl. Phys. A*. – 2017. – Vol. 123 – №742.

29. Suryanarayana C. Iron-based bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue // *International Materials Reviews*. – 2013. – Vol. 58. – P. 131–166.

30. Стародубцев Ю. Н. Белозеров В. Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов: учебное пособие / Ю. Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета. – 2002. – 366 с.

31. Huang B. Saturated magnetization and glass forming ability of soft magnetic Fe-based metallic glasses / B. Huang, Y. Yang, A. D. Wang, Q. Wang, C. T. Liu // *Intermetallics*. – 2017. – Vol. 84. – P. 74–81.

32. Дэвис Х.А. Образование аморфных сплавов / Х.А. Дэвис. *Аморфные металлические сплавы*. – М: *Металлургия*. – 1987. – С. 16–37.

33. Стародубцев Ю. Н. Аморфные металлические материалы / Ю. Н. Стародубцев, В. Я Белозеров // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 86–89.
34. Larsson O. Fe-based Amorphous Powder for Soft-Magnetic Composites: Master's thesis / O. Larsson. – Stockholm: Royal Institute of Technology. – 2013. – 66 p.
35. Li H.X. Glass forming ability and magnetic properties of bulk metallic glasses  $\text{Fe}_{68.7}\text{C}_7\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_2\text{Co}_x$  ( $x = 0-10$ ) / H. X. Li, H. Y Jung, S. Yi // J. Magn. and magn. mat. – 2008. – Vol. 320. – P. 241–245.
36. Bernal J.D. Growth of crystals from random close packing. / J. D. Bernal K. R. Knight, I. Cherry // Nature. – 1954. – Vol. 202. – P. 852–854.
37. Жукова Л. А. Строение металлических жидкостей / Л. А. Жукова. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2002. – 46 с.
38. Bernal J. D. The Structure of Liquids / J. D. Bernal // Proceedings of the Royal Society of London. – 1964. – Vol. 280. – No. 1382. – P. 299–322.
39. Miracle D. Structural Aspects of Metallic Glasses / D. Miracle, T. Egami, K. M. Flores, K. F. Kelton // Mrs bulletin. – 2007. – Vol. 32. – P. 629–634.
40. Bhowmick R. Plastic flow softening in a bulk metallic glass / R. Bhowmick, R. Raghavan K. Chattopadhyay U. Ramamurty // Acta Materialia. – 2006. – Vol. 54. – P. 4221–4228.
41. Cohen M.H. Molecular Transport in Liquids and Glasses J / M.H. Cohen, D. Turnbull // Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31. – P. 1164–1169.
42. Flores K. M. Characterization of Free Volume in a Bulk Metallic Glass Using Positron Annihilation Spectroscopy / K. M. Flores, D. Suh, R. H. Dauskardt, P. Asoka-Kumar, P. A. Sterne, R. H. Howell // J. of Mat. Research. – 2011. – Vol. 17. – P. 1153–1161.
43. Polukhin V. A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // Russian Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 84. – № 5. – С. 498–539.
44. Antonowicz J. Local atomic structure of Zr–Cu and Zr–Cu–Al amorphous

alloys investigated by EXAFS method / J. Antonowicz, A. Pietnoczka, W. Zalewski, R. Bacewicz, M. Stoica, K. Georgarakis, A. R. Yavari, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. S34–S37.

45. Hsieh H.Y. Short-range ordering in amorphous  $Al_{90}Fe_{1-x}Ce_{10-x}$  / H.Y. Hsieh, T. Egami, Y. He, S. J. Poon, G. J. Shiflet // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 135. – № 2–3. – P. 248–254.

46. Полухин В.А. Формирование среднего порядка в металлических стеклах и дальнего в нанокристаллических сплавах с учетом характера связи и трансформации ближнего порядка расплава / В. А Полухин, Э. Д. Курбанова, Н. А. Ватолин // *Расплавы*. – № 5. – 2017. – С. 337–363.

47. Suryanarayana C. Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – Boca Raton: CRC Press LLC. – 2011. – 525 p.

48. Qiao J. C. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys / J. C. Qiao, Q. Wang, J. M. Pelletier, H. Kato, R. Casalini, D. Crespo, E. Pineda, Y. Yao, Y. Yang / *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 104. – P. 250–329.

49. Li F. C. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications / F. C. Li, T. Liu, J. Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A. D. Wang, J.G. Wang, Y. Yang // *Materials Today Advances* – 2019. – Vol. 4. – 100027.

50. Chen M. Mechanical Behavior of Metallic Glasses: Microscopic Understanding of Strength and Ductility / M. Chen, // *Ann. Rev. of Mat. Res.* – 2008. – Vol. 28. – P. – 445–469.

51. Schuh C. Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass / C. Schuh, A. Lund // *Nature*. – 2003. – Vol. 2. – P. 449–452.

52. Farmer J. Iron-based amorphous metals: high-performance corrosion-resistant material development / J. Farmer, J. S. Choi, C. Saw, J. Haslam, D. Day, P. Hailey, T. Lian, R. Rebak, J. Perepezko, J. Payer // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2009. – Vol. 40. – P. 1289–1305.

53. Scully J. R. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic

glasses/ J. R. Scully, A. Gebert, J. H. Payer // *Journal of Materials Research*. – 2007. – Vol. 22. – P. 302–313.

54. Souza C. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: an overview/ C. Souza, D. Ribeiro, C. Kiminami // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2016. – Vol. 442. – P. 56–66.

55. Schuh C. Mechanical behavior of amorphous alloys / C. Schuh T. C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 4067–4109.

56. Azuma D. Recent progress in Fe-based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials / D. Azuma, N. Ito, M. Ohta // *JMMM*. – 2020. – Vol. 501. – P. 166373.

57. Gutfleisch O. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu / *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 821–842.

58. Krings A. Soft magnetic material status and trends in electric machines / A. Krings, A. Boglietti, A. Cavagnino, S. Sprague / *IEEE Trans. Ind. Electron.* – 2016. – Vol. 64. – P. 2405–2414.

59. Kauder T. Performance Factor Comparison of Nanocrystalline, Amorphous, and Crystalline Soft Magnetic Materials for Medium-Frequency Applications / T. Kauder, K. Hameyer / *IEEE Trans. Magn.* – 2017. – Vol. 53. – P. 1–4.

60. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer / *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61. – P. 718–734.

61. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys / G. Herzer, // *Handbook of magnetic materials*. 1997. Vol. 10. 415–462.

62. Стародубцев Ю. Нанокристаллические магнитомягкие материалы / Ю. Стародубцев, В. Белозеров // *Компоненты и технологии*. – 2007. – № 4. – С. 144–146.

63. Li S. Comparison of dendrite and dispersive structure in rapidly solidified Cu–Co immiscible alloy with different heat flow modes / S. Li, F. Liu, W. Yang //

Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2017. – Vol. 27. – P. 227–223.

64. Suryanarayana C. Nanostructured Materials and Nanocomposites by Mechanical Alloying: An Overview / C. Suryanarayana, A. A. Al-Joubori, Z. Wang / Metals and Materials International. – 2022. – Vol. 28. – P. 41–53.

65. Chen H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses / H. S. Chen // Acta Metall. – 1974. – Vol. 22. – P. 1505–1511.

66. Inoue. A. Soft magnetic material status and trends in electric machines / A. Inoue / Engineering. – 2015. – Vol. 1. – P. 185–191.

67. Inoue. A. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloy cylinder of 72 mm in diameter / A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura / Mater. T. JIM. – 1997. – Vol. 32. – P. 179–183.

68. Nishiyama N. The world's biggest glassy alloy ever made / N. Nishiyama, K. Takenaka, H. Miura, N. Saidoh, Y. Zeng, A. Inoue. / Intermetallics. – 2012. – Vol. 30. – P. 179–183.

69. Ponnambalam V. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys / V. Ponnambalam, S. Joseph Poon // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. P. 1131–1133.

70. Lou H. B. 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting / H. B. Lou, H. B. Lou, X. D. Wang, F. Xu, S. Q. Ding, Q. P. Cao, K. Hono, J. Z. Jiang / Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – 051910.

71. Inoue A. Production methods and properties of engineering glassy alloys and composites / A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan. / Intermetallics. – 2015. – Vol. 58. – P. 20–30.

72. Tamura T. Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses / T. Tamura, K. Amiya, R. S. Rachmat, Y. Mizutani, K. Miwa // Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 289–292.

73. Wada T. Fabrication, thermal stability and mechanical properties of porous bulk glassy Pd–Cu–Ni–P alloys / T. Wada, A. Inoue // Mater. Trans. – 2003.

Vol. 44. – P. 2228–2231.

74. Schwarz R. B. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline / R. B. Schwarz, W. L. Johnson // *Metals Physical Review Letters*. – 1983. – Vol. 51. – P. 415–418.

75. Li J. H. Atomistic theory for predicting the binary metallic glass formation / J. H. Li, Y. Dai, Y. Y. Cui et al // *Materials Science and Engineering R*. – 2011. – Vol. 72. – P. 1–28

76. Lin C. Prediction of solid-state amorphization in binary metal systems / C. Lin, G. W. Yang, B. X. Liu // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 15649–15652.

77. Meng W. J. Solid state interdiffusion reactions of Ni/Zr diffusion couples / W. J. Meng, C. W. Nieh, E. Ma, B. Fultz, W. L. Johnson // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – Vol. 97. – P. 87–91.

78. Highmore R. J. A differential scanning calorimetry study of solid state amorphization in multilayer Ni/Zr / R.J. Highmore, R.E. Somekh, A.L. Greer, J. E. Evetts // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – Vol. 98. – P. 83–86.

79. Liu B. X. Thermodynamic and atomistic modeling of irradiation-induced amorphization in nanosized metal–metal multilayers / B.X. Liu, Z.C. Li, H.R. Gong // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 196. – P. 2–9.

80. Liu B. X. Solid-state crystal-to-amorphous transition in metal-metal multilayers and its thermodynamic and atomistic modelling / B. X. Liu, W.S. Lai, Z. J. Zhang // *Advances in Physics*. – 2010. – Vol. 50. – P. 367–429.

81. Fortunati S. New Frontiers for Grain Oriented Electrical Steels: Products and Technologies / S. Fortunati, G.C. Abbruzzese, S. Cicalè // *7th International Conference on Magnetism and Metallurgy*. – 2016.

82. Günther K. Recent Technology Developments in the Production of Grain-Oriented Electrical Steel / K. Günther, G. Abbruzzese, S. Fortunati, G. Ligi // *Steel research international*. – 2005. – Vol. 76 – P. 413–421.

83. Лобанов М. Л. Химико-термическая обработка электротехнической анизотропной стали / М. Л. Лобанов, А. С. Юровских // МиТОМ. – 2016. – Т. 737. – № 11. – С. 33–36.
84. Goel V. Electroless Co–P–Carbon Nanotube composite coating to enhance magnetic properties of grain-oriented electrical steel / V. Goel, P. Anderson, J. Hall, F. Robinson, S. Bohm // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 407, I. 1. P. 42–45.
85. Silveira C. C. The influence of internal oxidation during decarburization of a grain oriented silicon steel on the morphology of the glass film formed at high temperature annealing / C. C. Silveira, M. A. Cunha, V. T. L. Bueno // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 358–369. – P. 65–69.
86. Wu Xl. Analysis of oxide layer structure in nitrated grain-oriented silicon steel. / Xl. Wu et al. // *Int J Miner Metall Mater*. – 2019. – Vol. 26. – №12. – P. 1531–1538.
87. Lobanov M. L. Electrotechnical Anisotropic Steel. Part 1. History of Development. / M. L. Lobanov, G. M. Rusakov, A. A. Redikul'tsev // *Met. Sci. Heat Treat*. – 2011. – Vol. 53. – № 7. – P. 326–332.
88. Lobanov M. L. Electrotechnical Anisotropic Steel. Part 2. State-of-the-Art. / M. L. Lobanov, G. M. Rusakov, A. A. Redikul'tsev // *Met. Sci. Heat Treat*. – 2011. – Vol. 53. – №. 8. P. 355–359.
89. Cesar, Maria das Graças M. M., Effect of the temperature and dew point of the decarburization process on the oxide subscale of a 3% silicon steel / Maria das Graças M.M. Cesar, M. J. Mantel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. – Vol. 254–255. – P. 337–339.
90. Лобанов М. Л. Обезуглероживающий отжиг технического сплава Fe-3%Si / М. Л. Лобанов, А. И. Гомзиков, А. И. Пятыгин, С. В. Акулов // МиТОМ. – 2005. – № 10. – С. 40–45.

91. Jung S. A TEM Study of Oxide Layers Formed during Decarburization Annealing of Electrical Steel / S. Jung, M. S. Kwon, J. Park, S. B. Kim, Y. Huh // *ISIJ Int.* – 2011. – Vol. 51, № 7. – P. 1163–1168.
92. Jung S. Characterization of chemical information and morphology for in-depth oxide layers in decarburized electrical steel with glow discharge sputtering / S. Jung, M. S. Kwon, S. B. Kim, K. S. Shin // *Surface Interface Analysis.* – 2013. – Vol. 45, № 7. – P. 1119–1128.
93. Qiao, JI. Formation mechanism of surface oxide layer of grain-oriented silicon steel. / JI. Qiao, Fh. Guo, St. Qiu Xz. Zhang, Hj. Wang // *J. Iron Steel Res. Int.* – 2020 – Vol. 28. – P. 327–334.
94. Guo Y. Effect of Annealing Time on Oxides Phases and Morphology along Oxidized Depth of Fe-3%Si Steel during Decarburization / Y. Guo, F. Dai, S. Hu, Y. Gao // *ISIJ International.* – 2019. – Vol. 59 – № 1. – P. 152–160.
95. Guo Y. Effect of Surface Oxidation on Decarburization of a Fe-3%Si Steel during Annealing/ Y. Guo, F. Dai, S. Hu, G. Hu // *ISIJ International.* – 2018. – Vol. 58. – № 9. – P. 1727–1734
96. Fu Yj. Morphologies and Influential Factors of Forsterite Film in Grain-Oriented Silicon Steel. / Yj. Fu, Qw. Jiang, Bc. Wang, P. Yang, Wx. Jin // *J. Iron Steel Res. Int.* – 2013. – Vol. 20. – P. 105–110.
97. Yamazaki S. Internal oxidation of Fe–3%Si alloys annealed under H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> atmosphere / S. Yamazaki, F. Takahashi, T. Kubota and K. Yanagihara // *Materials and Corrosion.* – 2011. – Vol. 62. – №6. – P. 476–480.
98. Suzuki Y. Thermodynamic Analysis of Selective Oxidation Behavior of Si and Mn-added Steel during Recrystallization Annealing / Y. Suzuki, T. Yamashita, Y. Sugimoto, S. Fujita, S. Yamaguchi// *ISIJ International.* – 2009. – Vol. 49. – №4. – P. 564–573.
99. Rodriguez-Calvillo P. Influence of initial heating during final high temperature annealing on the offset of primary and secondary recrystallization in Cu-bearing grain oriented electrical steels / P. Rodriguez-Calvillo, E. Leunis, T. Van De



Putte, S. Jacobs, O. Zacek, W. Saikaly // *Air Advances* – 2018. – Vol. 8. – 047605.

100. Сенина Е. А. Использование спектрометра тлеющего разряда SPECTRUMA GDA 750 HP фирмы SPECTRO для послойного анализа покрытий и дефектов на поверхности проката / Е. А. Сенина, Г. К. Крючкова, И. В. Сергеева // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73. – № 2. – С. 18–20.

101. Спрыгин Г. С. Исследование окисленного слоя анизотропной электротехнической стали методами послойного спектрального и фракционного газового анализа / Г. С. Спрыгин, С. С. Шибаетов, К. В. Григорович, С. В. Бахтин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73. – № 4. – С. 15–22.

102. Штольц А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А.К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2005. – 23 с.

103. Conde C. F. Nanocrystallization in  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3(Si,B)_{22,5}$  alloys: influence of the Si/B content / C. F. Conde, A. Conde // *NanoStructured Mat.* – 1995. – Vol. 6. – P. 457–460.

104. Русаков Г. М. Специальные разориентации и текстурная наследственность в техническом сплаве Fe-3%Si / Русаков Г. М., Лобанов М. Л., Редикульцев А. А., Беляевских А. С. // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т. 115. – С. 827–839.

105. Кайбышев О. А. Границы зерен и свойства металлов / О. А. Кайбышев, Р. З. М. Валиев. – М: Металлургия. – 1987. – 214 с.

106. Lobanov M. L. The crystallographic relationship of molybdenum textures after hot rolling and recrystallization / M. L. Lobanov, S. V. Danilov, V. I. Pastukhov, S. A. Averin, Y. Y. Khrunyk, A. A. Popov // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 109. №5. – С. 251–255.

107. Cardoso A. V. de M. Secondary recrystallization characteristics of 3%Si grain-oriented electrical steel // A. V. de M. Cardoso, S. da C. Paolinelli, C. C. Silveira, A. B. Cota // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – Vol. 8. – №1 – P. 217–221.
108. Лобанов М.Л. Особенности азотирования технического сплава Fe-3%Si // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 88–94.
109. Morozova N. V. Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg<sub>2</sub>Si under pressure / N. V. Morozova, S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov, A. E. Karkin, K. Takarabe, Y. Mori, S. Nakamura, V. V. Shchennikov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – №21. – 213705.
110. Yi T. Synthesis and characterization of Mg<sub>2</sub>Si/Si nanocomposites prepared from MgH<sub>2</sub> and silicon, and their thermoelectric properties / T. Yi, S. Chen, S. Li, H. Yang, S. Bux, Z. Bian, N. A. Katcho, A. Shakouri, N. Mingo, J.-P. Fleurial, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – №47. – 24805.
111. Motoharu I. Thermal expansion of semiconducting silicides  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Si / I. Motoharu, I. Yukihiro, U. Haruhiko // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 67 – P. 75–80.
112. Kasai H. Multi-temperature structure of thermoelectric Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Sn / H. Kasai L. Song, H. L. Andersen, H. Yin, B. B. Iversen // *Acta Cryst.* – 2017. – Vol. 73. – P. 1158–1163.
113. Bragg, W. L. XXX. Die Struktur des Olivins Zeitschrift für Kristallographie / W. L Bragg and Brown G. B. // *Crystalline Materials*. – 1926. – Vol. 63. – I. 1–6. – P. 538–556.
114. Технология керамики для материалов электронной промышленности. В 2 ч. Ч. 1 / А. С. Толкачева, И. А. Павлова. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 124 с.
115. Yurovskikh A. S. The Effect of Copper and Manganese on the Amorphization Process in a Thin Fe–Si–Mg–O Film. / A. S. Yurovskikh et. al. // *KnE Engineering*. – 2019. – Vol. 4. – I. 1. – P. 164–169.