

Термический и рентгеноструктурный анализ образцов аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B, полученных методом динамического компактирования

На основании результатов термического и рентгеноструктурного анализов выбраны оптимальные режимы термообработки магнитопроводов, полученных динамическим компактированием из порошков магнитомягких аморфных сплавов. Изучено влияние этих режимов на магнитные свойства получаемых кольцевых магнитопроводов, такие, как магнитная проницаемость, удельные потери и другие. Показано, что термическая и термомагнитная обработка магнитопроводов, прошедших динамическое компактирование, существенно улучшают их магнитные свойства.

**В. А. Голубев, А. В. Стриканов,
Г. А. Потемкин, Л. В. Зуева,
А. В. Стеньгач, Э. Л. Оленина,
В. Г. Бугров, А. В. Голубев**

Введение

В работе [1] представлен способ ударно-волнового компактирования порошков аморфных магнитомягких сплавов типа файнмет (5БДСР) и гаммамет (ГМ414). Магнитомягкий сплав 5БДСР имеет состав $Fe_{84,1} Cu_{1,3} Nb_{5,6} Si_{7,7} B_{1,3}$ (цифрами обозначено массовое содержание элемента в составе сплава в процентах), достаточно хорошо исследован [2–11], ГМ414 имеет состав $Fe_{83,4} Cu_{1,3} Mo_{2,8} Nb_{2,8} Si_{7,7} B_2$.

Полученные с помощью ударно-волнового компактирования порошков кольцевые магнитопроводы приобретают достаточно хорошую компактность (относительная плотность до 98,5 %) и удовлетворительные магнитные характеристики (например, максимальная относительная магнитная проницаемость увеличивается примерно в 20 раз по сравнению с кольцевыми магнитопроводами из исходного порошка).

При этом после термообработки скомпактированного образца его магнитные характеристики увеличиваются еще примерно в 12 раз.

Целью настоящей работы является установление причины увеличения магнитных характеристик, исследование структурных изменений, происходящих при ударно-волновой обработке порошка и последующей термической и термомагнитной обработке при различных температурах.

В работе приведены термогравиметрический и рентгеноструктурный анализы и результаты термической и термомагнитной обработки скомпактированных магнитопроводов.

Термический анализ

Дифференциально-термический анализ исходных порошков 5БДСР и ГМ414 проводили на термоанализаторе "Setaram TGA 92-24". В результате был обнаружен пик с эндотермическим эффектом при температуре около 300 °С и три экзотермических пика (рис. 1, 2). Первый пик показывает температуру начала стеклования. По данным рентгенофазового анализа первый экзотермический пик в районе 530 °С вызван образованием кристаллической фазы Fe_3Si , имеющей кубическую кристаллическую решетку. Расчетная кристаллическая плотность этой модификации Fe_3Si составляет $7,19 \text{ г/см}^3$. Экзотермический пик в районе 700 °С вызван образованием кристаллической фазы Fe_3V , имеющей тетрагональную решетку. Расчетная кристаллическая плотность Fe_3V составляет $7,26 \text{ г/см}^3$.

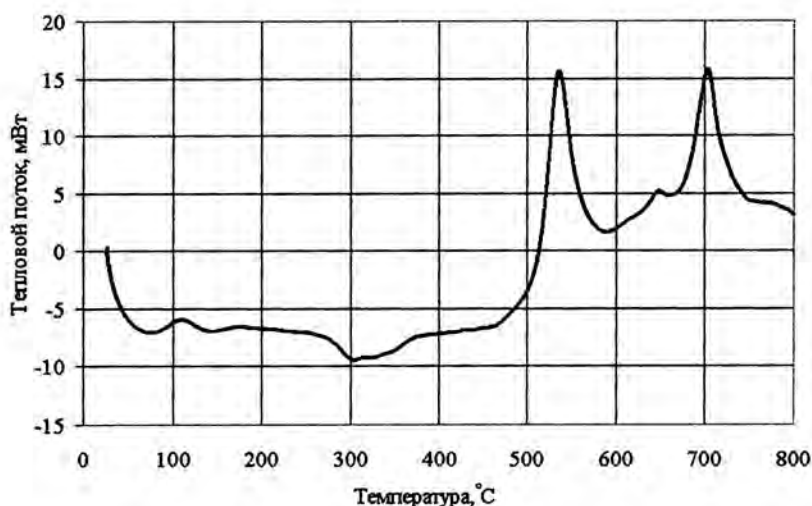


Рис. 1. Термограмма аморфного сплава 5БДСР

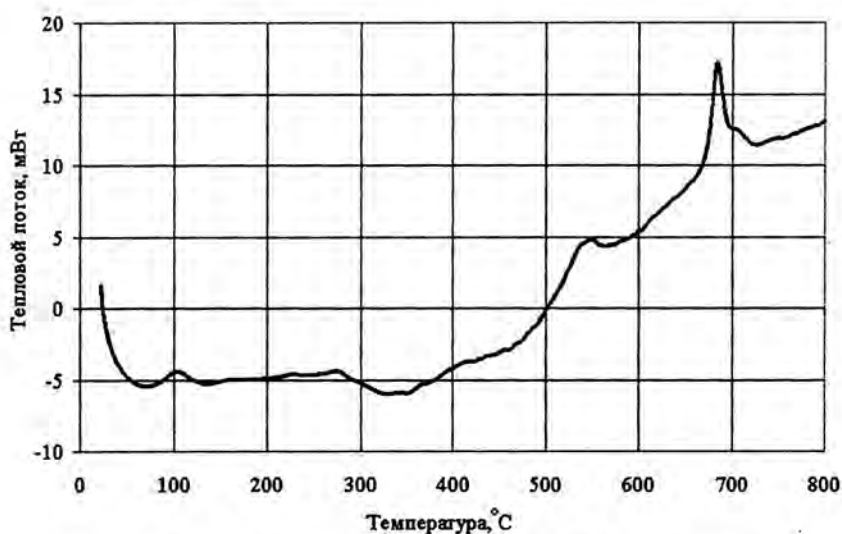


Рис. 2. Термограмма аморфного сплава ГМ414

При сравнении термограмм для 5БДСР и ГМ414 видно, что первый экзотермический пик у ГМ414 гораздо меньше, чем у 5БДСР. Это подтверждает данные о том, что ГМ414 уже прошел процедуру термической обработки у изготовителя. По результатам рентгенофазового анализа исходный сплав ГМ414 частично состоит из кристаллической фазы Fe_3Si .

Представляет интерес термогравиметрический анализ порошков, проведенный на установке STA1500 в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 градусов в минуту.

Целью проведения данных экспериментов являлось исследование окисляемости порошков при термообработке.

На рис. 3 представлены полученные зависимости массы образца порошка 5БДСР и теплового потока, проходящего через образец, от температуры. Видно, что процесс окисления порошка (увеличение массы) начинается при температуре около 550 °С и равномерно продолжается до температуры 1000 °С.

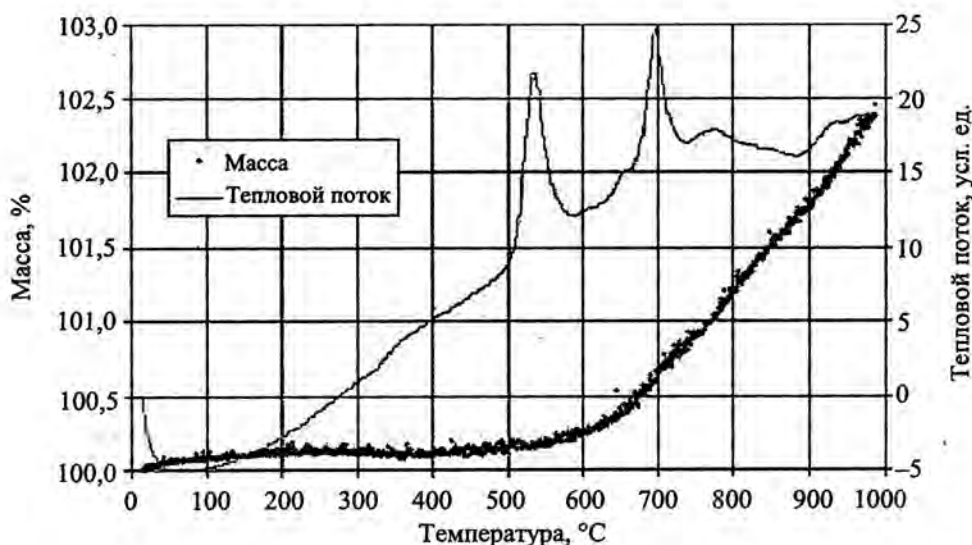


Рис. 3. Зависимость массы образца порошка 5БДСР и теплового потока, проходящего через образец, от температуры

В процессе прогрева порошок 5БДСР за счет окисления увеличил массу на 2,5 %. Однако следует отметить, что процесс окисления замедлялся образующейся на поверхности порошка пленкой. Это было обнаружено после проведения опыта.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-1.5 и ДРОН-2.0 с использованием излучения $Co_{K\alpha}$. Дифракционная картина регистрировалась в интервале углов (2θ) от 10 до 110 градусов. Для проведения рентгенофазового анализа порошков сплавов использовали держатели с окном из бериллиевой фольги. В связи с этим на дифрактограммах сплава 5БДСР (рис. 4–7) присутствуют дифракционные максимумы Be и BeO .

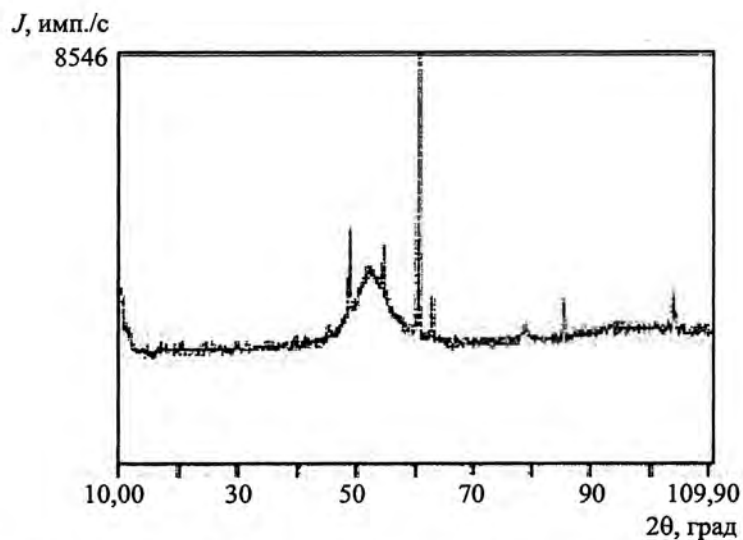


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма для исходного сплава 5БДСР

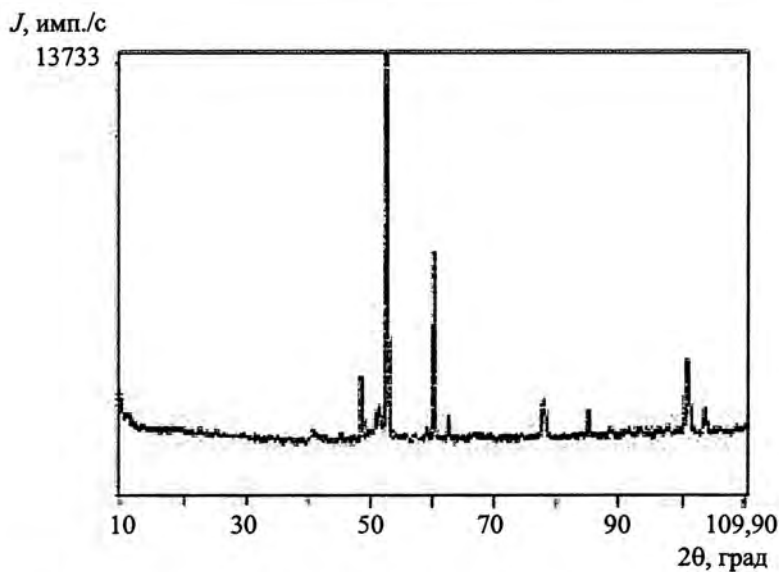


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма для аморфного сплава 5БДСР, прошедшего термообработку при температуре 1000 °С в течение 0,5 ч

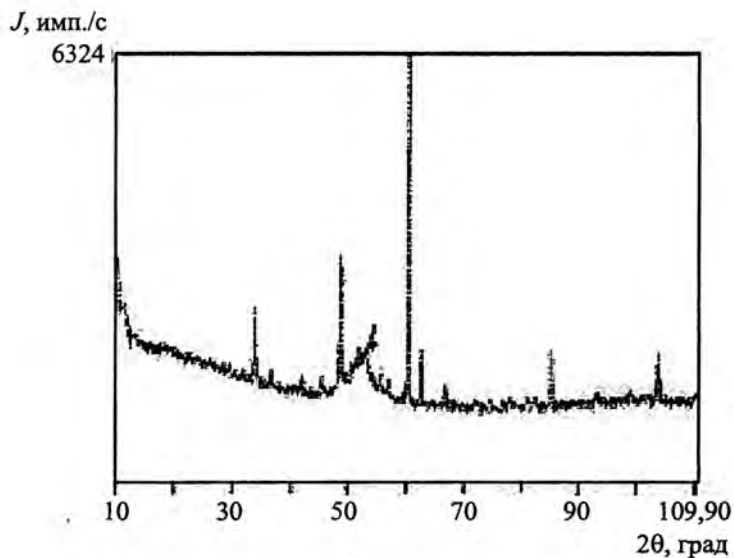


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма для сплава 5БДСР, прошедшего ударно-волновое нагружение

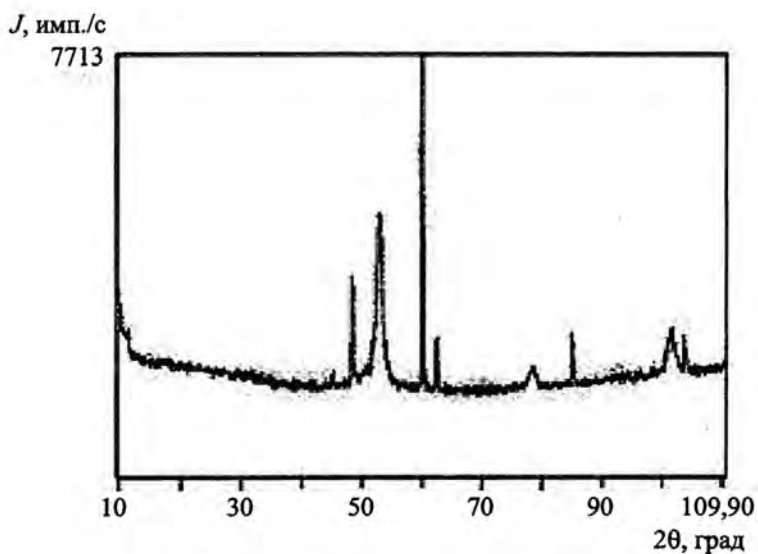


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма для сплава 5БДСР, прошедшего ударно-волновое нагружение и термообработку при температуре 530 °С в течение 0,5 ч

Исходный сплав ГМ414 состоял из кристаллической фазы Fe_3Si , и после ударно-волнового воздействия дифракционная картина практически не менялась.

На дифрактограмме исходного сплава 5БДСР (см. рис. 4) вместо дифракционных максимумов силицида железа наблюдаются размытые гало, т. е. сплав можно считать рентгеноаморфным.

Для сравнения на рис. 5 показана рентгеновская дифрактограмма для аморфного сплава 5БДСР, прошедшего термообработку при температуре 1000 °С в течение 0,5 ч. На ней отчетливо видно, что состояние вещества соответствует полностью кристаллическому.

После ударно-волнового воздействия на образец порошка 5БДСР замечено появление следов нанокристаллической фазы Fe_3Si , но основная масса пробы остается рентгеноаморфной (см. рис. 6).

Рентгеновская дифрактограмма для сплава 5БДСР, прошедшего ударно-волновое нагружение и термообработку при температуре 530 °С в течение 0,5 ч, показана на рис. 7. Заметно, что появились новые фазы, а ранее замеченные пики стали более острыми, что свидетельствует об увеличении размеров появившихся нанокристаллов.

Термическая и термомагнитная обработка изделий

Для улучшения магнитных характеристик полученные взрывным компактированием образцы подвергли процедуре термической обработки. Образцы нагревали в печи со скоростью 5 К/мин до температуры 530 °С, выдерживали при этой температуре 0,5 ч, затем охлаждали со скоростью 5 К/мин. Режим термообработки сплава фанмет был рекомендован в ряде публикаций [2, 3], и судя по приведенным выше термограммам, он имеет под собой основания.

На рис. 8 приведена зависимость относительной магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля магнитопровода, предварительно скомпактированного взрывным способом из аморфного сплава 5БДСР, и зависимость того же образца, термообработанного при температуре 530 °С в течение 0,5 ч, измерения проводились при частотах 0,2–10 кГц, а также сопоставление этих же зависимостей того же магнитопровода после термомагнитной обработки в магнитном поле напряженностью 2000 А/м при температуре 530 °С в течение 0,5 ч.

Измерения относительной магнитной проницаемости (μ) от напряженности магнитного поля (H), проведенные на частотах от 0,2 до 10 кГц, показывают, что значения максимальной относительной магнитной проницаемости (μ_{max}) образца, прошедшего термомагнитную обработку, полученные на частоте 0,2 кГц, различаются всего лишь на 3 % по сравнению с этим же магнитопроводом, но подвергнутым только термической обработке при этой же температуре в течение 0,5 ч.

Таким образом, магнитное поле напряженностью 2000 А/м оказывает слабое влияние на образование нанокристаллического состояния сплава, и главное влияние оказывает температура, за счет которой, как показали термогравиметрический и рентгеноструктурный анализы, образуются нанокристаллы Fe_3Si .

Роль температуры на образование наноструктурного состояния, как это следует из зависимости μ_{max} от температуры отжига T (см. рис. 9), очень велика. Исследование проведено на одном и том же скомпактированном образце из фанмета, который последовательно термообработывали при температурах 400, 450, 500, 530, 550, 600, 650 и 700 °С в течение 0,5 ч и каждый раз после его остывания измеряли $\mu(H)$, $P(Bm)$ и $Bm(H)$. На графике рис. 9 приведена зависимость максимальной относительной магнитной проницаемости от температуры отжига, из которой следует, что наибольшие изменения относительной магнитной проницаемости наблюдаются при термообработке в области температур 500–550 °С с $\mu_{\text{max}} = 3200$, отвечающей температуре 530 °С.

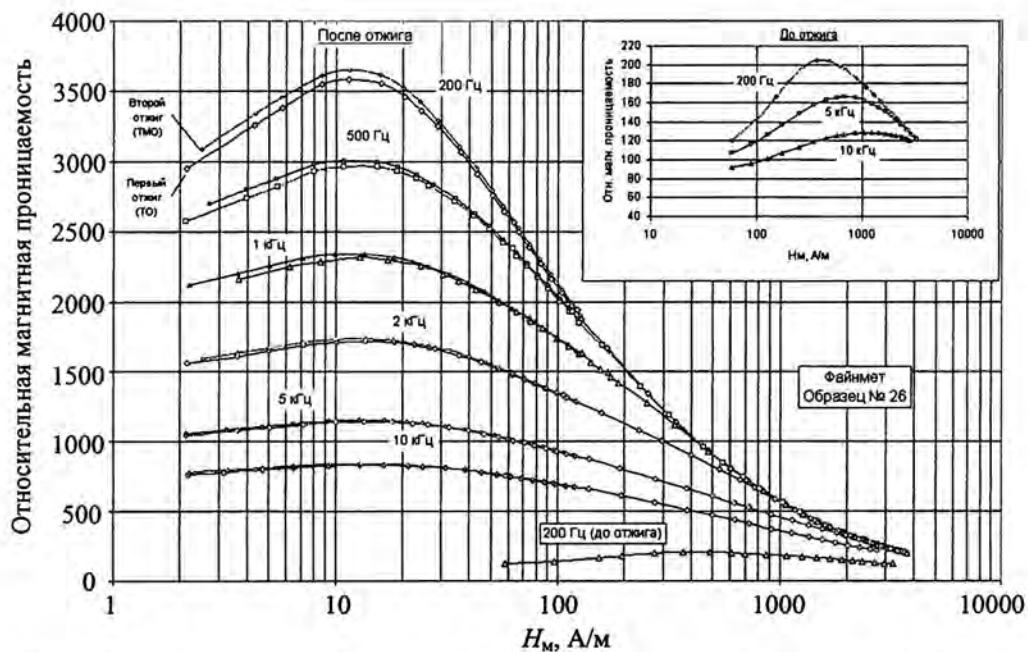


Рис. 8. Зависимость относительной магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля магнитопровода, предварительно скомпактированного взрывным способом из аморфного сплава 5БДСР, термообработанного (ТО) при температуре 530 °С в течение 0,5 ч при частотах 0,2–10 кГц (нижние кривые) и сопоставление этих же зависимостей того же магнитопровода после термомагнитной обработки (ТМО) в магнитном поле напряженностью 2000 А/м при температуре 530 °С в течение 0,5 ч

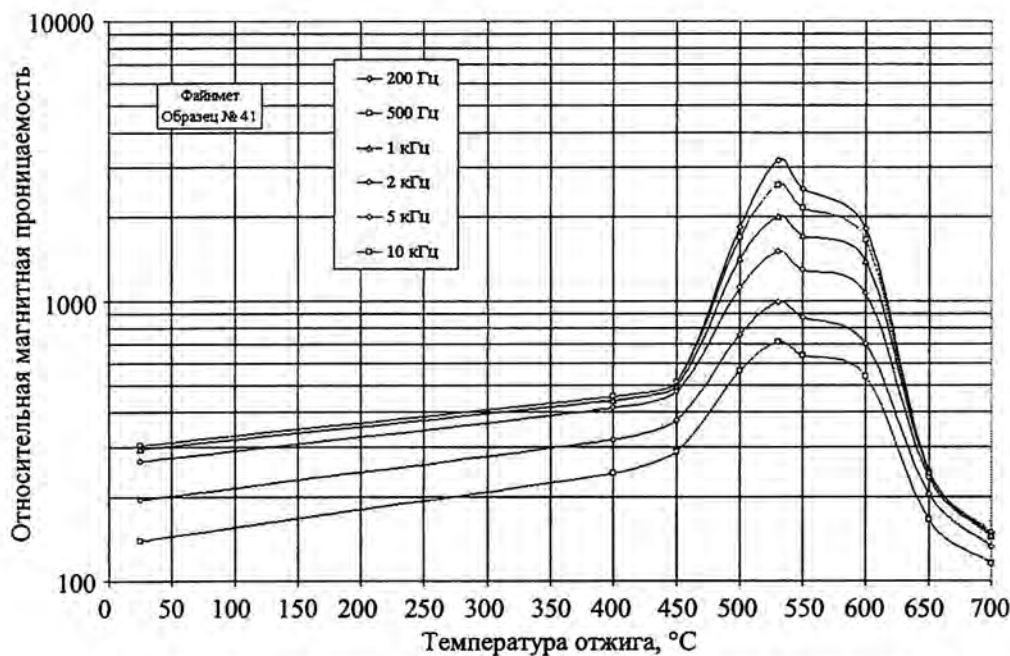


Рис. 9. Зависимости максимальной относительной магнитной проницаемости от температуры отжига

Резкое уменьшение максимальной магнитной проницаемости наступает при термообработке при 600 °С.

Сопоставление зависимости максимальной магнитной проницаемости от температуры отжига с термограммой, приведенной на рис. 1, и дифрактограммами рис. 4–7 позволяет сделать следующие выводы.

На термограммах наблюдаются экзотермические пики, из них наибольший отвечает температуре 530 °С, именно при этой температуре термообработка магнитопроводов из фанмета дает максимальное значение относительной магнитной проницаемости. Экзотермический пик при 530 °С, как показывает рентгеноструктурный анализ, отвечает экзотермической реакции образования соединений Fe₇Si и Fe₃Si с удельным тепловыделением 0,88 кДж/г [12]. Экзотермические пики при более высоких температурах 650 и 700 °С отвечают образованию боридов железа с удельным энергосодержанием 0,57 кДж/г [12]. Одновременно с этим, судя по всему, нанокристаллическая структура сплава превращается в кристаллическую, и магнитная проницаемость при температуре отжига выше 650 °С резко падает.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:
– термическая обработка, так же как и термомагнитная обработка магнитопроводов, из сплава 5БДСР, прошедших взрывное компактирование, существенно улучшает их магнитные свойства (μ_{max} увеличивается приблизительно в 17 раз);

– в процессе кристаллизации образуются нанокристаллы Fe₃Si;

– рентгеноструктурный и металлографический анализы показали, что после ударно-волнового воздействия (с амплитудой ударной волны не более ≈ 20 ГПа) образцы сплава 5БДСР сохраняют рентгеноаморфную структуру.

Работа выполнена по проекту МНТЦ № 1751 при внимании и поддержке сотрудника LANL Rickey J. Faehl.

Список литературы

1. Голубев В. А., Стриканов А. В., Бугров В. Г., Демидов О. С., Оленина Э. Л., Куделькин В. Б. Динамическое компактирование порошков магнитомягких аморфных сплавов // Тезисы международной конференции «VII Забабахинские научные чтения». Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ. 2005. С. 178–179.
2. Knobel M., R. Sato Turtelli, Rechenberg H. R. Compositional evolution and magnetic properties of nanocrystalline Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ // J. of Appl. Phys. 1992. Vol. 71(12). P. 6008.
3. Волков В. А., Ладьянов В. И., Муратов М. И. Влияние закристаллизованных поверхностных слоев на формирование структуры при отжиге аморфных лент сплава Fe_{76,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{13,8}B_{6,1} // Металлы. 1999, № 1. С. 100–102.
4. Волков В. А., Ладьянов В. И., Цепелев В. С. Особенности поверхностной и объемной кристаллизации лент аморфного сплава Fe_{76,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{13,8}B_{6,1} // Металлы. 1998, № 6. С. 37–43.

5. Fujinami M., Hashiguchi Y., Yamamoto T. Crystalline Transformations in Amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_6$ // Japanese J. of Appl. Phys. 1990. Vol. 29, No 3. P. L477–L480.
6. Kataoka N., Inone A., Masumoto T., Yoshizawa Y., Yamauchi K. Effect of Additional Cu Element of Structure and Crystallization Behavior of Amorphous Fe-Nb-Si-B Alloys // Japanese J. of Appl. Phys. 1989. Vol. 28, No 10. P. L1820–L1823.
7. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г. Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 82, № 5. С. 163–171.
8. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Малышева М. М. Строение нанофаз и границ разделов в нанокристаллическом многофазном сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ и в нанокристаллической меди // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. Вып. 5.
9. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Глазер А. А., Лукшина В. А., Потапов А. П. Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, полученного при кристаллизации аморфной ленты // Физика металлов и металловедение. 1993. Т. 76. Вып. 5. С. 171–173.
10. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based Soft Magnetic Alloys Composed Of Ultrafine Grain Structure // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 64(10). P. 6044–6046.
11. Стародубцев Ю. Н., Безозеров В. Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2002.
12. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). М.: ЗАО "Издательство БИНОМ", 1999. С. 174–175.

Analysis of the Samples of Fe-Cu-Nb-Si-B Amorphous Alloys Obtained by Dynamic Compacting Method

V. A. Golubev, A. V. Strikanov, G. A. Potemkin, L. V. Zueva, A. V. Sten'gach,
E. L. Olenina, V. G. Bugrov, A. V. Golubev

The Dynamic Compacting (DC) method is promising method to produce considerable-size nonporous wares. The phenomenon is based on the impact of shock wave on the initial powders of amorphous alloys. Every time when the shock wave propagates through the bulk of substance then the temperature rises substantially. Therefore there is a need of study of the DC's effect on the structure and properties of the amorphous alloys.

The results of the thermal analysis (in particular, Differential Scanning Calorimetry) of the samples of the soft magnetic alloys are presented in the report. These results concern with amorphous alloys of 5BDSR, GM414 trademarks before DC and after DC, respectively. It is shown there is single low-temperature endothermic peak (near 300 °C) and there are several high temperature exothermic peaks (near 540, 650, and 700 °C). The first peak is related to glass-transition, the following peaks are related to formation of nano-crystalline phases. It was proved by XRD analysis data.

The optimal regimes of the thermal processing of final wares were chosen on the base of thermal- and XRD-analysis. The study of the effects of these regimes on the properties (magnetic conductivity, specific losses etc.) of the circular magnetic conductors was executed. In particular, thermal- as well as thermo-magnetic processing of magnetic conductors based on 5BDSR amorphous alloy (after DC) essentially improves their magnetic properties. For example, magnetic conductivity μ increases approximately by factor 17 with respect to the magnitude before DC.