

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МЕТАЛЛУРГИЯ»

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ



МОСКВА
"МЕТАЛЛУРГИЯ" 1984

А.И. МАНОХИН, Б.С. МИТИН, В.А. ВАСИЛЬЕВ, А.В. РЕВЯКИН

Рецензент: проф. О.В. Абрамов

УДК 669.018

Аморфные сплавы Манохин А.И., Митин Б.С., Васильев В.А., Ревякин А.В. М., "Металлургия", 1984. 160 с.

Рассмотрены теоретические основы возникновения аморфной структуры, склонность металлов к образованию аморфной структуры и ее связь со структурой жидких металлов.

Подробно описаны существующие методы получения металлов с аморфной структурой. Особое внимание уделено методу закалки жидких металлов, как наиболее перспективному с промышленной точки зрения.

Представлены результаты исследования механических, магнитных, электрических, коррозионных и ряда других свойств. На основании результатов калориметрических, электронномикроскопических, рентгеновских и других методов исследования дан анализ термической стабильности металлических стекол и процессов, происходящих при их переходе в кристаллическое состояние.

Рассчитана на научных работников и специалистов промышленности, работающих в области металлургии и металловедения. Ил. 80. Табл. 30. Библиогр. список: 187 назв.

Введение	4
Глава I. Условия образования аморфной структуры	
1. Физико-химический анализ возможности образования аморфной структуры	6
2. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными . .	10
Глава II. Структура аморфных металлов и сплавов	
	19
Глава III. Методы получения аморфных материалов	
	27
1. Выстреливание капли расплава на теплоотводящую подложку (холодильник)	27
2. Литье струи расплава на вращающийся холодильник	29
3. Получение порошков, волокон и ленты методом высокоскоростного затвердевания расплава на диске (экстракция расплава)	39
4. Метод молота и наковальни	55
5. Прокатка расплавленного металла	57
6. Экструзия расплава	59
7. Метод Улитовского — Тейлора	62
8. Напыление капель расплава на теплоотводящую подложку	63
9. Плазменное напыление	64
10. Лазерное глазурирование	64
11. Получение аморфных порошков методом электроэрозии	65
12. Получение порошка распылением расплавов	66
13. Вакуумное напыление	70
14. Ионная имплантация	72
15. Химическое и электрохимическое осаждение	72
16. Получение аморфных материалов с помощью механического воздействия	73
17. Определение скорости охлаждения	73
Глава IV. Термическая стабильность и кристаллизация	
	79
1. Низкотемпературная релаксация	79
2. Диффузия	83
3. Стеклование аморфных металлов	89
4. Кинетика кристаллизации	89
5. Влияние состава на термическую стабильность аморфных сплавов	92
6. Механизм кристаллизации	98
Глава V. Свойства аморфных материалов	
	104
1. Магнитные свойства	104
2. Электрические свойства	120
3. Аморфные сверхпроводники	123
4. Коррозионная стойкость аморфных сплавов	129
5. Механические свойства	134
6. Взаимодействие аморфных сплавов с водородом	139
Глава VI. Применение аморфных материалов	
	143
1. Применение аморфной ленты	143
2. Использование аморфных пленок и покрытий	147
3. Области применения аморфных и микрокристаллических порошков и волокон	148
4. Контролируемый переход из аморфного в кристаллическое состояние . .	152
5. Применение микрокристаллических материалов	154
Библиографический список	156

А $\frac{17004060000 - 219}{040(01) - 84}$ КБ.20.35.1984

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач, поставленных на XXVI съезде КПСС, является улучшение качества выпускаемой металлопродукции и создание новых материалов.

Аморфные металлы и сплавы (металлические стекла) — новый класс материалов, отличающихся от обычных металлов отсутствием упорядоченности расположения атомов, свойственной кристаллическим металлам и сплавам. Первые сообщения о получении сплавов в аморфном состоянии появились в США (Дювез) и СССР (И.С. Мирошниченко, И.В. Салли). Еще в 60-х годах усилия были сосредоточены лишь на исследовании структуры, методов получения аморфных металлических материалов и некоторых их физических свойств (в первую очередь магнитных), а в 70-х годах уже начато промышленное производство аморфной ленты.

Бурный рост исследований в области методов получения и изучения термической стабильности, структуры и свойств аморфных материалов связан с их уникальными механическими и физическими характеристиками. В первую очередь следует отметить высокую механическую прочность и твердость аморфных сплавов. У некоторых сплавов предел прочности на растяжение достигает 4000—5000 МПа. Кроме того, разработаны сплавы с высокими магнитными свойствами, превосходящими известные кристаллические материалы. Большинство аморфных сплавов имеет превосходную коррозионную стойкость, в ряде случаев превышающую на несколько порядков стойкость нержавеющих сталей.

Разработано большое количество методов получения аморфных сплавов в виде пленок, ленты, волокон и порошков. Наибольший интерес представляют высокопроизводительные методы: прокатка расплава в валках и литье расплавленного металла на диск для получения ленты; метод высокоскоростного затвердевания расплава (экстракции) для получения волокон и порошков различной формы. Начато промышленное производство аморфных сплавов различных марок.

Аморфную ленту уже используют для изготовления высокоэффективных магнитных экранов, трансформаторов, магнитных головок магнитофонов, магнитных сердечников и даже для бритвенных лезвий и рулеток. Однако, несмотря на уникальное сочетание свойств, широкое применение аморфных материалов ограничено незначительной или малой толщиной получаемой ленты (обычно 20—40 мкм). Малая толщина ленты обусловлена необходимостью быстрого теплоотвода от расплавленного металла и обеспечения скорости охлаждения на уровне 10^6 К/с, при которой фиксируется аморфное состояние у большинства металлических стекол. Дополнительное ограничение на области применения аморфных сплавов накладывает сравнительно низкая термическая стабильность таких материалов.

Для получения объемных изделий в аморфном состоянии вне конкуренции методы порошковой металлургии. Аморфный порошок, полученный, например, методом высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР), можно сформовать в изделие практически любой конфигурации. Основная сложность заключается в получении хорошего контакта между

частицами без нагрева их выше температуры перехода из аморфного в кристаллическое состояние. Это возможно при использовании: динамических методов компактирования, теплого формования (прессования, прокатки, экструзии) и т. д.

В ряде случаев можно использовать контролируемый переход из аморфного в кристаллическое состояние для получения необходимых свойств. При этом также очень эффективно использование методов порошковой металлургии. Полученные двухфазные (аморфная фаза + кристаллическая) или микрокристаллические (одна или несколько кристаллических фаз с очень малым размером зерна) материалы могут иметь уникальные свойства — высокую износостойкость, повышенные прочность, жаропрочность и др. Микрокристаллические материалы с повышенными эксплуатационными свойствами можно получать и минуя аморфное состояние, используя те же методы быстрой закалки из расплава. Компактирование аморфных и микрокристаллических материалов рассмотрено в гл. VI.

Следует отметить, что по практическому использованию микрокристаллические материалы значительно опередили сплавы в аморфном состоянии. Это объясняется по крайней мере тремя причинами: во-первых, значительно более высокой температурой эксплуатации микрокристаллических материалов; во-вторых, более простой технологией формования изделий из порошков; в-третьих, в микрокристаллическом состоянии можно получить любой металл или сплав, а в аморфном — только специально подобранные составы (при современных методах получения).

В книге систематизированы данные по условиям образования и структуре аморфного состояния в металлах, их термической стабильности и свойствам. Большое внимание уделено методам получения материалов в аморфном и микрокристаллическом состояниях и областям их применения.

В заключение следует отметить, что в развитие работ по получению и исследованию аморфных материалов большой вклад вносят ученые ЦНИИЧМ им. Бардина, ИФТТ АН СССР, ИМЕТа, МАТИ, МИСиСа, Белорусского НПО "Порошковая металлургия" и ряда других организаций. Для разработки теории и практики аморфного состояния большое значение имеют работы советских ученых О.В. Абрамова, А.И. Духина, Ю.А. Градианова, Ю.К. Ковнеристого, И.С. Мирошниченко, Б.М. Молотилова, В.П. Овчарова, Ю.А. Осипьяна, А.В. Серебрякова, Ю.А. Скакова и др.

1. Физико-химический анализ возможности образования аморфной структуры

Еще в 1959 г. Козн и Гарнбалл пришли к заключению, что любая жидкость при достаточном переохлаждении будет при затвердевании образовывать аморфную структуру. При существующей технике закалки жидких расплавов со скоростями $10^5 - 10^7$ К/с лишь определенные типы сплавов могут быть получены в форме металлических стекол. Значительная часть аморфных сплавов, полученных в настоящее время, представляет собой систему металл - металлоид с содержанием последнего около 20 % (ат.), например $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ или более сложные сплавы, в состав которых входят несколько металлов и металлоидов, например $\text{Fe}_{80}\text{P}_{15}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{15}\text{C}_7$ и т.д. В качестве металлоидов, как правило, используют углерод, фосфор, бор, кремний. Кроме того, можно выделить еще несколько типов аморфных сплавов: переходные металлы III и IV групп с переходными металлами VIII группы, например Zr-Co ; металлы I группы с переходными металлами III и IV групп, например Cu-Zr ; металлоиды с благородными металлами, например Au-Si .

На рис. 1 приведена периодическая система элементов, на которой отмечены элементы, с помощью которых получены аморфные сплавы методом закалки расплава [1, с. 8].

Тарнбалл и Коэн отметили, что возможность образования аморфной структуры определяется величинами трех параметров: частотой зарождения кристаллов, скоростью их роста и скоростью охлаждения расплава, т.е. чисто кинетическими факторами. Скорость охлаждения при заливке расплава зависит от условий процесса и находится на уровне $10^6 - 10^7$ К/с. Частота зарождения и скорость роста определяются физико-химическими свойствами расплава. Поэтому существуют два различных подхода для объяснения тенденции к образованию аморфной структуры, которые условно могут быть названы кинетическим и термодинамическим.

После получения в 1960 г. аморфного сплава $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ Тарнбалл и Козн обратили внимание на то, что этот состав близок к эвтектическому, температура эвтектики сравнительно низка, с крутой линией ликвидуса со стороны золота. Предположив, что образование аморфной структуры обусловлено понижением температуры плавления сплава с увеличением концентрации кремния, они предложили в качестве критерия, характеризующего склонность сплава к образованию аморфной структуры, параметр $\tau_m = kT_{\text{пл}}/h\gamma$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $h\gamma$ — молекулярная теплота испарения. Чем меньше значения τ_m , тем больше склонность к образованию аморфной структуры.

Беннет, Полк и Тарнбалл [2] рассмотрели влияние состава сплава на его склонность к образованию стекла. Они показали, что к образованию аморфной структуры наиболее склонны те металлы, у которых отталкивающая часть потенциала межатомного взаимодействия максимальна, т.е. благородные и переходные металлы. Они пришли к заключению, что сплавы на основе этих металлов и металлоидов обладают наибольшей тенденцией к образованию аморфной структуры и наиболее высокой стабильностью в интервале составов от A_2B до A_3B , где A — металл, B — металлоид, т.е. при содержании металлоида 15–25 %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. В то же время многие экспериментальные результаты не укладываются в рамки этой модели. Так, например, состав многих сплавов легко аморфизующихся сильно отличается от состава металлоида, рассмотренного выше. Наиболее высокой термической стабильностью из полученных в настоящее время металлических стекол обладает сплав Nb–Ni, где оба компонента являются металлами и где образование аморфной структуры достигается в очень широком интервале составов [23–66 % (ат.) Ni]. Существует ряд других систем, к которым предложенная модель неприменима. Чен и Парк [3] предположили, что склонность к аморфизации и

стабильность металлических стекол определяются характером химической связи и что введение в сплав металлического элемента, с сильно отличающимся размером атома и обладающего высокой энергией взаимодействия с атомами матрицы, способствует разупорядочению структуры ближнего порядка и тем самым стабильности аморфной структуры и склонности к ее образованию. С точки зрения Девиса и других [4] общий недостаток предложенных моделей заключается в отождествлении термической стабильности и склонности к образованию аморфной структуры. По их мнению, эти характеристики следует рассматривать отдельно, хотя бы потому, что первая из них слабо зависит от состава, в то время как последняя в значительной степени определяется составом. Однако главный недостаток предложенных моделей заключается в том, что в них не учтен такой важный показатель, как скорость охлаждения расплава.

Тарнбалл [5] предположил, что образование аморфной структуры происходит в том случае, когда при затвердевании невозможно образование элементарного зародыша. Согласно его гипотезе, частота гомогенного образования зародыша в стационарных условиях определяется вязкостью расплава η и ее температурной зависимостью (которая в свою очередь зависит от $T_{ст}/T_{пл}$) и величиной $(\alpha\beta)^{1/3}$, где α и β представляют собой безразмерные параметры, включающие значение межфазной энергии на границе расплава – кристалл, энтропию и энтропию плавления, атомный объем и $T_{ст}$ – температуру стеклования. Было показано, что для простых монокристаллических жидкостей, к которым относятся жидкие металлы и сплавы, величина $(\alpha\beta)^{1/3} \approx 1/2$. Для таких расплавов была определена температурная зависимость вероятности образования зародыша для различных значений $T_{ст}/T_{пл}$ и было найдено, что для $T_{ст}/T_{пл} = 0$ аморфное состояние может быть получено только для объемов жидкостей, не превышающих 1000 атомов, в то время как для $T_{ст}/T_{пл} = 2/3$ такая структура может быть достигнута сравнительно легко. Для значений $T_{ст}/T_{пл} = 1/2$ и капли жидкости диаметром 60 мкм получение аморфной структуры требует скорости охлаждения порядка 10^6 К/с, что качественно согласуется с экспериментом.

В настоящее время наиболее принятым для оценки склонности металла к образованию аморфной структуры является подход Дэвиса – Ульмана [6, 7]. Поэтому рассмотрим его более подробно. Предполагается, что охлаждение жидкого металла происходит непрерывно с определенной скоростью и что образуется зародыш, состав

металл - металлоид

металл - металл

IIa												IIIb	IVb	Vb	VIb	
Be												B	C	N	O	
Mg												Al	Si	P	S	
Ca	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII					IB	IIb	Ga	Ge	As	Se
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf			Md		

Рис. 1. Элементы, входящие в состав сплавов, полученных закалкой расплава [1, с.8]

которого такой же, как состав жидкости. Тогда объемная доля зародышей, образовавшихся за время τ , равна

$$X \cong (\pi/3) I_V u_c^3 \tau, \quad (1)$$

где I_V – частота образования зародышей; u_c – скорость роста зародыша (предполагается независимой от времени). Частота гомогенного зарождения I_V определяется следующим уравнением [11]:

$$I_V = \frac{D_n \bar{N}_V}{a_0^3} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (2)$$

где D_n – коэффициент диффузии через поверхность расплава – кристалл при температуре T ; a_0 – средний диаметр атома; \bar{N}_V – средняя объемная концентрация атомов; ΔG^* – свободная энтальпия образования критического зародыша.

Предполагая, что a_0 и ΔG^* не зависят от радиуса зародыша:

$$\Delta G^* = (16\pi/3) [\sigma (\Delta G_V^*)^2], \quad (3)$$

где σ – межфазная энергия.

Согласно Гоффману:

$$\Delta G_V^* = T_{пр} \Delta T_{пр} \frac{\Delta H_f}{T_{пл}}, \quad (4)$$

где $T_{пр}$ – приведенная температура, равная $T/T_{пл}$; $\Delta T_{пр}$ – приведенное переохлаждение, равное $(T_{пл} - T)/T_{пл}$.

Комбинируя (3) и (4), получим

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta T_{пр}^2 T_{пр}^2 (\Delta H_f/T_{пл})}. \quad (5)$$

Поскольку надежные значения межфазной энергии σ практически отсутствуют, авторы в результате использования ряда вспомогательных уравнений получают уравнение

$$\Delta G^*/kT = K' / (\Delta T_{пр}^2 T_{пр}^2), \quad (6)$$

где K' – константа.

Принимая, что для $\Delta T_{пр} = 0,20$ величина $\Delta G^*/kT \cong 50$ [5] и для $\Delta T_{пр} = 0,18$ составляет $\Delta G^*/kT \cong 60$, можно найти K' и затем, комбинируя с выражением (2), получить

$$I_V = \frac{D_n \bar{N}_V}{a_0^3} \exp\left(-\frac{1,07}{\Delta T_{пр}^2 T_{пр}^2}\right). \quad (7)$$

Томпсон и Спейнен [8] считают, что значение ΔG_V для металлических систем более точно может быть представлено уравнением, которое отличается от уравнения (4):

$$\Delta G_V = 2 T_{пр} \Delta T_{пр} \frac{\Delta H_f}{T_{пр} + 1}.$$

Тогда после преобразований получим

$$\Delta G^*/kT = \frac{[0,268 (T_{пр} + 1)]}{\Delta T_{пр}^2 T_{пр}^2}.$$

В реальных расплавах наряду с гомогенным может наблюдаться гетерогенное зарождение кристаллов и реальная частота зарождения равна сумме этих величин. Принимая во внимание, что основой большинства аморфных сплавов служат пере-

ходные металлы, склонные к переохлаждению на несколько сотен градусов, в дальнейшем рассматривается только гомогенное зарождение кристаллов.

Все приведенные уравнения относились к стационарному состоянию. При высоких скоростях охлаждения время достижения стационарного состояния τ_i может оказаться соизмеримым с временем протекания процесса затвердевания. Частота зарождения в этих условиях равна

$$I_i = I_V \exp \tau_i / \tau. \quad (8)$$

Величина τ_i может быть определена по уравнению $\tau_i \cong \pi (r^*)^2 / 4D$, где r^* – радиус критического зародыша; D – коэффициент диффузии.

Предполагая, что $r^* = 2a_0$ и используя уравнение Стокса – Эйнштейна

$$D = kT / (3\pi a_0 \eta), \quad (9)$$

можно показать, что

$$\tau_i = (3\pi^2 V \eta) / (NkT). \quad (10)$$

Для металлических расплавов ($\Delta T_{пр} = 0,25 \div 0,35$) по уравнению получаем $\tau_i \approx 10^{-8}$ с, т.е. оно применимо только при очень высоких скоростях охлаждения или для вязких жидкостей с ковалентной связью.

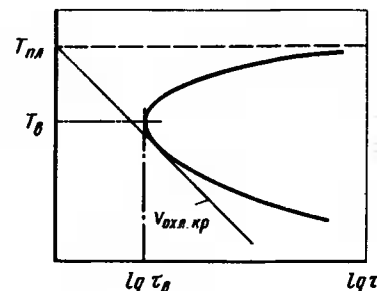


Рис. 2. Схема определения критической скорости охлаждения для образования аморфной структуры:

$V_{охл.кр}$ – минимальная скорость охлаждения для образования аморфной структуры

Скорость роста кристаллов может быть определена по уравнению

$$u_c = \frac{f D_{пов}}{a_0} [1 - \exp(-\frac{\Delta T_{пр} \Delta H_f}{RT})], \quad (11)$$

где $D_{пов}$ – коэффициент диффузии у поверхности раздела; f – доля поверхности, доступная для роста.

Для металлов можно принять $f = 1$, для германия, кремния и интерметаллидов $f = 0,2 \Delta T_{пр}$ [9].

Для упрощения можно принять, что $D_{пов}$ (у поверхности) равно $D_{об}$ (в объеме). Тогда, используя значения I_V и u_c , рассчитанные по уравнениям (7) и (11), и подставляя их в (1), получим

$$\tau \cong \frac{9,3 \eta}{kT} \left[\frac{a_0^3 X}{f^2 N_r} \left\{ \exp\left(-\frac{1,07}{T_{пр}^2 \Delta T_{пр}^2}\right) \right\} / \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f \Delta T}{RT}\right) \right\}^3 \right]^{1/4}. \quad (12)$$

Если известна температурная зависимость η ниже точки плавления, то можно найти зависимость времени τ , необходимого для затвердевания заданной доли объема металла X , от величины переохлаждения. Форма кривой определяется наложением двух факторов, действующих в противоположных направлениях: увеличением движущей силы процесса кристаллизации с ростом переохлаждения и снижением подвижности атомов (рис. 2). Сначала с ростом переохлаждения время кристаллизации τ уменьшается и при некоторой температуре T_b она достигает минимального значения τ_b (на графике $\lg \tau_b$). При дальнейшем переохлаждении расплава время кристаллизации определяется в основном вязкостью расплава и увеличивается с понижением температуры. Для получения аморфной структуры кривая, харак-

теризующая скорость охлаждения должна находиться левее выступа. Минимальная скорость охлаждения $v_{\text{охл.кр}}$, обеспечивающая получение аморфной структуры, определяется уравнением

$$v_{\text{охл.кр}} \cong T_{\text{пл}} - T_{\text{в}} / \tau_{\text{в}}, \quad (13)$$

где $T_{\text{в}}$ и $\tau_{\text{в}}$ — координаты выступа.

2. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными

Девис выполнил расчеты для кристаллизации теллура и германия. Температурная зависимость вязкости была определена путем экстраполяции данных для температуры выше точки плавления [10] и значения вязкости, в точке плавления равной 10^{12} Па·с. Кривые превращения были построены по этим данным и $a_0 = 0,29$ нм, $\Delta H_m^0 = 17,5$ кДж/моль [11]. Объемная доля затвердевшего металла была принята $X = 10^{-6}$. Следует отметить, что эту величину выбирают произвольно, но поскольку значение τ слабо зависит от X , то это не оказывает существенного влияния на получаемый результат.

Девис и Халп [12] обнаружили аморфный теллур в очень тонких фольгах, пригодных для электронной микроскопии, получаемых при закалке жидкого теллура. Образцы кристаллизовались под электронным пучком, так что, по-видимому, температура кристаллизации лежит около 320 К. По данным работы [13], для аморфного теллура, полученного конденсацией пара, $T_{\text{кр}} = 290$ К. Расчет критической скорости охлаждения дает величину порядка 10^6 К/с, что находится в соответствии с тем, что аморфная структура была обнаружена только в фольгах, пригодных для просвечивания на электронном микроскопе мощностью 1000 кВ.

Вязкость для переохлажденного германия определяли по данным работы [14] для жидкого и $T_{\text{ст}} = 750$ К, принимали $a_0 = 0,28$ нм и $\Delta H_m^0 = 36$ кДж/моль [11]. Расчетная скорость охлаждения составляла около 10^6 К/с, т.е. приблизительно на два порядка ниже экспериментальной. По мнению Девиса, это различие может быть объяснено тем, что германий в отличие от теллура в жидком состоянии представляет собой металл с относительно плотной упаковкой. В то же время в аморфном состоянии германий обладает тетраэдрически ориентированными ковалентными связями. Поскольку переход от одной структуры к другой происходит между $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{ст}}$, то характер изменения вязкости должен отличаться от расчетного. В данном случае расчетная критическая скорость охлаждения только на порядок отличается от экспериментальной. Этот результат интересен не только тем, что уменьшает различие между расчетом и экспериментом, но главным образом тем, что показывает, насколько чувствительна расчетная, а возможно и реальная критическая скорость охлаждения к вязкости расплава.

Расчетная критическая скорость охлаждения для чистого никеля, основанная на температурной зависимости вязкости для жидкого никеля [15] ($a_0 = 0,255$ нм; $\Delta H_m^0 = 17,6$ кДж/моль), оказалась равной $5 \cdot 10^5$ К/с, что хорошо совпадает с экспериментально найденной величиной для фольг толщиной 0,1 мкм [16, 17].

Рив и другие [1, с. 221–225] сопоставили критическую скорость охлаждения, рассчитанную по предложенной теории для сплавов систем Ni–Si–B и Ni–M–B (где M = Ta, Nb, W, Mo), с экспериментально найденной, которую варьировали изменением скорости вращения диска при закалке расплава так, что линейная скорость схода ленты с диска изменялась от 10 до 55 м/с. При этом толщина ленты изменялась от 15 до 200 мкм. Исследуя рентгеновским анализом структуру ленты, определяли максимальную толщину, при которой она была аморфной. Принимая коэффициент теплопроводности от ленты к диску равным $6 \cdot 10^4$ Вт/(м²·К), определяли критическую скорость охлаждения. Теоретическую скорость охлаждения рассчитывали с использованием двух моделей переохлажденного состояния, т.е. уравнения (7). Калориметрически определяли температуру плавления и кристаллизации и найденные значения $T_{\text{пр}}$ и $\Delta T_{\text{пр}}$ использовали в расчетах.

Экспериментальные результаты ложатся на расчетные прямые с большим разбросом. Это может быть вызвано тем, что в расчетах принято во внимание только гомогенное зарождение твердой фазы, а в реальных условиях могло наблюдаться и гетерогенное зарождение, а также ошибкой в определении ΔG^* и в оценке температурной зависимости вязкости. Кроме того, измерение толщины пленки, а не самой скорости охлаждения также могло вносить заметную ошибку. Следует отметить, что модель Гофмана дает завышенные, а Томпсона и Спейнена заниженные значения толщины ленты по сравнению с экспериментальными данными. Тем не менее полуколичественное совпадение расчетных данных с экспериментальными существует.

Прямое измерение скорости охлаждения было выполнено в работах [1, с. 217–221; 111–115]. Каплю расплава массой $(2 \div 5) \cdot 10^{-4}$ кг закаливали в установке типа молот – наковальня с регистрацией ее температуры в процессе охлаждения с помощью хромель-алюмелевой термопары толщиной 25 мкм и осциллооскопа. Расчет критической скорости охлаждения проводили по методу Девиса – Ульмана. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных, приведенное на рис. 3, показывает хорошее совпадение, хотя надо принять во внимание, что в качестве скорости охлаждения использовали показатель степени, т.е. порядок скорости охлаждения, что резко снижает величину разброса.

Приведенные данные показывают, что предложенный теоретический подход к определению склонности металлов к аморфизации позволяет качественно, а в ряде случаев и количественно предсказать возможность образования аморфной структуры и критическую скорость охлаждения.

Для того чтобы распространить изложенный подход к широкому кругу металлов и сплавов и исключить необходимость экспериментального определения вязкости, Девис и Льюис [18] рассмотрели две модели затвердевания сплавов: с целью определения влияния $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ на критическую скорость охлаждения: в первом случае вязкость расплава η при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ определяли по уравнению Аррениуса для жидкого никеля. Величина $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ изменялась с изменением $T_{\text{пл}}$ при фиксированном значении $T_{\text{ст}} = 714$ К; во втором случае при аналогичном изменении $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ вязкость при $T_{\text{пл}}$ сохраняла постоянное значение, равное вязкости жидкого никеля при его температуре плавления (что равнозначно сохранению постоянной $T_{\text{пл}}$ и изменению $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ за счет изменения $T_{\text{ст}}$).

Для сплава было принято $\Delta H_m^0 = 12,5$ кДж/моль, $a_0 = 0,26$ нм и $V = 7,8 \cdot 10^{-3}$ мм³. Расчетная зависимость критической скорости охлаждения от величины $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ представлена на рис. 4 для обеих моделей. Там же нанесены критические скорости охлаждения в зависимости от $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ для нескольких реальных сплавов. В этом случае использовали температурную зависимость вязкости, экспериментально определенную для чистого растворителя, и экспериментально определенные значения $T_{\text{ст}}$. Все точки лежат в узкой области между кривыми, относящимися к двум моделям. По-видимому, каждая из них представляет собой крайний случай реального поведения сплавов. Следует отметить, что совпадение с предложенными моделями вполне удовлетворительное. Результаты расчета зависимости критической скорости охлаждения от приведенной температуры $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ для различных значений вязкости расплава при температуре плавления (значения ΔH_m^0 , a_0 и V были оставлены без изменения) показали, что увеличение вязкости на 4–5 порядков снижает критическую скорость охлаждения на 3–4 порядка, т.е. в первом приближении можно считать, что $V_{\text{охл.кр}}$ обратно пропорциональна вязкости. Поскольку вязкость металлов при температуре плавления лежит в узком интервале $10^{-3} - 10^{-4}$ Па·с их склонность к аморфизации определяется в основном величиной приведенной температуры $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$. Это объясняет высокую способность эвтектик к образованию металлических стекол и положительное влияние третьих элементов. Интересно отметить, что вязкость SiO_2 при температуре плавления находится на уровне $2 \cdot 10^6$ Па·с; $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} \cong 0,75$ и ее критическая скорость охлаждения составляет $\sim 10^{-3}$ К/с, что согласуется с практическими результатами.

В работе [1, с. 111–115] было экспериментально определено влияние скорости охлаждения на структуру сплавов Zr–M, где M–Cu, Ni, Co, и определены критические скорости охлаждения, необходимые для получения аморфной структуры. Было

найденно, что на кривой зависимости критической скорости охлаждения от содержания циркония наблюдается несколько минимумов, и эти минимумы совпадают с экзетическими температурами на диаграммах состояния соответствующих систем, что качественно совпадает с теорией Девиса-Ульмана. Для сплава $Ni_{53}Pd_{27}P_{20}$ была рассчитана критическая скорость охлаждения по этой теории, которая очень хорошо совпала с экспериментально найденной ($10^{5.4}$ и $10^{5.1}$ К/с соответственно). Таким образом, данные работы [1, с. 111–115] подтверждают определяющую роль приведенной температуры $T_{ст}/T_{пл}$ и вязкости в образовании аморфной структуры.

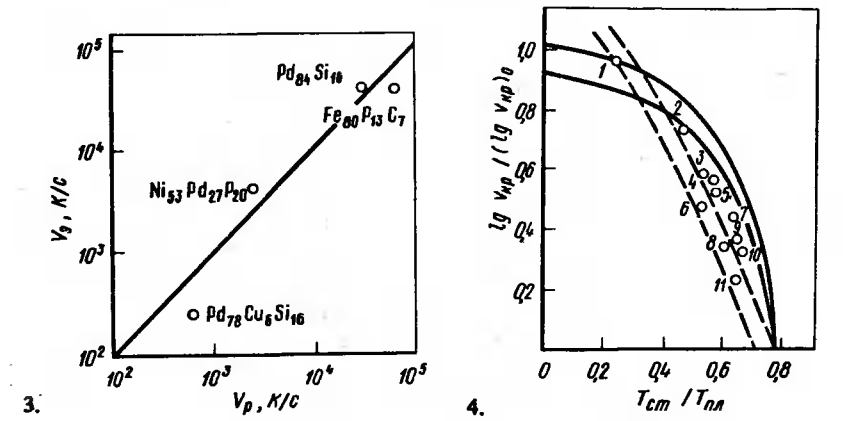


Рис. 3. Сопоставление расчетной (v_p) и экспериментальной (v_z) скоростей охлаждения [1, с. 217–224]

Рис. 4. Зависимость критической скорости охлаждения (в форме $lg v_{кр} / (lg v_{кр})_0$, где $(lg v_{кр})_0 = 10,04$) от приведенной температуры стеклования: сплошная линия – модель 1; пунктирная – модель 2; кружки – экспериментальные данные; 1 – никель; 2 – $Au_{78}Ge_{14}Si_8$; 3 – $Fe_{80}P_{20}$; 4 – $Ni_{51}P_{19}$; 5 – $Pd_{81}P_{19}$; 6 – $Fe_{80}P_{13}C_7$; 7 – $Pt_{40}Ni_{40}P_{20}$; 8 – $Pd_{82}P_{18}$; 9 – $Cu_{60}Zr_{40}$; 10 – $Ni_{60}Nb_{40}$; 11 – $Pd_{18}Si_{16}Cu_6$

Хагивара и другие [1, с. 115–119] использовали установку с вращающимся диском, в которой была предусмотрена возможность остановки диска за 1–2 с. В результате получали ленту толщиной от 20 до 400 мкм. Критическая толщина ленты, при которой получается аморфная структура, может служить качественной мерой склонности сплава к аморфизации. Были исследованы сплавы $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ и $Co_{72}Si_{12}B_{16}$, в которых железо или кобальт частично замещали Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Al. Было установлено, что переходные металлы V и VI групп периодической системы способствуют аморфизации сплавов. При этом они также повышают температуру кристаллизации и понижают температуру плавления, причем первое оказывает большее влияние. Такое влияние указанных элементов может быть обусловлено увеличением их энергии связи с металлом-основой.

Приведенные результаты показывают, что в тех случаях, когда имеются необходимые экспериментальные данные, расчеты по теории Девиса – Ульмана дают результаты, совпадающие по порядку величин с реально наблюдаемыми скоростями охлаждения. Тем не менее эта теория обладает рядом недостатков, затрудняющих ее практическое использование. Главным из них является отсутствие данных о температурной зависимости вязкости переохлажденных расплавов и необходимость знания температуры стеклования $T_{ст}$, т.е. необходимость предварительного получения аморфного металла.

Поэтому были предприняты попытки создать полуэмпирические критерии, позво-

ляющие по доступным физико-химическим константам хотя бы качественно оценить склонность того или иного сплава к аморфизации. Одной из таких полуэмпирических оценок является метод, предложенный Маркусом и Тарнбаллом [19], основанный на различии между реальной температурой плавления сплава $T_{пл}$ и температурой, рассчитанной на основании теории идеальных растворов $T_{пл}^0$. Последнюю рассчитывают по уравнению

$$T_{пл}^0 = \frac{\Delta H_f^A T_{пл}^A}{\Delta H_f^A - R \ln(1-x) T_{пл}^A}, \quad (14)$$

где $T_{пл}^A$ и ΔH_f^A – температура и теплота плавления основы сплава; x – мольная доля легирующего элемента.

Параметр, характеризующий склонность сплава к аморфизации, представляет собой отношение

$$\Delta T / T_{пл}^0 = T_{пл}^0 - T_{пл} / T_{пл}^0. \quad (15)$$

Дональд и Девис [20], проанализировав надежность предложенного параметра, пришли к выводу, что он может быть использован для качественной оценки склонности к аморфизации лишь для систем, близких к идеальным, и предложили упрощенный параметр, аналогичный параметру Маркуса и Тарнбалла, в котором $T_{пл}^0$ заменен на $T_{пл}^{см}$, представляющую температуру плавления идеальной смеси $T_{пл}^{см} = x_A T_{пл}^A + x_B T_{пл}^B$, где $T_{пл}^A$ и $T_{пл}^B$ – температуры плавления компонентов A и B, а x_A и x_B их молярные доли. Величина параметра равна

$$\frac{\Delta T}{T_{пл}^{см}} = \frac{T_{пл}^{см} - T_{пл}}{T_{пл}^{см}} = \Delta T^*. \quad (16)$$

В табл. 1 приведены значения обоих параметров для 89 сплавов. Приведенные данные показывают, что при скорости охлаждения менее 10^7 К/с граница между аморфизующимися и неаморфизующимися сплавами лежит при значениях $\Delta T^* = 0,2$. Так, например, из 33 легко аморфизующихся сплавов только $Ti_{80}Si_{20}$ обладает значением $\Delta T^* < 0,2$. Из восьми сплавов, которые не удалось получить в аморфном состоянии, только два имеют $\Delta T^* > 0,2$. Из тридцати пяти многокомпонентных сплавов, для которых известна $T_{пл}$ и которые были получены в аморфном состоянии, только $Ni_{60}Ti_{10}Si_{10}B_{20}$ имеет $\Delta T^* < 0,2$ (0,19). Следует отметить, что предложенный метод может быть усовершенствован. Например, в случае образования химического соединения, следует использовать не температуру плавления чистого компонента, а температуру плавления соединения. В табл. 2 приведены предложенные Дональдом и Девисом металлические сплавы, в которых на основании их критерия возможно образование металлических стекол.

В отличие от метода Девиса – Ульмана авторы работы [21] рассмотрели процесс получения аморфной структуры как фазовый переход второго рода и применили для его описания теорию Ландау [22] и работу [23], в которой исследована кинетика фазового перехода при непрерывном охлаждении системы. Авторы пришли к выводу о том, что время релаксации параметра порядка τ , в данном случае свободного объема, складывается из τ_1 – времени достижения температуры T_1 и τ_2 – собственно времени релаксации, т.е.

$$\tau = \tau_1 + \tau_2. \quad (17)$$

Для получения аморфной фазы время релаксации τ должно быть меньше времени образования кристаллического зародыша. Для уменьшения τ_1 необходимо уменьшить размеры кристаллизующейся системы и температура T_1 должна быть значительно ниже $T_{ст}$, так как τ_2 обратно пропорционально $T_{ст} - T_1$. Согласно приведенной оценке, скорость охлаждения системы должна составлять 10^8 К/с, что близко к скоростям охлаждения, используемым при получении аморфных сплавов.

Достоинство предложенного подхода заключается в том, что авторы отказались

Таблица 1. Экспериментальные значения $T_{ст}$ (или $T_{кр}$) и $T_{пл}$, которые были использованы для оценки возможности получения аморфного состояния

Сплав	$T_{ст}$ или $T_{кр}$, К	$T_{ст}/T_{пл}$	$\Delta T^o/T_{пл}^o$	$\Delta T^{см}/T_{пл}^{см}$
Ni ₆₀ Nb ₄₀	970	0,67	<0	0,33
Cu ₆₀ Zr ₄₀	750	0,64	<0	0,30
Ni ₆₁ Ta ₃₉	~ 970	0,61	<0	0,32
Mg ₇₀ Zn ₃₀	380	0,60	0,11	0,25
Cu ₆₆ Zr ₃₄	762	0,59	<0	0,20
Pd ₈₁ P ₁₉	615	0,58	0,31	0,31
Pd ₈₂ Si ₁₈	654	0,61	0,31	0,40
Cu ₈₀ Zr ₂₀	680	0,57	<0	0,31
Pt ₈₀ P ₂₀ ^{*1}	483	0,56	0,50	0,49
Ti ₆₅ Ni ₃₅	760	0,54	<0	0,26
Pt ₆₆ Sb ₃₄	~480	0,53	0,40	0,46
Fe ₈₃ B ₁₇	760	0,52	0,07	0,25
Au ₇₁ Sn ₂₉	~290	0,52	0,46	0,49
Ni ₈₀ P ₂₀ ^{*1}	618	0,52	0,19	0,18
Au ₇₃ Ge ₂₇	~290	0,46	0,40	0,52
Au ₈₁ Si ₁₉	~290	0,45	0,43	0,55
Ti ₈₀ Si ₂₀	867	0,45	<0	0,14
Zr ₇₆ Ni ₂₄	>290	—	0,30	0,39
Zr _{75,5} Pd _{24,5}	>290	—	0,26	0,37
V ₅₁ Ni ₄₉	>290	—	<0	0,24
Al ₇₀ Ge ₃₀ ^{*2}	—	—	0,06	0,31
Al ₈₃ Cu ₁₇ ^{*2}	>290	—	~0	0,18
Fe ₆₀ Au ₄₀	665	0,45	<0	0,08
Pd ^{*2}	550	0,30	0	0
Fe ₈₃ C ₁₇ ^{*2}	~550	0,34	0,06	0,35
Pd ₉₀ Ag ₁₀ ^{*3}	180	0,33	~0	0,04
Cu ₅₀ Ag ₅₀ ^{*3}	360	0,33	<0	0,16
Co ₆₂ Au ₃₈ ^{*3}	400	0,27	<0	0,07
Ni ^{*2}	~425	0,25	0	0
Pb ₉₀ Sb ₁₀ ^{*3}	125	0,22	<0	0,13
Pb ₉₀ Te ₁₀ ^{*3}	140	0,15	<0	0
Au ₆₅ Sb ₃₅ ^{*4}	—	—	0,35	0,47
Fe ₆₆ Si ₃₄ ^{*5}	—	—	~0	0,28
Ni ₉₀ C ₁₀ ^{*4}	—	—	~0	0,18
Ni ₈₄ Ta ₁₆ ^{*4}	—	—	<0	0,17
Ni ₇₉ Si ₂₁ ^{*5}	—	—	0,02	0,17
Al ₈₉ Si ₁₁ ^{*4}	—	—	0,01	0,16
Ag ₈₅ Si ₁₅ ^{*4}	—	—	<0	0,15
Fe ₈₄ Ti ₁₆ ^{*4}	—	—	<0	0,15
S	240	0,64		
Se	304	0,62		

Сплав	$T_{ст}$ или $T_{кр}$, К	$T_{ст}/T_{пл}$	$\Delta T^{см}/T_{пл}^{см}$
Ge	695	0,57	
Te	285	0,39	
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	0,66	0,38
Pd _{77,5} Cu ₈ Si _{16,5}	643	0,64	0,43
Ni ₆₈ Nb ₁₀ Si ₁₀ B ₁₂	849	0,61	0,27
Fe ₇₆ Mo ₂ Si ₁₀ B ₁₂	861	0,60	0,25
Fe ₇₃ Nb ₅ Si ₁₀ B ₁₂	883	0,60	0,23
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	731	0,59	0,28
Fe ₇₅ P ₁₅ C ₆ Al ₄	713	—	—
Fe ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃	710	—	—
Fe ₆₀ Co ₁₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃	735	—	—
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	663	—	—
Ni ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃	698	—	—
Ni ₇₃ Nb ₅ Si ₁₀ B ₁₂	808	0,59	0,27
Ni ₇₃ Ta ₅ Si ₁₀ B ₁₂	810	0,59	0,28
Ni ₇₃ Si ₈ B ₁₇	777	0,58	0,28
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	813	0,58	0,25
Fe ₇₃ Cr ₅ Si ₁₀ B ₁₂	837	0,58	0,23
Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	500	0,57	0,44
Fe ₇₆ Cr ₂ Si ₁₀ B ₁₂	825	0,57	0,24
Ni ₆₈ Cr ₁₀ Si ₁₀ B ₁₂	772	0,57	0,27
Ni ₇₆ W ₂ Si ₁₀ B ₁₂	759	0,56	0,27
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	780	0,56	0,24
Ni ₆₈ Mo ₁₀ Si ₁₀ B ₁₂	797	0,56	0,26
Ni ₇₆ Nb ₂ Si ₁₀ B ₁₂	746	0,56	0,28
Ni ₇₃ Cr ₅ Si ₁₀ B ₁₂	753	0,55	0,26
Ni ₇₃ Mo ₅ Si ₁₀ B ₁₂	775	0,55	0,25
Fe ₈₁ Mo ₂ B ₁₇	762	0,53	0,27
Fe _{41,5} Ni _{11,5} B ₁₇	715	0,53	0,29
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	722	0,53	0,25
Ni ₇₆ Cr ₂ Si ₁₀ B ₁₂	733	0,53	0,24
Ni ₆₈ Ta ₁₀ Si ₁₀ B ₁₂	850	0,53	0,19
Fe ₈ Cr ₂ B ₁₇	759	0,52	0,26
Ni ₆₃ Mo ₁₅ Si ₁₀ B ₁₂	787	0,53	0,26
Ni ₆₃ W ₁₅ Si ₁₀ B ₁₂	790	0,49	0,23
Ni ₈₀ Si ₈ B ₁₂	670	0,48	0,23
Au ₇₇ Ge ₁₄ Si ₉	295	0,47	0,54
Ti ₄₀ Ni ₄₀ Si ₂₀	> 1000	—	—
Ti ₆₂ Ni ₃₀ B ₈	775	—	—
Ti ₇₂ Fe ₁₂ Si ₆	850	—	—
Ti ₅₀ Be ₄₀ Zr ₁₀	~ 700	—	—

Сплав	$T_{ст}$ или $T_{кр}$, К	$T_{ст}/T_{пл}$	$\Delta T^{см}/T_{см}$ пл
Nb ₈₀ Rh ₂₀ ^{*1}	<1093	<0,59	0,27
Nb ₈₀ Ir ₂₀ ^{*1}	<1093 <1223	0,52–0,58	0,22
Ta ₈₀ Rh ₂₀ ^{*1}	>1093 <1223	0,54–0,61	0,28
Ta ₈₀ Ir ₂₀ ^{*1}	>1223	>0,55	0,26
Re ₈₀ Si ₂₀ ^{*1}	>1003	>0,45	0,22
Ta ₈₀ Ir ₂₀ B ₂₀ ^{*1}	>1093 <1223	—	—
W ₈₀ Ir ₂₀ B ₂₀ ^{*1}	<1223	—	—

*1 Частично кристаллический сплав после закалки.

*2 Частично кристаллический сплав после закалки "выстреливанием".

*3 Конденсация из пара.

*4 Сплав кристаллический, закалка "выстреливанием".

*5 Сплав кристаллический.

Таблица 2. Сплавы, в которых можно ожидать получение аморфной структуры

Сплав	$T_{пл}$, К	$\Delta T^{см}/T_{см}$ пл	Сплав	$T_{пл}$, К	$\Delta T^{см}/T_{см}$ пл
Pt ₇₀ As ₃₀	870	0,51	Ni _{76,4} As _{23,6}	1168	0,26
Pd ₆₃ Te ₃₇	763	0,46	Ni ₆₅ Mo ₃₅	1591	0,25
Pd ₇₃ B ₂₇	1118	0,45	Co ₇₄ As ₂₆	1191	0,25
Pd ₆₀ Bi ₄₀	850	0,35	Ag _{74,1} Ge _{25,9}	924	0,25
Ta ₈₀ B ₂₀	2048	0,35	Cu _{72,2} Y _{27,8}	1113	0,25
Zr ₆₃ Be ₃₇	1253	0,35	Ag ₈₆ Ca ₁₄	926	0,24
Fe ₇₆ As ₂₄	1113	0,32	Cu _{73,5} La _{26,5}	998	0,24
Ag _{74,7} As _{25,3}	813	0,32	Ti _{84,4} Pt _{15,6}	1583	0,24
Pd ₈₀ Be ₂₀	1203	0,32	Cr ₇₅ Pd ₂₅	1593	0,23
Ag ₈₉ Sb ₁₁	758	0,31	Co _{77,6} Ti _{22,4}	1408	0,23
Zr ₇₉ Pt ₂₁	1458	0,31	W _{78,5} Si _{21,5}	2523	0,22
Cu ₆₄ Ge ₃₆	913	0,30	Co ₇₃ Mo ₂₇	1608	0,22
Ni ₆₄ Hf ₃₆	1413	0,29	Ti _{66,8} Mn _{33,2}	1448	0,22
Ni _{66,6} S _{33,4}	910	0,29	Ni ₆₆ Se ₃₄	1023	0,22
Ni _{81,4} B _{18,6}	1353	0,28	Co _{86,5} Ta _{13,5}	1549	0,21
Zr _{67,5} Mn _{32,5}	1408	0,27	Cu _{78,1} Mg _{21,9}	995	0,21
Cu _{81,6} As _{18,4}	962	0,26	Co _{89,6} Nb _{10,4}	1508	0,21
Cu ₇₀ Si ₃₀	1075	0,26	Hf ₇₈ W ₂₂	2203	0,20

от использования теории кристаллизации для анализа процесса получения аморфной структуры.

В работе [1, с. 203–209] возможность образования аморфной структуры рассмотрена с термодинамических позиций. Автор этой работы исходит из того, что аморфная структура может образоваться только в том случае, если термодинамически возможно бездиффузионное затвердевание расплава с образованием однофазной структуры. В противном случае происходит разделительная диффузия и, как следствие, образование эвтектики. Рассмотрим диаграмму свободной энергии переохлажденного расплава (рис. 5), в котором при равновесном затвердевании образуются две фазы α и β . При составе C_1 движущей силой бездиффузионного затвердевания с образованием метастабильной однофазной структуры α_1 (того же состава, что и жидкость) является разность свободных энергий ΔG_1 . Несколько большая разность свободных энергий ΔG_2 соответствует равновесному затвердеванию с образованием двух фаз α и β за счет разделительной диффузии. При медленном охлаждении на поверхности раздела жидкость – твердая фаза существует равновесие и процесс протекает с максимальным понижением свободной энергии системы, т.е. с образованием α - и β -фаз. При быстром движении поверхности раздела возможность образования метастабильной или стабильной структуры определяется кинетическими факторами (константами скорости зарождения и роста твердой фазы). При составе C_2 и температуре T_0^{α} свободная энергия ΔG_1 становится равной нулю и в этих условиях образование метастабильной фазы вообще термодинамически невозможно. Для фазы β такой границей служит точка, находящаяся при температуре T_0^{β} и концентрации C_3 .

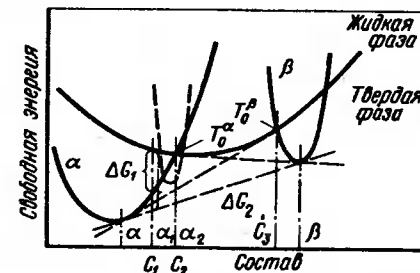


Рис. 5. Схема изменения свободной энергии при эвтектическом затвердевании [1, с. 203–209]

Если на диаграмме состояния положение этих составов представить пунктирной линией (рис. 6), то образование аморфной структуры термодинамически возможно только в том случае, если эти линии пересекаются ниже температуры стеклования соответствующего сплава. Следует отметить, что термодинамическая возможность образования аморфной структуры не свидетельствует о том, что такая структура образуется, так как это будет определяться кинетическими факторами, в то время

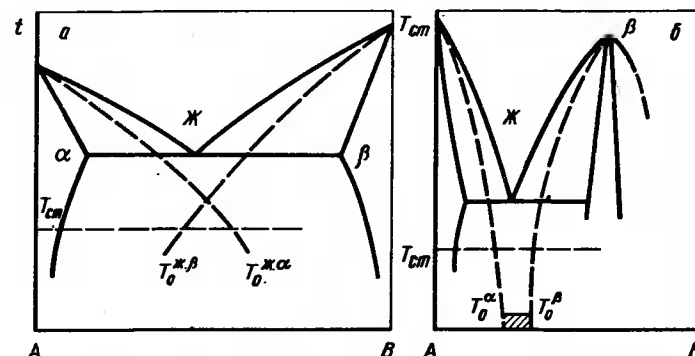


Рис. 6. Схема условий, в которых невозможно (а) и возможно (б) образование аморфной структуры

как термодинамическая невозможность однозначно свидетельствует, что аморфная структура не образуется. Наиболее вероятно образование аморфной структуры в области "глубоких" эвтектик с крутым положением линий ликвидуса, так как в этом случае, как правило, отсутствует пересечение линий с нулевым значением ΔG_f (рис. 6, б).

В соответствии с предложенной гипотезой образование аморфной структуры возможно лишь в сплавах определенного состава. Это не совпадает с упомянутым выше предположением Тарнбалла и Козна, что при достаточных скоростях охлаждения любая жидкость может быть получена в аморфном состоянии. Практическое использование указанной гипотезы для предсказания возможности образования металлических стекол затруднено в результате отсутствия сведений о термодинамических свойствах переохлажденных жидкостей.

Образование кристаллической структуры связано с перестройкой решетки. Поэтому при одинаковой скорости охлаждения образование аморфной структуры будет происходить тем легче, чем меньше диффузионная подвижность атомов, и все факторы, затрудняющие диффузию, будут способствовать аморфизации. Гиссен [1, с. 213–217] предложил полуэмпирический подход к оценке склонности к образованию аморфной структуры в бинарных сплавах, основанный на оценке теплоты смещения при образовании сплава ΔH_M и различия атомных радиусов компонентов r/R , где r, R — радиусы меньшего и большего атомов. На рис. 7 нанесены бинарные сплавы никеля и циркония, в которых удалось и не удалось при существующих методах закалики получить аморфное состояние. На основании приведенных графиков можно сделать заключение о том, что для образования аморфной структуры необходимо, чтобы теплота смещения была по абсолютной величине больше -20 кДж/моль, при этом отношение радиусов компонентов должно составлять не более $0,85-0,90$. Поскольку величина теплоты смещения зависит от электроотрицательности компонентов и концентрации валентных электронов, то предложенный метод уже учитывает эти характеристики сплава, которые иногда используют в качестве критерия способности к аморфизации.

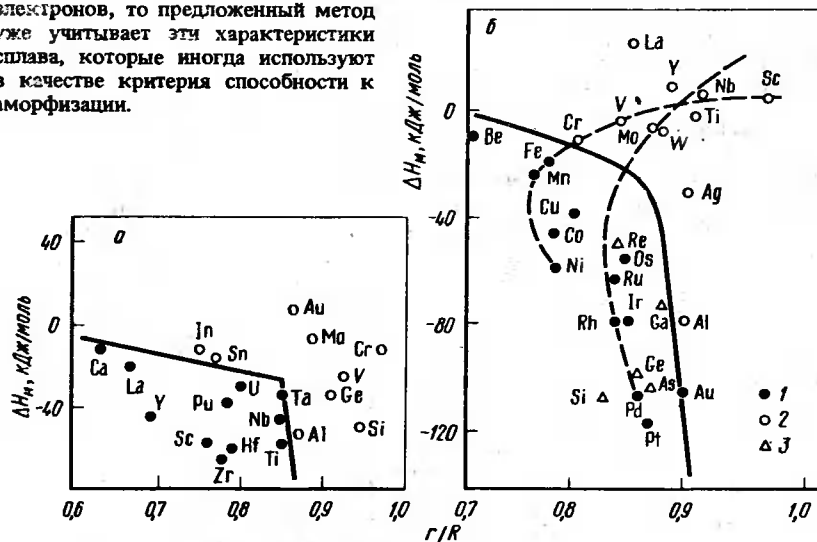


Рис. 7. Возможность образования аморфной структуры в бинарных системах Ni-Me (а) и Zr-Me (б) в зависимости от теплоты смещения и отношения атомных радиусов компонентов [1, с. 213–217]; 1 — образуется аморфная структура; 2 — не образуется; 3 — экспериментально не проверено

Теоретическое описание структуры аморфных металлов связано со значительными трудностями, так как не разработан строгий систематический подход к описанию систем, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии. Полное описание структуры (указание координат каждого атома в металле или сплаве) возможно для кристаллических материалов, а для аморфных металлов можно получить лишь среднестатистическую картину расположения атомов относительно друг друга.

При изучении структуры некристаллических материалов главным является создание модели на основе различных физических предположений, их анализ и сравнение с экспериментальными данными. При анализе закономерностей рассеяния различных проникающих излучений нельзя однозначно установить структуру аморфного материала, так как одинаковые кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов могут совпадать с несколькими структурными моделями. Наиболее распространен такой порядок изучения структуры: создание модели, расчет ее характеристик (функций радиального распределения и др.), сравнение расчетных данных с экспериментальными и введение дальнейших уточнений [24].

Для описания аморфной структуры чаще всего используют функцию радиального распределения атомной плотности (ФРП) $\rho(r)$, интерференционную функцию $i(S)$ и структурный фактор $f(S)$. Кроме того, используют приведенную функцию радиального распределения $\gamma(r)$ и функцию парного распределения $g(r)$. Для многокомпонентных систем (сплавов) эти функции можно представить в виде суперпозиции одноименных парциальных функций [25].

Для экспериментального исследования аморфных материалов широко используют методы дифракции рентгеновских лучей, нейтронов, электронов. Кроме того, информацию о ближнем порядке можно получить с помощью спектроскопии Мессбауэра, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и другими методами [24]. Дополнительные сведения о структуре дают исследования физических свойств (в первую очередь магнитных и электрических) материала. В последнее время появились возможности прямого изучения структуры.

При анализе аморфного состояния обычно проводят аналогию между структурой металлического стекла и жидкости. Распространено мнение, что при сверхвысоких скоростях охлаждения фиксируется структура расплава при температуре начала охлаждения. И.С. Мирошникенко считает это мнение ошибочным, так как при охлаждении расплава фиксируется та структура жидкости, которую она имела накануне достижения температуры затвердевания. Выше этой температуры жидкость успевает придти в состояние внутреннего равновесия [26].

Как показано многочисленными экспериментами, структурные факторы аморфных сплавов в основном аналогичны структурным факторам этих веществ в жидком состоянии. Отмечавшиеся ранее некоторые различия структурного фактора и функций радиального распределения (более острый первый максимум, наличие подпика у второго максимума) аморфных и жидких сплавов при более тщательном изучении оказались несущественными. Их можно объяснить влиянием температуры на ближний порядок или различиями кинетических характеристик вещества (теплового движения атомов) [27].

Модели структуры

Первые модели аморфного состояния были разработаны по аналогии с хорошо изученными кристаллическими телами. Карджилл [24] предложил микрокристаллическую модель, основанную на предположении, что большинство атомов имеет упорядоченное расположение в очень малых кристаллитах (микрокристаллитах), которые имеют различную ориентацию осей. Но рассчитанные на основе этой модели интерференционные функции не согласуются с экспериментом. Поэтому можно считать, что микрокристаллиты в аморфных материалах отсутствуют.

внимане обзором Такама [29] одной из основных моделей аморфной структуры названа модель случайно ориентированных слоев. Согласно этой модели, аморфная структура состоит из случайным образом подстроенных друг к другу областей кристаллической решетки достаточно малой толщины. Интерференционная функция рассеяния, рассчитанная на основе этой модели, показала достаточное совпадение с экспериментальной для сплава Ni-P, но для точного воспроизведения главного пика рентгенограммы расчетным методом пришлось принять атомный радиус никеля равным 0,203 нм при реальном 0,249 нм. Дальнейшего развития эта модель не получила из-за больших расхождений с результатами эксперимента.

Моррис [30] подробно описал дисклинационно-дислокационную модель. В этой модели структура металлических стекол представлена в виде трехмерной сети дисклинаций (линейных дефектов в упругих телах) смешанного характера с подсетью краевых дислокаций, заканчивающихся на ступеньках дисклинаций. Полная положительная клиновидная дисклинация получается вырезанием в кристалле сектора с углом раствора, равным углу поворота симметрии, и упругим стягиванием когерентных створок оставшегося сегмента. Отрицательная клиновидная дисклинация получается путем разреза кристалла, упругого раскрытия его створки и вставки клиновидного сегмента. При образовании дисклинаций меняется локальное окружение у атомов на оси поворота (в ядре дисклинаций). Дисклинация изменяет координационное число, эффективно разрушает дальний порядок. Для клиновидных дисклинаций ось поворота параллельна линии дефекта, для дисклинаций кручения перпендикулярна. В этой модели при сдвиге в плоскости (100) кубического кристалла часть диагоналей $<110>$ сокращается, часть удлиняется, что соответствует расщеплению второго пика функции радиального распределения.

Наибольшее распространение получили модели, основанные на беспорядочной (хаотичной) плотной упаковке жестких или мягких сфер (для жестких — сокращенно ЖС), а также кластерные модели. Модель ЖС была впервые предложена Берналом [24, 25] для простых расплавов, а затем и для описания твердых аморфных материалов. При проведении экспериментов на структурной объемной модели из стальных и восковых шариков Бернал обнаружил, что ближайшее среднестатистическое окружение отдельного шарика включает пять соседей, а не шесть, как для плотноупакованных кристаллических структур. Данная модель имеет ось симметрии пятого порядка, что исключает возможность построения кристаллической решетки.

Расчет функции радиального распределения по координатам центров шариков в механической модели показал не только удовлетворительное соответствие с экспериментальной кривой для аморфной структуры, но и предсказал расщепление второго максимума на два субпика. Однако в модельной кривой интенсивность второго субпика выше, чем первого [25].

Финней [24] разработал математическую модель плотноупакованных твердых (жестких) сфер. Алгоритм построения этой модели основан на представлении о сжатии газа из твердых шаров при произвольных граничных условиях. В данном случае был рассмотрен сферический объем, в котором статистически распределены N точек, каждая из которых является центром шара радиусом r_1 . В случае перекрытия двух соседних шаров они перемещаются вдоль линии, соединяющей их центры, в противоположные стороны. Такая процедура продолжается до тех пор, пока не будут устранены все перекрытия. Затем радиус r_1 увеличивается на малую величину до значения r_2 , и путем повторения процедуры происходит коллективное перераспределение атомов. После окончания расчета получен кластер из 500 атомов с плотностью упаковки 0,65–0,66. Для бесконечного большого кластера плотность упаковки составляет 0,6366 [24]. Малая плотность модели ЖС объясняется наличием большого количества пор. Бернал классифицировал поры, встречающиеся в данной модели (рис. 8).

Плотность упаковки повышается, если поры между атомами металла заполнены атомами меньшего размера (например, атомами металлоида). Полк [25] рассчитал, что внедрение атомов металлоида в ячейки Бернала (поры) повышает не только плотность, но и устойчивость упаковки. На 791 атом металла приходится 209 больших пор — ячеек Бернала (около 21 %). Это соотношение примерно соответствует

распространенному составу металл — металлоид, характерному для аморфных сплавов типа $Me_{80}X_{20}$ [25].

Модели Беннета, Садока, Ишикавы и других авторов [24] основаны на представлениях о создании кластеров различного типа. В модели Беннета к небольшому кластеру, состоящему из трех атомов, присоединяется следующий атом так, чтобы у него были три точки соприкосновения с имеющимися в кластере атомами. Присоединяемый атом должен занять положение, наиболее близко расположенное к мгновенному центру тяжести кластера. Как и в других моделях, атомы в модели Беннета рассматривают как жесткие шары, диаметр которых равен атому металла. На основе таких допущений Беннет построил с помощью ЭВМ модель кластера из 3999 атомов, форма которого близка к сферической. Плотность упаковки атомов убывает по ме-

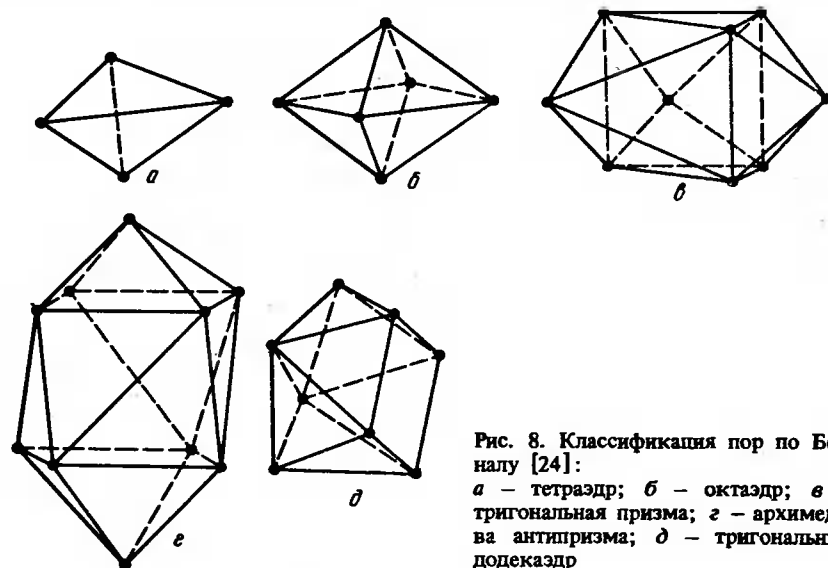


Рис. 8. Классификация пор по Берналу [24]:
а — тетраэдр; б — октаэдр; в — тригональная призма; г — архимедова антипризма; д — тригональный додекаэдр

ре удаления от центра кластера и стремится к значению 0,61 при стремлении радиуса кластера к бесконечности. Средняя плотность упаковки кластера 0,62–0,63 [24].

В модели Садока [24] для каждого атома, добавляемого к кластеру, выбирается положение с наименьшим количеством соседей. В модели Ишикавы [24] присоединяемые атомы находятся друг от друга на расстоянии 1,06–2 диаметра атома. При расстоянии между атомами, равном одному диаметру, образуются идеальные тетраэдры; при расстоянии, в два раза большем, наблюдается хорошее совпадение с моделью Беннета. Дополнительное ограничение на межатомное расстояние в модели Ишикавы дает хорошее совпадение функции радиального распределения с экспериментальными кривыми. В отличие от предыдущих моделей первый подпик расщепленного второго максимума ФРП получается выше второго подпика. Серьезным недостатком последних двух моделей Садока и Ишикавы является низкая плотность упаковки атомов. Коэффициент упаковки в этих моделях почти на 25 % ниже, чем у реальных аморфных материалов [24]. Хорошее совпадение кривых ФРП моделей и экспериментальных может свидетельствовать о том, что в моделях получены локальные конфигурации атомов, соответствующие аморфной структуре; низкая плотность упаковки обусловлена наличием микропустот между такими локальными конфигурациями [25]. По мнению И.С. Мирошниченко [25], низкая плотность моделей ЖС обусловлена следующими их недостатками: во-первых, в модели жестких сфер силы межатомного притяжения игнорируются, а силами оттал-

кивания соответствует бесконечно большая жесткость; во-вторых, отсутствует какая-либо возможная релаксация, т.е. смещения атомов в энергетически более выгодные положения.

Хеймендаль [31] использовал предположение о релаксации исходного кластера Беннета. Он предложил для описания взаимодействия между атомами использовать потенциал, зависящий от расстояния, например потенциал Леннарда — Джонса. На основе этих предположений были рассчитаны для каждого атома силы, действующие на него со стороны остальных атомов кластера. Затем атом смещался на необходимое расстояние вдоль направления результирующей силы. Используя такую процедуру, Хеймендаль [24] сместил каждый атом в положение, соответствующее минимуму его энергии. В результате было получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых функций распределения (рис. 9) [24]. Релаксационная модель Хеймендаля удовлетворительна и для описания структуры двухкомпонентных сплавов, например $Ni_{74}P_{24}$ [31]. Рассматриваемые структуры имеют достаточно высокую плотность упаковки атомов (0,65–0,66).

Показано [25], что на конечный вид релаксированных моделей мало влияет тип исходного расположения атомов в модели и они тем лучше воспроизводят структуру металлических стекол, чем точнее потенциал межатомного взаимодействия, выбранный для их релаксации. В связи с этим появился ряд работ, в которых для релаксации использовали ансамбль случайно расположенных атомов [25]. Например, в работе Коскенмаки [28] было проанализировано расположение 1000 случайных точек в некотором пространстве, ограниченном сферой. Шары — атомы заданного размера, располагались вначале без учета их взаимного перекрытия. Затем перекрытие уменьшалось в результате перемещения каждого атома (по специально разработанной процедуре) методом последовательных приближений. Каждый шаг приближения определялся расчетом системы из 1000 векторов, соответствующих 1000 атомам в кластере. Разработана также процедура [41], исключаяющая влияние внешней оболочки кластера на его структуру. Это достигается за счет введения специальной буферной оболочки внутри сферы. Любой атом, центр которого находится в буферной зоне,

удерживается от перемещения наружу и может перемещаться свободно в любом другом направлении. В данной модели размер потенциальной ямы и число ближайших соседей, оказывающих влияние на ее величину, можно изменять подбором размера атомов, использованного при вычислениях. При этом размер атомов в модели не соответствует размеру атомов в твердом теле.

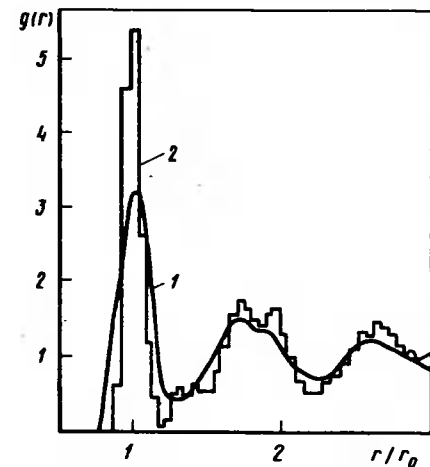


Рис. 9. Парная функция распределения $g(r)$ аморфного сплава (1) в сравнении с результатами расчета модели на ЭВМ (2) [24]

Коскенмаки рассматривает в расчетах увеличенные размеры атомов по сравнению с истинными, определенными по первому пику функции парного распределения. Увеличение размеров атома в модели отражает повышенную их сжимаемость, другими словами "мягкость" атомов (модель мягких сфер). При увеличении размера атомов первый пик расширяется, интенсивность подпиков расщепленного второго максимума ФРП соответствует экспериментальным кривым, а впадина между пер-

вым и вторым пиками углубляется. Плотность упаковки атомов близка к реально наблюдаемой. В результате использования такой модели удается достаточно точно описать структуру аморфных металлов. Модели, основанные на беспорядочной упаковке мягких сфер, получили наибольшее распространение [1, с. 253–258].

В $MiSiSe$ [32] разработана модель, в которой принято, что аморфный металлический сплав представляет собой кластерно-аморфный квазисплав. В нем часть атомов связана между собой в кластеры, плотность и структура которых близка к кристаллической, а промежутки заполнены беспорядочно расположенными атомами (разупорядоченная зона). При больших размерах кластеров и кристаллическом их строении структура может быть представлена как взвесь дисперсных кристаллов в аморфной матрице. При этом кластеры и прослойки могут незначительно различаться по электронной плотности, так как, по мнению авторов модели, атомы основного компонента — переходного металла — образуют в прослойках более рыхлый по сравнению с кластером каркас, который в большей степени заполнен атомами металлоида. Для упрощения модели полагали, что все кластеры одного размера. В качестве кластеров принимали осколки идеальных решеток, релаксированных решеток, атомные структуры с симметрией икосаэдра. Релаксация кластеров осуществлялась как в изолированном виде (при свободной внешней поверхности кластера), так и в экранированном (кластер в сферической полости внутри сплава). Статистическое взаимное расположение атомов и кластеров аппроксимировалось расположением компонентов в бинарной твердосферной жидкости Перкуса — Йезика (сплаве твердых сфер двух различных диаметров) [32]. Расчеты проводили в основном в рамках одноатомной модели для атомов железа диаметром 0,25 нм. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными, в том числе расщепление второго пика с более низким правым плечом, получено в случае плотноупакованных кластеров (г.д.к., г.п.у. и др.) диаметром 1–1,5 нм, содержащих 40–160 атомов. Степень кластеризации (доля атомов железа, связанных в кластерах) составляла 0,3–0,4. С ростом степени кластеризации происходило повышение правого плеча расщепленного второго максимума по сравнению с левым. При диаметре кластера менее 0,8 нм получали слишком широкий первый пик, при размерах кластера выше 2 нм появлялись узкие и резкие решеточные пики в области первых максимумов [32].

Аналогичная модель использована в работе [1, с. 279–282], где в качестве кластеров использованы объемы о.д.к. решетки и икосаэдрические упаковки атомов.

Дальнейшее совершенствование моделей аморфной структуры связано с их усовершенствованием. Например, наряду с многогранниками Бернала предлагается использовать более широкую гамму многогранников Вороного [1, с. 271–273] (известных также под названием "ячейки Витнера — Зейтца"). Предложен [1, с. 271–273] аннотированный атлас таких многогранников для аморфных систем. В работе [1, с. 275–277] предложен другой, отличный от многогранников Вороного и Бернала принцип построения многогранников — плоский радикальный. Большинство моделей разработано для однокомпонентных аморфных систем и сплавов металл — металлоид. Для последних подтвержден ранее сделанный вывод о том, что степень химического ближнего порядка в этих системах очень высока, каждый атом металлоида окружен только атомами металла. Более подробно о моделях структуры можно ознакомиться в работах [24, 25, 32], а также в работе [1, с. 253–258].

Ямомото и др. [1, с. 283–286] проведено сравнение некоторых моделей с экспериментальными результатами для аморфного и жидкого железа. В табл. 3 [1, с. 283–286] показаны относительные координаты пиков интенсивности и расчетные характеристики многогранников, описывающих структуру.

Для сравнения модели с экспериментом можно привести следующие данные: для аморфного и жидкого железа r_2/r_1 составляет 1,67 и 1,85, а r_4/r_1 равно 2,51 и 2,73 соответственно. Для аморфного железа $r_3/r_1 = 1,96$.

Дробное количество ребер, граней и вершин характеризует среднестатистические многогранники.

Разработанные модели не дают полного соответствия с экспериментальными данными. Описание реальных аморфных систем затрудняется еще и тем, что их структура зависит от режимов получения сплавов. В моделях не учтена анизотропия, дефек-

Т а б л и ц а 3. Сравнение модельных и экспериментальных структурных характеристик для чистого железа

Модель	Координаты пиков			РГ	В	Г	Р
	r_2/r_1	r_3/r_1	r_4/r_1				
Бернала	1,73	2,00	2,65	5,158	—	14,251	—
Ишикавы* ¹	—	1,97	2,72	5,16	24,8	14,4	37,0
Ишикавы* ²	1,66	1,97	2,48	5,12	23,7	13,8	35,5

П р и м е ч а н и е. r_1 — r_4 — координаты первого, второго, третьего и четвертого пика соответственно; РГ — число ребер на одну грань; В — число вершин в многограннике; Г — число граней; Р — общее число ребер.

*¹ Нерелаксированная.

*² Релаксированная.

ты структуры. Поэтому очень важно развивать методы экспериментального исследования структуры аморфных материалов.

Как было отмечено, наиболее часто для получения информации об аморфной структуре используют методы рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов или электронов в различных их модификациях. Основные экспериментальные методики изучения металлических стекол мало отличаются от методик, разработанных для кристаллических материалов (см., например, работу [33]).

Рассеяние рентгеновских лучей аморфными телами дает размытые диффузные максимумы. Однако такие же диффузные максимумы может дать и микрокристаллическая структура, размер кристаллитов в которой не превышает 2 нм. Поэтому данные рентгеновской дифракции при высоких углах отражения не могут дать надежной информации о тонкой структуре. Тем не менее эта методика дает хорошие результаты для построения кривых радиального распределения, определения координационного числа и статистического расстояния между соседними атомами.

Точность экспериментального определения функции радиального распределения возрастает при использовании специальных методов. В работе [34, с. 384–390] использован энергодисперсионный рентгеновский метод. В нем в отличие от традиционных рентгеноструктурных методов (с использованием монохроматического излучения и изменения дифракционного угла) применен сплошной спектр рентгеновских лучей и фиксированный угол дифракции. Основным преимуществом этого метода является высокая статистическая точность при счете, поскольку полная интенсивность сплошного спектра рентгеновских лучей гораздо выше интенсивности характеристического спектра излучения. Недостаток метода — сложность обработки результатов.

Локальную структуру аморфных металлов можно изучать методом EXAFS-спектроскопии [34, с. 393–398], т.е. путем исследования тонкой структуры края поглощения рентгеновских спектров. В этом методе определены коэффициенты поглощения на краю рентгеновского спектра со стороны высоких энергий для данного сорта атомов [34, с. 393–398]. С физической точки зрения метод EXAFS-спектроскопии можно рассматривать как разновидность электронной дифракции, где источником электронов являются атомы данного сорта, участвующие в акте поглощения. Полученные спектры после соответствующей обработки дают возможность определить межатомные расстояния. Результаты исследования структуры сплавов Fe–Ni–В и Fe–Ni–Р приведены в табл. 4. Ошибка определения межатомных расстояний металл — металл и металл — металлоид составляет 0,005 и 0,010 нм соответственно.

Несмотря на преимущества описываемых методов исследования структуры, наибольшее распространение получили обычные методы рассеяния рентгеновских лучей с использованием монохроматизированного излучения, что связано с относитель-

Т а б л и ц а 4. Межатомные расстояния металл — металл и металл — металлоид, нм

Пара атомов	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$			Пара атомов	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$		
	r'	Δr	r		r'	Δr	r
Fe–B	0,175	—	—	Fe–P	0,170	0,056	0,226
Fe–Fe	0,202	—	—	Fe–Fe	0,202	0,061	0,263
Ni–B	0,175	0,030	0,200	Ni–P	0,170	0,060	0,230
Ni–Ni	0,202	0,049	0,251	Ni–Ni	0,202	0,045	0,247

П р и м е ч а н и е. r' — положение пика или выступа в радиальной структурной функции; Δr — фазовый сдвиг для Ni, В, Fe, Р, Ni, Р; r — действительное расстояние, равное $r' + \Delta r$.

ной простотой методики и доступностью оборудования. По интенсивности рассеяния можно построить кривые радиального распределения, описывающие в основном пары металл — металл, так как рассеивающая способность и концентрация металлоидов значительно ниже, чем атомов металла. Межатомное расстояние определяют по положению первого пика кривой радиального распределения, координационное число — по площади под первым пиком. Получаемые результаты дают усредненное по большому объему описание структуры. Сведения о структуре не отличаются высокой точностью и в основном совпадают для различных сплавов.

По мнению Спейнена [34, с. 366–379], наибольший успех в последние годы достигнут при экспериментальных исследованиях с использованием методов рассеяния, которые дают информацию о позиции и окружении атомов металлоида. Он анализировал данные, полученные Сэдоком с использованием нейтронного, поляризованного нейтронного и рентгеновского рассеяния для сплавов $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ и $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$. Результаты приведены в табл. 5. Для последнего сплава установлено отсутствие ближайших соседей кремний — кремний. В табл. 5 приведены данные Васеды [34, с. 399–407] для сплава $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, полученные с использованием аномально больших членов дисперсии в рентгеновском рассеивающем факторе для длин волн вблизи края поглощения, и данные Хейеса [34, с. 366–379] для $\text{Pd}_{78}\text{Ge}_{22}$, полученные EXAFS-спектроскопией.

Относительная величина пор, приведенная в таблице, определена как отношение расстояния Me–M (среднего для аморфных сплавов и минимального для кристал-

Т а б л и ц а 5. Структурные характеристики аморфных металлов [34, с. 366–379]

Состав сплава	K_M	K_{Me}	$r_{\text{Me–M}}$ нм	$\Delta r_{\text{Me–M}}$ нм	$r_{\text{Me–Me}}$ нм	r_1 нм	r_2 нм	d
$\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$	8,9	12,2	0,232	0,04	0,254	0,250	0,107	0,93
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	8,5	12,9	0,235	0,06	0,255	0,249	0,110	0,94
$\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$	9,0	12,8	0,240	0,035	0,266	0,275	0,102	0,87
$\text{Pd}_{78}\text{Ge}_{22}$	8,6		0,2486	0,02		0,275	0,111	0,90
Кристаллические фазы для сравнения								
Ni_3P	9	13,7	0,229	0,01	0,268	0,249	0,104	0,89
Pd_3Si	8	12,7	0,244	0,019	0,290	0,275	0,106	0,85

П р и м е ч а н и е. K_M — координационное число металлоида; K_{Me} — координационное число металла; $r_{\text{Me–M}}$ — среднее расстояние Me–M ; $\Delta r_{\text{Me–M}}$ — отклонение от среднего расстояния Me–M ; $r_{\text{Me–Me}}$ — среднее расстояние Me–Me ; r_1 — радиус металла по Гольдшмидту; r_2 — радиус металлоида; d — относительная величина пор.

лических фаз) к диаметру Гольдшмидта атома металла. Как видно из данных, приведенных в табл. 5, координационные числа аморфных сплавов для атомов металла больше 12, т.е. больше, чем для этих сплавов в жидком состоянии. Такая же закономерность справедлива и для большинства других аморфных сплавов. Приведенные в табл. 5 экспериментальные результаты можно использовать для проверки предложенных структурных моделей.

Исследование структуры ферромагнитных сплавов часто проводят методом ЯГР. Получаемые спектры поглощения Мессбауэра дают информацию о количестве атомов в различных координационных сферах, а также об ориентации спинов. Спектроскопию Мессбауэра применяют для изучения динамики изменения структуры при нагреве, а также при наложении внешних магнитных полей. В работе [35] исследованы спектры поглощения аморфного сплава $\text{Fe}_{70}\text{B}_{11}\text{Si}_{10}$ при температурах 20–500°C. До температуры Кюри спектр Мессбауэра представляет шесть сильно уширенных линий. По соотношению интенсивностей установлено наличие магнитной анизотропии в сплаве. При увеличении температуры расстояние между крайними линиями уменьшается, что соответствует уменьшению эффективного магнитного поля на атоме ^{57}Fe . При переходе из ферро- в парамагнитное состояние (температура) 420°C вместо шести линий появляется дублет. Структура сплава остается аморфной и при охлаждении сплава спектр возвращается к исходному состоянию [35].

Низкотемпературный отжиг, не приводящий к кристаллизации, оказывает влияние на кривую радиального распределения. Во время отжига за счет структурной релаксации происходит небольшое изменение атомного распределения, приводящее к более высокой степени упорядочения по сравнению с закаленным состоянием. Этот процесс может сопровождаться снятием напряжений и аннигиляцией свободного объема [34, с. 390–407]. Соответственно происходит изменение функции $\rho(r)$. Высота первого и второго пиков увеличивается приблизительно на 2 % для сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. Высота выступа на втором пике увеличивается более заметно – на 6 %. Высота третьего, четвертого и пятого пиков увеличивается на 4–7 % [34, с. 399–407]. При температуре кристаллизации кривые радиального распределения приобретают вид, характерный для кристаллической структуры.

Наиболее точную информацию может дать прямое наблюдение структуры. Для этого необходимо, чтобы разрешение при исследовании составило несколько десятых долей нанометра. Получить такую разрешающую способность можно с использованием автоионной микроскопии, специальных методов электронной микроскопии. В работах [1, с. 435–442] приведены фотографии тонкой структуры аморфных сплавов разного состава. Прямые исследования структуры показывают отсутствие дальнего порядка и микрокристаллов в аморфных сплавах. Полезную информацию дает исследование структуры при непрерывном нагреве в колонне электронного микроскопа. При этом можно наблюдать образование кристаллических фаз в аморфной матрице и последующий их рост. Такие наблюдения позволяют установить температуру и кинетику образования метастабильных кристаллических фаз при нагреве аморфных сплавов.

Наряду с изучением атомной структуры в некоторых работах исследуют электронную структуру аморфных сплавов. В работе [36] получены рентгеновские фотоэлектронные спектры сплавов Fe–B и Co–Si–Fe–B. Исследованием асимметрии спектров остовных $2p_{3/2}$ -электронов железа и кобальта показано увеличение локализации валентных электронов в аморфных сплавах. Индекс асимметрии отражает плотность состояний на уровне Ферми. Предполагается, что при увеличении индекса асимметрии спектра остовных электронов можно ожидать снижения электропроводности сплавов.

Глава III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методы получения аморфных металлов и сплавов условно можно разделить на три группы: 1) охлаждение со сверхвысокими скоростями расплавленного металла (закалка из жидкого состояния); 2) осаждение атомов металла из газовой (паровой) фазы на охлаждаемую подложку; 3) разрушение кристаллической структуры твердого тела за счет внешних воздействий. Наиболее распространены методы первой группы (см. гл. III, п. 1–12), обладающие высокой производительностью. Созданы промышленные и полупромышленные установки для получения аморфной ленты методом литья расплава на диск (см. гл. III, п. 2) и прокаткой расплава (см. гл. III, п. 5), а также порошков и волокон методом (см. гл. III, п. 3) высокоскоростного затвердевания расплава (экстракции). Скорость охлаждения при использовании этих методов достигает 10^6 K/c и выше.

Вторая группа методов (см. гл. III, п. 13) позволяет получать тонкие пленки различных металлов и сплавов в аморфном состоянии, но эти методы имеют очень малую производительность, требуют достаточно сложного аппаратного оформления.

Из методов третьей группы (см. гл. III, пп. 14, 16) наибольший интерес представляет ионная имплантация, с помощью которой можно получать аморфные слои на готовых изделиях из некоторых металлов. Из предложенной классификации выпадают методы химического и электролитического осаждения аморфных слоев (см. гл. III, п. 15). Их также можно выделить в отдельную группу.

Следует обратить внимание на то, что практически все описанные ниже методы можно использовать для получения не только аморфных, но и микрокристаллических материалов. В наибольшей степени это относится к высокопроизводительным методам первой группы. Для сравнения эффективности различных методов необходимо учитывать скорость охлаждения, производительность и конструктивное оформление установок. Методы оценки скорости охлаждения аморфных и микрокристаллических материалов приведены в п. 17 данной главы.

1. Выстреливание капли расплава на теплоотводящую подложку (холодильник)

Предложенный в 1960 г. [37] Дювезом, Вилленсом и Клементом метод выстреливания (метод ружья, метод пушки, метод ударной трубки) остается важным научным инструментом, так как дает наивысшую скорость охлаждения расплава. Сущность метода заключается в том, что капля расплавленного металла выстреливается с большой скоростью на теплоотводящую подложку. В полете капля дробится на еще более мелкие капельки, имеющие средний размер 1–50 мкм. Наличие мелких капель, летящих со скоростью, примерно равной скорости звука на подложку

специальной формы, позволяет получать в самых тонких участках образующейся пленки скорость охлаждения до 10^8 – 10^{10} К/с.

В работе [38] описана одна из первых установок, различные модификации которой используют до настоящего времени. Схема установки показана на рис. 10, а [39]. Небольшую навеску исследуемого материала 1, масса которой обычно не превышает 100–500 мг, расплавляют в небольшом тигле с отверстием в донной части 2. Для плавления используют как печи сопротивления, так и индукционный нагрев 3. Продувкой инертного газа в печи создается защитная атмосфера. Ударная волна создается в результате резкого повышения давления в камере 4 и в тигле. В самых первых установках для выстреливания применяли энергию пороховых газов обычного пистолета. В последующем для получения ударной волны использовали сжатый газ (аргон), который при достижении необходимого давления разрывает мембрану 5 и выталкивает каплю расплава из тигля. Возможна замена мембраны быстродействующим электромагнитным клапаном. Необходимое для выстреливания давление газа составляет 1,5–7,0 МПа и зависит от размера отверстия в тигле, вязкости и поверхностного натяжения расплава.

Степень дробления капли расплава при вылете из отверстия в тигле зависит от параметров ударной волны, а также от формы данного отверс-

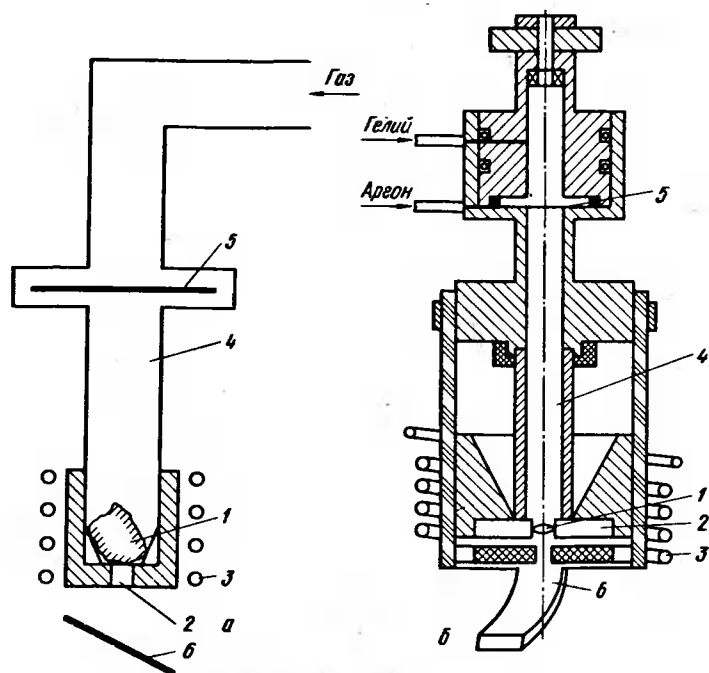


Рис. 10. Схема (а) и конструкция (б) установки для выстреливания капли расплава [39]

тия. Для уменьшения диаметра образующихся капель, а в конечном счете для повышения скорости охлаждения предложено [40] увеличить отношение длины отверстия в тигле к его диаметру более чем в 6 раз. Начальная скорость движения капле составляла около 300 м/с. Ударяясь о поверхность холодильника 6, капли расплющиваются и затвердевают со сверхвысокими скоростями охлаждения. Разогнать каплю расплавленного металла до звуковых скоростей можно и другими методами, например катапультированием. Скорость охлаждения в этом случае меньше, чем при выстреливании, так как капля не дробится на мелкие частицы и полученная пленка имеет большую толщину. Обычно тонкие пленки, образующиеся из отдельных капелек, свариваются между собой и образуется один образец площадью равной нескольким квадратным сантиметрам. Образец имеет неправильную форму с рваными краями, толщина в различных участках неодинакова (10–100 мкм). В отдельных участках образца толщина уменьшается до десятых и сотых долей микрометра. Эти участки пригодны без дополнительной обработки для просвечивающей электронной микроскопии.

Теплоотводящую подложку — холодильник обычно изготавливают из меди. На скорость охлаждения существенно влияет состояние поверхности холодильника: чистота обработки, отсутствие окислов и загрязнений. Капли могут выстреливаться перпендикулярно либо под острым углом к поверхности холодильника. Наибольший эффект достигается при использовании холодильника специальной конфигурации 6, как показано на рис. 10, б. Используют также вращающиеся подложки, например, цилиндрической формы для уменьшения толщины получаемой пленки.

Дальнейшее повышение скорости охлаждения при использовании данного метода связано с улучшением теплового контакта между расплавом и холодильником. Этого удается добиться, поместив все устройство в вакуум. Удаление кислорода из установки предотвращает окисление расплава. Кроме того, вакуумирование приводит к удалению адсорбированных на подложке газов, препятствующих теплопередаче от расплава к холодильнику.

Недостаток рассматриваемого метода — чрезвычайно низкая производительность, поэтому его использование целесообразно лишь для сплавов, получение которых другими методами затруднено или невозможно. Образцы, полученные методом выстреливания расплава, удобны для исследований структуры, но определение их механических и многих физических свойств практически невозможно.

2. Литье струи расплава на вращающийся холодильник

Три метода, описанные ниже, представляют собой производные от метода Понда, запатентованного¹ в 1958 г.

¹ Пат. 2825108 (США), 1958.

Подача струи расплавленного металла на внешнюю поверхность вращающегося диска (барабана)

Расплавленный металл выталкивается через тонкий капилляр инертным газом на поверхность диска-холодильника, вращающегося с высокой скоростью, и затвердевает на ней в виде тонкой ленты. Под действием центробежной силы лента отрывается от диска и попадает в сборник, возможно ее сматывание в рулон с помощью специальных приспособлений. Этот метод (рис. 11) в различных модификациях используют как в СССР, так и за рубежом для исследовательских целей и для промышлен-

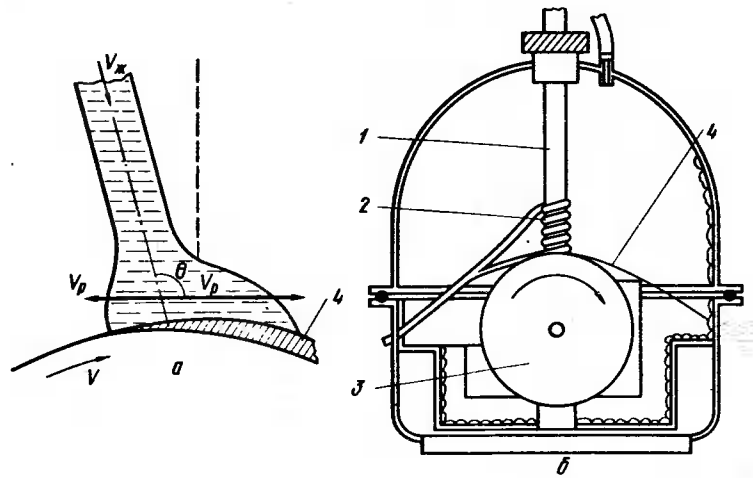


Рис. 11. Литье струи расплава на внешнюю поверхность диска [41, 42]: а – схема формирования ленты; б – установка для литья расплава; 1 – тигель с расплавом; 2 – нагреватель; 3 – диск-холодильник; 4 – получаемая лента

ного получения аморфной ленты из различных сплавов. Рассмотрим процесс получения ленты более подробно.

Описанная в работе [41, с. 34–39] установка работает следующим образом: навеску исследуемого материала помещают в кварцевый тигель 1 и расплавляют с помощью индуктора 2. Верхняя часть тигля (рис. 11, б) соединена с системой подачи инертного газа высокого давления, а нижняя сделана в виде капилляра. После расплавления металла создается необходимое давление газа в тигле, и расплав выдавливается в виде тонкой (доли миллиметра) струйки на диск 3, вращающийся с высокой скоростью V. В данном случае диск выполнен из меди, имеет диаметр 75 мм и вращается со скоростью 13000 об/мин (окружная скорость на поверхности диска около 50 м/с). Струя сплава, падающая со скоростью Vж под углом theta к поверхности, быстро затвердевает на кромке диска, в результате образуется непрерывная лента толщиной несколько десятков микрометров. Ширина образующейся ленты зависит от ширины капилляра в дне тигля. Все устройство помещено в вакуумную камеру с регулируемым в широких пределах давлением газа.

Как показано в работе [42], малая вязкость расплавленных металлов в перегретом состоянии ($\eta \approx 10^{-2}$ Па·с) и небольшая протяженность области контакта расплава с диском ($l \approx 0,1$ см) приводят к высоким значениям критерия Рейнольдса ($Re = \rho v l / \eta \approx 10^5$), что соответствует развитому турбулентному режиму течения на кромке диска в области контакта и соответственно высокой температуропроводности. Такой турбулентный поток твердеет без перехода к волновому и ламинарному режимам течения на пути, равном 1 см, за время не более 1 мс. Скорость охлаждения при этом может составлять 10^6 К/с и выше.

В области контакта вследствие турбулентности происходит возмущение потока, причем существует нормальная к поверхности расплава вблизи диска составляющая пульсационной скорости V_p [42] (рис. 11, а), верхний предел которой можно оценить как

$$V_p = V - V_{ж} \sin \theta, \tag{18}$$

где V – окружная скорость диска; $V_{ж}$ – скорость струи расплава; θ – угол падения струи.

Составляющая пульсационной скорости V_p обуславливает наличие потока импульса P на свободную поверхность расплава, который, как видно из рис. 11, а, равен

$$P = \rho (V_p \cos \theta)^2, \tag{19}$$

где ρ – плотность расплава.

Со стороны поверхности при этом действует сила лапласова давления σ/R , зависящая от величины поверхностного натяжения расплава σ и радиуса кривизны поверхности R. Течение расплава будет геометрически устойчиво при соблюдении условия

$$P = \rho V^2 = (1 - \sin \theta V_{ж} / V)^2 \cos^2 \theta \leq \sigma / R. \tag{20}$$

При нарушении этого условия поток импульса пульсационной скорости прорывает поверхность, в результате чего происходит разбрызгивание расплава [42].

В работе [41] экспериментально изучено влияние давления окружающего газа на устойчивость расплава в области контакта с диском. Эксперименты проводили на сплаве $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ с температурой ликвидус 1290 К. В камере создавалось разрежение до 9,3 КПа, а также избыточное по сравнению с атмосферным давление воздуха, гелия, аргона, неона, криптона, ксенона, водорода, окиси и двуокиси углерода. Определены критические значения критерия Рейнольдса для различных газов, их предложено рассчитывать по формуле

$$Re = [VwP/RT] \cdot [M/\eta], \tag{21}$$

где V – скорость перемещения газа, совпадающая с окружной скоростью диска; w – ширина области контакта диска с расплавом, совпадающая с шириной получаемой ленты; P – давление окружающего газа; R – газовая постоянная; T – температура газа; M – молекулярный вес газа;

η — динамическая вязкость газа. Вторая часть в уравнении (21) является физической константой и зависит только от состава применяемого газа. Регулирование процесса получения ленты можно осуществлять изменением скорости вращения диска, давления и температуры окружающего газа, а также ширины капилляра (соответственно и шириной области контакта расплава с диском). Меняя состав газа от гелия к ксенону, можно при неизменных остальных параметрах процесса увеличить значение критерия Рейнольдса приблизительно в 30 раз и соответственно воздействовать на качество получаемой ленты. При увеличении числа Рейнольдса выше критического края получаемой ленты становятся рваными. Для исследованного сплава критическое значение числа Рейнольдса составляет примерно 2000.

Главной задачей является получение ленты в аморфном состоянии, поэтому необходимо обеспечить скорость охлаждения расплава не ниже

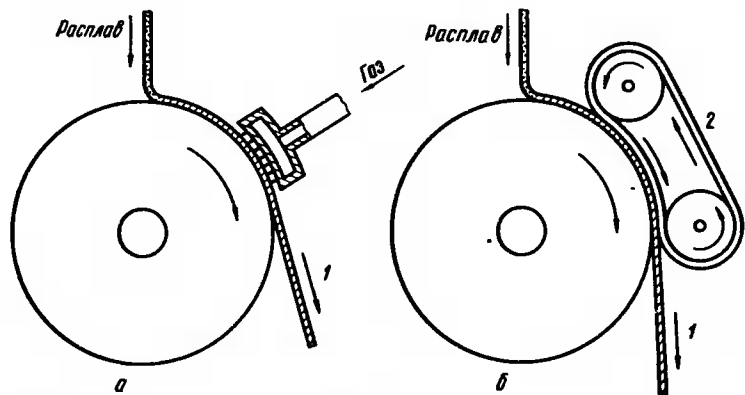


Рис. 12. Устройства для увеличения времени контакта затвердевающей ленты с диском:
а — использование газовых струй; б — применение прижимного ремня

10^6 К/с. Эта задача решается различными способами — улучшением теплового контакта расплава на диске, уменьшением толщины получаемой ленты за счет высокой скорости вращения диска и ограниченной подачи расплава в зону контакта.

Улучшение теплового контакта достигается за счет подбора материала и удаления адсорбированных газов с поверхности диска. Оптимальные условия определяются экспериментально для каждого сплава.

Увеличение протяженности контакта затвердевающего материала с диском можно осуществить, уменьшив центробежную силу, срывающую ленту с диска, за счет уменьшения угловой скорости вращения диска. Но при этом либо снижается производительность процесса, либо увеличивается толщина ленты, что приводит к снижению охлаждения. Запатентован метод¹, в котором затвердевающая лента l задерживается на поверх-

ности диска с помощью специальных приспособлений — движущегося в том же направлении, что и диск, с одинаковой скоростью ремня 2 из сплава меди с бериллием (рис. 12) или газовых струй, прижимающих ленту к диску. При этом происходит не только полное затвердевание ленты, но и гарантируется ее охлаждение до заданной температуры. Большое значение имеет угол подачи струи расплава на диск, оптимизация которого приводит к увеличению протяженности контакта без всяких дополнительных устройств.

Область контакта диска с расплавом исследована с помощью скоростной фотографии [41, с. 41–48]. В качестве объекта исследования использован сплав $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Его плавил в кварцевом тигле и выдавливали через отверстие диаметром 0,8 мм при температуре 1323 К. Толщина получаемой ленты зависит от времени затвердевания τ расплавленного металла, находящегося в области контакта расплава и диска (см. рис. 11, а). Это время прямо пропорционально длине l так называемой "лужи" (ванны) расплава на диске и обратно пропорционально окружной скорости подложки (V) — поверхности диска:

$$\tau \sim l/V. \quad (22)$$

Длина "ванны" зависит от угла подачи расплава на диск и соответственно влияет на время затвердевания и толщину ленты. Для получения ленты толщиной 33 мкм необходим угол подачи расплава 40° , а ленты толщиной 28 мкм — угол 10° при одинаковых остальных параметрах. Установлена зависимость толщины ленты t от времени затвердевания:

$$t \sim \tau^m, \quad (23)$$

где $0,5 \leq m \leq 1$.

Объединив две предыдущие формулы, получили [68] следующее выражение:

$$t \sim l^m V^{-m}. \quad (24)$$

Так же установлена зависимость длины "ванны" от скорости вращения диска:

$$l \sim V^{-0,5}. \quad (25)$$

Тогда толщина ленты составит

$$t \sim V^{-3m/2} \quad (26)$$

или

$$t \sim l^{3m}. \quad (27)$$

Для случая идеального охлаждения ($m=0,5$) получается

$$t \sim V^{-0,75} \text{ и } t \sim l^{1,5}. \quad (28)$$

При ньютоновском охлаждении ($m=1$)

$$t \sim V^{-1,5} \text{ и } t \sim l^3. \quad (29)$$

Экспериментальные результаты позволили установить следующие зависимости для данного сплава:

¹ Пат. 3862625 (США), 1975.

$$t \sim V^{-0,8} \text{ и } l \sim l^{1,6}. \quad (30)$$

Это соответствует $m = 0,53$ и показывает, что реальный процесс затвердевания на диске достаточно точно описывается моделью идеального охлаждения [41, с. 41–48].

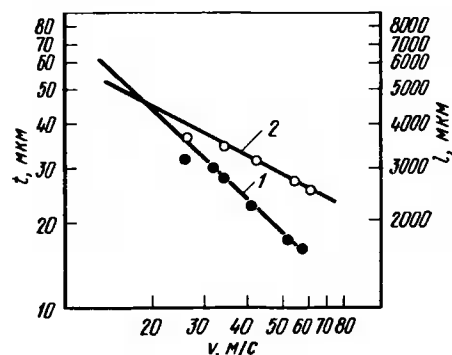
В работе [1, с. 77–80] получено удовлетворительное соответствие экспериментальным данным при использовании усовершенствованного уравнения

$$t = 1,72(\nu/V)^{0,5}, \quad (31)$$

где ν — кинематическая вязкость сплава.

Наряду с толщиной получаемой ленты определена форма "ванны" расплава, находящейся на диске [41, с. 41–48]. Ее длина

$$l \sim V^{\frac{m-1}{m+k}}, \quad (32)$$



где k — коэффициент, учитывающий свойства расплава (в первую очередь поверхностное натяжение). Для данного случая $k = 0,4$ и полученное выражение совпадает с эмпирическим.

Рис. 13. Влияние окружной скорости вращения диска V на толщину получаемой ленты t (1) и длину "ванны" расплава l (2) [41]

Ширина "ванны" w и соответственно полученной ленты определяется $w \sim l^k$ или $w \sim l^{-0,2}$. (33)

Время затвердевания легко определить из полученных уравнений

$$\tau \sim V^{-1,5}. \quad (34)$$

Для наиболее приемлемых скоростей вращения диска время затвердевания порядка 10^{-4} с, что обеспечивает высокую скорость охлаждения при затвердевании [41, с. 41–48].

Отмечается, что при малых скоростях вращения диска (окружная скорость менее 10 м/с) непрерывная лента не получается, так как "ванна" расплава становится слишком длинной и нестабильной. Нестабильность ванны наблюдается также при больших перегревах расплава над температурой ликвидус, что объясняется снижением вязкости расплава. Длина "ванны" и толщина ленты в зависимости от скорости вращения диска V показаны на рис. 13.

Ширина получаемой ленты при использовании одиночного цилиндрического капилляра (форсунки) ограничена несколькими миллиметрами [41, с. 1–21], а для успешного конкурирования с кристаллическими

сплавами необходима в ряде случаев широкая лента. Для ее получения предложено использовать щелевую форсунку. С помощью такой форсунки фирмой "Allied Chemical Corp." (США) получена лента шириной 79 мм [43]. В Японии получают ленту шириной 100 мм, постоянной толщиной 25 мкм из сплава $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_4\text{C}_2$. Длина ленты 350 м; температура расплава поддерживается с точностью ± 5 К, скорость вращения диска ± 3 об/мин. При этом используют датчик толщины ленты на диске и датчик температуры диска [1, с. 89–92]. Применяют также комбинацию близко расположенных капилляров, но для получения широкой сплошной ленты необходимо строго синхронизировать процесс слияния тонких струек расплава.

Этот метод (литье на диск) используют и для постановки различных экспериментов. Например, получают ленту при низких температурах (77 К [41, с. 41–48]) и исследуют ее свойства после такой обработки. В статье [41, с. 301–302] приведено описание установки для определения структуры получаемого материала: сразу после отрыва ее от диска проводят рентгеновский анализ. Так удается обнаружить аморфное состояние с очень коротким временем жизни в некоторых сплавах.

Изучено влияние материала диска на время нахождения затвердевающей ленты на вращающейся поверхности [1, с. 57–60]. Диаметр диска 300 мм, скорость вращения от 1000 до 4000 об/мин. Для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ протяженность контакта твердой ленты с диском составляла 20 мм на медном диске, 200 мм на стальном и неограниченно (прилипла) на диске из нержавеющей стали. Увеличение длины контакта происходит при уменьшении теплопроводности диска. Однако для других расплавленных металлов эта зависимость не соблюдается. Так, для сплава Ni–Sn наибольшая протяженность контакта наблюдается при использовании медного диска.

Проведены прямые измерения температуры затвердевающей ленты с помощью скоростной фотографии [1, с. 69–72]. Температуру определяли по яркости изображения на специально проэкспонированной фотопленке. Эксперимент проводили на воздухе с использованием стального диска диаметром 150 мм. Установлено, что на одинаковом расстоянии от точки падения струи расплава на диск температура ленты тем ниже, чем выше скорость вращения диска. Другими словами, при высокой скорости вращения диска лента охлаждается значительно быстрее. Это объясняется меньшей толщиной ленты при высокой скорости перемещения поверхности охлаждения. Например, для сплава нимоник 80А толщина ленты при скорости вращения диска 1250 об/мин составляет 120 мкм, а при 3000 об/мин 50 мкм. Соответственно скорость охлаждения $4 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^5$ К/с (определена экспериментально по яркости изображения).

Учет различных факторов — скорости вращения диска, давления газа, обработки поверхности диска и др. — позволяет оптимизировать процесс получения ленты с заданными свойствами [1, с. 65–68]. Для сплава $\text{Fe}_{81,5}\text{B}_{14,5}\text{Si}_3\text{C}_1$ рекомендовано использовать медный диск с добавкой 1 % Cr, имеющий скорость вращения 15 м/с; диаметр сопла 0,64 мм; давление газа для продавливания расплава $2 \cdot 10^4$ Па. При этом получается

качественная аморфная лента толщиной 35 мкм. Дальнейшее совершенствование метода литья расплава на внешнюю поверхность вращающегося цилиндра (диска) привело к созданию композиционных материалов. Получен аморфный композиционный материал в виде ленты из двух аморфных сплавов $(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{88}\text{Si}_8\text{B}_4$ и $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, а также аморфно-кристаллическая лента сплава $(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{88}\text{Si}_8\text{B}_4$ и фосфористой бронзы. Для получения композиционной ленты применяют специальную установку [1, с. 15–18]. Два сплава плавят в отдельных тиглях из кварца, затем расплав выдавливается из них на диск диаметром 200 мм (рис. 14), который имеет скорость вращения 2500 об/м. Вначале выдавливается расплав из тигля I и затвердевает на поверхности диска. На образующуюся ленту выдавливается расплав из тигля II. Скорость охлаждения первого слоя, прилегающего к диску, выше, чем второго. Чрезвычайно важно правильно подобрать расстояние между двумя тиглями (капиллярами) и параметры истечения расплава. Оптимальными для данных композиционных материалов являются следующие параметры: зазор между соплом тигля и поверхностью диска 0,1–0,5 мм, давление истечения 0,01–0,04 МПа, расстояние между соплами 20–25 мм. Последовательность затвердевания следующая: для получения аморфного композиционного материала на широкую ленту (17 мм) из сплава на основе никеля наносят узкую (2 мм) ленту из сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$. В аморфно-кристаллическом композиционном материале на узкую (3 мм) ленту фосфористой бронзы из тигля II наносят ленту аморфного никелевого сплава шириной 10 мм. Температура первого слоя ленты в момент контакта со струей расплава из тигля II не должна превышать температуру затвердевания второго

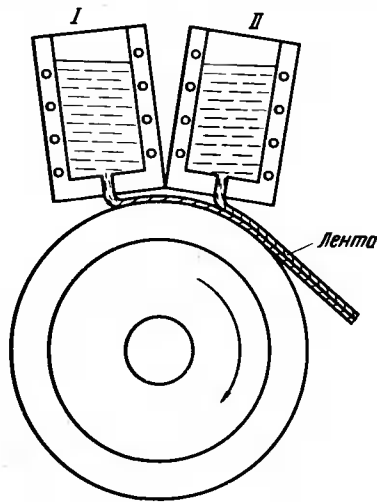


Рис. 14. Получение аморфной двухслойной (композиционной) ленты [1]

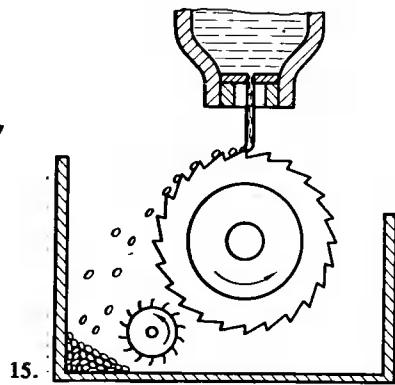


Рис. 15. Получение крупного порошка чешуйчатой формы литьем расплава на диск [1]

сплава (образующего верхний слой композиционной ленты). Температуру ленты можно определить из уравнения [1, с. 15–18]

$$T = T_S + (T_p - T_d) \exp\left(\frac{-h\tau}{\rho C_p d}\right), \quad (35)$$

где T_d — температура поверхности диска; T_p — температура расплава; ρ — плотность сплава; h — коэффициент теплопередачи; d — толщина ленты; τ — время охлаждения на диске (с момента эжекции); C_p — удельная теплоемкость.

Делаются попытки получать методом литья струи расплава на диск частицы, пригодные для использования в порошковой металлургии¹, [1, с. 141–144]. Для этого используют специальный (рис. 15) диск с рифленой поверхностью. Диаметр диска (барабана) 200 мм, скорость вращения 10–100 м/с, расстояние между выходным отверстием сопла и поверхностью барабана 6–25 мм, угол между направлением струи расплава и касательной к поверхности барабана в точке падения струи 80–90°. Способ позволяет получать частицы размерами $(0,8–1,5) \times (1,3–2,0) \times (0,02–0,04)$ мм со скоростью охлаждения 10^5 К/с.

Подача струи расплавленного металла на внутреннюю поверхность вращающегося цилиндра (метод центробежной закалки)

Этот метод был разработан специально для получения однородных волокон, пригодных к определению физических и механических свойств [44]. Расплав выдавливают через тонкое отверстие в тигле и приводят в соударение с внутренней поверхностью вращающегося цилиндра. Радиальное ускорение способствует хорошему тепловому контакту между расплавом и холодильником. Для лучшего отделения полученной ленты используют подложки из фольги. Толщина и ширина получаемых образцов регулируется изменением геометрии отверстия, давлением выталкивания расплава, скоростью вращения и диаметром цилиндра, температурой расплава.

Вакуумное устройство для осуществления этого метода было использовано для получения скоростей охлаждения 10^6 К/с в работе [45]. Установка состоит из двух частей (рис. 16): вакуумной камеры I, где размещено нагревательное устройство 2, в котором исследуемый материал 3 нагревается до заданной температуры, и охлаждающего устройства, представляющего собой массивный полый медный цилиндр 4, посаженный на вал электродвигателя 5. Скорость вращения цилиндра до 8000 об/мин. Толщина получаемых образцов 10–25 мкм. Недостатком данной установки является отсутствие механизма тонкого осевого перемещения тигля с расплавом, в результате чего при увеличении навески более 50 мг происходит наслаивание последующих порций расплава на предыдущие.

Для получения ленты длиной в несколько метров отверстие, из которого выдавливают струю металла, быстро перемещается параллельно оси

¹ Пат. 4215084 (США), 1980.

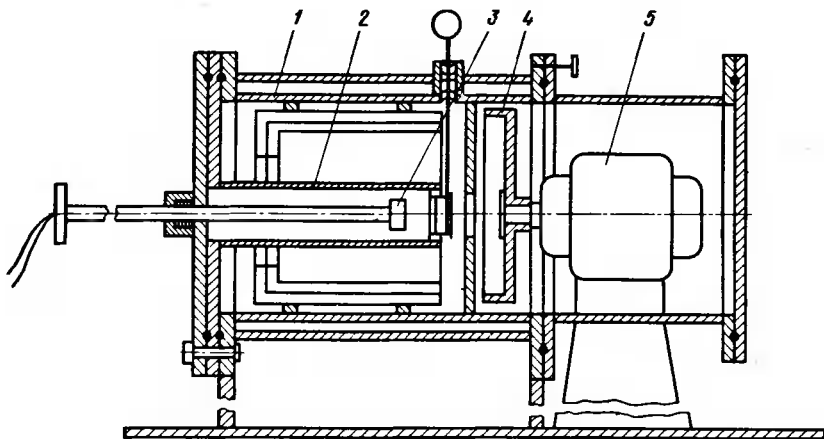


Рис. 16. Схема установки для литья расплава на внутреннюю поверхность диска [45]

вращения цилиндра. В результате получается спираль из аморфной ленты¹. Скорость вращения цилиндра 5000–10000 об/м, толщина получаемой ленты 20–40 мкм и менее. Разработаны устройства для непрерывного получения ленты литьем расплава на внутреннюю поверхность цилиндра. Например, внутрь цилиндра вводят систему роликов, которые выводят образующуюся ленту наружу [46, с. 165–169] (рис. 17). В этом случае диаметр цилиндра намного больше, чем при литье отрезка ленты. При внутреннем диаметре 60 см и скорости вращения около 900 об/мин получена аморфная лента толщиной 49 мкм и шириной 2 мм из сплава $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$. Производительность около 1700 м/мин.

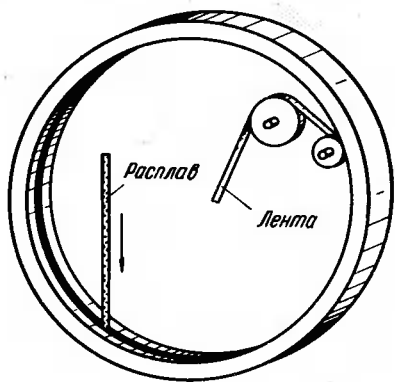


Рис. 17. Схема получения непрерывной ленты [46]

Для упрощения съема ленты внутреннюю поверхность цилиндра 1 делают наклонной по отношению к оси вращения¹ (рис. 18). Падающая струя расплава 2 затвердевает в виде ленты 3 и удаляется прижимным роликом 4 (рис. 18, а) и центробежной силой (рис. 18, б).

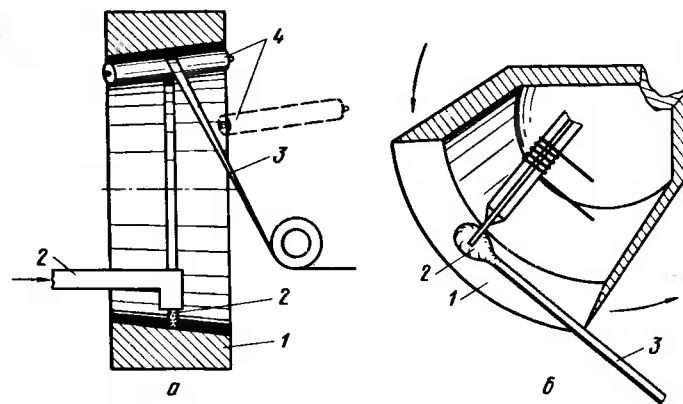


Рис. 18. Съем ленты с внутренней поверхности диска системой роликов (а) и за счет центробежных сил (б)

В настоящее время этот метод литья расплава используется сравнительно редко.

Литье расплава на торцовую поверхность теплопроводящего тела

В предыдущих случаях струю расплава подавали на внутреннюю или внешнюю поверхность вращающегося тела перпендикулярно оси вращения. Данный метод охватывает все промежуточные варианты — от $+90^\circ$ до -90° , т.е. струя расплава подается на охлаждающую поверхность под углом к оси вращения либо параллельно ей (перпендикулярно торцевой поверхности). Наиболее простой случай — литье струи расплава сверху на торцовую поверхность вращающегося в вертикальной плоскости диска. Схема показана на рис. 19 [46, с. 165–169; 107]. Механизм затвердевания расплава практически не отличается от предыдущих случаев. Недостаток метода заключается в том, что лента затвердевает с кривизной, отражающей диаметр диска и угол наклона его поверхности (если диск выполнен в виде полый чаши).

При нанесении на охлаждающую поверхность специальных канавок можно получить ленту сложного профиля, а также мерные отрезки ленты или профиля¹.

3. Получение порошков, волокон и ленты методом высокоскоростного затвердевания расплава на диске (экстракция расплава)

В 1974 г. Маринджер и Мобли² [47] предложили метод получения сверхвысоких скоростей охлаждения расплава, который получил в США название "экстракция расплава", а в СССР — метод высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР). Сущность метода заключается в том, что быстро вращающийся в вертикальной плоскости диск из высокотеплопроводного

¹ Пат. 3881540 (США), 1975.

¹ Пат. 3710842 (США), 1973.

² Пат. 3861450 (США), 1975.

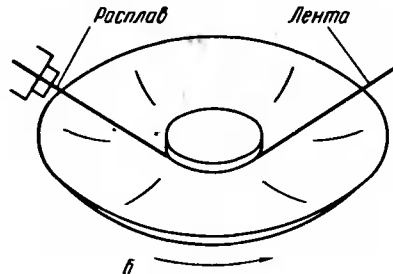
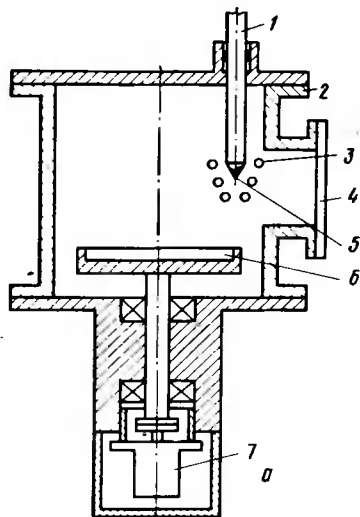


Рис. 19. Литье расплава на торцовую поверхность диска [46]:
а — струя расплава перпендикулярная плоскости диска; б — под углом; 1 — тигель; 2 — камера; 3 — нагреватель; 4 — смотровое окно; 5 — расплав; 6 — диск

материала частично погружается в расплавленный металл, где на его кромке затвердевает тонкий слой расплава (рис. 20).

Первоначальной целью исследования, которое привело к изобретению метода экстракции расплава, была разработка дешевого метода изготовления стальных штапельных волокон для железобетона или огнеупорных обмазок. Полученный в результате композиционный материал с хрупкой матрицей, упрочненной волокном, имеет свойства, намного лучшие, чем изделия из обычного бетона или огнеупорной обмазки. В 1974 г. уже осуществлялось промышленное производство дискретного волокна из низкоуглеродистой и нержавеющей стали. Две фирмы в США "National Standard" и "Ribbon Technology" используют метод ВЗР для производства стальных штапельных волокон¹. Размеры обычных изделий составляют от 2 до 5 см в длину при среднем диаметре от 0,02 до 0,05 см. В 1978 г. поставки на промышленный рынок стальных волокон, полученных экстракцией расплава, приблизились к 1000 т. Имеющиеся в наличии [41, с. 49–56] в промышленных масштабах сплавы включают низкоуглеродистую сталь, которая продается менее чем по 0,44 долл. за 1 кг и различные нержавеющие стали, которые продаются от 2,20 до 6,60 долл. за 1 кг.

Дальнейшее совершенствование метода позволило получить с его помощью аморфную ленту и волокно². Позже этим способом получали порошки различной формы в аморфном состоянии [48].

Простота, универсальность метода способствовали технологическим разработкам процесса ВЗР, и в настоящее время с его помощью производят в лабораторных и промышленных предприятиях разнообразные

материалы — алюминиевые, цинковые, медные, никелевые, титановые, циркониевые сплавы, борное волокно, тугоплавкие металлы и соединения, аморфные сплавы различных металлов.

В связи с широким распространением метода ВЗР необходимо рассмотреть его более подробно. Основное его отличие от метода литья расплава на диск заключается в том, что расплавленный металл находится в свободном состоянии в тигле (вытягивание, экстракция расплава из тигля — *crusible melt extraction*) под диском или в подвешенной капле над диском (вытягивание расплава из капли "pendant drop melt extraction"; см. рис. 20). При этом нет необходимости использовать капилляры, что дает возможность получать тугоплавкие материалы (вплоть до различных керамик) и реакционноактивные металлы (титан, цирконий и др.).

Для более четкого представления о ВЗР необходимо подробнее рассмотреть взаимодействие диска с расплавом. Здесь и далее будет рассмот-

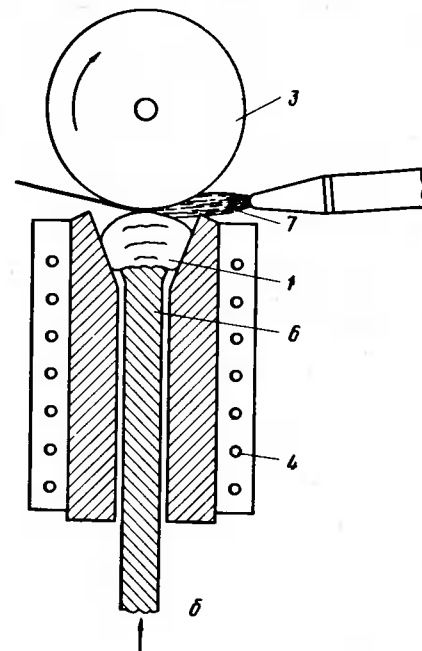
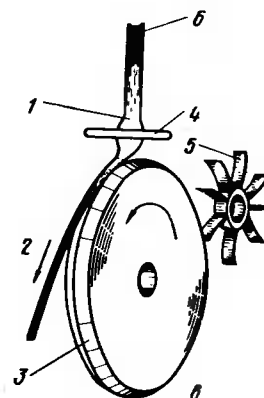
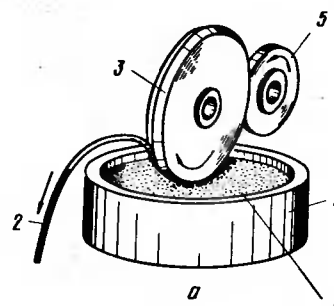


Рис. 20. Схема высокоскоростного затверждения расплава (ВЗР) на диске (экстракция расплава) [47]:
а — вытягивание расплава из тигля; б — из расплавленного слитка; в — из подвешенной капли; 1 — расплав; 2 — получаемая продукция; 3 — диск; 4 — нагреватель; 5 — щетка для очистки диска; 6 — слиток (пруток) исходного материала; 7 — пламя вспомогательной горелки

¹ Пат. 3710842 (США), 1973.

² Пат. 3863700 (США), 1975.

рен вариант ВЗР, в котором ванна расплавленного металла находится под диском. Авторами данной книги предложено [49] в отличие от ранее принятых представлений [50] процесс извлечения (экстракции) материала разбить на три стадии (I–III) (рис. 21).

Стадия I — материал начинает затвердевать на кромке диска, погруженной в расплав. При этом затвердевающий материал находится между холодным диском и ванной расплава, следовательно, его толщина будет зависеть от скорости вращения диска (т.е. от времени нахождения затвердевающего материала на диске над поверхностью расплава), от градиента температур, коэффициента теплопередачи расплав — диск, теплофизических свойств расплава и других факторов. По мере продвижения кромки диска под поверхность расплава на ней затвердевают новые порции материала, в результате чего слой постоянно утолщается. Не требует дополнительных доказательств тот факт, что охлаждение затвердевшего материала неравномерно по толщине вследствие его ограниченной теплопроводности. Охлаждение первых, самых близких к диску порций расплава происходит с наибольшей скоростью. Следовательно, скорость охлаждения можно увеличить за счет сокращения времени контакта диска с расплавом. Можно предложить два варианта осуществления этого предложения. Первый — увеличение скорости вращения диска. Это дает хорошие результаты, но до определенного предела. Причина этого будет

проанализирована ниже. Второй вариант — сокращение протяженности контакта диска с расплавом специальными методами. Этот вариант тоже приводит к хорошим результатам, но в некоторых случаях его трудно осуществить.

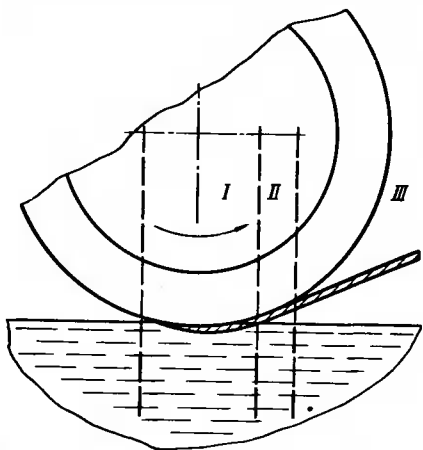


Рис. 21. Три стадии (I–III) высокоскоростного затвердевания расплава [49]

Стадия II — охлаждение частично или полностью затвердевшего металла на диске после выхода из расплава. На этой стадии происходит быстрое охлаждение материала за счет передачи тепла диску. Очевидно, что увеличение продолжительности этой стадии однозначно приводит к повышению степени охлаждения. Ее длительность определяется соотношением сил адгезии затвердевшего материала к диску, с одной стороны, и центробежной силой — с другой. Поэтому увеличение скорости вращения диска приводит к сокращению стадии II. Следовательно, скорость охлаждения нелинейно зависит от скорости вращения диска.

Увеличение стадии II чрезвычайно важно для получения метастабильных фаз, в том числе аморфного состояния. В ряде случаев необходимы не только получение скоростей охлаждения не ниже 10^6 – 10^8 К/с, но и достижение низкой температуры получаемого материала на выходе с диска.

Для того чтобы надежно прогнозировать образование метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов или аморфного состояния в металлах, необходимо знать два фактора: зависимость кинетики образования (или распада) метастабильного состояния от температуры и температурную зависимость скорости охлаждения материала. Сопоставив две эти зависимости, можно судить о возможности получения заданной структуры. Из анализа зависимости кинетики распада от температуры для аморфных сплавов, в частности для сплава Fe–Ni–P–B, известно, что максимальную скорость охлаждения нужно иметь в интервале от температуры плавления до температуры порядка 700 К. Этот температурный интервал в большинстве случаев характерен для второй стадии, следовательно, именно там необходимо обеспечивать высокую скорость охлаждения.

Стадия III — охлаждение материала, отделившегося от диска. При работе на воздухе или в защитной атмосфере эта стадия обычно не представляет затруднения, охлаждение происходит главным образом за счет конвективного теплообмена. В вакууме охлаждение происходит только за счет излучения и со значительно меньшими скоростями, чем в случае использования газовой атмосферы. Одним из вариантов решения проблемы ускорения охлаждения в этом случае является сбор частиц в охлаждаемое вакуумное масло.

При правильном подборе технологических режимов охлаждение до необходимой температуры происходит полностью на стадии II, и стадия III не оказывает влияния на свойства материала.

Регулировать соотношение этих стадий необходимо для осуществления процесса охлаждения с заданной скоростью, поэтому возможность этого должна быть заложена в конструкции установки. Стадию I можно уменьшить либо сокращением протяженности контакта диска с расплавом (уменьшением угла контакта θ), либо увеличением числа оборотов диска. Поэтому целесообразно иметь высокооборотный привод диска-кристаллизатора. При работе на воздухе или в защитной атмосфере при достаточно высоких давлениях (> 1 кПа) скорость вращения диска будет ограничиваться из-за создаваемого диском газового потока, который охлаждает расплав. Вторым фактором, сдерживающим применение сверхвысоких скоростей вращения диска, является центробежная сила. При увеличении центробежной силы угол вылета материала (касательная к точке отрыва материала от диска) уменьшается, и вследствие этого сокращается из-за раннего отрыва материала продолжительность второй стадии, что является нежелательным. Кроме того, при дальнейшем увеличении центробежной силы возможен отрыв материала еще на первой стадии и попадание полученных дисперсных частиц обратно в расплав. Можно рассчитывать, при какой скорости вращения материал будет отрываться от диска, если известна сила адгезии. Увеличивать силу адгезии можно спе-

циальными добавками в состав получаемого материала, но это требует детальных исследований. Увеличение радиуса диска как средство повышения линейной скорости вращения ограничивается как техническими трудностями (сложность балансировки высокооборотных дисков большого диаметра), так и увеличением угла контакта диска с расплавом, что снижает скорость охлаждения.

Большое внимание уделяется разработке тепловой модели процесса ВЗР. Например, в работе [50] проанализированы условия получения аморфной ленты на кромке диска.

Используя полученное в данной работе распределение температурного поля на первой стадии, предлагается для определения толщины получаемых частиц использовать решение уравнения Стефана:

$$T_3(x, \tau) = T_D + (T_3 - T_D) \frac{\operatorname{erf}(x/\sqrt{2a\tau})}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{2a\tau})}, \quad (36)$$

где T_D — температура диска; T_3 — температура затвердевания расплава; x — толщина затвердевшего слоя; τ — время контакта; a — температуропроводность расплава.

При этом можно определить толщину затвердевшего слоя h_1 в зависимости от времени контакта:

$$h_1 = \beta \sqrt{\tau}, \quad (37)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\lambda_p(T_3 - T_D)}{\rho_T \Delta H}},$$

здесь λ_p — теплопроводность расплава; ΔH — теплота плавления сплава; ρ_T — плотность материала.

Время контакта можно выразить через скорость вращения диска и угол контакта диска с расплавом:

$$\tau_1 = 30\theta / \pi n, \quad (38)$$

где θ — угол контакта диска с расплавом; n — скорость вращения диска, об/мин.

Тогда толщина слоя

$$h_1 = \beta' / \sqrt{n}, \quad (39)$$

$$\beta' = \sqrt{\frac{60\lambda_p\theta\Delta T}{\pi\rho_T\Delta H}}, \quad \Delta T = T_3 - T_D.$$

Толщина слоя может быть больше рассчитанной на величину вязкого слоя сдвига (если он извлекается из расплава) и равное (рис. 21).

$$h_2 = (\nu/\beta') \cdot (1/\sqrt{n}), \quad (40)$$

где ν — кинематическая вязкость расплава.

Тогда суммарная толщина составит

$$h = h_1 + h_2 = [\beta' + (\nu/\beta')] 1/\sqrt{n}, \quad (41)$$

Пользуясь этой же тепловой моделью, можно определить скорость охлаждения материала на первой стадии (по принятой трехстадийной схеме охлаждения):

$$V_{охл} = A\Delta T^2/\tau, \quad (42)$$

где

$$A = C_T \lambda_p / \Delta H \lambda_T; \quad \Delta T = T_3 - T_D,$$

здесь C_T — теплоемкость материала; λ_T — теплопроводность твердого материала или для упрощения ее практического расчета в зависимости от угла контакта диска с расплавом

$$V_{охл} = (\pi A n \Delta T^2) / (30\theta). \quad (43)$$

Из выражения (43) можно определить минимальную скорость вращения диска для получения заданной скорости охлаждения:

$$n_{\min} = (30\theta Y_{охл}) / (\pi A \Delta T^2). \quad (44)$$

Максимальную толщину частицы, в которой весь объем материала затвердевает со скоростью не ниже заданной, можно определить из максимального времени контакта с расплавом:

$$\tau_{\max} = (A \Delta T^2) / V_{охл}. \quad (45)$$

Подставляя (45) в (37) и учитывая h_2 , получаем

$$h_{\max} = [\beta + (\nu/\beta)] \Delta T \sqrt{A/V_{охл}}. \quad (46)$$

После выхода диска из расплава меняются граничные условия охлаждения материала на диске (нет подвода тепла от расплава). Можно принять допущение, что нижняя поверхность частицы теплоизолирована. Для второй стадии это будет справедливо, поскольку тепловой поток от ленты (частицы) уравнивается тепловым потоком от поверхности расплава. Поэтому для нахождения распределения температур можно считать ленту неограниченной пластиной с толщиной, равной двойной толщине ленты. Для возможности аналитического решения зададим условия

$$T(x, 0) = \bar{T}(0) = \text{const};$$

$$T(0, \tau) = T_D = \text{const}.$$

Среднее значение температуры находится по формуле

$$\bar{T}(0) = \frac{1}{h} \int_0^h T(x, \tau) dx + \frac{\Delta H h_2}{C_T h_1}. \quad (47)$$

Второй член в правой части формулы (47) показывает увеличение температуры за счет теплоты кристаллизации (если она происходит) вязкого слоя сдвига, который находится в жидком состоянии в начале второй стадии ВЗР. Вследствие малой величины вязкого слоя в ряде случаев им можно пренебречь.

Распределение температур можно описать с помощью выражения

$$T(x, \tau) = T_d + (\bar{T}(0) - T_d) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos \mu_n (x/R) \exp(-\mu_n^2 F_0), \quad (48)$$

где $F_0 = a \tau / h^2$ — критерий Фурье; $\mu = (2n-1)(\pi/2)$.

Изменение температуры на нижней поверхности ленты описывается уравнением

$$\frac{T(0, \tau) - T_d}{T(0) - T_d} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \exp(-\mu_n^2 F_0). \quad (49)$$

Для того чтобы сохранить сформировавшуюся при затвердевании структуру, необходимо не только обеспечить высокую скорость охлаждения на первой и второй стадиях, но и охладить ленту (частицу) до такой температуры, при которой уже невозможен переход из метастабильного состояния в стабильное. В качестве примера можно принять, что температура материала на выходе из второй стадии в пять раз меньше, чем в ее начале. Тогда

$$\tau_2 = 0,75 (\beta^2 / a) \tau_1. \quad (50)$$

Хотя минимально необходимое время второй стадии значительно меньше времени контакта диска с расплавом, ее значение очень велико для получения заданной структуры и фазового состава расплава.

Изучение влияния параметров процесса ВЗР на форму и размеры получаемых порошков и волокон показало, что форма получаемой продукции зависит главным образом от типа обработки рабочей кромки теплоотводящего диска. При использовании острой рабочей кромки получается волокно и нанесение на кромку поперечных надрезов приводит к получению игольчатых порошков. Затушив кромку диска, можно получать ленту, а с нанесением надрезов — чешуйчатые порошки.

Для повышения производительности процесса используют диски с несколькими рабочими кромками¹ (рис. 22, а). Условия формообразования на дисках со сложной формой кромки рассмотрены нами в работе [51]. В качестве примера определим размеры узкой ленты, получаемой на диске с несколькими П-образными выступами (рис. 22, б). Для упрощения расчетов примем вначале краевой угол смачивания диска расплавом, равным 90° . В этом случае максимальная толщина ленты h_m (с учетом выступающих кромок) будет равна

$$h_m = h + m, \quad (51)$$

где m — глубина погружения диска в расплав; h — толщина затвердевшего слоя расплава. Ширина ленты c будет равна

$$c = a + 2h, \quad (52)$$

где a — ширина выступа.

¹ Пат. 3871439 (США), 1975.

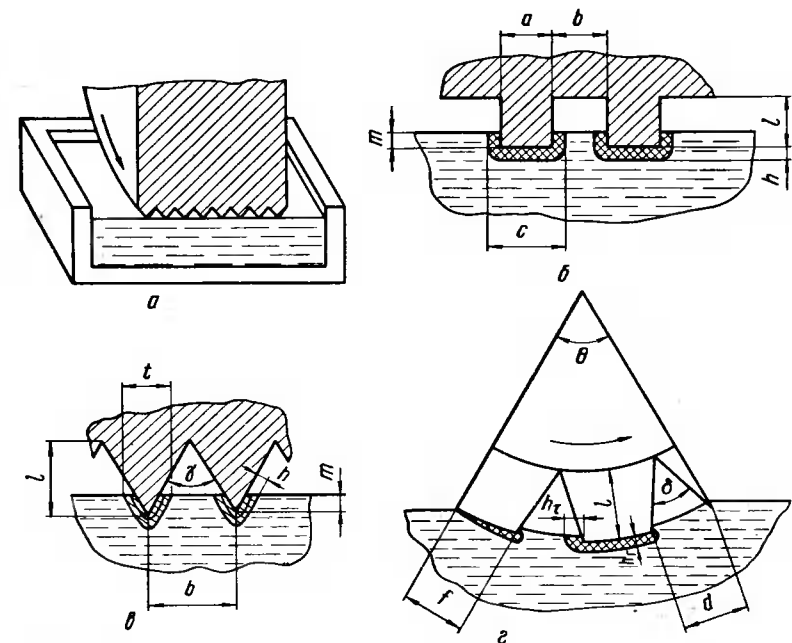


Рис. 22. Формирование продукции на кромке диска [51]:

а — одновременное получение большого количества волокон на одном диске; б — формирование профиля ленты на диске; в — формирование поперечного сечения волокна; г — получение отрезков волокна (иголок) или ленты

Площадь сечения ленты можно определить по формуле

$$S = h [a + 2m + (\pi h/2)]. \quad (53)$$

Для предотвращения слипания отдельных лент между собой необходимо соблюдать условия

$$b > 2h, \quad (54)$$

где b — расстояние между выступами, и

$$l > m, \quad (55)$$

где l — высота выступа.

В более общем случае необходимо учитывать смачивание диска расплавом. Используя уравнение Лапласа, можно выразить изменение уровня расплава под действием капиллярных сил:

$$k = (2\sigma \cos \alpha) / r \rho, \quad (56)$$

где σ — поверхностное натяжение; α — краевой угол смачивания расплава диска.

Радиус можно определить из выражения

$$r = (l - m) \operatorname{tg} \gamma / 2, \quad (57)$$

где γ — угол между выступами.

Приведенные уравнения (51), (53), (55), скорректированные посредством введения коэффициента k дополнительно к m , будут справедливы при любых α .

Для V-образных выступов (рис. 22, в) толщину профилированного волокна можно определить по уравнению

$$h_m = h + m + k. \quad (58)$$

Ширина волокна t может быть рассчитана по формуле

$$t = (m + k) / \cos \gamma/2 + 2 [h / (\cos \gamma/2)]. \quad (59)$$

Площадь сечения волокна

$$S = (\pi h^2) / 2 + [h (m + k)] / \cos \gamma/2. \quad (60)$$

Для предотвращения слипания волокон необходимо соблюдать условие

$$(l - m - k) \operatorname{tg} \gamma/2 > 2 h / (\cos \gamma/2). \quad (61)$$

Аналогично можно получить формулы для расчета сечения волокна на диске с любой формой кромки.

Для получения мерных отрезков волокон или ленты, иголок и порошка необходимо на кромку диска наносить поперечные надрезы. Их главная задача — прервать процесс затвердевания, сделать его циклическим. Наиболее просто это сделать, соблюдая соотношение (рис. 22, з)

$$d > \theta R, \quad (62)$$

где d — ширина надреза; θ — угол контакта диска с расплавом; R — радиус диска.

Однако этот путь не всегда осуществим, особенно при больших окружных скоростях вращения диска V и радиусах диска R по следующим причинам: снижается производительность диска вследствие уменьшения рабочей поверхности; увеличивается объем воздуха или другого газа, захватываемого диском и попадающего на поверхность расплава, что может привести к охлаждению и окислению, а также генерированию колебаний поверхности расплава.

Вследствие этого необходимо рассмотреть другие возможные варианты выполнения надрезов. По аналогии с расстоянием между выступами можно приблизительно определить минимальную величину надреза (насечки) по формулам типа (54) или (61). Однако необходимо учесть особенности процесса затвердевания расплава в области надрезов. Вследствие вращения диска образуется вязкий слой сдвига в расплаве, который определен в работе [50]. Поэтому внутри надрезов образуются как бы застойные зоны. Примем в расчетах, что температура расплава в застойной зоне приблизительно равна температуре затвердевания. Тогда скорость затвердевания в направлении, параллельном поверхности диска, может быть больше, чем в перпендикулярном. Приняв в застойной зоне $\Delta T = 0$, можно определить толщину затвердевшего слоя в тангенциальном направлении h_r (см. рис. 22):

$$h_r = h_r [1 + (c_p \Delta T / \lambda)], \quad (63)$$

где $h_r = h$ — толщина затвердевшего материала в радиальном направлении. Отсюда минимальная ширина надреза должна быть равна

$$d > 2 h_r [1 + (c_p \Delta T / \lambda)]. \quad (64)$$

Если надрез имеет треугольную форму с углом при вершине δ , то условие (64) можно представить в виде

$$(l - m - k) \operatorname{tg} \delta/2 > h_r [1 + (c_p \Delta T / \lambda)]. \quad (65)$$

Используя полученные формулы, можно рассчитать производительность процесса (H) при получении продукции любой формы. Ниже приведены некоторые расчетные формулы, не учитывающие возмущения поверхности ванны расплава и несбалансированность диска. При получении ленты на диске с несколькими рабочими кромками

$$H = 2 \pi R \omega h [a + 2(m + k) + \pi h/2] n, \quad (66)$$

где ω — частота вращения диска; n — количество рабочих кромок.

При получении волокна на диске с V-образными кромками производительность определяется:

$$H = 2 \pi R \omega n \{ (\pi h^2 / 2) + [h (m + k)] / (\cos \gamma/2) \}. \quad (67)$$

Получение иголок длиной $f + 2 h_r$ возможно с производительностью

$$H = \omega n \left[\frac{f}{f + d} 2 \pi R + 2 h_r i \left(1 + \frac{c_p \Delta T}{\lambda} \right) \right] \left[\frac{\pi h^2}{2} + \frac{h (m + k)}{\cos \delta/2} \right], \quad (68)$$

где f — длина выступа (расстояние между надрезами); i — количество выступов.

Чешуйчатый порошок, образующийся на выступах прямоугольной формы, можно получать с производительностью

$$H = \omega n h \left[\frac{f}{f + d} 2 \pi R + 2 h_r i \left(1 + \frac{c_p \Delta T}{\lambda} \right) \right] [a + 2(m + k) + \frac{\pi h}{2}]. \quad (69)$$

Наряду с простейшими видами продукции возможно получение частиц более сложной конфигурации. Особый интерес с точки зрения геометрической формы представляет для композиционных материалов форма так называемой "собачьей кости". Такие волокна имеют расширения на каждом конце. Они усиливают сцепление волокна с матрицей композиционного материала [41, с. 49–56].

Для осуществления процесса ВЗР в соответствии с расчетами заданной скорости охлаждения и формы получаемых частиц в МАТИ сконструирована серия установок типа "Циклон", позволяющих осуществить этот метод применительно к широкому спектру материалов [49].

Схема наиболее простой установки представлена на рис. 23, где охлаж-

даемый диск 2 приводится во вращение приводом 3, размещенным на подвижной раме 4.

Заданный уровень погружения диска в ванну 5 с расплавом 6 регулируется системой подъема 7. Температурный режим процесса осуществляется резистивным методом нагревателями из силита (SiC) или дисилицида молибдена (MoSi_2). Установка снабжена системой отсоса и сбора порошка 1, смонтированной на базе пылеулавливающего агрегата ЗИЛ-900 М. Диск-кристаллизатор выполнен из бронзы или меди диаметром 200 мм и шириной 25–30 мм. На рабочей кромке диска сформированы насечки различной конфигурации. Благодаря насечкам можно получать волокна и порошки игольчатой или чешуйчатой формы заданных размеров. Скорость вращения диска регулируется и может изменяться от 100 до 18000 об/мин.

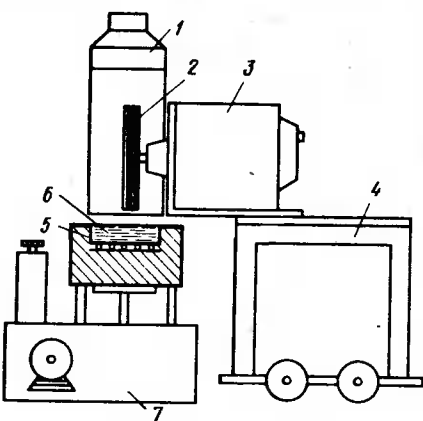


Рис. 23. Схема экспериментальной установки ВЗР

С помощью системы поддержания заданного уровня погружения диска в расплав регулируется толщина получаемой продукции. Толщина регулируется также и скоростью вращения диска-кристаллизатора. Размеры получаемых игольчатых и чешуйчатых порошков можно варьировать в пределах: длина 250–5000 мкм, толщина 10–500 мкм, ширина 100–2000 мкм.

Плавление металлов и сплавов осуществляется в ванне, выполненной из огнеупорного материала. Процесс получения порошков и волокон на установке "Циклон" ведут на воздухе или в защитной атмосфере. Поддержание заданного температурного режима осуществляется регулятором температуры ВРТ-3, работающим совместно с платино-платинородиевой термопарой. Рабочий интервал температур от 473 до 1873 К. Диск охлаждается водой.

Пульт управления установки "Циклон" смонтирован вместе с блоком питания мощностью 20 кВт, напряжением 220 В. Установка снабжена системой контроля и регулирования температуры и системой контроля скорости вращения диска, состоящей из автоматического тахометра ЦАТ-2М и строботахометра. Производительность установки зависит от формы и состава получаемого материала, скорости вращения диска и скорости подачи расплавленного материала.

Для получения материалов с высокой температурой плавления и для защиты от окисления создана установка, работающая в защитной атмосфере и вакууме, в которой использован полый вакуумный ввод вращения для непрерывного охлаждения диска [52].

Диск вращается с помощью регулируемого электропривода ЭТ1Е2-28У4 с клиноременной передачей. Скорость вращения может изменяться в пределах от 270 до 10000 об/мин. Контроль скорости вращения осуществляется цифровым тахометром ЦАТ-2М. Для охлаждения диска 1 в его полость через неподвижный внутренний вал 2 подается вода. Температура рабочей кромки диска поддерживается в интервале от 293 до 373 К. Манжетные уплотнения на валу 3 ввода предохраняют от натекания воздуха в рабочую камеру. Уплотнения вала и фланцев охлаждаются проточной водой, подаваемой в полости кожуха ввода 4. Вращающиеся детали высокооборотного ввода динамически сбалансированы (рис. 24).

В зависимости от свойств материалов, предназначенных для переработки в порошки и волокна методом ВЗР, установки типа "Циклон" различаются по методу подготовки расплава к диспергированию и температурному режиму ведения процесса. В зависимости от температуры плавления диспергируемых материалов и активности расплавов по отношению к материалу плавильных ванн и окружающей среде установки обеспечены резистивным и индукционным устройствами плавения. Модификации установок "Циклон" снабжены вакуумной системой и могут работать как с разрежением до 0,01 Па, так и в инертной или восстановительной атмосфере. Базовой конструкцией вакуумных установок "Циклон" является установка с резистивным методом плавления (рис. 25). Температурный режим установки обеспечивается вольфрамовым нагревателем. Установка "Циклон" с резистивным типом нагрева может работать от сети напряжением 220–380 В, снабжена понижающим трансформатором АСУ 40/05 А мощностью 40 кВт. Кроме того, установка оснащена регулятором напряжения РНТО 330–250 и регулятором температуры ВРТ-3. Интервал регулирования – до 2173 К в вакууме и до 1873 К в защитной инертной атмосфере. Контроль температуры осуществлялся термопарой ВР5-20.

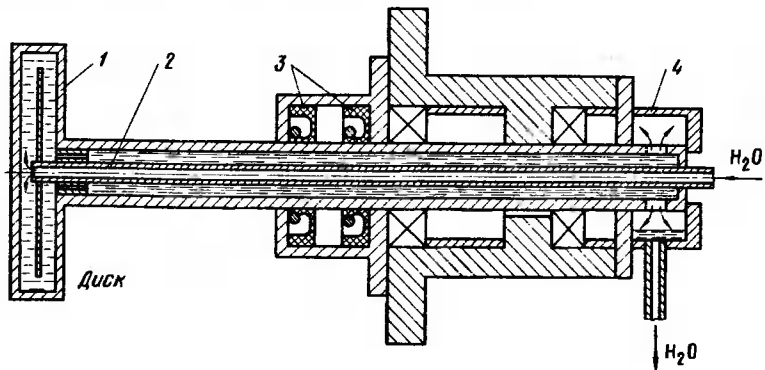
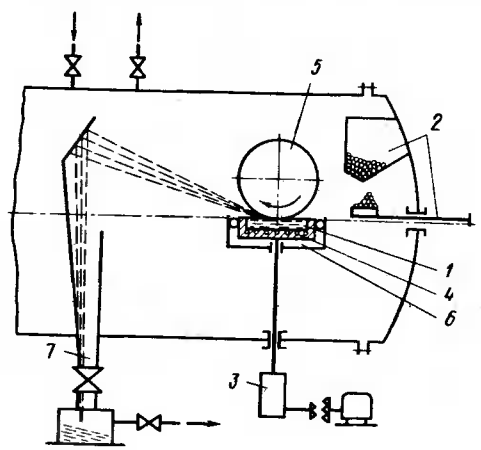


Рис. 24. Высокооборотный охлаждаемый вакуумный ввод установки типа "Циклон" [52]

Плавление металлов и сплавов осуществляется в ванне 1, выполненной из жаропрочных и инертных материалов по отношению к расплаву. Единовременная загрузка, например, железного скрапа, предназначенного для диспергирования, составляет 0,5 кг.

Процесс работы установки циклический, т.е. после выработки одной загрузки расплавленного материала диспергирование прекращается, и



в ванну погружается очередная порция скрапа в виде обрезков или стружки для последующего переплава. Для этих целей установка оборудована шлюзовой камерой с накопителем и дозирующим устройством 2.

Рис. 25. Схема вакуумной установки ВЗР [52]

Система поддержания уровня погружения диска в расплав 3 оборудована регулируемым электроприводом ЭТ1Т2-2У4 и понижающим редуктором. Для предотвращения колебаний ванны с расплавом перемещение нагревательного блока 4 относительно вращающегося диска 5 осуществляется по направляющим рамы, жестко закрепленной в корпусе камеры 6. Камера установок "Циклон" снабжена кожухом для водоохлаждения и оборудована смотровыми окнами.

Для извлечения проб порошка из камеры в процессе диспергирования установки оснащены вакуумным шлюзом и подвижным приемником 7. Приемник рассчитан на отбор проб массой 30–150 г по порошку. Основная масса порошка или волокна скапливается в бункере до окончания процесса.

Для перемещения блока нагрева, крышки блока нагрева, загрузочных и выгрузочных устройств внутри вакуумных камер установки имеют водоохлаждаемые вводы.

Для получения порошков и волокон из активных тугоплавких материалов, легко взаимодействующих с материалами плавильных ванн и окружающей атмосферой (например, титан и его сплавы), применено плавление цилиндрического слитка в полном индукторе.

Установка для диспергирования цилиндрического слитка, расплавленного в полном индукторе, снабжена полупроводниковым преобразователем частоты (ППЧ 100-2,4) мощностью 100 кВт с частотой выходного тока 3,0 кГц, оборудована индукционным блоком нагрева с электромагнитным поддержанием и регулированием высоты мениска расплавленного

материала. Максимальная температура расплава 2200 К. Контроль температуры осуществляется оптическим пирометром "Проминь" и термопарой ВР5-20.

Таким образом, на установках типа "Циклон" можно получить порошки игольчатой и чешуйчатой формы, а также волокна со скоростью охлаждения 10^6 К/с в достаточно больших для исследовательских работ и полупромышленных испытаний количествах.

Расчетная (без учета времени перегрузок и плавления материала) максимальная производительность установок "Циклон" составляет 2,5 кг/мин при скорости вращения диска 2000 об/мин. Расход охлаждающей воды и электроэнергии составляет 1 л и 0,3–0,7 кВт·ч соответственно на 1 кг диспергированного железа. На рис. 26 показан внешний вид образцов волокон и порошков аморфного сплава на железоникелевой основе, полученных в МАТИ [51].

Как было видно из приведенных выше расчетов, одним из наиболее эффективных путей повышения скорости охлаждения является сокращение угла контакта диска с расплавом. Для этих целей используют различ-

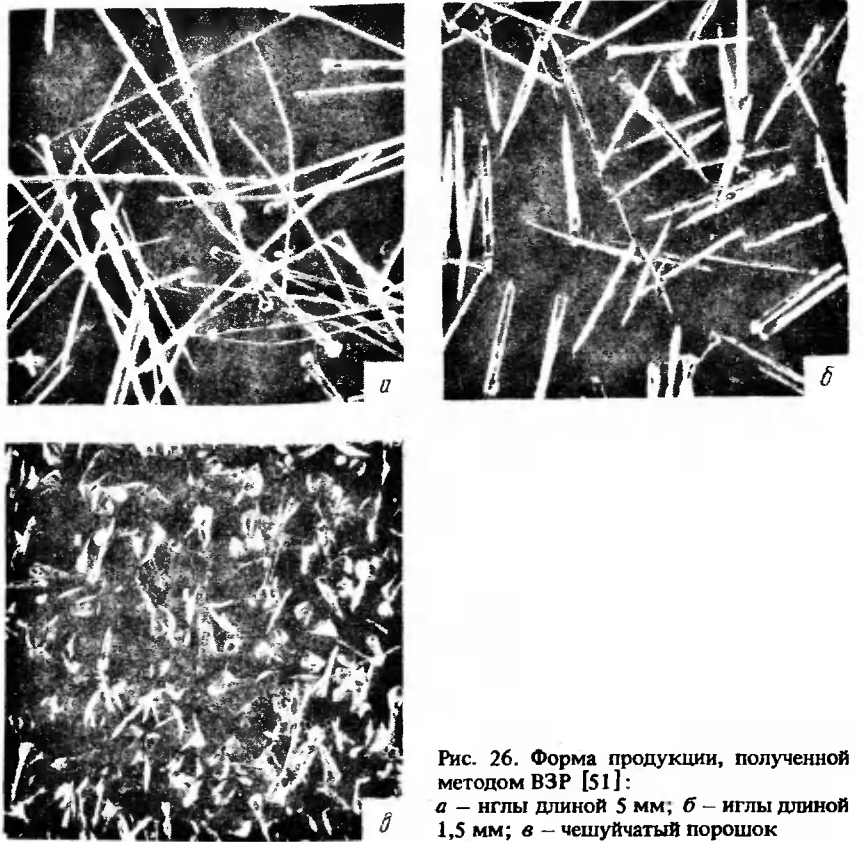


Рис. 26. Форма продукции, полученной методом ВЗР [51]: а – иглы длиной 5 мм; б – иглы длиной 1,5 мм; в – чешуйчатый порошок

ные приспособления, например в ванну расплава помещают щелевой капилляр, по которому расплав поднимается к диску (рис. 27, а); для этих же целей используют струю инертного газа (рис. 27, б) или вращающийся под поверхностью расплава вспомогательный цилиндр или конус (рис. 27, в). Протяженность контакта диска с расплавом характеризуется геометрическими размерами x и y (рис. 27, а, в).

Для уменьшения угла контакта диска с расплавом и одновременно для защиты расплава от охлаждения и окисления используют плавающую пластину с отверстием под диском (рис. 28). Пластина изготовлена из материала, не взаимодействующего с расплавом, и имеет плотность ниже плотности расплава. В результате давления пластины на поверхность расплава происходит выдавливание капли расплавленного металла из отверстия. Таким образом, в отверстии образуется купол расплава, регулируемый массой пластины и величиной ее площади. Вся остальная поверхность расплава закрыта пластиной и защищена от окисления и охлаждения.

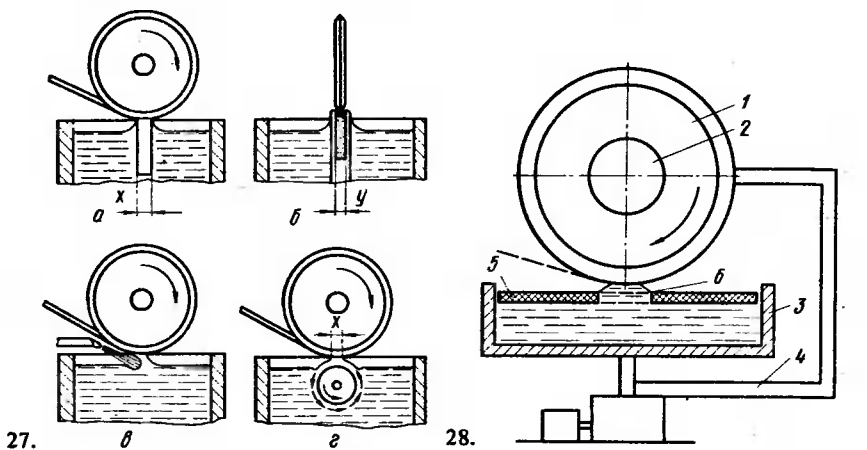


Рис. 27. Приспособление для уменьшения протяженности контакта диска с расплавом:
а, б — использование щелевого капилляра; в — поддув струей горячего газа; г — подъем расплава вспомогательным цилиндром

Рис. 28. Плавающая на поверхности расплава пластина:
1 — диск; 2 — привод диска; 3 — тигель; 4 — система поддержания заданного уровня погружения диска в расплав; 5 — плавающая пластина; 6 — отверстие в пластине

Пластина помогает также избежать колебаний и волн на поверхности расплавленного металла, нарушающих устойчивость процесса получения волокна или другой продукции.

В работе [46, с. 188–207] подробно рассмотрен процесс получения дисперсных материалов вытягиванием расплава из тигля и из висящей капли. Представляет интерес исследование влияния различных факторов на технологию получения, толщину и сечение получаемой продукции. Эксперименты проводили на сплаве Fe–42 % Ni. Отмечено, что этим методом без

особых затруднений получены все металлы и сплавы, имеющиеся в лаборатории. Угол заточки диска составлял 30° как для дисков с одной рабочей кромкой, так и для многозаходных дисков. Опробованы диски из меди, латуни, молибдена и различных марок графита. Для уменьшения эффективного диаметра получаемых волокон предложено смазывать поверхность дисков силиконовым маслом.

4. Метод молота и наковальни

Суть метода — жидкая капля расплавленного металла с помощью двух теплопроводящих пластин расплющивается в тонкую пленку. Различают две разновидности метода: когда движется одна пластина (метод молота и наковальни) и когда движутся обе пластины навстречу друг другу (метод двойного молота).

Метод молота и наковальни, или метод двойного молота, дает фольгу равномерной толщины, позволяя проводить замеры физических свойств на закаленных сплавах. Высокая кинетическая энергия молота способствует хорошему контакту с подложкой, но не ясно, до какой степени может быть рассмотрена деформация образца после кристаллизации. Вероятно, это будет зависеть от кинетической энергии молота и от степени переохлаждения расплава. Чем больше масса исходного образца, тем больше толщина фольги, но для достижения толщины < 50 мкм требуется тщательная регулировка.

Впервые такая установка описана в 1959 г. И.С. Мирошниченко и И.В. Салли [25]. Схема установки приведена на рис. 29.

Плавление небольших навесок металла осуществляется в печи Таммана 1. После расплавления печь переводят в положение, показанное пунктиром, и капля жидкого металла попадает в зазор между полированными

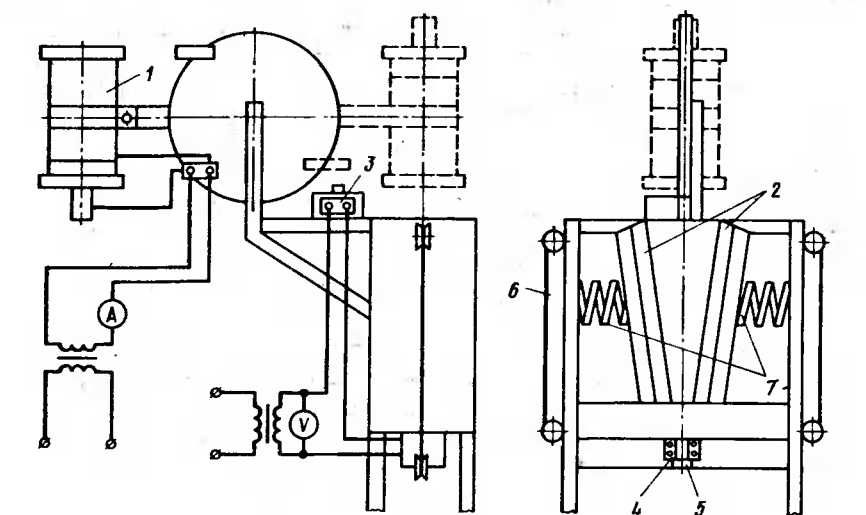


Рис. 29. Установка для расплющивания капли расплава [25]

медными пластинами 2. В это время замыкается контакт 3, включается магнитный пускатель 4 и сердечник 5 втягивается в катушку пускателя. При этом освобождаются гибкие тяги 6 и пластины с помощью пружин 7 превращают жидкую каплю в тонкую пленку (метод "расплющивания"). Нагревателем печи Таммана служит угольный цилиндр с наружным диаметром 15, высотой 68 и толщиной стенки 1,0–1,5 мм. Питание печи осуществляется электрическим током от сварочного трансформатора. Потребляемая мощность печи 12 кВт. При силе тока 200 А печь нагревается до температуры 1873 К за 1,5–2,0 мин. Максимально достигаемая температура нагрева 2273 К. Тигли для плавки металлов изготавливают из магнетита, графита, алунда и других материалов в зависимости от рода расплавляемого вещества.

В другой модификации установки охлаждающие пластины заменены дисками, которые приводятся в движение сжатым газом, поступающим из баллона. Необходимое давление газа создается в дополнительной емкости, расположенной между редуктором и электропневматическим клапаном. После включения электропневматического клапана сжатый газ, расширяясь, приводит в движение медные диски, с помощью которых происходит превращение жидкой капли в пленку. Движение дисков может осуществляться также с помощью электромагнитов. Толщина получаемых пленок зависит от скорости движения дисков, качества подгонки и одновременности их встречи с жидкой каплей. Во избежание образования перекоса предусмотрена самоцентрировка дисков [25].

Дальнейшим совершенствованием метода является плавка образцов во взвешенном состоянии и проведение всего процесса получения быстроохлажденных пленок в вакууме или инертной среде.

Перспективна для исследовательских целей новая модификация метода молота и наковальни при изготовлении образцов сплавов на основе тугоплавких металлов, многие из которых имеют температуры плавления около 2300 К. Суть метода заключается в закалке небольшой капли сплава, полученной дуговой плавкой в толстом медном тигле с использованием быстро движущегося медного молота. С помощью такой установки в работе [46, с. 140–146] получены в аморфном состоянии сплавы $\text{Nb}_{60}\text{Rh}_{40}$, $\text{Nb}_{55}\text{Ir}_{45}$, $\text{Ta}_{55}\text{Rh}_{45}$, $\text{W}_{60}\text{Ir}_{20}\text{B}_{20}$ и др.

Использование светового луча позволяет проводить плавку в вакууме, нагревая металл через смотровое стекло. Источник света мощностью 3 кВт дает возможность получать температуру примерно до 3300 К. Полученная капля расплава расплющивается медными пластинами [53, с. 140–146].

Этот метод для перевода сплавов в аморфное состояние используют все реже в связи с развитием методов получения ленты, с помощью которых можно производить более тонкие (и более длинные) образцы равномерного поперечного сечения, особенно приемлемые, например, для испытания механических свойств на растяжение.

5. Прокатка расплавленного металла

Подача капли или струи расплавленного металла в зазор между двумя вращающимися навстречу друг другу роликами (валками) позволяет получать ленту и чешуйчатый порошок.

Для повышения скорости охлаждения при затвердевании желательно, чтобы расплав попадал точно в зазор между роликами. Необходимо, чтобы эти ролики были очень твердыми для долговечности и очень точно механически обработаны для равномерности получаемого изделия. Обычно их изготавливают из закаленной стали или наносят толстые хромированные покрытия.

На рис. 30 приведена схема установки для получения тонкой ленты с помощью валков-кристаллизаторов. Небольшая навеска металла плавится в печи сопротивления 1. Струя гелия, подаваемая из баллона 2, проходит через плавильную печь и входит в зазор между валками-кристаллизаторами 3, что создает нейтральную атмосферу на пути получения ленты. После расплавления жидкий металл падает на дно печи, закрывает нижнее отверстие 4 и удерживается в этом положении силами поверхностного натяжения. Во избежание дальнейшего повышения давления в печи подача гелия временно прекращается. По истечении примерно 30 с гелий снова вводят в печь, но уже при более высоком давлении (около 0,6 МПа). В результате расплавленный металл выдавливается в зазор между валками-кристаллизаторами [25].

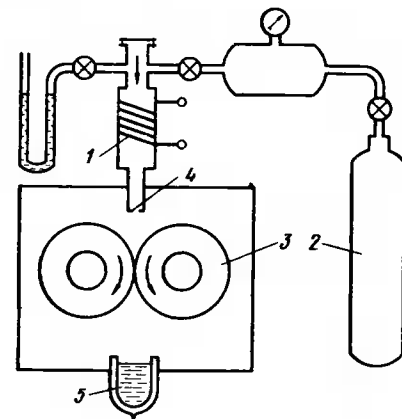


Рис. 30. Установка для прокатки расплава [25]

При диаметре валков 100 мм и скорости их вращения 300 об/мин скорость выхода ленты 15 м/с. Вышедшая из валков лента попадает в сосуд с жидким азотом 5, что позволяет предотвращать распад метастабильных фаз при охлаждении ленты в твердом состоянии. По данным [25], толщина получаемой на этой установке ленты 30–50 мкм.

Исследования лаборатории при Шеффилдском университете [41, с. 1–21], проведенные с использованием валков диаметром 80 мм, показали, что существуют особые проблемы, связанные с переводом сплава в аморфное состояние этим методом, которые не возникают при методе литья расплава на диск. Протяженность контакта l_k при закалке между двумя валками значительно короче; принимая, что диаметр струи D равномерный и в зазоре не остается жидкого расплава, в работе [41, с. 1–21]

показано, что $l_K \sim \sqrt{r_0 D}$, где r_0 — радиус валка. Для $D = 1$ мм получаем $l_K = 3,6$ мм, т.е. для скорости вращения валков 6000 об/мин продолжительность контакта примерно 0,25 мкс. Толщина сечения расплава — лента изменяется при перемещении между валками с минимумом в точке отделения от валков. Принимая среднее значение толщины половинного сечения для конечной толщины ленты 40 мкм равным 100 мкм, а величину теплоотдачи $h = 3 \cdot 10^5$ Вт/(м²·К), в результате подстановки этих значений, например, для сплава Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ получим, что охлаждение происходит только на 180 К. Хотя эта величина является весьма неопределенной, она качественно иллюстрирует проблему кратковременности контакта. Покидая ролики, лента охлаждается только за счет радиации и конвекции, скорость охлаждения находится на уровне 10³ К/с в зависимости от температуры.

Основным параметром, определяющим скорость закалки, является толщина ленты. Для получения тонкой ленты, кроме большой скорости вращения валков, необходимо также соблюдение точной дозировки в подаче расплава, сохранение необходимого перегрева, прецизионное выполнение всех деталей и узлов установки. При соблюдении всех этих условий можно получить непрерывную ленту толщиной примерно 10 мкм [25].

Метод прокатки расплава широко используется в СССР, Японии, США и других странах. Широкое распространение метода вызвано перспективностью его промышленного применения для получения ленты и листа из расплава. Несмотря на сравнительно невысокую скорость охлаждения (~ 10⁵ К/с), существуют промышленные установки для получения аморфных и микрокристаллических материалов.

Изучение процессов, происходящих при прокатке расплава, позволяет прогнозировать толщину ленты и скорость охлаждения [1, с. 864–869]. В последние годы расширились возможности метода — путем подбора технологических режимов и оснастки удалось получить композиционные двухслойные материалы и аморфные порошки. В работе [54] подачу двух расплавов (состава Ni₅₉Fe₁₉Si₈B₁₄ и Pd₈₀Si₂₀) осуществляли выдавливанием из двух тиглей, расположенных под небольшим углом друг к другу. Наиболее важными параметрами, определяющими условия получения аморфного композиционного материала из двух аморфных слоев, являются толщина лент и расстояние от места попадания расплава на валок до места соединения двух лент. Эти условия меняются в зависимости от диаметра валков, скорости их вращения, давления газа в тигле, температуры расплава и др. В результате исследования полученного композиционного материала были выявлены аморфная структура составляющих слоев и резко выраженный переход от одного слоя к другому. Определена высокая механическая прочность соединения слоев.

Для получения порошков прокаткой расплава выбирают такие режимы, при которых скорость подачи расплава недостаточна для получения сплошной ленты. В аморфном состоянии получены порошки сплавов Ni₇₅Si₈B₁₇, Co_{72,5}Si₁₂B_{15,5}, Fe₇₅Si₁₀B₁₅ [1, с. 99–105]. Два валка 2 диаметром 80 мм и шириной 30 мм вращаются со скоростью 5000–

10000 об/мин. Зазор между валками 0,1–0,3 мм. Металл плавится в кварцевом тигле 1 с выходным диаметром капилляра 0,3 мм, а затем выдавливается аргоном (избыточное давление 0,05–0,30 МПа). Поверхность валков, соприкасающаяся с расплавом, покрыта графитовой смазкой. Получающийся порошок охлаждается в валке со скоростью порядка 10⁵ К/с, а затем попадает для дальнейшего охлаждения в охлаждающую жидкость 3 (например, в воду) либо на вращающийся диск 4 (рис. 31).

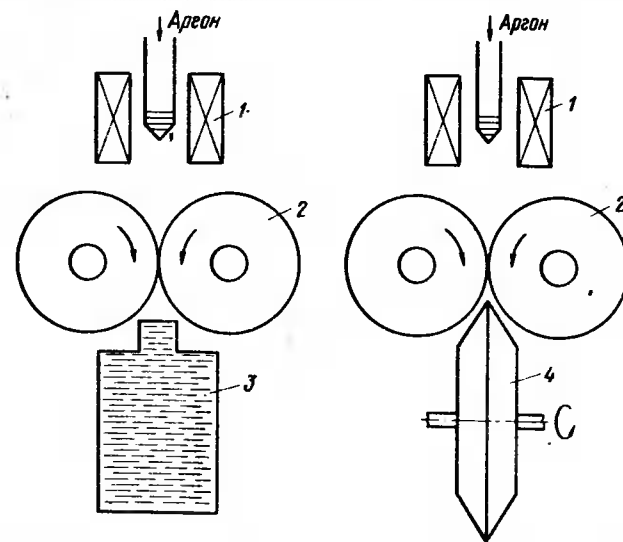


Рис. 31. Получение порошков прокаткой расплава в валках [1]

Установлены зависимости размера получаемых частиц от скорости вращения валков, давления газа в тигле, зазора между валками. Выход аморфной фракции сравнительно невелик и уменьшается с ~ 80 % для порошка с размером частиц ≤ 50 мкм до 50 % и менее при увеличении среднего размера частиц до 100 мкм.

6. Экструзия расплава

Методом экструзии расплава через капилляр можно получать нити (волокна) большой длины. Волокна из полимерных материалов и из расплавов стекла легко получают охлаждением струи жидкого материала в связи с его высокой вязкостью и низким поверхностным натяжением. Получение таким же способом волокон из металлических расплавов с низкой вязкостью и высокой поверхностной свободной энергией значительно сложнее.

В работе [55, с. 1–15] рассмотрены основные принципы процесса экструзии применительно к металлическим расплавам. Отмечено, что волокна имеют гладкую поверхность, близкую к идеальной, повышенную прочность. Можно получать как микрокристаллические, так и аморфные

волокон. Для этих целей используют установки¹, показанные на рис. 32. Тигель 1 (контейнер) установлен в камере 2, образованной цилиндром из кварца, закрытым сверху медной плитой, а снизу — плитой из нитрида бора, стянутыми стяжными болтами. В верхней плите имеются два отверстия — одно для измерения температуры расплава с помощью оптиметрического пирометра 3, другое — для подачи инертного газа под давлением, обеспечивающим экструзию. Камера с контейнером подвешена над резервуаром 4 с охлаждающей жидкостью, так что уровень его зеркала отстоит от нижней плиты камеры на расстоянии 0,2 см. Пространство между матрицей и зеркалом охлаждающей жидкости ограничено стенками цилиндра, прикрепленного к нижней плите и частично погруженного в жидкость. Полость этого цилиндра может быть либо вакуумирована, либо заполнена инертным или другим газом, способствующим образованию стабилизирующей пленки на поверхности нити. Внутри резервуара с охлаждающей жидкостью установлена вертикально труба 6, ось которой совпадает с осью матрицы; верхний конец ее находится ниже нижнего края цилиндра, образующего полость с вакуумом или газом, а нижний пропущен через отверстие в дне резервуара и находится внутри сливного бачка 7, откуда жидкость через теплообменник вновь перекачивается в основной резервуар. Над верхней горловиной трубы находится форсунка 8 в виде кольца, откуда жидкость под давлением тонкими струями направляется в горловину трубы. Температура охлаждающей жидкости регулируется с большой точностью и ее выбирают таким образом, чтобы у поверхности нити, экструдированной в жидкость через полость с газом или вакуумом, образовался режим зародышевого кипения. Выбор типа охлаждающей жидкости и ее температуры зависит от тепловой мощности струи металла, причем чем выше мощность, тем больше должны быть удельная теплоемкость, плотность, теплота испарения и теплопроводность жидкости и тем ниже ее температура. Кроме того, желательно, чтобы жидкость обладала низкой вязкостью, невоспламеняемостью, была нетоксичной и прозрачной. Для экструзии металлов с температурой плавления до 973 К (например, Al, Zn, Pb, Sn, Bi и др.) удовлетворительной охлаждающей жидкостью является холодная вода. Для металлов с температурой плавления 973—1273 К в качестве охлаждающей жидкости может быть 23 %-ный водный раствор NaCl при комнатной температуре, а для металлов, имеющих точку плавления в интервале 1273—2073 К, рекомендуется 21,6 %-ный раствор MgCl₂ при температуре 240 К и 51 %-ный водный раствор ZnCl₂ при температуре 211 К соответственно.

Процесс экструдирования происходит следующим образом. В контейнер загружают материал и разогревают с помощью индуктора, внутри которого находится камера с контейнером, до температуры плавления. Когда температура расплава поднимается выше точки плавления на 50—100°C, в контейнере создают избыточное давление инертного газа 0,07—0,14 МПа или такое, при котором скорость истечения металла из матрицы достигает необходимой (порядка 2 м/с) величины. Пройдя полость с ва-

куумом или со специальной атмосферой, струя попадает в трубу, по которой движется с такой же скоростью охлаждающая жидкость, и затвердевает. Структура поверхностных слоев нити зависит от температуры расплава в контейнере и давления инертного газа над его зеркалом.

Разработана модель процесса [55, с. 1—15]. Скорость охлаждения в зависимости от режимов изменяется в интервале 10³—10⁵ К/с. Сплав Fe—Ni—Cr—P—В получен в аморфном состоянии.

Основными недостатками процесса экструзии расплава являются нестабильность струи и необходимость использования специальных капилляров, что ограничивает возможности метода.

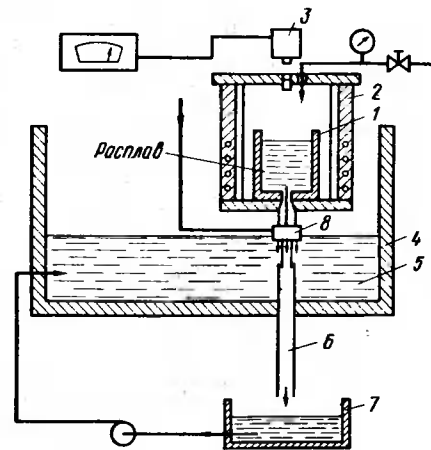


Рис. 32. Экструзия расплава

Для повышения устойчивости струи используют ее химическую стабилизацию [55, с. 20—31]. Она обеспечивает снижение поверхностного натяжения расплава при прохождении канала инструмента. Проведен анализ основных факторов процесса. Показано, что использование различных атмосфер (O₂/N₂, H₂S/N₂ и др.) существенно влияет на условия процесса и качество волокон из различных металлов и сплавов (меди, никеля, свинца, олова, висмута, цинка, алюминия, бериллия, золота нержавеющей стали, хромеля, бронзы и др.). Наиболее стабильна образующаяся на поверхности расплав — канал инструмента пленка окиси бериллия, высокую стабильность имеют пленки окислов кальция, алюминия, тория, несколько ниже стабильность окислов магния, титана, циркония.

Для промышленного использования метода принципиально важным становится вопрос о сборе получаемого волокна.

В работе [55, с. 94—97] исследован и осуществлен процесс высокоскоростной намотки волокон, получаемых из расплавов. Сложность задачи предопределялась высокой прочностью волокон, требующей достаточно большого натяжения при намотке, высокими инерционными и центробежными силами и ничтожно малым напряжением, разрушающим волокно на участке затвердевания. Проведен анализ силовых воздействий на волокно, приведены формулы расчета центробежной силы, необходимого натяжения и разрушающей силы на участке затвердевания. Создано натяжное устройство с контактным элементом скольжения, имеющим сложный профиль, что позволяет увеличивать натяжение без опасности обрыва во-

¹ Пат. 3960200 (США), 1974.

локна. Параметры вогнутой сложной поверхности контактного элемента определяют расчетом.

Для намотки тончайших металлических волокон, получаемых из расплава, необходимо учитывать гравитационные и аэродинамические силы. Действие первых может влиять даже на диаметр (и длину) волокна; при намотке и те, и другие силы могут быть причиной обрыва волокна [55, с. 94–97].

7. Метод Улитовского – Тейлора

Метод Улитовского – Тейлора [56] заключается в вытягивании вниз расплавленного металла, содержащегося первоначально внутри герметичной кварцевой трубки, до очень тонкого волокна. Расплавленное металлическое волокно, содержащееся внутри тонкой кварцевой оболочки, охлаждается и кристаллизуется за счет радиации и конвекции при отделении от источника тепла. Скорость охлаждения будет зависеть от диаметра, до которого эта кварцевая трубка вытягивается, от исходной температуры расплава и интенсивности теплоотвода.

В книге И.С. Мирошниченко [25] описан процесс вытягивания микропровода.

Навеску металла 2, необходимую для получения микропровода (рис. 33), помещают в стеклянную трубку 1 с оттянутым концом и вместе с последней вводят в индуктор высокочастотной установки 3. Металл плавится и нагревает до размягчения стеклянную трубку. После создания необходимого перегрева расплава нижняя часть стеклянной трубки путем прикосновения к ней стеклянным штабиком оттягивается и наматывается на вращающуюся бобину 6. С этого момента начинается формирование стеклянного капилляра со сплошным металлическим заполнением (литого микропровода в стеклянной изоляции). Убыль стекла компенсируется непрерывной подачей стеклянной трубки в зону индуктора. Расход металла ограничивается исходной навеской (капельный метод) или же восстанавливается путем введения в зону плавки стержня шихтового материала (непрерывный метод). На пути от микроволновки до приемного устройства микропровод проходит через струю протоочной воды 4, где и происходит затвердевание жилы микропровода 5.

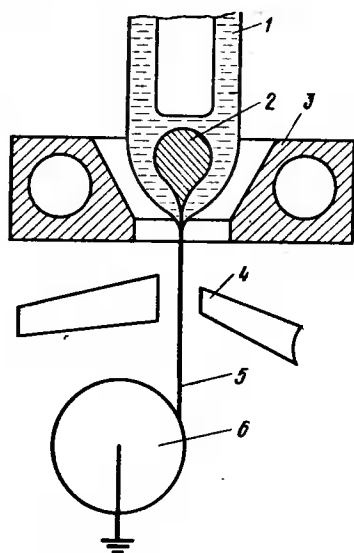


Рис. 33. Вытягивание расплава в стеклянном капилляре [25]

Основным условием [25] успешного получения литого микропровода в стеклянной изоляции является подбор соответствующей марки стекла. Необходимо прежде всего, чтобы при температуре литья вязкость стекла находилась в пределах 10^2 – 10^3 Па·с. Для металлов с температурой плавления около 1300 К пригодны обычные боросиликатные или свинцово-силикатные стекла (например, пирекс). Для металлов и сплавов с температурой плавления выше 1573 К применяется кварцевое стекло, для которого необходимые значения вязкости находятся в интервале температур 2000–2400 К.

В настоящее время освоено производство микропровода из латуни, марганца, чугуна, хромоникелевой стали, кремнистого железа и других сплавов на основе железа, кобальта, никеля, а также ряда химических соединений, в том числе и сверхпроводящих [25]. Геометрические параметры микропровода зависят от технологических режимов литья и вязкости применяемого стекла. При замене одной марки стекла другой диаметр жилы микропровода может измениться в несколько раз. Существующие аппаратура и технологические режимы позволяют получать микропровод от десятых долей микрона до нескольких сотен микрон. Толщина изоляции колеблется от 1 до 15 мкм для проводов с диаметром жилы менее 20 мкм.

В заключение необходимо отметить высокую производительность метода. Километры непрерывного микропровода получаются со скоростями до 1000 м/мин. При этом скорости закалки могут быть достаточны для получения некоторых микропроводов с аморфной металлической жилой [25]. В частности, получены аморфные сплавы в жиле микропроводов из сплавов $\text{Au}_{82}\text{Si}_{18}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Ni}_{78}\text{B}_{15}\text{Si}_7$ [57].

8. Напыление капель расплава на теплоотводящую подложку

Один из методов получения листов и широкой ленты в аморфном состоянии – напыление капель расплава. Можно провести аналогию между методами выстреливания и напыления, однако в последнем случае процесс происходит непрерывно. Для образования направленного потока расплавленных капель металла используют плазменные и газо-плазменные установки.

Сообщается [58] о получении аморфного легированного листа из сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ методом напыления газо-плазменной кислород-ацетиленовой горелкой. Отвод тепла осуществляется с помощью струи жидкого азота, принудительно подаваемой на поверхность напыленного слоя. Преимуществом данного метода является также отсутствие тигля для расплавления металла. Установка для получения аморфного листа (рис. 34) состоит из вращающегося медного барабана 1 диаметром 10 см и шириной 10 см. Скорость вращения барабана составляет 500 об/мин. Подача жидкого металла на барабан осуществляется с помощью распылительной горелки 2, в которую подается порошок сплава 3 и газы: кислород 4 и ацетилен 5. Охлаждение осуществляют жидким азотом 6, подаваемым на поверхность барабана с расходом 10^3 см³/мин. Скорость охлаждения капель расплава на барабане оценивается в 10^5 – 10^6 К/с [58]. Листы, снятые с

барабана, исследовали на наличие кристаллических фаз в аморфной основе. Лист толщиной 300 мкм имел некоторую степень кристалличности. При толщине листа 150 мкм кристаллизация не превышала 0,5 %. Плотность аморфного листа составляет 80–90 % от плотности образцов, полученных обычным методом.

9. Плазменное напыление

Плазменное напыление — широко распространенный метод получения защитных покрытий на различных металлах.

Традиционная технология нанесения защитных покрытий из металлов, окислов и различных соединений на металлические изделия позволяет

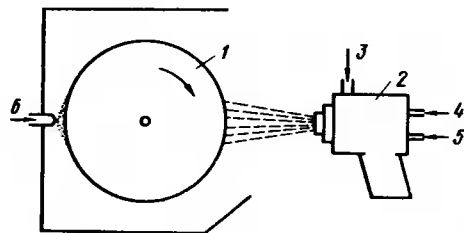


Рис. 34. Получение аморфного листа напылением [58]

получать напыленные слои толщиной от нескольких сотых долей миллиметра и более. При этом обычно напыляемую поверхность не только не охлаждают, но и подогревают для улучшения сцепления покрытия с основой. Для достижения сверхвысоких скоростей охлаждения необходимо интенсивно охлаждать расплав, попадающий на поверхность подложки. Это достигается либо охлаждением напыляемого слоя струей инертного газа под большим давлением, либо использованием специальной водоохлаждаемой подложки.

В работе [59] описана плазменная установка, использованная для получения пластин аморфного сплава $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ толщиной 750 мкм. Порошок необходимого состава подается питателем в плазменную струю, расплавляется и ускоряется в ней, а затем попадает на торцовую поверхность вращающегося охлаждаемого диска. Для получения слоя равномерной толщины плазменная головка (плазмотрон) перемещается по заданной программе. Полученное покрытие имело пористость 12–15 %. Исходный порошок сплава $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ измельчался до размера менее 45 мкм.

Перекрестное охлаждение струями аргона использовано для получения покрытия из сплава Ni–Nb. Исходный порошок имел размер частиц менее 150 мкм. Приблизительно 85 % покрытия находилось в аморфном состоянии.

10. Лазерное глазурование

Теоретический анализ условий затвердевания тонкого слоя расплава, образующегося при воздействии излучения лазера на поверхность массивного материала, приводит к выводу о возможности получения аморфного слоя ("глазурования") деталей машин с целью существенного повышения

их износостойкости [60]. При переплавлении тонкого слоя массивного образца кристаллическая подложка не отделена от расплава тонким слоем газа и (или) адсорбированных примесей и имеет тот же химический состав, что и затвердевающий расплав. Наличие этих условий отличает процесс расплавления тонкого поверхностного слоя от обычных схем закалки из жидкого состояния.

Теплофизические оценки [60] показывают, что при данной схеме закалки из жидкого состояния необходимые для получения аморфной структуры скорости охлаждения $V_{\text{охл}} = 10^6 - 10^8$ К/с достигаются при соблюдении следующих условий: плотность поглощенного теплового потока должна составлять $10^5 - 10^7$ Вт/см² при времени воздействия теплового источника (лазерного или электронного пучка) $10^{-3} - 10^{-6}$ с. Необходимая для достижения заданной высокой скорости охлаждения плотность поглощенного потока снижается с увеличением времени воздействия. Облучению подвергали сплавы $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{16}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{83}\text{P}_{13}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{73}\text{P}_{12}\text{C}_{11}\text{Si}_4$ и $\text{Fe}_{69}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_{10}$. Выбор сплавов обусловлен относительной легкостью их аморфизации. Сплавы получены в индукционной печи сплавлением исходных компонентов. Облучение поверхности массивных образцов (диаметр 10–15 мм, высота 10–20 мм) проводили излучением непрерывного CO_2 -лазера в струе гелия с плотностью мощности $q \approx 2 \cdot 10^4$ Вт/см² при времени воздействия пучка около $2 \cdot 10^{-1}$ с. Кроме того, образцы облучали на импульсно-периодическом ТЕА CO_2 -лазере и в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па с энергией импульса 2,5 Дж, длительностью импульса 100–200 нс, $q = 10^8 - 10^9$ Вт/см² и частотой следования импульсов 10 Гц в течение 3 мин. Облучение проводили с разверткой луча по спирали, на каждую точку поверхности приходилось примерно 10 импульсов, а суммарная поверхность облучения составляла 1–2 см² [60].

Скорость охлаждения оказалась недостаточной для получения в аморфном состоянии сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. В остальных сплавах получен аморфный слой толщиной 15–20 мкм.

Метод лазерного глазурования пригоден для получения аморфных сплавов на основе тугоплавких металлов, например $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. Кроме того, можно наплавлять покрытия на различные подложки, используя смеси порошков, образующих легко аморфизируемые сплавы. Получены аморфно-кристаллические слои при лазерном воздействии на смеси порошков Cu + 50 % Zr и Ni + 40 % Nb на различных подложках [61]. Непрерывная подача порошка или проволоки в зону лазерного расплавления дает возможность получать многослойные объемные изделия, например диски, для газотурбинных двигателей [46, с. 87–93].

11. Получение аморфных порошков методом электроэрозии

Метод получения порошков электроэрозией основан на пропускании мощного электрического разряда между двумя электродами в среде диэлектрика. За счет энергии разряда происходит расплавление или испарение участков поверхности электродов, а затем оторвавшиеся от элект-

рода или конденсировавшиеся частицы охлаждаются в окружающей среде.

Таким образом, получен аморфный порошок сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [62]. Электроды соответствующего состава отливали в виде стержня сечением 2х2 см. Процесс электроэрозии осуществляли на серийной установке в среде керосина. Установка состоит (рис. 35) из источника питания, заряжающего конденсатор и ванны с погруженными в дизлектрик 1 электродами 2. Емкость конденсатора 1 мкф, напряжение 120 В. Полученный порошок 3 подвергали электросепарации и промывали ацетоном.

Из набора частиц выделяли две фракции: тонкий (3–5 мкм) и "грубый" (15–20 мкм) порошки, имеющие разные магнитные свойства.

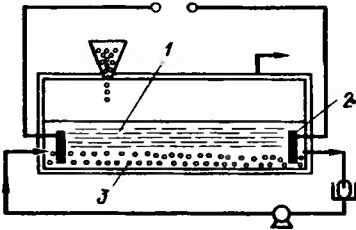


Рис. 35. Получение порошков методом электроэрозии [62]

Для повышения производительности в зазор между электродами можно засыпать кусковые материалы или гранулы, соответственно увеличив мощность электроразряда.

В качестве одного из электродов можно использовать металлический корпус ванны [63, с. 294–305], вместо разряда конденсатора – высокочастотный разряд (10–40 кГц) силой тока 1,5–5 А. Свойства полученных аморфных порошков зависят от размера частиц и отличаются от свойств аморфной ленты аналогичного состава.

12. Получение порошка распылением расплавов

В порошковой металлургии метод распыления расплавов используют для получения порошков железа и сталей различного состава, цветных металлов (алюминия и его сплавов, меди, бронзы) и высоколегированных материалов. Создание в последние годы специализированных цехов, а также автоматизация процесса, совершенствование технологии и оборудования позволили получить высококачественные распыленные порошки.

Основные преимущества метода распыления заключаются в высокой производительности и автоматизации процесса, равномерном распределении компонентов сплава в каждой порошковой частице, мелкозернистой структуре порошка (за счет высокой скорости охлаждения при затвердевании) и хороших технологических свойствах порошка. Наиболее распространено распыление сжатым газом (рис. 36) или водой под высоким давлением. Выбор того или иного энергоносителя определяется требуемыми технологическими характеристиками порошка. Для получения неокисленных порошков применяют распыление нейтральными газами – азотом или аргоном. Так распыляют нержавеющие, быстрорежущие и некоторые другие высоколегированные стали. Защитную атмосферу применяют и при получении самовоспламеняющихся порошков – алюминия,

магния и их сплавов. Но в этом случае в нейтральный газ добавляют небольшое количество кислорода для получения тонкой окисной пленки на поверхности частиц, предохраняющей от воспламенения.

Распыление водой под высоким давлением применяют для получения малоокисленных частиц с регулируемой формой. Например, порошки железа, распыленные воздухом, содержат 6–8 % кислорода, а распыленные водой – не более 1–2 % и имеют при этом более высокую пикнометрическую плотность. Возможность влияния на формообразование частиц путем изменения плотности энергоносителя (соотношения вода – пар) является характерной для процесса распыления водой и позволяет регулировать размер и форму получаемых частиц.

Распыление расплавов газами позволяет достигать скорости охлаждения $10^3 - 10^4$ К/с, а распыление водой высокого давления – до 10^5 К/с. Поэтому можно использовать эти методы для получения некоторых легко аморфизуемых сплавов.

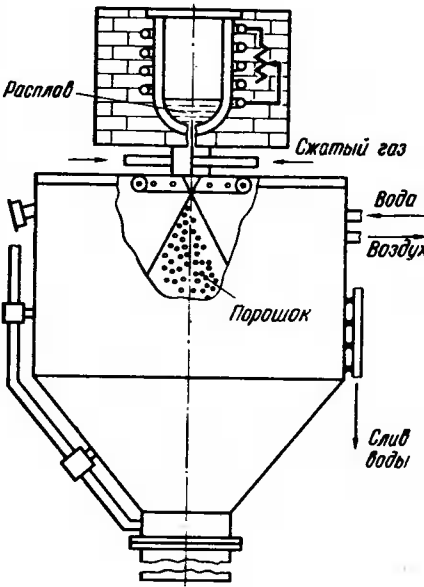


Рис. 36. Распыление расплава сжатым газом

В работе [64] исследованы свойства порошков, полученных распылением расплавов Fe–Si–B водной струей высокого давления. Получены порошки двух составов [% (ат.)]: 69 Fe – 17 Si – 14 B и 74 Fe – 15 Si – 11 B. Частицы распыленных порошков имеют вытянутую каплевидную форму. Наряду с кристаллической фазой (твердый раствор с о.д.к. решеткой) рентгеноструктурный анализ обнаруживает в порошках присутствие аморфной фазы. Объемное содержание аморфной фазы возрастает с увеличением дисперсности частиц распыленного порошка и в порошке фракции 15–20 мкм составляет более 80 %. Аморфное состояние частиц малых размеров обусловлено более высокой скоростью охлаждения этих частиц при распылении. Температура кристаллизации указанных аморфных порошков 69 Fe – 17 Si – 14 B и 74 Fe – 15 Si – 11 B равна 813 и 803 К соответственно; температура Кюри 706 и 718 К соответственно. Получение высокодисперсных аморфных порошков методом распыления расплавов

с последующим быстрым охлаждением частиц достаточно легко осуществимо и может найти широкое применение.

Центробежное распыление. Этот процесс основан на выдавливании расплава из быстро вращающегося контейнера (чаши) или отрыве капель расплава от плоского вращающегося диска (рис. 37, 38). До недавнего времени способ центробежного распыления применяли только для получения легкоплавких порошков. С освоением новых огнеупоров (материал тигля) эту технологию стали использовать и для получения порошков титановых и никелевых сплавов. Средний размер получаемых частиц

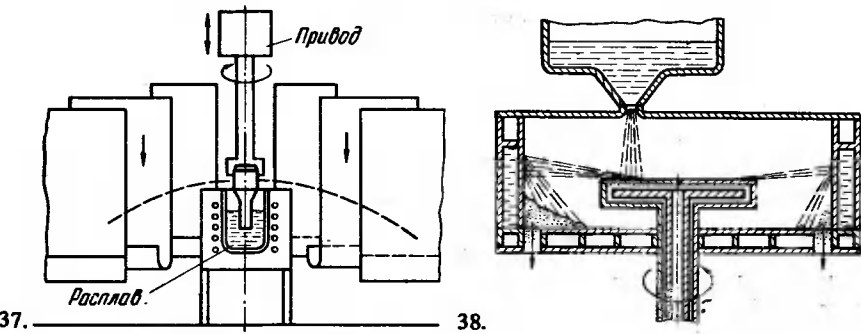


Рис. 37. Центробежное распыление расплава
Рис. 38. Распыление расплава вращающимся диском

обычно составляет 150–200 мкм. Специальные методы центробежного распыления — бестигельное распыление вращающегося с высокой скоростью слитка (несколько тысяч оборотов в 1 мин) и отрыв капель расплава позволяют получать мелкие сферические порошки. При этом достигается высокая скорость охлаждения расплава — до 10^5 град в 1 с. Такой метод позволяет получать порошки металлов, имеющих очень высокую чистоту.

Совершенствование метода центробежного распыления расплава увеличивает скорость охлаждения до 10^6 К/с и даже выше. Фирмой "Pratt and Whitney" (США) изготовлена установка [65] для центробежного распыления расплава в атмосфере гелия. Основные узлы установки (рис. 39) смонтированы в вакуумной камере 1 диаметром 2135 мм. Распылителем является металлический диск 2 диаметром 91,5 мм, вращающийся в горизонтальной плоскости со скоростью порядка 24000 об/мин. Над вращающимся диском расположено промежуточное разливочное устройство 3, в дне которого находится дозатор, из которого поток расплавленного металла направляется в центр вращающегося диска, имеющего вогнутую верхнюю поверхность.

Под действием центробежных сил расплавленный металл растекается в виде пленки по поверхности диска. От пленки расплава отрываются мельчайшие капли, которые пролетают через струю газа (гелия), подавае-

мого сверху вниз через множество сопел, расположенных радиально вокруг камеры. По расчетам, скорость охлаждения частиц в потоке гелия составляла 10^5 – 10^6 К/с. Охлажденный порошок собирается в сборники, подвешенные к дну вакуумной камеры и к дну циклонного сепаратора. Циклонный сепаратор отделяет порошок от гелия, выпускаемого из камеры, и газ после повторного сжатия возвращается в вакуумную камеру.

Температура гелия на входе в распылительную камеру 338–368 К. Сплав плавится в вакуумной индукционной печи 4 установленной в вакуумной камере над промежуточным разливочным устройством. Емкость

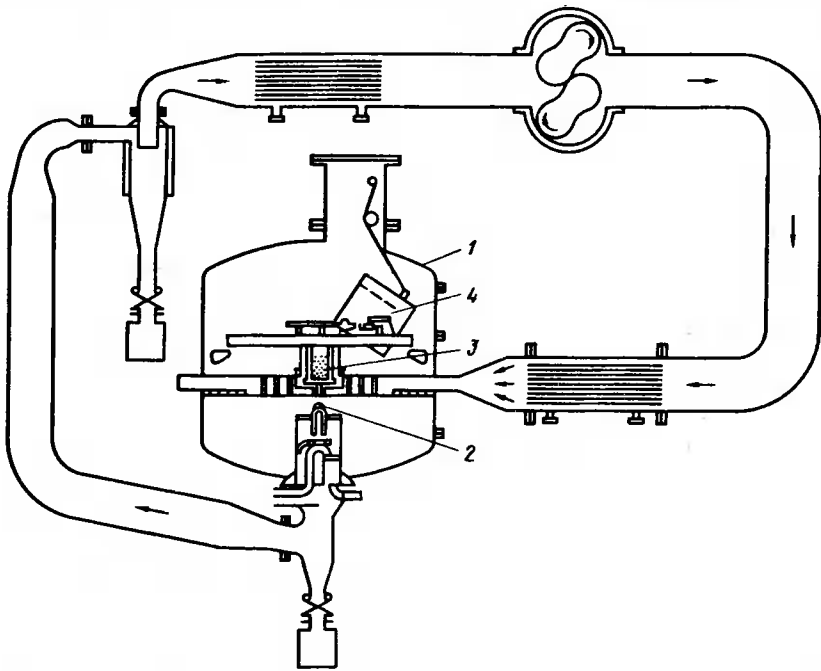


Рис. 39. Установка центробежного распыления расплава в гелии [65]

печи около 230 кг. Диск вращается пневмотурбиной, и он изготовлен из меди. Выход порошка размером менее 100 мкм составляет около 70 %.

В экспериментальных установках достигаются скорости охлаждения до 10^8 К/с. В работе [66] описана установка для проведения экспериментов по сверхбыстрому охлаждению в вакууме или инертном газе (аргоне) капель сплава 1, выдуваемых аргоном из отверстия в графитовом вертикальном тигле 2, находящемся в трубчатой высокочастотной печи 3 и попадающих на медный крылообразный кристаллизатор 4, вращающийся со скоростью до 10^4 об/мин (встречная скорость движения капли и кристаллизатора до 500 м/с) (рис. 40).

Еще одним методом, позволяющим уверенно получать скорости охлаждения 10^3 – 10^4 К/с, а в некоторых случаях и выше, является гранули-

рование расплава. Конструкции установок и результаты подробно рассмотрены в работе [67].

В работе [68] описана центрифуга для производства гранул со струйной водяной рубашкой. Водяная рубашка, вращающаяся по спирали, предотвращает расплющивание гранул от удара о стенку кожуха, приводит к быстрой кристаллизации металла и транспортировке гранул в "юбку". Отсюда они вместе с водой поступают в сетчатый приемник.

Производительность центрифуги зависит от скорости вращения стакана, диаметра и количества отверстий в нем, а также температуры расплава.

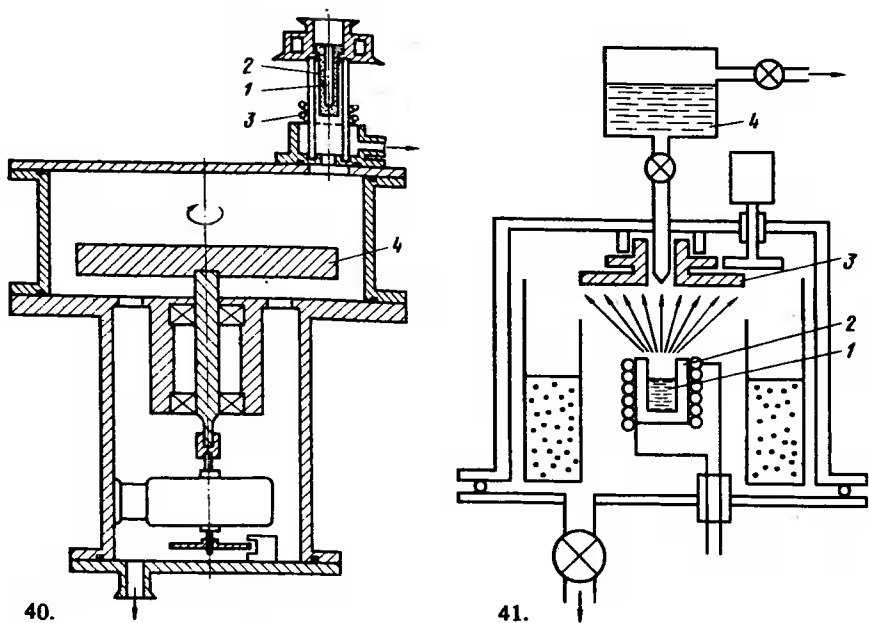


Рис. 40. Установка для сверхбыстрого охлаждения капель расплава [66]

Рис. 41. Метод термического испарения в вакууме [1]:
1 – расплав; 2 – тигель испарителя; 3 – подложка; 4 – охлаждающая жидкость

Наряду с промышленными и полупромышленными методами получения порошков распылением расплава существует много экспериментальных установок, работающих по различным схемам. Так, в работе [69] используются электромагнитные колебания для формирования капель и последующего управления их полетом. Направляя капли расплава в охлаждающую жидкость, можно получать высокие скорости охлаждения.

13. Вакуумное напыление

Методы получения тонких пленок широко распространены в радиоэлектронике, оптике и других областях техники. Процесс нанесения пленок в

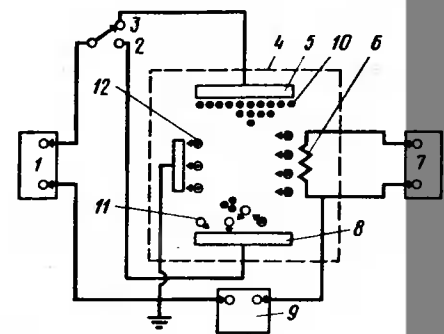
вакууме может быть разделен на три этапа: генерация потока частиц (атомов или молекул) осаждаемого вещества; перенос частиц от источника к подложке и осаждение (конденсация) на подложке.

По способу генерации потока частиц вакуумные методы подразделяются на метод термического испарения и метод распыления веществ ионной бомбардировкой (ионное распыление).

Метод термического испарения включает в себя нагрев веществ в специальных испарителях до температуры, при которой начинается испарение, и последующую конденсацию паров в виде тонких пленок на подложке (рис. 41). Для испарения используют резистивный, электронно-лучевой, индукционный, дуговой и лазерный нагревы [1, с. 897–900].

Ионное распыление происходит за счет бомбардировки быстрыми частицами (обычно положительными ионами газов) мишеней, изготовленных из осаждаемого материала. Выбиваемые с поверхности мишени атомы или

Рис. 42. Схема высокоскоростной триодной распылительной установки [70]:
1 – источник питания мишени; 2 – "напыление"; 3 – "очистка"; 4 – вакуумная камера; 5 – подложка; 6 – вольфрамовая нить; 7 – источник питания нити; 8 – мишень; 9 – источник питания плазмы; 10 – распыляемый материал; 11 – криптон; 12 – электроны



молекулы покидают ее и осаждаются на подложке. Для ионного распыления используются диодные и многоэлектродные системы, а также ионные источники (рис. 42) [70]. В последнее время широко используются разновидности диодных систем – магнетронное и высокочастотное (радиочастотное) распыление. Более подробно различные методы вакуумного напыления описаны в специальной литературе [71].

Методы вакуумного напыления можно использовать для получения аморфных сплавов несложного состава, так как при переносе атомов через газовую фазу может произойти изменение химического состава сплава.

Получены [72] сравнительно толстые (0,3–0,5 мм) аморфные пленки сплавов $\text{Fe}_{83,2}\text{B}_{16,8}$, $\text{Co}_{67}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{18}$, $\text{Co}_{73}\text{Fe}_6\text{Si}_{13}\text{B}_8$ и La-Fe . При этом использовалось ионно-плазменное распыление в атмосфере аргона (давление 0,01 Па) с разогревом плазмы пучком электронов. Подложка охлаждалась проточной водой. Скорость осаждения (роста пленки) составляла 100–500 нм/мин.

Термическим напылением получены [53, с. 249–257] сплавы $\text{Pb} - (25-75) \% \text{Au}$ и Cu-Zr (40–70 % Zr). Подложка охлаждалась жидким азотом. Имеется много сообщений о получении тонких пленок различных металлов и сплавов в аморфном состоянии. Для облегчения аморфизации

подложки интенсивно охлаждают, а также используются аморфные неметаллические подложки (например, стекло). В последнем случае целесообразно использование высокочастотного распыления для снятия заряда с подложки и повышения производительности.

14. Ионная имплантация

Имплантирование (внедрение) ионов в поверхность металлических материалов может при благоприятных условиях привести к образованию аморфного состояния. Бомбардировка никеля ионами P^+ при комнатной температуре (доза 10^{17} ион/см², энергия ионов 40 кэВ) приводит к образованию аморфной фазы в поверхностном слое. Аналогичные результаты дает облучение кобальта ионами P^+ , B^+ ; никеля – ионами Bi^+ , Du^+ ; железа – ионами P^+ , B^+ , Du^+ ; меди – ионами Ta^+ , W^+ ; платины – ионами Au^+ ; нержавеющей стали – ионами P^+ [41, с. 63–72, 73]. Имплантацию проводили при комнатной температуре в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па. Хорошие результаты дает имплантирование переходных ферромагнитных металлов ионами металлоидов.

Переход металла из кристаллического в аморфное состояние при облучении ионами происходит, по мнению авторов работы [41, с. 63–72], за счет постепенного накопления дефектов или разупорядоченных областей, стабилизируемых внедряемыми ионами.

15. Химическое и электрохимическое осаждение

Некоторые аморфные сплавы, например Ni–P и Co–P, можно получать химическим или электролитическим осаждением [24]. При электролитическом осаждении используют анод из чистого металла (никеля или кобальта) и медный катод. Electroды помещают в электролит соответствующего состава, температура которого примерно 75°C. Концентрация электролита для получения сплава Co–P с различным содержанием фосфора приведена в табл. 6.

Плотность тока поддерживается около 100 мА/см². Толщина осажденного слоя составляет от нескольких микрометров до долей миллиметра. Получены и тройные сплавы системы Co–Ni–P [24].

Т а б л и ц а 6. Электролиты, использованные для получения аморфных пленок сплавов системы Co–P, соответствующие составы и плотность приготовленных образцов [24]

Образец	Концентрация электролита ¹ (водный раствор), г/л			Характеристики пленки	
	H ₃ PO ₃	CoSO ₃	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	концентрация P, % (ат.)	плотность, г/см ³
1	65	39,4	181	23,6±1,0	7,90± 0,4
2	60	37,5	182	22,0	7,89
3	55	35,6	184	20,3	7,94
4	50	33,7	185	19,0	7,97

¹ Концентрация H₃PO для указанных образцов составляет 50 г/л.

Химическое осаждение аморфных сплавов кобальта, содержащих 5–9 % (ат.) P, осуществляется за счет управляемого автокаталитического процесса. Толщина пленки достигает 0,2 мм [24].

В работе [1, с. 51–54] сообщается о получении методом электроосаждения сплавов системы Ni–Co–B. Осаждение осуществляли на медную подложку при температуре 333 К, толщина пленок достигала нескольких десятков нанометров.

В работе [1, с. 93–96] приведены результаты по электроосаждению хрома и его сплавов с молибденом и вольфрамом. В качестве анода использована платиновая пластина, а катодом служила медная и железная пластина. За счет подбора электролита и плотности тока удалось получить аморфные пленки как чистого хрома, так и сплавов Cr – 2,3 % Mo, Cr – 5,2 % Mo, Cr – 12,3 % Mo, Cr – 5,8 % W, Cr – 7,6 % W, Cr – 7,8 % W. Температура кристаллизации полученных аморфных пленок изменяется в интервале 850–950 К [1, с. 93–96].

16. Получение аморфных материалов с помощью механического воздействия

О возможности получения аморфной структуры путем интенсивной обработки кристаллического тела как механическим путем, так и с помощью различных физических процессов было отмечено еще в работе [74]. Разрушение кристаллической решетки происходит при пластической деформации, ударных воздействиях, нейтронной бомбардировке и т.д. Одним из наиболее простых методов является аморфизация порошков при их измельчении. В работе [75] описана методика получения порошков сплавов системы Gd–Co в аморфном состоянии. Дроблению подвергали предварительно выплавленные и гомогенизированные сплавы состава GdCo₃, Gd₂Co₇, GdCo₅, Gd₂Co₁₇. Время дробления варьировалось от 15 мин до 15 ч. При небольших выдержках структура двухфазная (аморфная + кристаллическая), при увеличении времени измельчения образуется однофазная структура – аморфная. О степени аморфности судили по спектрам Мессбауэра, а также рентгеноструктурным данным. В той же работе [75] изучено влияние размола на магнитные свойства полученных порошков.

17. Определение скорости охлаждения

Для сравнения эффективности различных методов необходимо оценивать скорость охлаждения расплава. При скоростях 10⁶ К/с и выше прямые измерения скорости охлаждения практически невозможны, поэтому обычно используют косвенные оценки. Имеются сообщения об измерении скорости охлаждения по термограммам, снятым с использованием малоинерционных термпар и шлейфовых осциллографов [76], а также инфракрасной киносъемки [77]. Однако скорость охлаждения в работах [76, 77] не превышала 10⁶ К/с. Одним из наиболее распространенных является метод расчета скорости охлаждения по размеру дендритной ячейки [41, с. 1–23]. К настоящему времени накоплен очень большой экспериментальный материал по зависимости расстояния между ветвями дендри-

тов второго порядка (дендритного параметра) от скорости охлаждения. Обычно эта зависимость выражается в виде

$$dV_{\text{охл}}^a = b, \quad (70)$$

где a и b — постоянные; $V_{\text{охл}}$ — скорость охлаждения расплава; d — дендритный параметр сплава.

Зависимость справедлива, по данным работы [78], до 10^7 – 10^8 К/с, а по данным работы [79] — до 10^9 К/с и выше. Однако необходимо учитывать, что при таких скоростях в большинстве случаев происходит вырождение дендритного роста и формирование зеренной структуры. Применительно к сплавам алюминия зависимость (70) можно записать по данным работы [80]:

$$d = 1,75 \cdot 10^7 V_{\text{охл}}^{-0,9}. \quad (71)$$

В работе [81] зависимость скорости охлаждения от дендритного параметра включает теплоту плавления ΔH и теплоемкость расплава C_p :

$$V_{\text{охл}} = 108 \Delta H / d^2 C_p. \quad (72)$$

Недостатком данного метода является его трудоемкость (вследствие

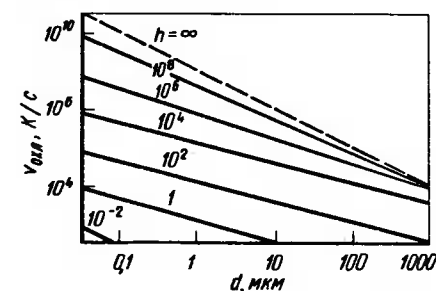


Рис. 43. Оценка скорости охлаждения по толщине частиц при различных коэффициентах теплопередачи h [82]:
1 — $h = \infty$; 2 — 10^8 ; 3 — 10^6 ; 4 — 10^4 ;
5 — 10^2 ; 6 — 1; 7 — 10^{-2}

малого размера зерна) и неприменимость его к расчету скорости охлаждения аморфных сплавов.

Теоретический расчет скорости охлаждения по толщине получаемой пленки выполнен в работе [82]. Были рассмотрены три режима охлаждения: 1) "идеальное" при значении критерия Нуссельта $N = hd/k$ более 30 (где d — толщина пленки, k — теплопроводность пленки, h — коэффициент теплопередачи на границе подложка — пленка), который реализуется, когда термический контакт между пленкой и подложкой совершенный ($h = \infty$); 2) при $N < 0,015$, когда процесс полностью контролируется поверхностью раздела; 3) при $0,015 < N < 30$ — промежуточный режим. Результаты полученных расчетов приведены на рис. 43. Экспериментальные значения скорости охлаждения независимо от материала подложки и состава сплава с хорошей степенью точности группируются между кривыми, соответствующими $h = 10^5$ и $h = 10^6$ Вт/(м²·К). Расчеты коэффициента теплопроводности проводились и другими авторами [83], но сопоставлять эти данные трудно вследствие различия в обработке

охлаждающей поверхности. Коэффициент теплопередачи существенно зависит от метода получения сверхвысоких скоростей охлаждения.

Зная коэффициент теплопередачи h , можно определить скорость охлаждения по формуле

$$dT/d\tau = [h(T_p - T_d)] / (\rho cd), \quad (73)$$

где ρ — плотность сплава; c — удельная теплоемкость сплава; d — толщина частицы (пленки, волокна); T_p — температура расплава; T_d — температура диска.

Хорошие результаты дают оценки скорости охлаждения, проведенные с учетом конкретных условий теплообмена, соответствующих тому или иному методу получения образцов.

Охлаждение пленок

В работе И.С. Мирошниченко [25] рассмотрено охлаждение тонкого слоя жидкости между двумя теплопроводящими подложками. Для удобства математического описания принимают, что процесс охлаждения начинается с момента, когда уже образовалась жидкая пленка определенной толщины.

Пленка толщиной 2δ , имеющая начальную температуру t_0 , приводится в соприкосновение с массивными теплопроводящими пластинами (средой¹). Температура пластин t_c остается неизменной в процессе охлаждения. При этом полагают, что температура пленки изменяется только в направлении теплоотвода. Для удобства используют избыточную температуру θ , представляющую разность между температурой пленки t и температурой среды t_c .

При этих предположениях уравнение теплопроводности Фурье записывают в виде

$$\partial\theta/\partial\tau = a(\partial^2\theta/\partial x^2), \quad (74)$$

где a — температуропроводность.

Начальные условия: при $\tau = 0$ $\theta = \theta_0$.

Граничные условия: а) на оси пластины при $x = 0$ $(\partial\theta/\partial x)_{x=0} = 0$; б) на поверхности пластины при $x = \delta$ соблюдается равенство

$$(\partial\theta/\partial x)_{x=\delta} = -(\alpha/\lambda)\theta_{x=\delta},$$

где α — коэффициент теплоотдачи; λ — коэффициент теплопроводности пленки.

Параболическое уравнение (74) для решения поставленной задачи применимо, если соблюдаются следующие условия [25]:

1. Расчет проводят только для однофазного (жидкого или твердого) состояния, когда отсутствуют внутренние источники тепла.

2. Несмотря на большие температурные градиенты, соблюдается неравенство $\tau_p(dq/d\tau) \ll \lambda t$, где τ_p — время релаксации; λ — теплопроводность; q — тепловой поток.

¹ В случае одностороннего охлаждения рассматривают половину толщины пленки (δ).

3. Конвективным теплообменом можно пренебречь, поскольку $(Gr \cdot Pr) \ll 10^3$, где Gr и Pr — критерии Грасгофа и Прандтля соответственно.

Общее решение уравнения (74) с учетом начальных и граничных условий может быть представлено в следующем виде:

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\theta_0 2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \cos(\mu_n x / \delta) \exp[-\mu_n^2 (\alpha / \delta^2)], \quad (75)$$

где $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \dots, \mu_n$ — решения уравнения $\text{ctg } \mu_n = \mu_n / Bi$. Продифференцировав уравнение (75) по времени, получают выражение для скорости охлаждения:

$$V = \frac{d\theta}{d\tau} = -\frac{\alpha}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \theta_0 \mu_n^2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \cos(\mu_n \frac{x}{\delta}) \exp[-\mu_n^2 (\alpha / \delta^2)], \quad (76)$$

где Bi — критерий Био; λ — теплопроводность пленки; α — коэффициент теплоотдачи на границе пленки с теплопроводящей подложкой.

Уравнения (75) и (76) позволяют получить зависимость температуры пленки и скорости ее охлаждения от времени, если известны теплофизические характеристики пленки и коэффициент теплоотдачи α .

При малых значениях Bi величина μ_1 также мала. Поэтому можно записать:

$$\mu_1 = \sqrt{Bi} = \sqrt{\alpha \delta / \lambda}. \quad (77)$$

В этом случае уравнение (76) приводится к следующему виду:

$$V = \alpha \theta / c \rho \delta. \quad (78)$$

И.С. Мирошниченко рассмотрел и другой процесс — вытягивание микропровода [25]. При охлаждении литого микропровода его можно рассматривать как бесконечный цилиндр радиусом r_0 , отдающий тепло в окружающую среду через боковую поверхность. Краевые условия приняты те же, что и для пленок. В этом случае решение уравнения теплопроводности имеет вид

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \theta_0 I_1(\mu_n)}{\mu_n [I_0^2(\mu_n) + I_1^2(\mu_n)]} I_0(\mu_n \frac{r}{r_0}) \exp(-\mu_n^2 \frac{\alpha}{\delta^2}). \quad (79)$$

Множители $I_0(\mu_n)$, $I_0(\mu_n(r/r_0))$, $I_1(\mu_n)$ представляют собой функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядка от действительного аргумента. Величины $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$ являются корнями характеристического уравнения

$$I_0(\mu) / I_1(\mu_1) = \mu / Bi \quad (80)$$

Для $Bi \rightarrow 0$ (практически при $Bi < 0,1$) можно ограничиться первыми членами ряда. Тогда

$$\mu_1 = \sqrt{2 Bi} \quad (81)$$

и уравнение (79) для $r = 0$ принимает вид

$$\theta = \theta_0 \exp(-2 \alpha \delta \tau / \lambda r_0), \quad (82)$$

откуда

$$V = d\theta / d\tau = 2 \alpha \theta / c \rho r_0. \quad (83)$$

Поскольку цилиндр состоит из металлической жилы и стеклянной изоляции, то

$$r_0 = r_{ж} + \Delta, \quad (84)$$

где $r_{ж}$ — радиус жилы; Δ — толщина изоляции. Для этого случая уравнение (83) записано [25] следующим образом:

$$V = \frac{2 \alpha \theta (r_{ж} + \Delta)}{\rho_{ж} r_{ж} c_{ж} + \rho_{и} c_{и} (2 r_{ж} \Delta + \Delta^2)}, \quad (85)$$

где $\rho_{ж}$ и $\rho_{и}$; $c_{ж}$ и $c_{и}$ — плотность и удельная теплоемкость металлической жилы и стеклянной изоляции соответственно.

Определение скорости охлаждения по формуле (85) возможно в том случае, если известен коэффициент теплоотдачи α на границе микропровода с проточной водой. Экспериментальные результаты по данному вопросу практически отсутствуют [25].

Охлаждение порошков

Порошки, получаемые распылением расплавов, охлаждаются путем теплообмена с газообразным или жидким энергоносителем [25, 84]. Скорость охлаждения может быть найдена из общего решения уравнения Фурье для шара радиусом r_0 [25]:

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \theta_0 (\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n) \sin(\mu_n r / r_0)}{(\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n) r / r_0} \exp(-2 \frac{\alpha}{r_0^2}), \quad (86)$$

где μ — корень характеристического уравнения,

$$\text{tg } \mu = \mu / (Bi - 1). \quad (87)$$

Для малых значений $Bi (< 0,1)$ уравнение (86) может быть записано в более простом виде:

$$\theta = \frac{\theta_0 \sin(\sqrt{3 Bi} r / r_0)}{\sqrt{3 Bi} r / r_0}. \quad (88)$$

Для центра шара ($r = 0$)

$$\theta = (\theta_0 r_0 / \sqrt{3 Bi}) \exp[-3 Bi (\alpha / r_0^2)], \quad (89)$$

откуда скорость охлаждения [25]

$$V = 3 \alpha \theta / c \rho r_0. \quad (90)$$

Разработаны методы оценки скорости охлаждения расплава на вращающемся диске.

В работе [41, с. 41–48] предложено процесс охлаждения материала на диске разбить на две стадии: 1) охлаждение при затвердевании, когда материал находится в ванне жидкого металла; 2) охлаждение, когда волокно или пленка извлечены из расплава, но еще находятся на диске. На первой стадии скорость отвода тепла определяется:

$$dQ/d\tau = \lambda S (dT/dx), \tag{91}$$

где λ — коэффициент теплопроводности; S — площадь контакта.

Однако

$$dQ/d\tau = \Delta H \rho_{\text{ж}} S (dx/d\tau), \tag{92}$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкого металла; ΔH — удельная теплота плавления сплава.

Градиент температуры при этом составляет

$$dT/dx = \frac{T_p - T_d}{\sqrt{\pi a \tau}}, \tag{93}$$

где $a = \lambda / (c\rho)$ — коэффициент температуропроводности.

При совместном решении уравнений (91)–(93) относительно времени затвердевания волокна толщиной d получим

$$\tau_d = \frac{(\Delta H \rho_{\text{ж}} d)^2}{4 (T_p - T_d)^2 \lambda c \rho}. \tag{94}$$

На второй стадии изменение температуры описывается уравнением теплопроводности

$$dT/d\tau = a (d^2 T/dx^2). \tag{95}$$

Решая уравнение (95), можно найти время остывания частицы на второй стадии:

$$\tau_2 = (\rho c x^2) / 16 \lambda. \tag{96}$$

Зная время затвердевания на двух стадиях, можно оценить среднюю скорость охлаждения [41, с. 41–48]:

$$dT/d\tau = \frac{T_p - T_d}{\tau_d + \tau_2}. \tag{97}$$

Среднюю скорость охлаждения можно оценить в любом случае, зная начальную и конечную температуры затвердевающей частицы и время ее охлаждения. Однако не во всех случаях такая информация будет достаточной, так как при получении метастабильных фаз необходимо знать скорость охлаждения в определенном температурном интервале, где скорость должна быть максимальной. Оценки скорости охлаждения по размеру дендритной ячейки и по толщине дают значения скорости в момент затвердевания без учета дальнейшего охлаждения. Поэтому их нецелесообразно использовать для прогнозирования образования метастабильных фаз.

Для надежного прогнозирования структуры и фазового состава материала необходимо знать скорость охлаждения не только в момент затвердевания, но и в процессе дальнейшего охлаждения. Кроме того, в производственных условиях необходимо выявить те технологические параметры, которые в наибольшей степени контролируют охлаждение, и поддерживать их на заданном уровне.

1. Низкотемпературная релаксация

Понятие "аморфная структура" является лишь качественной характеристикой структуры, отражающей отсутствие в ней дальнего порядка. Степень неравновесности или "разупорядоченности" ближнего порядка зависит от условий получения сплава. Это положение может быть проиллюстрировано (рис. 44) изменением относительного удлинения образцов, полученных при различных скоростях закалки [1, с. 501–504]. Величина избыточного свободного объема представляет собой одну из основных характеристик неравновесности аморфной структуры. Поскольку удлинение (в данном случае сжатие) металла непосредственно связано со свободным объемом, приведенные данные показывают, что с увеличением скорости охлаждения сплава растет степень неравновесности структуры.

Нагрев аморфных материалов приводит к изменению их структуры и физических свойств при температурах значительно ниже температур стеклования и кристаллизации. Исследование структуры сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ методом малоуглового рассеяния [86] при температуре 330°C, т.е. ниже температуры кристаллизации, показало, что небольшие изменения фиксируются уже через 1000 мин. Первый пик становится острее, а расщепление второго пика менее отчетливо. С увеличением времени выдержки появляются новые пики, которые становятся все более отчетливыми. Положение пиков совпадает с позициями атомов в г.ц.к. решетке с периодом $a_0 = 0,286$ нм. На рис. 45 приведена дифрактограмма сплава после отжига в течение 10^4 мин. На основании данных рентгеновского и электронно-микроскопического исследований можно сделать заключение, что

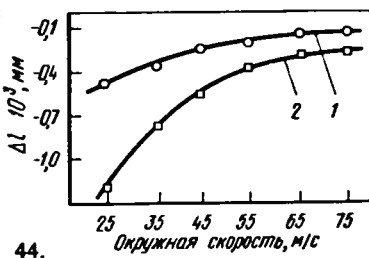


Рис. 44. Изменение длины ленты сплава $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$ при изотермической выдержке в зависимости от скорости закалки [1, с. 501–504]: 1 — $T = 502$ К; 2 — $T = 545$ К

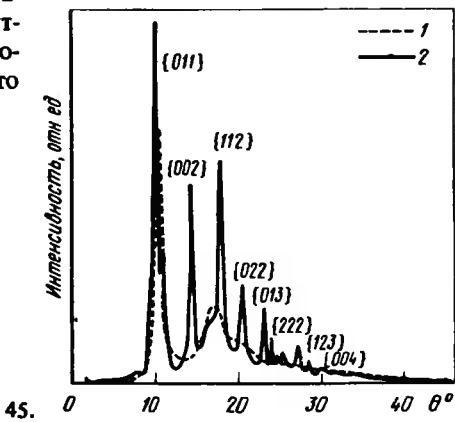


Рис. 45. Дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, после закалки (1) и после отжига при 330°C в течение 10^4 мин (2) [86]

превращение в аморфном сплаве при низкотемпературном отжиге протекает в две стадии. На первой стадии происходит постепенное превращение ближнего порядка в кластеры пересыщенного твердого раствора со структурой основного металла. На второй стадии происходит рост кластеров без значительной диффузии атомов. Структурные изменения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, очевидно, должны привести и к изменению физических свойств сплава. Такого рода исследования были выполнены авторами работы [85]. Результаты исследований приведены на рис. 43. В числе различных физических свойств, представленных на этом рисунке, приведен так называемый параметр разупорядочения, предложенный авторами работы [87], который представляет собой отношение радиуса сферы r_s , за пределами которой ближний порядок исчезает, к расстоянию между ближайшими соседними атомами r_1 , т.е. $\xi = r_s/r_1$. Мы сохраняем название этой величины, предложенное авторами работы [87], хотя полагаем, что было бы правильнее назвать его параметром упорядочения, поскольку с ростом упорядочения его значение возрастает. Результаты, приведенные на рис. 46, показывают, что на начальной стадии отжига в течение 200 мин параметр разупорядочения изменяется слабо, а затем начинает быстро увеличиваться. В это же время на кривых функции парного распределения появляются первые пики. Внутреннее трение и электрическое сопротивление начинают снижаться уже на начальной стадии отжига. Поскольку эти свойства чувствительны к структуре сплава, их изменение свидетельствует о том, что сплав начинает претерпевать определенные структурные изменения уже в самом начале отжига.

Авторы работ [88, 89] изучали влияние температуры отжига на пластичность металлических стекол, измеряемой так называемым U-методом, который состоит в том, что изогнутую в виде буквы U аморфную ленту

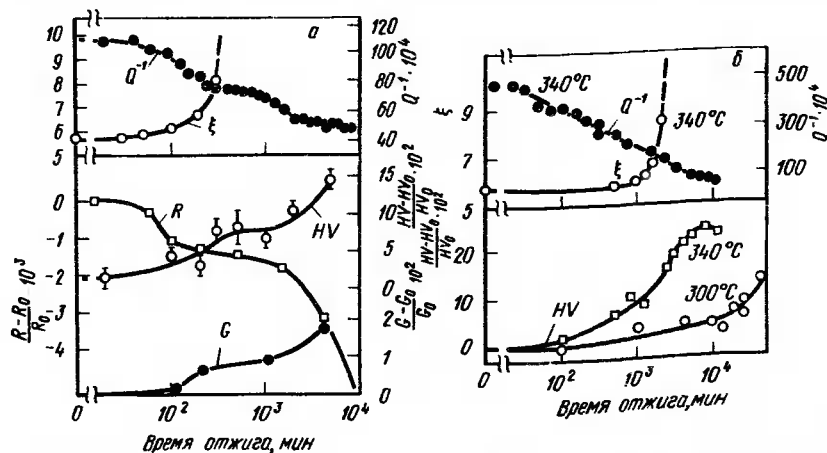


Рис. 46. Изменение параметра разупорядочения (ξ), внутреннего трения (Q^{-1}), электросопротивления (R), твердости (HV) и плотности (G) в зависимости от длительности отжига [86]:
а — сплав $Pd_{80}Si_{20}$ при $200^\circ C$; б — сплав $Fe_{80}P_{13}C_7$ при $330^\circ C$

помещают между двумя параллельными пластинами. Пластины сближаются до момента разрушения ленты. По расстоянию между пластинами определяют радиус изгиба ленты в момент разрушения. Отношение толщины ленты к удвоенному радиусу ее изгиба используют как характеристику пластичности. Радиус определяют по средней линии ленты, поэтому при изгибе на 180° без разрушения это отношение равно единице. Было найдено, что резкое охрупчивание наблюдается только у сплавов, содержащих металлоиды, особенно фосфор, в то время как сплав $Cu_{60}Zr_{40}$ сохраняет пластичность до температуры кристаллизации.

Существуют различные точки зрения на природу низкотемпературного охрупчивания металлических стекол. Уолтер и др. [90] обнаружили, что излом хрупко разрушившихся сплавов обогащен фосфором. Принимая во внимание, что сплавы, содержащие фосфор, наиболее чувствительны к охрупчиванию, он пришел к заключению, что причиной охрупчивания является образование обогащенных фосфором кластеров, по которым распространяется трещина. Исследование методом малоуглового рассеяния [90] подтвердило существование кластеров диаметром 3,5 нм на расстоянии 25 нм друг от друга. Образование обогащенных фосфором кластеров обусловлено высокой скоростью диффузии фосфора в аморфных сплавах на основе железа [91]. Поэтому замещение фосфора бором повышает температуру охрупчивания.

Иной точки зрения придерживается Чен [92]. Он не отрицает роли обогащенных фосфором кластеров, но считает, что они уже существовали в закаленном сплаве. Поэтому температура охрупчивания зависит от скорости закалки и склонности к микросегрегации, что характерно для сплавов, содержащих два и более металлоида. Кроме того, он считает, что сплавы с наиболее заполненными d-оболочками обладают более высокой пластичностью, хотя последнее соображение не согласуется с большей склонностью к охрупчиванию фосфорсодержащих сплавов, несмотря на то что электронная концентрация на атом у фосфора выше, чем у бора.

Представляют интерес работы, выполненные Каном и др. [1, с. 469–474]. Аморфную ленту сплава "Vitrovac 0040" отжигали при температурах 473–673 К и измеряли величины модуля Юнга, относительного удлинения и релаксации напряжений. Последнюю величину определяли в результате отжига ленты, согнутой вокруг оправки радиусом 10^{-2} м, и измерением остаточного радиуса после отжига. Отношение $(r - r_0)/r$ принимали за меру релаксации напряжений. Полученные результаты показали, что изменение всех свойств линейно зависит от $\lg t$. Неожиданными и не нашедшими объяснения оказались колебания относительного удлинения в процессе отжига. Значение модуля Юнга после достижения определенной величины для каждой температуры оставалось постоянным и, что важно, могло быть достигнуто как при нагреве, так и при охлаждении. Релаксация напряжений подчинялась той же зависимости, как модуль Юнга и относительное удлинение, но при данной температуре происходила быстрее. Следует отметить, что аналогичная зависимость модуля Юнга была обнаружена у кристаллического твердого раствора Cu–Au при закалке [94] в твердом состоянии. Это объясняется тем, что закаленный

металл унаследовал большую разупорядоченность и при нагреве происходит упорядочение структуры. В металлических стеклах, как уже было отмечено, ближний порядок может иметь разную степень упорядоченности при разных температурах. Закаленный аморфный металл сохраняет разупорядоченность, характерную для переохлажденной жидкости при температуре выше температуры кристаллизации. При нагреве этого сплава до некоторой температуры $T_1 < T_{кр}$ происходит упорядочение структуры за счет подвижности атомов до уровня ближнего порядка, характерного для данной температуры. При понижении температуры наблюдалось дальнейшее упорядочение, но на этот раз вследствие того, что более низкой температуре соответствует большее упорядочение. Повышение температуры приводит к разупорядочению. Причем каждой температуре соответствует своя степень ближнего порядка. Такое положение может быть названо метастабильным равновесием. Оно равновесно, поскольку может быть достигнуто с обеих сторон, но оно метастабильно, так как стабильной является кристаллическая структура. Подтверждением этого может служить изотермическая термограмма, приведенная на рис. 47. Закален-

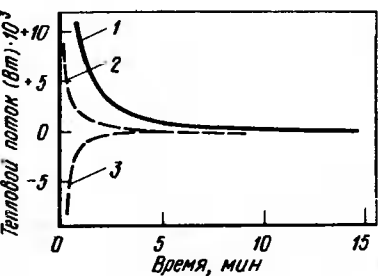


Рис. 47. Изотермическая термограмма аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{20}B_{40}$ [1, с. 469–474]: 1 – закаленный сплав, температура изотермической выдержки $380^{\circ}C$; 2 – температура изотермической выдержки $330^{\circ}C$; 3 – температура изотермической выдержки $380^{\circ}C$

ный образец был быстро нагрет до изотермической выдержки при $380^{\circ}C$, что сопровождалось выделением тепла, так как произошло упорядочение структуры. Снижение температуры до $330^{\circ}C$ привело к дальнейшему выделению тепла (пунктирная линия). Однако наиболее интересным является то, что подъем температуры после этого до $380^{\circ}C$ привел к поглощению тепла, так как произошло разупорядочение структуры.

По мнению Эгамы [95], повышение степени ближнего порядка может происходить как за счет топологического упорядочения, так и в результате композиционного, т.е. за счет числа пар однородных и разнородных атомов. В более общем случае это – локальные отклонения от "идеальной" аморфной структуры, т.е. в ней имеются определенные дефекты. В процессе отжига их количество изменяется или они перераспределяются. Возможно, что различные физические свойства зависят от дефектов разного типа и в то время как одни свойства являются обратимыми, другие необратимы. Так, например, первичная релаксация закаленного аморфного сплава сопровождается необратимым уменьшением свободного объема и все свойства, связанные со свободным объемом, изменяются необратимо. Обратимое изменение модуля Юнга объясняется тем,

что он в первую очередь зависит от степени ближнего порядка химического состава.

Однако рассмотренная модель низкотемпературной релаксации, по-видимому, может быть принята лишь как первое приближение. В работе [1, с. 483–486] исследована релаксация аморфных сплавов системы Fe–В, легированных металлом M или металлоидом m , и найдено, что в процессе низкотемпературного отжига увеличение степени композиционного ближнего порядка сопровождается началом образования кластеров по реакциям $Mm_1m_2 \rightarrow Mm_1 + Mm_2$ или $M_1M_2m \rightarrow M_1m + M_2m$. Исследование процессов, протекающих при нагреве аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ методом аннигиляции позитронов [1, с. 501–504], показало, что структурные изменения могут быть разделены на четыре этапа: 1) в интервале температур $100–180^{\circ}C$ происходит частичная релаксация напряжений в областях сжатия, названных Эгами дефектами p -типа; 2) в интервале $200–300^{\circ}C$ происходит уменьшение избыточного свободного объема за счет релаксации напряжений в областях сжатия, так называемых дефектах n -типа; 3) при температурах $300–420^{\circ}C$ начинается образование зародышей кристаллической фазы, которое заканчивается кристаллизацией при температуре $420^{\circ}C$; 4) рост зерен кристаллической фазы.

Т а б л и ц а 7. Изменение физических свойств аморфных металлов при структурной релаксации

Свойство	Характер	Обрати-	Свойство	Характер	Обрати-
	измене-	мость		измене-	мость
	ния			ния	
Объем	УМ	НО	Диффузионная подвижность атомов	УМ	НО
Удельная теплоемкость	УВ	НО	Вязкость	УВ	НО
	УВ/УМ	ОБ	Охрупчивание	УВ	НО
Модуль Юнга	УВ	НО	Термическое сопротивление	УМ	НО
	УВ/У	ОБ	Температура Кюри	УВ/УМ	НО/ОБ
Внутреннее трение	УВ	НО	Магнитная анизотропия	УВ/УМ	ОБ
Электросопротивление	УВ/УМ	НО	Остаточная намагниченность	УМ	НО
	УВ/УМ	ОБ			

П р и м е ч а н и е. УВ – увеличение; УМ – уменьшение; ОБ – обратимо; НО – необратимо.

В табл. 7 приведен характер изменения различных свойств в процессе нагрева аморфных металлов и сплавов при температурах ниже температуры кристаллизации [1, с. 517–522].

2. Диффузия

Кинетика кристаллизации, релаксации, охрупчивания и ряда других процессов, протекающих в аморфных металлах, определяется диффузионной подвижностью атомов. К сожалению, количество опубликованных данных о коэффициентах диффузии невелико, выполнены они для раз-

личных типов сплавов и различных диффундирующих атомов, так что какое-либо обобщение полученных данных затруднительно. Объясняется это значительными экспериментальными трудностями, так как при температурах стеклования значения коэффициентов диффузии находятся на уровне 10^{-20} м²/с или ниже. Поэтому измерения коэффициентов диффузии приходится проводить при температурах, близких к $T_{ст}$, а в этих условиях длительность выдержки ограничена из-за возможного начала кристаллизации. Поэтому изменение концентраций при диффузии распространяется не более чем на 100 нм и экспериментальное определение концентрационных кривых возможно только при использовании прецизионных методов исследования. Кроме того, протекание процессов релаксации при нагреве аморфных сплавов может оказать влияние на точность определяемых величин, особенно энергии активации.

В работе [1, с. 561–566] исследована диффузия кремния в сплаве $Fe_{82}B_{12}C_6$ (Metglas 2605 S). Поверхность аморфной ленты обрабатывали тремя способами: 1) механической полировкой с помощью порошка Al_2O_3 ; 2) механической полировкой с помощью порошка Al_2O_3 и электролитической полировкой; 3) электролитической полировкой. Образцы помещали в камеру для напыления, травлением снимали слой толщиной 10 нм и напыляли кремний. Дифракционным анализом установили, что пленка кремния была аморфной. После этого образцы отжигали в азоте при температурах несколько ниже температуры кристаллизации и по профилю концентрационных кривых, полученных с помощью Оже-спектрометрии, рассчитывали коэффициенты диффузии. В табл. 8 полученные значения коэффициентов диффузии кремния в сплаве Fe–B–Si сопоставлены с коэффициентами диффузии в Fe_α и никеле (решетка г.ц.к.), экстраполированными на соответствующие температуры.

Следует отметить, что значения коэффициентов диффузии кремния в аморфном сплаве Fe–B–Si на два порядка выше, чем в кристаллическом железе, и на шесть порядков выше, чем в кристаллическом никеле. На рис. 48 приведена зависимость величины коэффициентов диффузии для различных аморфных сплавов от приведенной температуры. Можно выделить две группы данных. К первой группе относятся коэффициенты диффузии атомов небольшого размера: лития в Pd–Si; бора в Ni–Nb, Fe–Ni–B, и кремния в закаленном и отожженном сплаве Fe–B–Si. Вторая группа включает коэффициенты диффузии более крупных атомов: фосфора в Fe–B, Fe–Ni–Cr–P–B, Fe–Ni–P–B, серебра в Pd–Si, золота в закаленном и отожженном сплаве Pd–Cu–Si, Железа в Fe–Ni–P–B. По своей величине коэффициенты диффузии первой группы на несколько порядков выше, чем второй; т.е. механизм диффузии для каждой группы различен. Существуют три возможных механизма диффузии: вакансионный, по позициям внедрения и кооперативный. Результаты моделирования на компьютере [1, с. 253–258] показали, что вакансионный механизм в аморфных сплавах не может быть реализован. В аморфной структуре, так же как и в кристаллической, существуют позиции внедрения, но их размеры не строго постоянны, а изменяются в определенных пределах. Тем не менее средние объемы позиций внедрения в аморфных и кристаллических

Таблица 8. Коэффициенты диффузии кремния в Fe_α , никеле и аморфном сплаве Fe–B–Si

$t, ^\circ C$	Коэффициент диффузии, м ² /с		
	Fe_α	Ni	$Fe_{82}B_{12}C_6$
300	$1,5 \cdot 10^{-23}$	$3,3 \cdot 10^{-28}$	$7,1 \cdot 10^{-22}$
350	$4,5 \cdot 10^{-22}$	$2,6 \cdot 10^{-26}$	$2,7 \cdot 10^{-20}$
400	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$1,5 \cdot 10^{-24}$	$7,7 \cdot 10^{-19}$

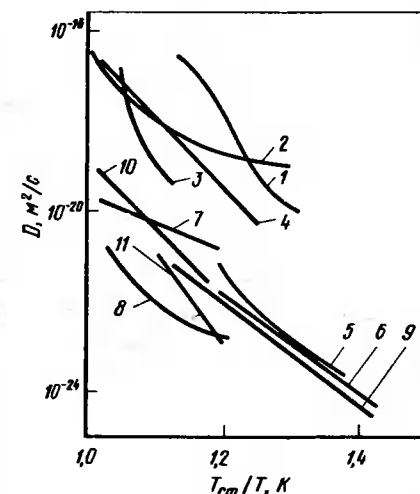
плотнупакованных структурах близки [96]. Поэтому диффузия атомов малых размеров осуществляется, по мнению авторов работы [97], по позициям внедрения. Единственно возможным механизмом диффузии атомов больших размеров может быть лишь кооперативный.

В работе [1, с. 573–578] исследована диффузия золота в сплавах $Ni_{59,5}Nb_{40,5}$, $Ni_{64}Zr_{36}$ и $Ni_{33,3}Nb_{66,7}$ в закаленных и отожженных образцах. При этом обнаружено, что структурная релаксация не влияет на скорость диффузии в исследованных сплавах. Это согласуется с приведенными ранее результатами об отсутствии охрупчивания при нагреве в аморфных сплавах металл – металл. Поэтому в табл. 9 приведены усредненные значения, полученные как на закаленных, так и на отожженных образцах. Температурная зависимость коэффициента диффузии показывает, что, как и для кремния, скорость диффузии в аморфных сплавах Ni–Nb на несколько порядков выше, чем в кристаллическом никеле.

Авторы работ [1, с. 587–590; 98] исследовали диффузию металлоидов в системах металл – металлоид. Для определения коэффициента диффузии было использовано то обстоятельство, что в аморфных сплавах на основе железа кристаллизация начинается с выделения частиц Fe_α . В том случае, если процесс роста сферической частицы контролируется диффузией, радиус частицы изменяется во времени по уравнению

$$r = \alpha \sqrt{D \tau}, \quad (98)$$

Рис. 48. Зависимость коэффициента диффузии от приведенной температуры [1, с. 561–566]: 1 – Li в $Pd_{80}Si_{20}$; 2 – B в $Ni_{59,5}Nb_{40,5}$; 3 – B в $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$; 4 – Si в закаленном и отожженном $Fe_{82}B_{12}C_6$; 5 – P в $Fe_{85}B_{15}$; 6 – Ag в $Pd_{81}Si_{19}$; 7 – Au в закаленном $Pd_{77,5}Cu_{16,5}Si_{16,5}$; 8 – Au в отожженном $Pd_{77,5}Cu_{16,5}Si_{16,5}$; 9 – P в отожженном $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$; 10 – Fe в $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$; 11 – P в $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$.



Т а б л и ц а 9. Значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации для коэффициента диффузии золота в аморфных и кристаллических сплавах [1, с. 573–578]

Материал	Состояние материала	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$Q, \text{эВ}$
$\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{40,5}$	З	$1,4 \cdot 10^{-13}$	0,94
	О	$9,1 \cdot 10^{-13}$	1,10
	У	$3,5 \cdot 10^{-13}$	1,00
$\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$	З	$4,2 \cdot 10^{-6}$	1,98
	О	$4,9 \cdot 10^{-7}$	1,84
	У	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,92
$\text{Ni}_{33,3}\text{Zr}_{66,7}$	З	$3,3 \cdot 10^{-5}$	1,83
	О	$4,4 \cdot 10^{-1}$	2,38
	У	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,97

П р и м е ч а н и е. З – закаленный, О – отожженный, У – усредненное значение.

где α – безразмерная константа, определяемая по концентрациям диффундирующего элемента в объеме металла, на поверхности раздела металл – частица и в объеме частицы. Схема расчета представлена на рис. 49. Результаты исследования, приведенные на рис. 49, показали, что на скорость диффузии очень сильно влияет замена одного металлоида другим. Так, например, частичная замена фосфора в сплаве Fe–P бором или углеродом снижает значение коэффициента диффузии почти на два или даже на четыре порядка соответственно. В то же время частичная замена бора в сплаве Fe–Ni–B фосфором также снижает почти на порядок скорость диффузии. Этот результат тем более неожидан, что, по данным работы [99], коэффициент диффузии фосфора в сплаве Fe–P лишь немного ниже, чем бора в сплаве Fe–P, а введение углерода увеличивает скорость диффузии в сплаве Fe–B. Причина такой высокой чувствительности диффузии к замене одного металлоида другим неясна. Трудно согласиться с авторами работы [1, с. 587–590], что возможной причиной этого может быть снижение активности элементов, так как вряд ли можно ожидать высоких энергий взаимодействия между этими металлоидами.

Как уже было отмечено, авторы работы [1, с. 253–258] на основании моделирования на компьютере пришли к выводу о том, что в аморфных металлах вакансионного механизма диффузии не может быть. В то же время Киришани и Хамада [1, с. 583–586] на основании молекулярной динамики предложили механизм диффузии, согласно которому в аморфной структуре существуют позиции, подобные вакансиям, по которым происходят диффузия и релаксация. Эти позиции авторы называют скрытыми вакансиями. Анализ парных коррелятивных функций показывает, что межатомные расстояния в одном и том же металле различаются на 30 %. Это приводит к флуктуациям плотности и в структуре существуют микрообласти сжатия и расширения, которые соседствуют друг с другом. Две соседних области сжатия и расширения рассматриваются как скрытая вакансия. Диффузия или релаксация происходят путем перескока атома

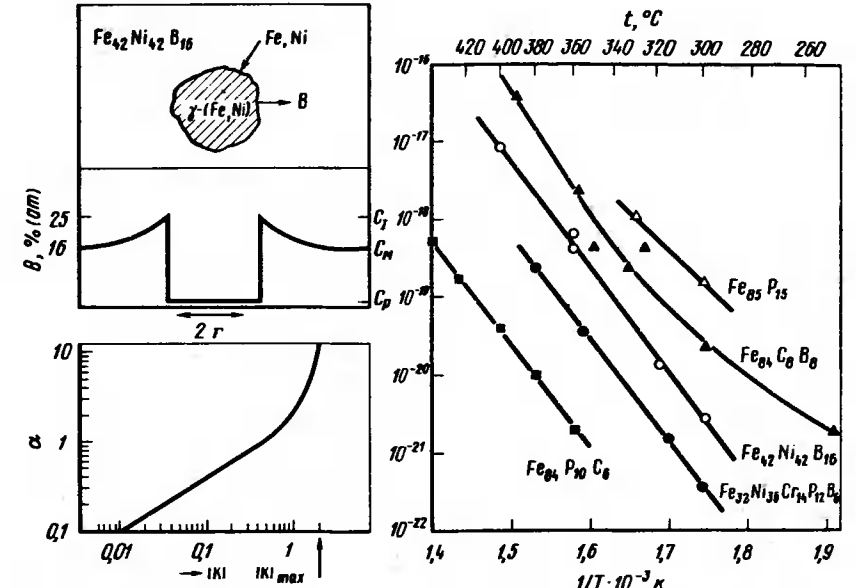


Рис. 49. Схема расчета (а) и температурная зависимость коэффициентов диффузии (б) в сплавах металл – металлоид [1, с. 587–590]: c_1, c_p – концентрация компонентов у поверхности раздела частица – металл в объеме частицы, c_m – концентрация в объеме металла; $k = 2(c_1 - c_m)/(c_p - c_1)$

из области сжатия в область расширения. При этом первая превращается в область расширения, и наоборот. К сожалению авторы предложенного механизма не приводят никаких результатов его применения к конкретным аморфным системам.

Т а б л и ц а 10. Значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации E , определенных по изменению концентрации компонентов [$D_t = D_0 \exp(E/RT)$]

Материал	Диффундирующий элемент	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж}$	$T, \text{К}$	$T_{\text{ст}}, \text{К}$
$\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$	Au [100]	$1,7 \cdot 10^{-14}$	71,9 164,5	533–653	632
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	^{32}P [101]	$5,5 \cdot 10^{-15}$	78,5	563–613	655
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	P [102]	$7 \cdot 10^{-6}$	187,9	475–590	655
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	^{59}Fe [103]	10^{-3}	192,7	541–617	655
$\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_8$	P [102]	$2,9 \cdot 10^{-7}$	168,6	475–590	
$\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{16}\text{V}_2\text{P}_1\text{B}_6$	P [102]	$7,4 \cdot 10^{-6}$	183	475–590	
$\text{Pd}_{80}\text{Au}_7\text{Si}_{13}$	Fe [1, с. 567–570]	$1,38 \cdot 10^{-8}$	167	484–511	
$\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$	$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ [1, с. 567–570]	$2,2 \cdot 10^{-6}$	195	483–543	

Лимож, Бребек и Адда собрали опубликованные в литературе значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии в различных аморфных системах, которые приведены в табл. 10–13. Они обратили внимание на то, что значения энергий активации диффузии, вязкого течения, упорядочения и даже магнитной анизотропии для многих аморфных систем близки между собой и составляют приблизительно 0,6–0,8 для кристаллических материалов. Это дало основание предполо-

Таблица 11. Значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации E , определенных по скорости роста зародышей при кристаллизации

Материал	D_0 , м ² /с	E , кДж	Температур- ный интер- вал, К	Литературный источник
Cu ₈₀ B ₂₀	10 ⁻²	195	570–690	[105]
Fe _{80+x} B _{20-x} ^{*1}	2·10 ⁻⁴	180	493–673	[98]
Fe ₈₅ P ₁₅	6,6·10 ⁻³	182	570–600	[1, с. 587–590]
Fe _{40+x} Ni _{40+x} B _{20-x} ^{*2}	10 ³	260	573–673	[1, с. 587–590]
Fe ₈₄ P ₁₀ C ₆	2,4	255	630–710	[1, с. 587–590]
Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	24	250	570–650	[1, с. 587–590]

*1 $x = 0, 4, 6$.
*2 $x = 0, 1, 2$.

Таблица 12. Значения коэффициентов диффузии в некоторых аморфных сплавах

Материал	D , м ² /с	T , К	Литературный источник
Cu ₅₆ Zr ₄₄	5,3·10 ⁻¹⁹	713	[106]
Ni _{33,5} Zr _{66,5}	4·10 ⁻¹⁸	635	[1, с. 671–674]
Fe ₈₄ C ₈ B ₈	1,8·10 ⁻²¹	523	[1, с. 578–590]
Fe ₈₄ C ₈ B ₈	4,1·10 ⁻¹⁷	663	[1, с. 578–590]
Fe ₈₄ C ₁₀ B ₆	2,3·10 ⁻²²	480	[98]
Fe ₈₄ C ₁₀ B ₆	5,3·10 ⁻¹⁸	613	[98]

Таблица 13. Значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации E диффузии водорода в аморфном сплаве Pd_{77,5}Cu_{16,5}Si_{6,5} [108] в температурном интервале 294–345 К

Концентрация водорода	D_0 , м ² /с	E , кДж	Концентрация водорода	D_0 , м ² /с	E , кДж
3,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	48	1,02·10 ⁻³	2·10 ⁻⁶	34,7
6,4·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁵	42,5	2,05·10 ⁻³	1·10 ⁻⁶	32,6
1,28·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁶	37,9			

жить, что в основе всех названных процессов лежит один и тот же механизм, а именно перемещение атомов по дефектам типа вакансии в аморфной матрице.

3. Стеклование аморфных металлов

Одна из наиболее важных характеристик аморфных металлов — это температура стеклования $T_{ст}$. На кривых дифференциального термического анализа она фиксируется в виде небольшого эндотермического пика, предшествующего началу кристаллизации. Довольно часто оба пика совпадают и тогда установить $T_{ст}$ не удастся. В области температуры стеклования ряд свойств претерпевает изменения. Теплоемкость c_p жидкого металла возрастает с понижением температуры, резко понижается при стекловании и снижается в аморфном материале, обнаруживая такой же характер температурной зависимости, как и в кристаллическом состоянии. Это указывает на существование принципиальных различий между жидкой и аморфной фазами, несмотря на сходство их структур.

Чен и Тарнбалл [121], исследуя вязкость сплава Au₇₇Ge_{13,6}Si_{9,4}, обнаружили, что при температуре стеклования (290 К) происходит резкое увеличение вязкости переохлажденной жидкости. Вязкость жидких металлов при температурах в области температуры плавления находится на уровне 10⁻³ Па·с и слабо зависит от температуры. В переохлажденных жидких металлах существует область резкого повышения вязкости до величины 10¹² Па·с, после чего образуется аморфная структура. Эти же авторы [181] провели простой эксперимент. Аморфную ленту установили вертикально в откачанную кварцевую ампулу и медленно нагрели до температуры несколько выше температуры стеклования. В этих условиях лента согнулась под собственной массой, что указывает на размягчение аморфного сплава при переходе через температуру стеклования.

Переход через температуру стеклования является обратимым, т.е. аморфный металл, нагретый выше $T_{ст}$, но ниже температуры кристаллизации, может быть охлажден с образованием аморфной структуры. Это дает основание считать, что металл выше температуры стеклования представляет собой переохлажденную жидкость, находящуюся в состоянии внутреннего равновесия, процесс ее затвердевания можно рассматривать как фазовый переход первого рода [27]. При закалке из жидкого состояния затвердевание переохлажденного расплава происходит, по-видимому [26], при температурах ниже $T_{ст}$, косвенным подтверждением чего может быть уже упомянутое влияние скорости закалки на структуру аморфных сплавов.

4. Кинетика кристаллизации

Температура кристаллизации аморфных металлов не является постоянной термодинамической величиной, как температура плавления, и зависит от скорости нагрева. Для исследования кристаллизации используют обычно два варианта: изотермический и при постоянной скорости нагрева.

Для определения энергии активации при постоянной скорости нагрева

используют метод Киссинджера. Скорость кристаллизации может быть описана уравнением первого порядка [118]:

$$(\partial x / \partial \tau)_T = k(1 - x), \quad (99)$$

где x — доля материала, закристаллизованного за время τ при температуре T ; k — константа скорости. Ее можно определить так: $k = A \exp[-(\Delta E)/(RT)]$, где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — газовая постоянная. Если температура изменяется во времени, скорость реакции описывается уравнением

$$dx/d\tau = (\partial x / \partial \tau)_T + (\partial x / \partial T)_T dT/d\tau. \quad (100)$$

Поскольку при фиксированном времени постоянно и число зародышей, и положение компонентов в системе, то $(\partial x / \partial T)_T = 0$ и, комбинируя (99) и (100), получим

$$dx/d\tau = A(1 - x) \exp[-(\Delta E)/(RT)], \quad (101)$$

которое применимо для любых температур.

Дифференцируя (101) по времени, получим

$$d/d\tau (dx/d\tau) = [(\Delta E/RT^2)(dT/d\tau) - A \exp(-\Delta E/RT)] (dx/d\tau). \quad (102)$$

В самом начале кристаллизации скорость процесса близка к нулю, в точке максимума экзотермического пика на кривых ДТА скорость максимальна и, следовательно, при этих температурах $dx/d\tau = 0$ и

$$A \exp(-\Delta E/RT_m) = \Delta E/RT_m^2 (dT/d\tau), \quad (103)$$

где T_m — температура, соответствующая либо максимуму пика либо началу превращения. Обозначая скорость нагрева $dT/d\tau = \beta$, получим

$$-(\Delta E/R)(1/T_m) = \ln(\beta/T_m) + \text{const}. \quad (104)$$

По углу наклона прямой в координатах $\ln(\beta/T_m) - 1/T_m$ можно определить энергию активации процесса кристаллизации ΔE и предэкспоненциальный множитель A .

В случае изотермической выдержки доля закристаллизованного материала может быть представлена классическим уравнением Джонсона — Мейла — Аврами:

$$x(\tau) = 1 - \exp(-b \tau^n), \quad (105)$$

где $x(\tau)$ — объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся за время τ ; b — константа скорости; n — показатель степени, по величине которого можно судить о механизме процесса. Значение $n = (3 - 4)$ свидетельствует о том, что скорость кристаллизации контролируется скоростью роста кристаллов при постоянной скорости образования центров кристаллизации.

Зависимость константы скорости b от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$b = b_0 \exp(\Delta E/RT), \quad (106)$$

где b_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔE — энергия активации, которая может быть рассчитана, если опыты проводили при различных температурах.

В случае исследования кинетики кристаллизации с помощью дифференциального термического анализа количество закристаллизованного материала может быть принято пропорциональным площади под кривой температурного пика в данный момент времени. Уравнение (105) позволяет определить n и тем самым получить информацию о механизме процесса. На рис. 50, а приведена экспериментально найденная зависимость

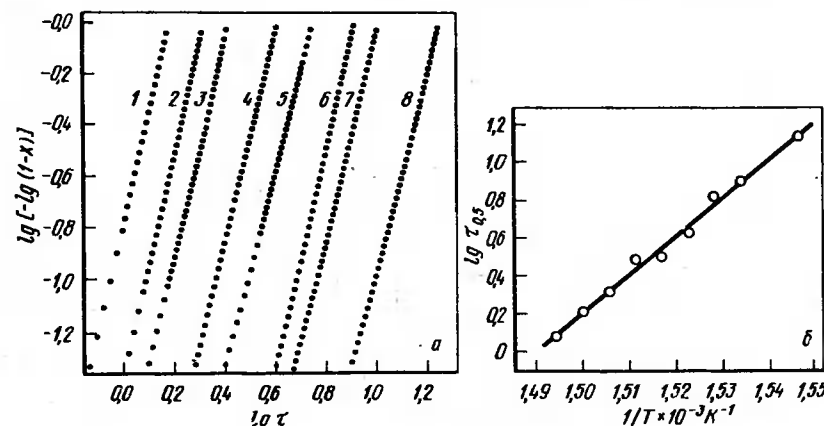


Рис. 50. Расчет энергии активации и показателя n по уравнению Джонсона — Мейла — Аврами. Температура, К:

1 — 667,5; 2 — 665; 3 — 662,5; 4 — 657,5; 5 — 655; 7 — 650; 8 — 645

доли закристаллизованного металла в форме $\lg[-\lg(1 - x)]$ от длительности изотермической выдержки, в форме $\lg \tau$ для сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{46}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{49}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$. Полученная линейная зависимость свидетельствует о применимости изложенного метода для описания процесса кристаллизации. На рис. 50, б представлена зависимость времени кристаллизации половины объема сплава ($\lg \tau_{0,5}$) от обратной температуры. Энергия активации для указанного сплава найдена равной 385 ± 8 кДж/моль. Значение b изменялось от 3 (на начальном этапе) до 4 (на заключительном этапе), что в соответствии с теорией Аврами указывает, что процесс контролируется скоростью роста кристаллов. К аналогичным результатам пришли авторы работы [93], изучавшие кристаллизацию сплава $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$. Было найдено, что значение b изменяется от 4 (на начальном этапе) до 2,7 (на конечном). Снижение b авторы объясняют прекращением зарождения кристаллов на заключительном этапе кристаллизации.

Применение описанных методов для определения значений энергии активации и предэкспоненциального множителя может быть продемонстрировано данными работы [118], в которой методом Киссинджера для сплавов системы Fe—B по данным рис. 51 найдены значения $E = 2,45$ эВ и $\ln A = 36$, что очень близко к аналогичным величинам, полученным в

работе [169] для сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ($E = 2,1$ эВ и $\ln A = 31,6$) методом изотермических выдержек. Совпадение результатов, полученных обоими методами, свидетельствует о применимости их для исследования процессов кристаллизации.

Энергия активации определяется величиной потенциального барьера, который необходимо преодолеть атомам для перестройки структуры ближнего порядка в стабильную кристаллическую структуру и она, так же как и температура кристаллизации, определяет термическую стабильность сплава. Так, например, термически нестабильные сплавы имеют

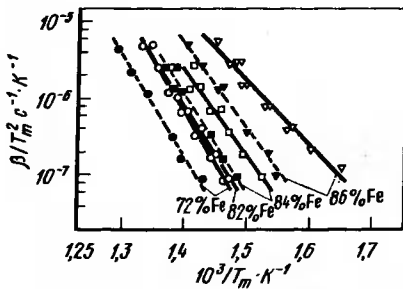


Рис. 51. Расчет энергии активации и предэкспоненциального множителя по методу Киссинджера для сплавов Fe-B [118]: сплошные линии — начало кристаллизации; пунктирные — максимум на изотерме кристаллизации

энергию активации порядка 40–80 кДж/моль, в то время как энергия активации стабильных сплавов достигает и даже превышает 400 кДж/моль. Заслуживает внимания экспериментально установленное для ряда стекол [93] совпадение энергии активации вязкого течения для жидкого металла, экстраполированное на температуру кристаллизации, с энергией активации кристаллизации, что дало основание автору работы [93] предположить, что скорость кристаллизации определяется вязким течением.

5. Влияние состава на термическую стабильность аморфных сплавов

В качестве количественного критерия термической стабильности аморфных сплавов обычно принимают температуру стеклования. Однако в тех случаях, когда калориметрически она не обнаруживается, вместо $T_{ст}$ используют температуру кристаллизации $T_{кр}$. В некоторых случаях увеличение $T_{ст}$ сопровождается снижением $T_{кр}$. Кроме того, как уже было отмечено, обе температуры зависят от скорости нагрева. Все это вносит некоторую неопределенность в само понятие "термическая стабильность", и исследование влияния состава на стабильность аморфных сплавов необходимо проводить в строго сопоставимых условиях.

Авторы работы [53, с. 273–278] исследовали влияние частичной замены железа в сплавах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ элементами IV периода на температуру кристаллизации этих сплавов и установили линейную зависимость $T_{кр}$ от концентрации внешних ($s + d$) электронов (e/a) на атом металла в относительно узком интервале $e/a = (7,7 - 9,0)$. В то же время, согласно данным работы [120], термическая стабильность сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ при легировании их переходными металлами зависит не

только от электронной концентрации, но и от различия атомных радиусов компонентов сплава.

Влияние размерного фактора и энергии межатомного взаимодействия на термическую стабильность аморфных сплавов было рассмотрено в работе [29] на примере большого количества композиций сплавов. Расчеты, выполненные с помощью ЭВМ на основании модели жестких сфер для атомов с различными размерами, показали, что с увеличением разницы в размерах атомов снижается избыточный свободный объем и возрастает энтропия, т.е. понижается свободная энергия сплава, что с термодинамической точки зрения должно стабилизировать аморфную структуру. Подвижность атомов в сплаве в соответствии с теорией свободного объема выражается уравнением

$$\Phi = A \exp(-k/V_f), \quad (107)$$

где A и k — постоянные, а V_f — свободный объем. Коэффициент самодиффузии для жидкости может быть представлен уравнением Стокса — Эйнштейна

$$D = (kT/3\pi\eta_0)\Phi, \quad (108)$$

где r_0 — диаметр атома.

Поэтому с кинетической точки зрения снижение свободного объема также должно увеличивать стабильность аморфной структуры. Однако известно, что аморфные структуры образуются в широком диапазоне отношений атомных радиусов и прямая зависимость между размерным фактором и стабильностью аморфного сплава отсутствует.

Автор работы [29] считает, что стабильность аморфной структуры определяется диффузионной подвижностью атомов и наиболее подходящим показателем может служить конфигурационная энтропия сплава. Согласно статистико-механической модели, вероятность кооперативного перемещения атомов определяется как

$$\dot{W}(T) = \bar{A} \exp\left(-\frac{\Delta\mu S_c^*}{kTS_c}\right), \quad (109)$$

где \bar{A} — предэкспоненциальный множитель; $\Delta\mu$ — высота энергетического барьера на атом; k — постоянная Больцмана; S_c — конфигурационная энтропия; S_c^* — критическое значение конфигурационной энтропии, необходимой для начала процесса в критической области размером Z^* , определяемой как

$$Z^* = N(S_c^*/S_c), \quad (110)$$

где N — число Авогадро. Фактически S_c^* определяет условия для возможности кооперативного перемещения атомов и должна быть приблизительно одинакова для всех аморфных материалов. Поскольку вязкость жидкости обратно пропорциональна $\dot{W}(T)$, то

$$\eta = A \exp(\Delta\mu S_c^*/kTS_c). \quad (111)$$

Конфигурационная энтропия при температуре стеклования $T_{ст}$ становит-

ся близкой нулю. В соответствии с уравнением (110) это значит, что критическая область кооперативного движения при T_{CT} становится бесконечно большой и кристаллизация происходит по всему объему. Авторы работ [123–125] считают, что температура кристаллизации определяется кинетическими факторами, в первую очередь скоростью диффузии, которая обратно пропорциональна вязкости переохлажденной жидкости:

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E / ST), \quad (112)$$

где η_0 — постоянная; ΔE — высота потенциального барьера для кооперативного перемещения атомов. Легко видеть, что уравнение (112) близко по смыслу уравнению (111). Принимая, что конфигурационная энтропия экспоненциально снижается с температурой ниже точки плавления и остается постоянной в твердом состоянии и что вязкость переохлажденного расплава при $T_{кр}$ во всех аморфных металлах приблизительно одинакова ($\eta_c \cong 10^{12}$ Па·с), находим, что температура кристаллизации должна быть пропорциональна ΔE .

Если предположить, что основная часть ΔE представляет собой энергию ΔH_h образования в сплаве поры, соответствующей атому меньшего размера, то температура кристаллизации должна быть пропорциональна ΔH_h . Последняя величина может быть рассчитана по методу Миедемы [127] как энергия образования моновакансий ΔH_{1V}^B в сплаве B :

$$\Delta H_h = C \Delta H_{1V}^B + (1 - C) (V_B / V_A)^{5/6} \Delta H_{1V}^A, \quad (113)$$

где C — эффективная поверхностная концентрация, которая представляет относительную концентрацию атомов A и B вокруг атома B :

$$C = xV_B^{2/3} [xV_B^{2/3} + (1 - x)V_A^{2/3}]. \quad (114)$$

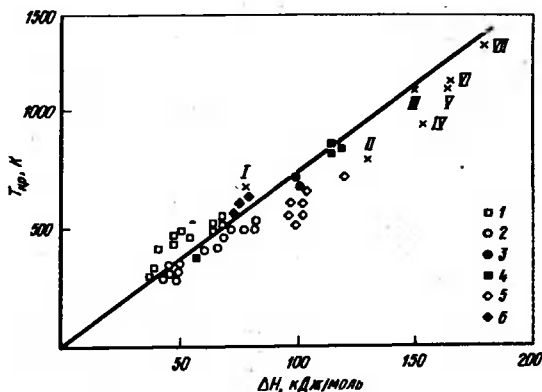


Рис. 52. Зависимость температуры кристаллизации от энергии образования поры для аморфных сплавов систем $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$ (I), $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x$ (2), $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ (3), $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x$ (4), $\text{U}_{1-x}\text{Ti}_x$ (5) и $\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}_x$ (6), а также сплавов $\text{Th}_{80}\text{Mn}_{20}$ (I), $\text{Hf}_{70}\text{V}_{30}$ (II), $\text{W}_{50}\text{Fe}_{50}$ (III), $\text{Nb}_{50}\text{Rh}_{50}$ (IV), $\text{Ta}_{50}\text{Rh}_{50}$ (V), $\text{Nb}_{50}\text{Ir}_{50}$ (VI), $\text{Ta}_{50}\text{Ir}_{50}$ (VII) [125]

Здесь V_A и V_B — молярные объемы в сплавах A и B . Величины $\Delta H_{1V}^{A(B)}$ приведены в работе [127]. На рис. 52 изображена зависимость температуры кристаллизации от энергии образования поры для некоторых систем аморфных сплавов (I–6) и отдельных сплавов (I–VII). Численные значения температур кристаллизации и энергии образования поры приведены в табл. 14. Существует определенная тенденция к увеличению $T_{кр}$ с ростом ΔH_h , однако разброс данных в некоторых случаях превышает 100°C . В общем виде зависимость $T_{кр}$ от ΔH_h может быть представлена как

$$T_{кр} = C \Delta H_h, \quad (115)$$

где $C = 7,8$.

Разброс данных, приведенных на рис. 52, может быть обусловлен тем, что конфигурационная энтропия в уравнении (109) была принята постоянной во всем интервале составов, в то время как при изменении состава сплава может изменяться характер межатомного взаимодействия, что приведет к изменению конфигурационной энтропии.

Авторы работы [1, с. 597–600] исследовали влияние состава на $T_{кр}$ сплавов $\text{Fe}-M-B$, $\text{Ni}-M-B$, $\text{Fe}-M-\text{Si}-B$, $\text{Ni}-M-\text{Si}-B$, где M — Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Zr. Результаты, приведенные на рис. 53, а–в, показывают, что легирующие элементы увеличивают термическую стабильность исследованных сплавов в порядке Cr, V, Mo(W), Nb(Ta), Zr. На рис. 54, а, б приведено влияние e/a (концентрации внешних электронов на атом) на $T_{кр}$.

Т а б л и ц а 14. Температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и энергии образования поры (ΔH) для некоторых аморфных сплавов

№ пп	Сплав	$T_{кр}$, К	ΔH , кДж/моль	№ пп	Сплав	$T_{кр}$, К	ΔH , кДж/моль
1	$\text{Ti}_{77}\text{Co}_{23}$	713	–26	23	$\text{La}_{78}\text{Au}_{22}$	453	–57
2	$\text{Ti}_{76}\text{Co}_{24}$	706	–28	24	$\text{La}_{69}\text{Ni}_{31}$	443	–25
3	$\text{Ti}_{24}\text{Co}_{76}$	848	–34	25	$\text{Pr}_{65}\text{Ni}_{35}$	473	–32
4	$\text{Ti}_{22}\text{Co}_{78}$	873	–31	26	$\text{Pr}_{60}\text{Ni}_{40}$	483	–34
5	$\text{Ti}_{20}\text{Co}_{80}$	863	–28	27	$\text{Gd}_{82}\text{Rh}_{18}$	563	–32
6	$\text{Zr}_{74}\text{Fe}_{26}$	700	–28	28	$\text{Gd}_{76}\text{Pd}_{24}$	569	–67
7	$\text{Zr}_{64}\text{Co}_{36}$	740	–49	29	$\text{Tb}_{60}\text{Fe}_{40}$	590	–4
8	$\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$	730	–59	30	$\text{Tb}_{50}\text{Fe}_{50}$	645	–4
9	$\text{Zr}_{70}\text{Rh}_{30}$	758	–79	31	$\text{Dy}_{69}\text{Pd}_{31}$	619	–90
10	$\text{Zr}_{66}\text{Rh}_{34}$	742	–90	32	$\text{U}_{80}\text{Ni}_{20}$	613	–16
11	$\text{Zr}_{78}\text{Pt}_{22}$	768	–85	33	$\text{U}_{80}\text{Ni}_{20}$	613	–31
12	$\text{Nb}_{55}\text{Rh}_{45}$	980	–67	34	$\text{U}_{80}\text{Co}_{20}$	545	–12
13	$\text{Nb}_{55}\text{Ir}_{45}$	1133	–78	35	$\text{U}_{80}\text{Co}_{20}$	555	–24
14	$\text{Ta}_{55}\text{Re}_{45}$	1118	–62	36	$\text{U}_{80}\text{Fe}_{20}$	553	–6
15	$\text{Ta}_{55}\text{Ir}_{45}$	1238	–75	37	$\text{U}_{60}\text{FeMn}_{40}$	560	–11
16	$\text{W}_{50}\text{Fe}_{50}$	1150	0	38	$\text{U}_{65}\text{Mn}_{35}$	593	–4
17	$\text{Sn}_{75}\text{Ni}_{25}$	293	–13	39	$\text{U}_{73}\text{Cr}_{27}$	658	–2
18	$\text{Sn}_{55}\text{Ni}_{45}$	378	–22	40	$\text{U}_{73}\text{V}_{27}$	684	+1
19	$\text{Sn}_{65}\text{Co}_{35}$	290	–10	41	$\text{Th}_{60}\text{Mn}_{40}$	690	–10
20	$\text{Sn}_{45}\text{Co}_{55}$	528	–16	42	$\text{Th}_{37}\text{Co}_{63}$	633	–44
21	$\text{Sn}_{75}\text{Fe}_{25}$	288	–1	43	$\text{Hf}_{57}\text{V}_{43}$	808	–3
22	$\text{Sn}_{37}\text{Fe}_{63}$	514	–2				

На основании полученных данных можно сделать заключение, что как размерный фактор, так и электронная концентрация оказывают влияние на термическую стабильность исследованных материалов. Следует отметить, что авторы указанных работ приводят лишь экспериментально установленные зависимости, не делая даже попытки дать теоретическое объяснение найденным закономерностям.

Чен и Краузе [1, с. 601–604] исследовали влияние состава на термическую стабильность сплава $(\text{Mn}_{1-x}\text{M})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$, где $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Выбор сплава был обусловлен тем, что аморфная структура в этом сплаве образуется во всем диапазоне составов, что дает возможность получить более полное представление о характере наблюдаемых зависимостей. Наряду с измерением $T_{\text{СТ}}$ и $T_{\text{КР}}$ проводили определение модуля Юнга методом измерения скорости ультразвука. Результаты измерения $T_{\text{СТ}}$ и $T_{\text{КР}}$ показали, что их зависимость от состава значительно сложнее, чем это было получено при исследовании их изменения в узком интервале concentra-

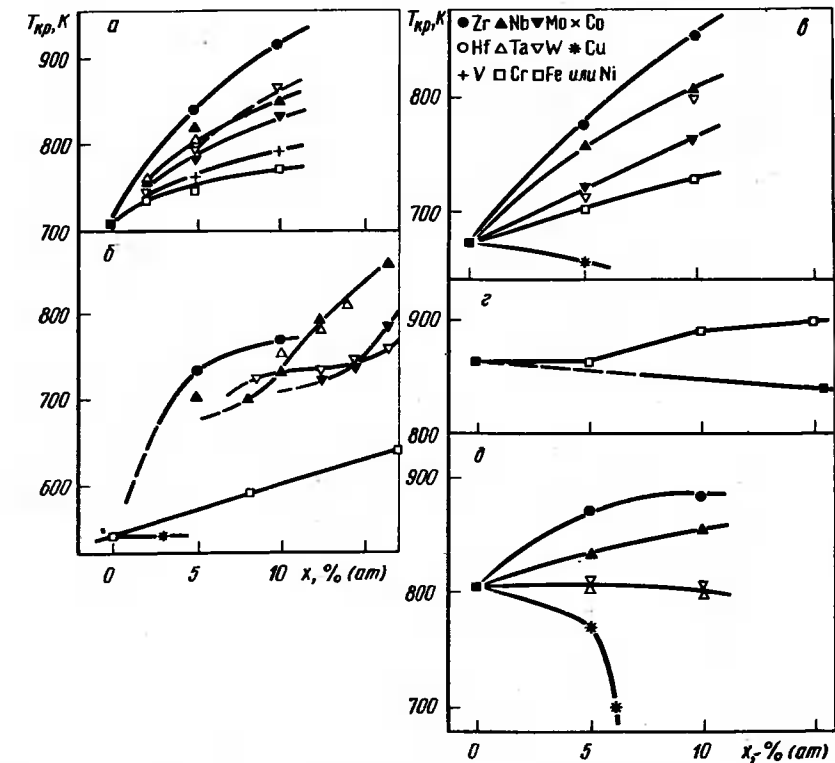


Рис. 53. Влияние концентрации переходных элементов IV, V и VI групп на температуру кристаллизации сплавов системы $\text{Fe}_{83-x}\text{Me}_x\text{B}_{17}$ (а), $\text{Ni}_{83-x}\text{Me}_x\text{B}_{17}$ (б), $\text{Ni}_{80-x}\text{Me}_x\text{Si}_4\text{B}_{16}$ (в), $\text{Fe}_{72-x}\text{Me}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{18}$ (г), $\text{Ni}_{72-x}\text{Me}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{18}$ (д) [1, с. 687–690]

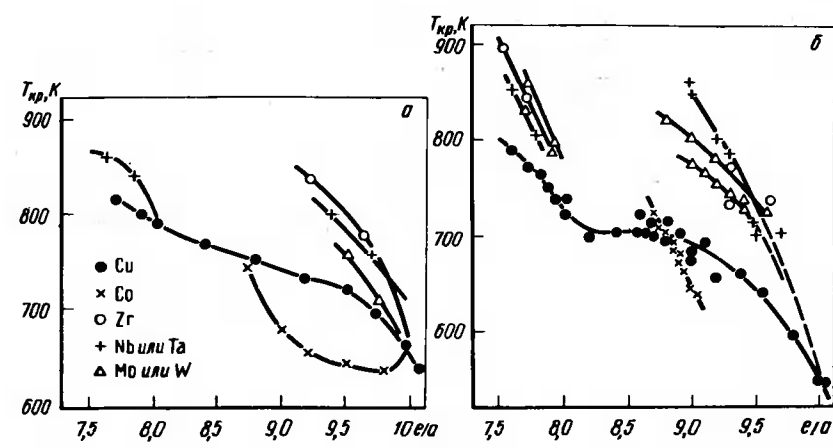


Рис. 54. Зависимость температуры кристаллизации от концентрации внешних электронов ($d+s$) для сплавов $(\text{Fe или Ni})_{80-x}\text{Me}_x\text{Si}_4\text{B}_{16}$ (а) и $(\text{Fe или Ni})_{83-x}\text{Me}_x\text{B}_{17}$ (б) [1, с. 687–690]

ций. При концентрациях железа 0,15–0,25 в сплаве $\text{Mn}^*\text{–Fe–P–B–Al}$ наблюдаются две температуры стеклования, что указывает на разделение фаз. В области $x=0,5$ происходит увеличение $T_{\text{СТ}}$. Эти же сплавы обладают максимальным модулем Юнга. Все это позволяет сделать вывод о сильном химическом упорядочении при концентрации железа $x=0,5$. Умеренные

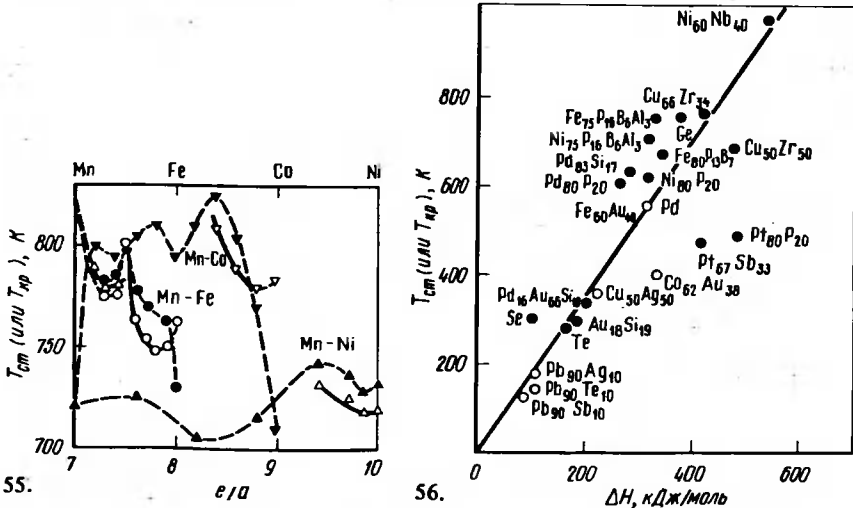


Рис. 55. Влияние концентрации внешних электронов на температуру кристаллизации сплавов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x)_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$, где $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [1, с. 601–604]

Рис. 56. Влияние теплоты испарения на температуру стеклования (кристаллизации) аморфных сплавов [6]

энергии взаимодействия приводят к некоторому увеличению степени ближнего порядка, что способствует повышению температуры стеклования и термической стабильности сплава. В то же время очень сильное межчастичное взаимодействие металл – металлоид приводит к такому упорядочению структуры, что это может способствовать кристаллизации. Невозможность выявить температуру стеклования для сплавов Mn–Co–Ge и Mn–Ni–Ge, по-видимому, обусловлена именно этим. Следует отметить, что при низких концентрациях переходных металлов или, наоборот, при низких концентрациях марганца происходит одновременное понижение $T_{СТ}$ и увеличение $T_{КР}$.

На рис. 55 приведена зависимость $T_{СТ}$ и $T_{КР}$ от электронной концентрации для исследованных сплавов, которая показывает, что связь между указанными параметрами значительно сложнее, чем это было найдено ранее при исследовании данных соотношений в ограниченном интервале составов.

Результаты последнего исследования показывают, что решающее влияние на стабильность аморфной структуры оказывает энергия межатомной связи, которая в свою очередь определяет степень ближнего порядка, подвижность атомов и другие факторы, влияющие на кристаллизацию. Электронная плотность и разница размеров атомов косвенно характеризуют величину энергии взаимодействия. Это положение качественно подтверждается зависимостью температуры стеклования (или кристаллизации) от теплоты испарения сплава, которая может быть принята как мера прочности межатомной связи (рис. 56).

6. Механизм кристаллизации

Процессы кристаллизации были изучены в значительном количестве работ. Как правило, для анализа полученных данных используют математический аппарат теории фазовых переходов, хотя полной аналогии между этими процессами нет, поскольку кристаллизация сопровождается заметным тепловым эффектом, переходом беспорядок – порядок; исходная фаза, как уже было отмечено, близка по своим свойствам к переохлажденной жидкости. Поэтому одна из важных задач при изучении механизма кристаллизации аморфных сплавов заключается в определении сходства и различия сравнительно мало изученного процесса кристаллизации аморфных сплавов с достаточно хорошо изученными процессами твердофазных реакций.

Исследование кристаллизации аморфных сплавов систем Pd–Si, Fe–P–C и (Fe, Ni, C)–Si–B [86] показало, что процесс может быть разделен на четыре этапа: 1) начальная стадия кристаллизации, в процессе которой происходит упорядочение исходной структуры; 2) образование в аморфной матрице небольших кристаллитов основного металла (MS-I); 3) превращение аморфной матрицы в сложную упорядоченную метастабильную фазу; 4) образование стабильных фаз основного металла и фазы металл – металлоид. Схемы такого превращения приведены на рис. 57. Кристаллографические характеристики фаз даны в табл. 15.

Следует отметить, что кристаллизация аморфных сплавов Pd₈₀Si₂₀ и

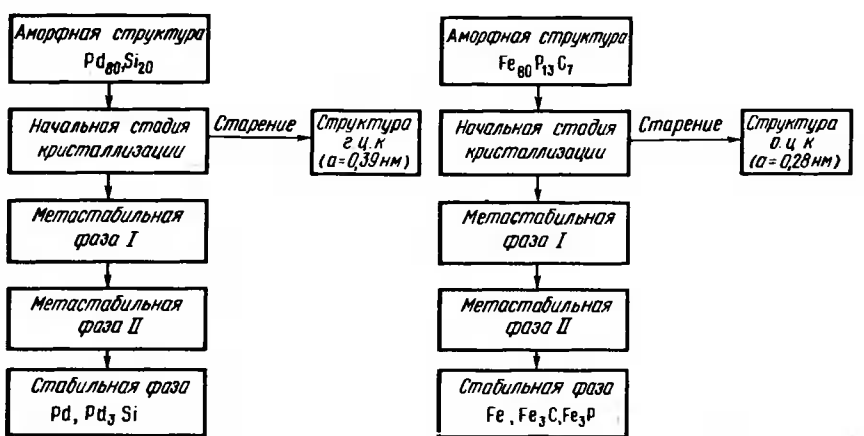


Рис. 57. Последовательность превращений при нагреве в сплавах Pd₈₀Si₂₀ и Fe₈₀P₁₃C₇ [86]

Fe₈₀P₁₃C₇ протекает с образованием после MS-I второй метастабильной фазы MS-II, имеющей сложную упорядоченную структуру. Существуют сплавы, в которых образуются три и более промежуточных метастабильных фаз.

Образование и рост новых фаз происходят согласно классическому механизму зарождения и роста новой фазы. В то же время при длительной выдержке сплавов при температурах ниже температуры кристаллизации происходит постепенное упорядочение исходной матрицы с образованием пересыщенного твердого раствора с кристаллической решеткой основного металла, состав которого аналогичен составу аморфной матрицы.

По-видимому, такая последовательность кристаллизации характерна для всех аморфных сплавов, хотя состав образовавшихся фаз может зависеть от условий кристаллизации и, возможно, даже от предыстории материала. Система Fe–B–Si была более подробно исследована в работе [1, с. 639–642]. Влияние содержания металлоидов на состав кристаллизующихся фаз приведен в табл. 16.

Методом Мессбауэровской спектроскопии было установлено, что процесс кристаллизации начинается с поверхности, причем в первую очередь с той, которая при закалке прилегала к медному диску.

Следует отметить, что хотя при кристаллизации сплава Fe₈₀B₁₈Si₂ была обнаружена фаза Fe₃(B, Si), при кристаллизации сплава Fe₇₅B_{25-x}Si_x эта фаза не образуется, хотя отношение металл – металлоид в сплаве (3:1) предполагает полиморфную (без изменения состава) кристаллизацию. Состав продуктов кристаллизации сплава Fe₈₀B₁₀Si₁₀ отличается от найденного в работе [86] (табл. 16) почти аналогичного сплава Fe₇₈B₁₂Si₁₀. Очевидно, на процесс кристаллизации оказали влияние условия эксперимента. Применение ЯГР-спектроскопии в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией [1, с. 687–690] позво-

Т а б л и ц а 15. Характеристики фаз, образующихся при превращении некоторых

Фаза	$Pd_{80}Si_{20}$	$Fe_{80}P_{13}C_7$	$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$
Твердый раствор (SS)	Г.ц.к. ($a = 0,391$ нм)	О.ц.к. ($a = 0,2861$ нм)	О.ц.к. ($a = 0,2848$ нм)
Метастабильная (MS-I)	Г.ц.к. ($a = 0,389$ нм)	О.ц.к. ($a = 0,287$ нм)	О.ц.к. ($a = 0,287$ нм)
Стабильная	Pd, Pd_3Si	Fe, Fe_3C, Fe_3P	Fe, Fe_3Si, Fe_3B

Т а б л и ц а 16. Состав кристаллических фаз в зависимости от содержания кремния в сплавах Fe-B-Si

Сплав	Кристаллические фазы	Сплав	Кристаллические фазы
$Fe_{80}B_{20}$	$\alpha-Fe + Fe_3B$	$Fe_{75}B_{25}$	Fe_3B
$Fe_{80}B_{18}Si_2$	$\alpha-Fe(Si) + Fe_3(B, Si)$	$Fe_{75}B_{23}Si_2$	$Fe_{93,6}Si_{6,4} + Fe_3B$
$Fe_{80}B_{16}Si_4$	$Fe_{94}Si_6 + Fe_2B$	$Fe_{75}B_{21}Si_4$	$Fe_{89,11}Si_{10,9} + Fe_3B$
$Fe_{80}B_{14}Si_6$	$Fe_{89,7}Si_{10,3} + Fe_2B$	$Fe_{75}B_{19}Si_6$	$Fe_{81,8}Si_{18,2} + Fe_3B$
$Fe_{80}B_{12}Si_8$	$Fe_{87,5}Si_{12,5} + Fe_2B$	$Fe_{75}B_{17}Si_8$	$Fe_{77,2}Si_{22,8} + Fe_3B$
$Fe_{80}B_{10}Si_{10}$	$Fe_{85,7}Si_{14,3} + Fe_2B$		
$Fe_{80}B_8Si_{12}$	$Fe_{84,2}Si_{15,8} + Fe_2B$		

лило детально исследовать механизм кристаллизации уже упомянутых сплавов Fe-Si-B. При содержании кремния менее 10 % (ат.) на термограммах отмечены два пика. При более высоких концентрациях первый пик исчезает, а на втором появляется подпик. ЯГР-спектры показали, что при этих концентрациях в аморфной матрице появляется фаза $\alpha-Fe_{1-z}Si_z$ с г.ц.к. решеткой, в которую могут входить 0,1,2,3 или 4 атома кремния в виде ближайших соседей с атомами железа. Метастабильная фаза в дальнейшем распадается с выделением Fe_3B , Fe_2B и $\alpha-Fe_{1-z}Si_z$.

Согласно гипотезе авторов, в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ существуют два типа структурных конфигураций. Первая A_{Fe} представляет собой кластеры атомов железа, вторая A_B состоит из тригональных призм, образованных атомами железа, в центре которых расположен атом бора. Ее состав отвечает формуле $Fe_{80}B_{20}$. При введении в сплав кремния он в результате взаимного отталкивания с атомами бора замещает атомы железа в конфигурации A_{Fe} . При концентрации кремния около 10 % (ат.) достигается насыщение этой конфигурации, что приводит к перестройке части конфигурации A_B в A_{Fe} и обогащению первой из них бором. Кристаллизация осуществляется по двум схемам в зависимости от концентрации кремния. При $Si < 10$ % (ат.) кристаллизация протекает по следующей схеме: 1) $AM - Fe_{85-y}Si_yB_{15} \rightarrow AM - Fe_{80}B_{20} + \alpha-Fe_{1-z}Si_z$; 2) $AM - Fe_{80}B_{20} \rightarrow Fe_2B + Fe_3B + Fe_{\alpha}$.

По мере увеличения содержания кремния в сплаве количество Fe_3B уменьшается. При концентрации кремния > 10 % (ат.) сначала происходит реакция $AM - Fe_{85-y}Si_yB_{15} \rightarrow Fe_2B +$ разупорядоченная фаза $Fe_{1-z}Si_z +$

аморфных сплавов

$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	$Ni_{75}Si_{25}B_{17}$
Г.п.у. ($a = 0,2496$ нм) ($c = 0,4041$ нм)	Г.ц.к. ($a = 0,3508$ нм)
Г.п.у. ($a = 0,251$ нм) ($c = 0,407$ нм)	Г.ц.к. ($a = 0,352$ нм)
Co, Co_3B, Co_5Si	Ni, Ni_3B, Ni_5Si

+ MS-I. Подпик на термограмме связан с упорядочением $Fe_{1-z}Si_z$ и распадом метастабильной фазы.

Максимальные температуры отжига и относительное количество кристаллических фаз приведены в табл. 17.

Следует отметить, что характер кристаллизации аморфных сплавов зависит не только от их состава, но и от условий получения и отжига. Маеда

и др. [1, с. 643–646, 699–702] обратил внимание на то, что образцы сплава $Pd_{80}Si_{20}$, отожженные в вакууме, кристаллизовались медленнее, чем отожженные в аргоне, причем в последних образовывалась метастабильная фаза MS II, в то время как после отжига в вакууме процесс кристаллизации проходил с образованием Pd_3Si и Pd , минуя MS II.

Определение состава этих сплавов методом Оже-спектроскопии показало, что как после закалки, так и после отжига кремний на поверхности почти полностью окислен до SiO_2 , в результате чего у поверхности образуется слой обедненный кремнием. Травление поверхности приводит к удалению обедненного кремнием слоя и приближению состава поверхности к исходному, причем если для закаленных и отожженных в вакууме образцов для этого требуется не более 5 мин, то для отожженных в аргоне – около 25 мин. Толщина окисленного слоя составляет 50–100 нм. Обеднение поверхности кремнием приводит к более раннему появлению палладия с г.ц.к. решеткой в поверхностном слое при кристаллизации.

Отжиг сплава $Pd_{80}Si_{20}$ в вакууме и силиконовом масле, содержащем 0,02 % O_2 при температуре 473 К, привел к тому, что в первом случае кристаллизация не наступала через 160 ч, в то время как во втором случае образование твердого раствора начиналось через 10 ч. Травление поверхности при ее периодическом анализе [1, с. 647–650] показало, что концентрация кремния в поверхностном слое падает до нуля, причем наиболее сильно это проявляется при отжиге в аргоне.

В сплавах Fe-Si-B также происходит окисление кремния и бора при закалке и отжиге, причем сторона ленты, прилегающая при закалке к диску,

Т а б л и ц а 17. Относительное количество кристаллических фаз (%) в сплаве

y	$T_{кр}, K$	Fe_3B	Fe_2B	$FeSi$ (0)	$FeSi$ (1)	$FeSi$ (2)	$FeSi$ (3)	$FeSi$ (4)
1	765	25,1	16,5	54,1	4,2	–	–	–
2	783	13,7	27,1	47,3	11,9	–	–	–
3	803	7,1	33,1	44,6	15,2	–	–	–
5	830	–	38,2	26,1	22,3	11,0	–	2,4
10	850	–	47,7	17,4	13,0	11,5	8,57	7,5
12,5	853	–	47,8	20,0	1,2	2,0	7,15	26,5
15	850	–	24,5	18,6	–	2,2	–	39,5

П р и м е ч а н и е. Цифры в скобках – число атомов кремния среди ближайших соседей атома железа в г.ц.к. решетке.

окисляется сильнее, чем наружная, что трудно объяснить, так как скорость ее охлаждения, безусловно, выше, а температура ниже.

Таким образом, в сплавах, содержащих элементы, обладающие высоким сродством к кислороду, характер кристаллизации может определяться их химическим взаимодействием с атмосферой в процессе закалки и отжига. Этот вывод имеет важное практическое значение. Возможно, что для повышения термической стабильности аморфных металлов необходимо травление ленты после закалки.

Кестер и Херольд [1, с. 719–722] исследовали процесс кристаллизации сплавов (Fe, Co, Ni) —, где соотношение металла и металлоида в некоторых сплавах было выбрано с таким расчетом, чтобы оно соответствовало составу выделяющейся кристаллической фазы, т.е. $Ni_{6.7}B_{3.3}$ или $Fe_{6.5}Ni_{1.0}B_{2.5}$. Кристаллизация таких сплавов протекает по механизму полиморфной кристаллизации, т.е. состав матрицы и кристаллизующейся фазы одинаков. В том случае, если состав сплава отличался от состава кристаллической фазы, например $Fe_{4.0}Ni_{4.0}B_{2.0}$, происходила эвтектическая кристаллизация. С помощью электронной микроскопии определяли число зародышей в единице объема при различной температуре и продолжительности выдержки. Результаты, приведенные на рис. 58, показывают, что до определенной температуры число зародышей не зависит от температуры и времени выдержки. Такая зависимость характерна для сплавов, в которых зародыши образовались не в результате термически активированного гомогенного зарождения, а уже существовали в форме субмикроскопических кристаллов в закаленном сплаве. Зависимость числа зародышей от скорости закалки (рис. 59) подтверждает этот вывод.

Было установлено, что эвтектическая кристаллизация протекает в две стадии. На первой стадии происходит рост зародышей боридов, присутствовавших в закаленном металле, в результате чего матрица обогащается металлом. На второй стадии при температуре около 310°С происходит гетерогенное зарождение Fe_{α} на уже существующих боридах. Таким образом, на ранних стадиях протекает гетерогенная кристаллизация. При

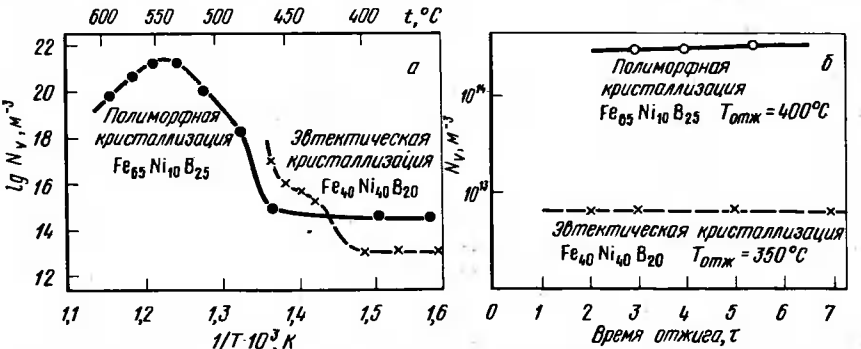


Рис. 58. Влияние температуры (а) и длительности (б) отжига на концентрацию кристаллических зародышей (боридов) N_v в сплавах $Fe_{4.0}Ni_{4.0}B_{2.0}$ и $Fe_{6.5}Ni_{1.0}B_{2.5}$ [1, с. 719–722]

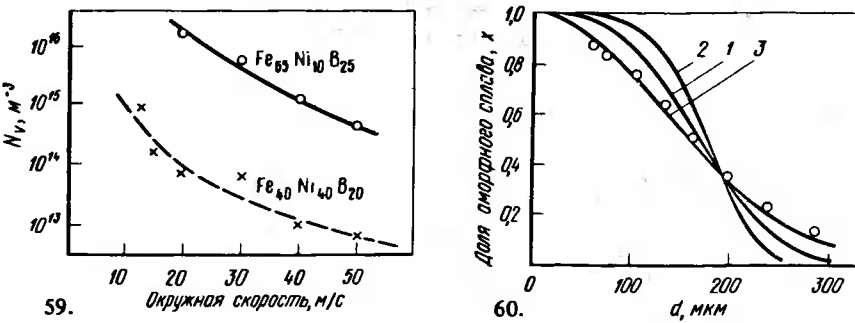


Рис. 59. Зависимость концентрации зародышей в закаленных сплавах Fe–Ni–В от скорости закалки [1, с. 719–722]: сплошная линия – сплав $Fe_{6.5}Ni_{1.0}B_{2.5}$; отжиг при 360°С, 100 000 с; пунктирная – сплав $Fe_{4.0}Ni_{4.0}B_{2.0}$; отжиг при 380°С, 7 200 с

Рис. 60. Сравнение экспериментальных данных для сплава $Pd_{8.2}Si_{1.8}$, распыленного осушенным газом, с расчетом по трем моделям (для всех моделей принят $d_0 = 190$ мкм) [1, с. 699–702]: 1 – $x = \exp[-(d/d_0)^3]$ – объемная гетерогенная кристаллизация; 2 – $x = \exp[-(d/d_0)^{4.6}]$ – гомогенная кристаллизация; 3 – $x = \exp[-(d/d_0)^2]$ – гетерогенная поверхностная кристаллизация

повышении температуры получает развитие и становится преобладающим гомогенное термически активированное образование зародышей.

Аналогичный результат был получен в работе [1, с. 743–748] на основании математического анализа процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизации и электронно-микроскопического исследования. Было установлено существование зародышей докритического и вышекритического размеров в закаленных сплавах не только Fe–В, но также и в Au–Si и Au–Cu–Si–Ge. Авторы указанной работы пришли к выводу, что при скоростях закалки порядка 10^6 К/с, т.е. при реальных скоростях существующих методов, все аморфные металлы содержат субмикроскопические зародыши и получение аморфной структуры возможно лишь за счет резкого снижения, вернее подавления роста этих зародышей.

Исследование кристаллизации сплава Ni–Zr также показало [1, с. 671–674], что в закаленном металле существуют центры кристаллизации и скорость роста зерна контролируется диффузией в объеме металла.

Совершенно противоположный вывод сделан при изучении затвердевания одного из наиболее легко аморфизирующихся сплавов $Pd_{8.3}Si_{1.7}$ (или $Pd_{8.2}Si_{1.8}$) [1, с. 743–748]. Предварительно дегазированные металлы переплавляли в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) и затем повторно расплавляли в графитовом тигле и распыляли струей газовой смеси (80 % He + 20 % H₂) с образованием гранул. Установлено, что гранулы были либо полностью аморфными, либо полностью кристаллическими. На этом основании было принято, что если в объеме существует хотя бы один зародыш, то происходит кристаллизация гранулы. Кристаллизация может быть гетерогенной в объеме, гетерогенной на поверхности и гомогенной. Определим долю

аморфных гранул x среди гранул одного размера:
для объемного гетерогенного зарождения

$$x = \exp \left[- (d/d_0)^3 \right],$$

для поверхностного гетерогенного зарождения

$$x = \exp \left[- (d/d_0)^2 \right],$$

для гомогенного зарождения

$$x = \exp \left[- (d/d_0)^{4,6} \right],$$

где d_0 — диаметр сферы, в котором существует центр кристаллизации.

Экспериментальные данные (рис. 60) очень хорошо совпадают с расчетной кривой для гетерогенного поверхностного зарождения. Расчет концентрации центров кристаллизации на 1 см^2 поверхности при распылении сплавов $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ и $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ в осушенном и неосушенном газе показал, что если в первом случае она равна 260, то во втором 880–2940 на 1 см^2 . Значительная разница в концентрации центров кристаллизации при распылении осушенным и обычным газом дает основание считать, что центрами кристаллизации служат окислы. Расчет скорости частоты гомогенного зарождения показал, что она не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ зародышей на 1 см^2 в 1 с, т.е. если избежать гетерогенной кристаллизации, то сплавы могут быть получены в аморфном состоянии. Таким образом, как образование аморфной структуры, так и ее переход в кристаллическое состояние лимитируется скоростью образования центров кристаллизации, а не скоростью их роста. Этот вывод отличается от результатов ряда работ, в которых найдено, что скорость процесса кристаллизации контролируется скоростью роста кристаллов.

Глава V. СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Магнитные свойства

По исследованию магнитных свойств аморфных металлов и сплавов имеется большое количество работ, в том числе монография К.Хандриха, С. Кобе [24] и материалы Международной конференции по аморфному магнетизму [128].

В аморфных металлических сплавах наблюдаются различные типы магнитного упорядочения — в зависимости от состава они могут быть ферромагнитными, ферримагнитными, антиферромагнитными или парамагнитными. Наибольший интерес представляют аморфные ферромагнитные материалы.

Возможность существования аморфных ферромагнетиков была теоретически предсказана в 1960 г. А.М. Губановым. В настоящее время их получают методами, описанными в гл. III.

Аморфные магнитные сплавы, количество которых очень велико, могут быть разделены на следующие группы [24]:

1) переходный металл — переходный металл, например Fe–Ni, Fe–Cr, Ni–Cr;

2) переходный металл — благородный металл, например (Co, Fe, Ni) — Au; (Co, Ni) — Ag; (Fe, Ni) — Pt; (Fe, Ni) — Pd;

3) переходный металл — аморфизатор (ПМ-А), например (Co, Fe, Ni) — (B, P, C, Si, Ge);

4) переходный металл — редкоземельный металл (ПМ–РЗМ), например (Co, Fe, Ni) — (Gd, Tb, Er, Ho, Nd, Pr, Sm, Yb, Dy, Lu); такие сплавы являются аморфными ферромагнетиками.

Наряду с приведенным делением аморфных сплавов на группы в зависимости от типа легирующих элементов часто используют также деление в зависимости от концентрации немагнитных компонентов [24]: чистые переходные металлы (Co, Fe и Ni); переходные металлы с незначительным и умеренным [до 10 % (ат.)] содержанием немагнитных элементов, например (Co, Fe, Ni) + остаточные включения газов, Co–Ge, Fe–Ge, Co–P; переходные металлы с высоким [более 10 % (ат.)] содержанием немагнитных элементов, например (Co, Fe, Ni) — металлоид (аморфизатор).

Наибольшее количество экспериментальных данных по магнитным свойствам аморфных сплавов получено при изучении сплавов переходных металлов с высоким [10–30 % (ат.%)] содержанием немагнитных элементов. Подробно изучено влияние состава на точку Кюри (T_C), магнитный момент на атом и другие характеристики.

Магнитный момент на атом является одной из важнейших характеристик ферромагнетиков. Обычно он выражается в магнетонах Бора (μ_B). Для чистого железа он равен 2,2; для кобальта 1,7; для никеля 0,6 [25]. В аморфных сплавах его значение несколько ниже (2; 1,1 и 0 соответственно) [34, с. 269–275]. Зависимость среднего магнитного момента на атом от содержания железа для некоторых аморфных сплавов показана на рис. 61.

Температура Кюри аморфных сплавов, как правило, ниже, чем у кристаллических. Например, в двойном сплаве Fe — 12 % В температура Кюри 878 К, а в аморфном сплаве того же состава она составляет 509 К. Увеличение концентрации бора приводит к росту точки Кюри (рис. 62). Экстраполяция значений T_C к чистому аморфному железу дает значения ниже комнатной температуры [34, с. 332–337]. Значения T_C для различных аморфных сплавов в зависимости от содержания железа приведены на рис. 62.

При замещении железа никелем в аморфных сплавах температура Кюри несколько возрастает или остается постоянной до значений Fe/Ni ≈ 1 , а при дальнейшем увеличении содержания никеля падает почти линейно до нуля у сплавов на никелевой основе [129]. Температура Кюри может значительно изменяться в результате различной термообработки. Обычно T_C увеличивается в процессе отжига при температуре ниже температуры кристаллизации $T_{кр}$. Отжиг приближает температуру Кюри к равновесному значению. Предполагают, что механизмом, определяющим изменение T_C , является композиционное ближнее упорядочение атомов металла. В

закаленном состоянии атомы металла хаотично распределены в аморфной структуре. При отжиге возможен обмен атомов местами, ближний порядок увеличивается и T_C повышается. При любой температуре этот процесс противоположен разупорядочивающему влиянию тепловых колебаний; баланс этих процессов приводит к равновесным значениям степени порядка и температуры Кюри [41, с. 96–103].

Температура Кюри зависит от внешнего давления, например для сплавов системы Fe–Co–Zr она линейно падает на 40 К при увеличении избыточного давления от 0 до 800 МПа [1, с. 1083–1086]. На T_C влияют и технологические параметры получения аморфных образцов. При увеличении толщины ленты с 20 до 70 мкм температура Кюри повышается на 4 К для сплава $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ [1, с. 1173–1178].

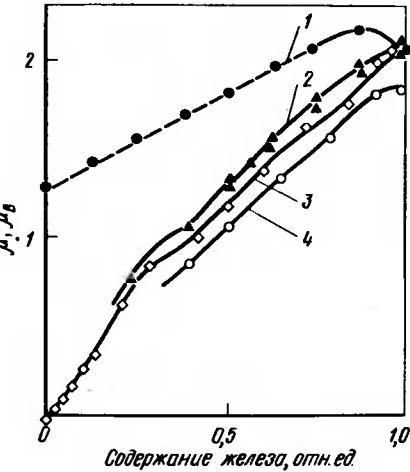


Рис. 61. Зависимость среднего магнитного момента μ на атом переходного металла в магнетонах Бора μ_B от содержания железа в аморфном сплаве [24]: 1 — $(\text{Fe}, \text{Co})_{80}\text{B}_{20}$; 2 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{B}_{20}$; 3 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{79}\text{P}_{13}\text{B}_8$; 4 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

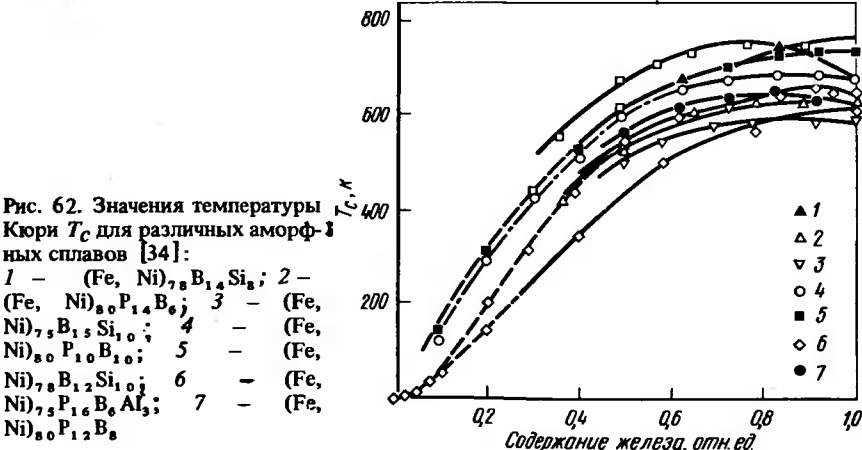


Рис. 62. Значения температуры Кюри T_C для различных аморфных сплавов [34]: 1 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{B}_{14}\text{Si}_8$; 2 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{P}_{14}\text{B}_6$; 3 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$; 4 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$; 5 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$; 6 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$; 7 — $(\text{Fe}, \text{Ni})_{80}\text{P}_{12}\text{B}_8$.

Для эффективного использования аморфных сплавов в качестве магнитно-мягких материалов они должны наряду с высокой температурой Кюри обладать следующими свойствами [24]: 1) высокой максимальной проницаемостью μ_{max} (в малых полях); 2) незначительной коэрцитив-

ной силой H_C ; 3) высокой индукцией насыщения $B_S - 4 \pi I_S$; 4) высоким удельным электросопротивлением ρ .

Свойства μ_{max} и H_C обеспечивают низкие потери на гистерезис, а высокое удельное электросопротивление ρ — низкие потери на вихревые токи. Материалы с такими свойствами используют в трансформаторах и генераторах в качестве сердечников, а также в электронных устройствах (например, в выключателях и магнитных усилителях). В последнем случае к материалам предъявляют еще одно требование — петля гистерезиса должна иметь как можно более высокую прямоугольность. Это требование в упрощенном виде можно выразить через условие $B_T/B_S \approx 1$ (B_T — остаточная индукция). Кроме того, необходима хорошая температурная стабильность магнитных свойств при температурах выше комнатной и стабильность в течение длительной эксплуатации [24].

Намагниченность насыщения при комнатной или несколько более высокой температуре определяется средним атомным магнитным моментом $\bar{\mu}$ и точкой Кюри. Поэтому требование высокой B_S означает, что величина $\bar{\mu}$ велика и значение T_C превышает комнатную температуру на несколько сотен градусов Цельсия [24].

Значения T_C , μ_{max} , H_C , B_S , λ_s , ρ и $T_{\text{кр}}$ типичных аморфных сплавов приведены в табл. 18.

Как видно из данных табл. 18, аморфные материалы по своим свойствам находятся на уровне лучших кристаллических магнитно-мягких сплавов, а в ряде случаев превосходят их. Следует отметить, что электросопротивление аморфных сплавов примерно в 3 раза выше, чем кристаллических.

Исследования процессов перемагничивания аморфных сплавов показали, что они имеют малую петлю гистерезиса. Форма петли свидетельствует о том, что аморфные ферромагнетики имеют более высокую магнитную проницаемость и меньшую коэрцитивную силу, чем кристаллические сплавы аналогичного состава. Природа коэрцитивной силы в аморфных сплавах выяснена не до конца. В идеально однородном материале она должна быть пренебрежимо мала, что и наблюдается во многих аморфных сплавах, но в некоторых сплавах она достаточно велика. Часто считают, что единственной причиной появления коэрцитивной силы являются неровности поверхности аморфных образцов. Действительно, ленты аморфных сплавов, полученные на воздухе, имеют коэрцитивную силу, в 2–3 раза большую, чем у полученных в вакууме. В первом случае (при получении на воздухе) лента имеет неровные края и шероховатую поверхность, во втором поверхность ленты более гладкая. Однако систематическое изменение коэрцитивной силы в зависимости от состава аморфного сплава указывает на то, что имеются и другие причины появления H_C .

Коэрцитивную силу можно уменьшить с помощью отжига. В работе [1, с. 881–884] показана зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига для сплавов с различной магнитострикцией: 1) $\text{Co}_{62,6}\text{Fe}_{9,2}\text{Si}_{14,5}\text{B}_{13,7}$ с $\lambda_s > 0$; 2) $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{13,6}$ с $\lambda_s \approx 0$; 3) $\text{Co}_{70,9}\text{Si}_{15,0}\text{B}_{14,1}$ с $\lambda_s < 0$. Во всех трех случаях заметно значительное (в десятки раз) снижение коэрцитивной силы после отжига.

Т а б л и ц а 18. Магнитные свойства аморфных сплавов (в сравнении с кристаллическими) [1, 24, 130–134]

Состав сплава (марка)	T_c , К	μ_{\max} , 10^3	H_c , А/м	B_s , Т	λ_s , 10^{-6}	ρ мкОм·см	$T_{кр}$, К
Metglas 2605 [24]	647	—	—	1,6	30	140	662
Metglas 2615 [24]	565	—	—	1,49	30	150	600
Fe ₈₀ B ₂₀ [130]	651	—	—	1,61	29	—	613
Fe ₈₀ P ₁₄ B ₆ [24]	617	—	—	1,36	26	—	701
Metglas 2605 SC* ¹	—	—	6,37	1,61	—	125	753
Metglas 2605 SC* ²	643	8	4,77	1,61	125	753	—
Metglas 2605 S-2* ¹	—	12,5	14	1,58	—	130	823
Fe ₈₀ B ₂₀ * ²	688	300	3	1,58	—	130	823
Metglas 2605 S-3* ¹	—	—	16	1,58	—	125	788
Metglas 2605 S-3* ²	678	—	8	1,58	—	125	788
Metglas 2605 CO* ¹	—	—	6,5	1,75	—	130	703
Metglas 2605 CO* ²	688	200	4	1,75	—	130	703
Fe ₂₀ Ni ₃₀ P ₁₄ B ₆	607	—	4	1,04	17,5	—	696
Metglas 2826	520	—	0,8	0,83	11	180	700
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	669	—	7	1,03	13,5	—	628
Metglas 2826 MB* ¹	—	12	7,96	0,88	—	160	683
Metglas 2826 MB* ²	626	750	1,2	0,88	1	160	683
Metglas 2826B	655	—	—	0,42	—	140	—
Fe ₂ Co ₇₀ Si ₁₅ B ₁₀ [24]	703	—	—	0,67	0,1	134	—
Fe ₂ Co ₇₂ P ₁₆ B ₆ Al ₃	513	—	—	0,63	0	—	623
Fe ₈₀ B ₁₆ Zr ₄	531	—	1,5	1,33	27	—	753
Fe ₇₅ B ₂₀ Zr ₅	569	—	2,4	1,31	26	—	782
Fe ₈₅ B ₁₀ Zr ₅	411	—	2,4	1,04	18	—	741
Fe ₈₀ B ₁₀ Zr ₁₀	382	—	1,23	0,75	10	—	850
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	733	—	2,8	1,44	33	—	751
Fe ₈₀ P ₁₂ C ₇	588	—	6,4	1,42	—	—	683
(Fe _{0,8} Co _{0,2}) ₉₀ Zr ₁₀	620	—	4,0	1,57	27	140	763
(Fe _{0,7} Co _{0,2} Ni _{0,1}) ₉₀ Zr ₁₀	718	—	5,6	1,46	29	130	743

(Fe _{0,8} Co _{0,1} Ni _{0,1}) ₉₀ Zr ₁₀	550	—	3,6	1,36	24	150	743
(Fe _{0,8} Co _{0,1}) ₉₀ Zr ₁₀	470	—	1,6	1,16	18	160	763
Fe ₇₇ Tb ₅ B ₁₈	583	—	—	—	40	—	833
[(Fe _{0,063} Co _{0,937}) _{0,985} Sm _{0,015}] ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	673	—	—	—	—	—	888
[(Fe _{0,063} Co _{0,937}) _{0,985} Gd _{0,015}] ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	663	—	—	—	—	—	928
[(Fe _{0,063} Co _{0,937}) _{0,985} Sm _{0,015}] ₇₅ Si ₁₅ B ₂₀	758	—	—	—	—	—	833
Fe ₈₁ B ₁₇ Si ₂	653	—	4,0	1,61	30	160	733
Fe ₇₉ Cr ₂ B ₁₇ Si ₂	603	—	3,18	1,50	25	160	738
Fe ₇₆ B ₁₄ Si ₁₀	737	—	—	—	36	—	803
(Fe _{0,76} B _{0,14}) ₉₈ Be ₂	735	—	—	—	33	—	783
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ C ₂	741	—	—	—	32	—	803
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ Al ₂	734	—	—	—	26	—	793
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ Cr ₂	680	—	—	—	28	—	813
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ Nb ₂	664	—	—	—	31	—	838
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ Co ₂	741	—	—	—	32	—	793
(Fe _{0,76} B _{0,14} Si _{0,1}) ₉₈ Ni ₂	737	—	—	—	31	—	783
81KCP-A* ³	—	—	3,18	—	—	—	—
45HHP-A	523	70	4,9	0,78	—	140	—
45HHP-A* ⁴	523	310	16	—	—	—	—
85KCP-A* ⁴	703	335	2,2	0,67	—	130	773
44HMP-A* ⁴	623	750	0,56	0,88	—	160	683
94ЖСР-A* ⁵	643	—	4,7	1,6	—	125	753
Co ₇₇ Cr ₁₄ Zr _{11,3}	633	34,8	0,6	0,54	—	126	822
Co ₇₉ Cr _{10,6} Zr _{10,4}	706	14	0,7	0,67	—	125	813
Co _{82,5} Mo _{9,5} Zr _{9,0}	771	21	0,2	0,73	—	125	843
Co _{82,5} Mo _{9,5} Zr _{8,2}	849	6,8	1,5	0,85	—	123	799
Co _{83,5} W _{6,0} Zr _{10,5}	726	8,8	0,7	0,72	—	137	851
Co _{80,5} V _{9,5} Zr _{9,8}	—	12,6	0,6	0,77	—	127	793
Co ₆₆ Fe ₄ Mo ₂ Si ₁₆ B ₁₂	513	—	—	—	—	—	823
Co ₆₆ Fe _{3,4} Mo ₂ Si ₁₆ B ₁₂	505	—	—	0,55	0,04	—	813
Co _{68,5} Fe _{3,7} Mo _{1,5} Si ₁₆ B _{10,5}	531	—	—	0,60	0,18	—	812

Состав сплава (марка)	T_C, K	$\mu_{max}, 10^3$	$H_C, A/m$	B_S, T	$\lambda_s, 10^{-6}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{см}$	$T_{кр}, K$
$\text{Co}_{6,8}\text{Fe}_3\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{1,6}\text{B}_{1,1}$	487	—	—	0,55	0,42	—	813
Молибденовый пермаллой 4-79	733	—	1,9	0,78	0	55	—
Супермаллой	673	—	0,4	0,82	0	65	—
Дельтамакс	753	—	7,9	1,60	40	45	—
Прямоугольный пермаллой	733	—	2,2	0,82	0	55	—
Супермендюр	1213	—	14,3	2,30	70	26	—
Силектрон	1003	—	23,8	2,03	4	50	—
Пермаллой 80 НМ* ⁶	—	250	0,01	—	—	—	58
Пермаллой 50Н* ⁷	—	30	0,15	—	—	—	45
Пермендюр 49 КФ2* ⁸	—	10	0,375	2,35	—	—	40
Феррит никель-цинковый марки 2000НН	—	7	0,1	0,26	—	—	10 ⁹

Пр и м е ч а н и е. Metglas 2605 SC — $\text{Fe}_{8,1}\text{B}_{1,3,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$; Metglas 2826 MB — $\text{Fe}_{4,0}\text{Ni}_{3,8}\text{Mo}_4\text{B}_{1,8}$; Metglas 2605 S-3 — $\text{Fe}_{7,9}\text{B}_{1,6}\text{Si}_5$; Metglas 2605 — $\text{Fe}_{8,0}\text{B}_{2,0}$; Metglas 2615 — $\text{Fe}_{8,0}\text{P}_{1,6}\text{C}_3\text{B}_1$; Metglas 2605 CO — $\text{Fe}_{6,7}\text{Co}_{1,8}\text{B}_{1,4}\text{Si}_1$.

*¹ В исходном состоянии.

*² Отжиг в магнитном поле.

*³ Отпуск в вакууме при 573 К, 1,5 ч.

*⁴ Отпуск в продольном магнитном поле.

*⁵ ТМО в магнитном поле с $H_C = 800 \text{ A/m}$ при 638 К, 2 ч.

*⁶ Отжиг в водороде при 1473 К.

*⁷ Отжиг в вакууме при 1373 К.

*⁸ Отжиг в вакууме при 993 К.

Величины коэрцитивной силы и максимальной магнитной проницаемости зависят от внутренних и внешних напряжений. С помощью отжига под нагрузкой или (и) в магнитном поле сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Metglas 2826) и $\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{49}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$ (Metglas 2826 B) для них были получены значения H_C между 0,24 и 0,6 А/м, μ_{max} от $1,62 \cdot 10^6$ до $0,76 \cdot 10^6$ при отношении B_r/B_s , имеющем значения между 0,90 и 0,99 [37].

Рассмотрим влияние режимов термической обработки на магнитные характеристики сплавов системы Fe–Ni–Si–B [135] с общей формулой $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,78}\text{Si}_y\text{B}_{0,22-y}$.

Вариант	а	б	в	г	а	б	в	г
$T_{\text{отж}}, \text{K}$	—	653	653	653	—	653	653	653
T_C, K	729	—	—	—	733	—	—	—
$H_C, \text{А/м}$	3,18	1,83	1,03	1,19	1,43	0,48	0,48	0,48
$B_r, \text{Т}$	0,58	1,08	1,2	1,22	0,54	1,22	1,22	1,24
$B_r/B_s, \%$. . .	44	83	92	93	41	93	93	95
$\mu_{\text{max}}, 10^4$. . .	14	47	90	80	30	200	200	200
x	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
y	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Вариант	а	б	г	а	б	г		
$T_{\text{отж}}, \text{K}$	—	643	643	—	623	623		
T_C, K	673	—	—	550	—	—		
$H_C, \text{А/м}$	1,75	0,48	0,48	1,59	0,4	0,4		
$B_r, \text{Т}$	0,46	0,98	1,0	0,29	0,45	0,48		
$B_r/B_s, \%$. . .	44	95	97	46	72	76		
$\mu_{\text{max}}, 10^4$. . .	21	160	170	12	90	95		
x	0,40	0,40	0,40	0,60	0,60	0,60		
y	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08		

П р и м е ч а н и е. а — неотожженные сплавы; б — отжиг 1 ч; в — отжиг 1 ч при напряжении 20–30 МПа; г — отжиг 1 ч в магнитном поле при $H_C = 16 \cdot 10^3$ А/м.

Видно, что для отожженного аморфного сплава $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ максимальная магнитная проницаемость ($\mu_{\text{max}} = 2 \cdot 10^6$) в два раза, а индукция насыщения ($B_s = 1,25$ Т) примерно на 60 % выше, чем у супермаллоя. Коэрцитивная сила примерно одинакова. Кроме того, для аморфного сплава характерно очень высокое значение отношения B_r/B_s , которое для кристаллических материалов с такой же низкой коэрцитивной силой не достигается [24]. Магнитно-мягкие материалы с такими свойствами могут успешно заменить обычные кристаллические сплавы в инверторах, трансформаторах тока или импульсных трансформаторах, в магнитных усилителях и переключателях, причем стоимость подобной продукции будет достаточно низкой. Благодаря хорошим механическим свойствам аморфные магнитно-мягкие материалы могут также применяться для изготовления магнитных головок [24].

Перспективно применение аморфных сплавов в силовых трансформаторах. Для этого необходимо повысить индукцию насыщения существующих аморфных материалов. Ее значения для дешевых бескобальтовых сплавов до недавнего времени не превышали 1,61 Тл. Оптимизация состава и технологии получения аморфных сплавов позволяет повысить индукцию насыщения, например для сплава системы Fe–B–C до значе-

ний 1,78 Тл и даже выше. Установлено, что замена бора углеродом значительно повышает величину индукции насыщения при комнатной температуре. Отжиг при 270°C (543 К) приводит к дальнейшему ее росту до максимального значения 1,78 Тл в аморфном состоянии и до 1,81 Тл в частично кристаллизованном. При кристаллизации растет коэрцитивная сила, но если размеры зерна малы и макроскопическая структурная неоднородность отсутствует, то коэрцитивная сила может оставаться очень низкой даже в частично кристаллизованном состоянии [34, с. 329–332]. Исследования в данной области продолжаются.

Длительное время существовало мнение, что в аморфных ферромагнетиках не должна наблюдаться магнитная анизотропия. Однако в 70-х годах магнитная анизотропия в них обнаружена экспериментально и с тех пор предпринимаются многочисленные попытки объяснить природу и величину магнитной анизотропии аморфных материалов.

При рассмотрении причин магнитной анизотропии должны быть приняты во внимание три механизма, которые характерны и для случая кристаллических ферромагнетиков [24]: магнитоупругая анизотропия, которая возникает благодаря магнитострикции при наличии внутренних механических напряжений; магнитное диполь-дипольное взаимодействие, с которым связаны анизотропия формы образца (обусловленная не только его формой, но и состоянием поверхности), внутренняя анизотропия формы (обусловленная анизотропией формы внутренних неоднородностей) и анизотропия упорядоченных по ориентациям пар атомов (связанная с направленным упорядочением атомов); спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к одноионной анизотропии и анизотропии обменного взаимодействия.

Согласно [24], влияние анизотропии формы образца на результаты измерений можно полностью исключить путем выбора определенной формы образца (лучше всего сферической) и тщательной обработки его поверхности. Остальные названные выше виды анизотропии встречаются в аморфных ферромагнетиках, причем одноионная анизотропия наблюдается реже других видов анизотропии. В результате появляется макроскопическая одноосная магнитная анизотропия, на которую накладывается локальная анизотропия со случайным распределением осей. Направление поля анизотропии может быть как параллельным, так и перпендикулярным поверхности пленки [24].

Магнитоупругая анизотропия проявляется во всех аморфных образцах, которые испытывают действие внутренних или внешних напряжений и имеют отличную от нуля магнитострикцию. В большинстве аморфных ферромагнетиков в процессе их получения возникают значительные внутренние механические напряжения, которые могут быть снижены с помощью отжига [24].

Значения магнитострикции насыщения для ряда аморфных ферромагнитных сплавов приведены в табл. 18. Наиболее характерным значением магнитострикции является $\lambda_s \approx 20 \cdot 10^{-6}$. В случае сплавов, богатых железом, магнитострикция увеличивается с ростом содержания железа и имеет знак, противоположный знаку для поликристаллического железа,

в то время как магнитострикция аморфных и поликристаллических сплавов, богатых кобальтом, имеет одинаковый (отрицательный) знак. Аналогичные результаты были получены и для сплава Fe–Co–P–B–Al [24].

Для концентрационной зависимости магнитострикции аморфных сплавов на основе системы Fe–Co характерно, что величина λ_s обращается в нуль, когда отношение $C_{Co}/(C_{Co} + C_{Fe})$ приблизительно равно 0,93. Это наблюдается и в случае поликристаллических сплавов того же химического состава, хотя в остальном соответствующие концентрационные зависимости существенно образом отличаются друг от друга [24].

Зависимость магнитострикции насыщения от концентрации железа в аморфных сплавах показана на рис. 63.

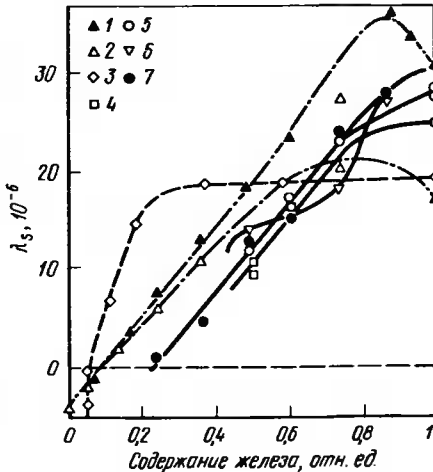


Рис. 63. Зависимость магнитострикции насыщения λ_s от концентрации железа в аморфном сплаве [24]:
 1 — (Fe, Co)₈₀B₂₀; 2 — (Fe, Co)₇₅P₁₅C₇; 3 — (Fe, Co)₇₅P₁₅B₅Al₃; 4 — (Fe, Ni)₈₀P₁₄B₆; 5 — (Fe, Co)₇₅Si₁₅B₁₀; 6 — (Fe, Ni)₈₀P₁₅C₇; 7 — (Fe, Ni)₈₀B₂₀.

Анизотропия пар обусловлена направленным упорядочением, при котором пары соседних атомов ориентируются вдоль определенного направления. Направление анизотропии меняется в объеме образца. Анизотропия пар характерна для ленты, полученной прокаткой расплава. Существенное влияние на нее оказывает отжиг в магнитном поле (термомангнитная обработка) или наложение магнитного поля в процессе получения образцов, а также отжиг при воздействии механических напряжений [24]. Отжиг аморфных сплавов в магнитном поле может индуцировать анизотропию пар. Наведенная магнитная анизотропия может достигать примерно 100 Дж/м³.

В микроскопическом (атомном) масштабе магнитная анизотропия существует даже в идеально однородном аморфном сплаве вследствие анизотропии электрических дипольных взаимодействий. Величина и ось локальной анизотропии зависят от электронного окружения данного атома и меняются от узла к узлу. Если в аморфном сплаве возникает неоднородное распределение локального атомного окружения данного атома, то этот сплав может обладать суммарной макроскопической анизотропией микроскопического происхождения [129].

Поскольку анизотропия в аморфных сплавах низкая, можно ожидать широких доменных стенок с низкой энергией. Вычисленная энергия доменной стенки $< 10^{-4}$ Дж/м², а толщина стенки 0,3 мкм.

Магнитоупругие эффекты проявляются в изменении среднего межатомного расстояния и модуля упругости материала ниже точки Кюри. Для уменьшения магнитной анизотропии подбирают составы сплавов с нулевой магнитострикцией. Результаты изучения магнитоупругих эффектов изложены в работах [24, 129, 136 и др.]. Построен [136] концентрационный треугольник зависимости вынужденной объемной магнитострикции от содержания железа, кобальта, никеля в аморфных сплавах ($\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$) $_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$). Максимальное значение магнитострикции получено для сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$. Большие положительные значения вынужденной объемной магнитострикции свидетельствуют о существовании большой отрицательной аномалии коэффициента термического расширения и возможности инварного эффекта (близкого к нулю коэффициента термического расширения).

Исследование температурных зависимостей модуля Юнга аморфных сплавов показало, что отожженные при 400°C в магнитном поле 3000 А/м сплавы $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ и $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ обладают элинварными свойствами (нулевой температурный коэффициент модуля Юнга). В сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ обнаружен значительный ΔE -эффект (разность значений модуля Юнга в намагниченном и размагниченном состояниях достигает 40 %). Элинварные характеристики обнаружены и в инварных аморфных сплавах системы Fe—В. В сплаве $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ ΔE -эффект имеет огромную величину, равную 70 % [129].

Значительное количество публикаций имеется по исследованию магнитных свойств аморфных материалов в переменных магнитных полях, в том числе и высокочастотных. В сплавах с нулевой магнитострикцией коэффициенты остаточных потерь и гистерезисных потерь в десятки раз ниже, чем у кристаллического молибденового пермаллоя (при 10 кГц). С точки зрения частотных зависимостей магнитной проницаемости и удельных потерь аморфные магнитно-мягкие материалы могут конкурировать с традиционными поликристаллическими материалами, хотя при низких частотах железоникелевые пермаллои имеют несколько более высокие характеристики. При повышенных (выше 10 кГц) частотах проницаемость многих аморфных сплавов выше. Сохранение высокого уровня проницаемости и низкого уровня потерь аморфных сплавов при повышенных частотах связано с более низкими значениями коэрцитивной силы и более высокими значениями электросопротивления этих сплавов по сравнению с кристаллическими (при одинаковых толщинах) [129].

Магнитные характеристики некоторых аморфных сплавов при высоких частотах приведены в табл. 19. Как видно из табл. 19, аморфные сплавы могут конкурировать при высоких частотах не только с кристаллическими сплавами, но и с ферритами. Например, сплавы $(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_{76}\text{Si}_{14}\text{B}_{10}$ и $(\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03})_{76}\text{Si}_{14}\text{B}_{10}$ имеют температуру Кюри на 150–200 градусов выше, чем ферриты. Их эффективная магнитная проницаемость на частоте 20 кГц составляет $6 \cdot 10^3$ по сравнению с $2 \cdot 10^3$ для ферритов. Коэрцитивная сила примерно одного порядка, индукция насыщения в 2 раза выше, чем у ферритов. Соответственно потери на перемагничивание при частоте 20 кГц для аморфных сплавов 40–60 мВт/см³ (у ферритов

Т а б л и ц а 19. Магнитные свойства аморфных сплавов при высоких частотах [1]

Состав сплава, марка	T_c , К	$\mu_{эфф}$, 10^3	f , Гц	H_c , А/м	B_s , Т	ρ , мкОм·см	$T_{кр}$, К	w , Вт/кг
FC 139	723	8	10^3	6,4	1,35	130	803	—
FC 109	723	3	10^3	3,9	1,45	130	773	—
CM 139* ¹	753	6–14	10^3	0,8	0,9	110	793	—
Metglas 2605 SC* ²	643	10	10^4 – 10^5	4,8	1,61	125	753	—
Metglas 2826 MB** ³	626	1–8	$5 \cdot 10^4$	0,6	0,42	140	683	0,01–100
Metglas 2605 S-3	678	—	10^5	7,9	1,58	125	788	1
Fe ₇₅ Ni ₄ Mo ₃ B ₁₆ Si ₂ * ⁵	670	10–12,5	$5 \cdot 10^4$	—	—	—	—	7–8
(Co _{0,96} Fe _{0,04}) ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁ * ⁶	1020	—	$2 \cdot 10^4$	4,8	—	—	710	—
(Fe _{0,97} Mn _{0,03}) ₇₆ Si ₁₄ B ₁₀	678	6	$2 \cdot 10^4$	11,9	1,40	—	797	5–7
(Fe _{0,97} Cr _{0,03}) ₇₆ Si ₁₄ B ₁₀	656	6	$2 \cdot 10^4$	11,9	1,33	—	796	5–7
Co ₆₈ Mn ₁₀ B ₂₂	686	26	10^3	0,4	1,02	—	725	—
Co ₇₀ Mn ₆ B ₂₄	707	28	10^3	0,5	0,95	—	739	—
Co ₆₈ Mn ₈ B ₂₄	597	40	10^3	0,3	0,89	—	786	—
Co ₇₆ Ti ₁₈ B ₆	686	12	10^3	1,35	0,65	—	758	—
Co ₇₄ Zr ₁₂ B ₁₄	701	10	10^3	2,54	0,69	—	889	—
Co ₇₆ Zr ₁₂ B ₁₂	723	11	10^3	1,91	0,74	—	878	—
Co ₇₆ Hf ₁₂ B ₁₂	731	12,4	10^3	1,75	0,76	—	873	—
(Co _{0,94} Fe _{0,06}) ₇₇ Si _{13,7} B _{9,3}	756	7,5	10^3	—	0,84	—	733	—
(Co _{0,92} Fe _{0,08} Mn _{0,077}) _{78,3} Si _{12,7} B _{9,0}	682	2,0	10^3	—	0,93	—	696	—
(Co _{0,918} Fe _{0,082} Mn _{0,077}) _{80,9} Cr _{3,0} Si _{6,8} B _{9,6}	676	17	10^3	—	0,91	—	647	—
Fe _{4,3} Co _{5,7} Si ₁₇ B ₁₃	433	40	$3 \cdot 10^3$	0,3	0,53	150	—	—
Fe _{62,4} Ni _{15,6} Mo ₂ Si ₈ B ₁₂ * ⁹	673	6,5	$3 \cdot 10^3$	6,4	1,25	140	—	—
Co ₈₀ Mo _{9,5} Zr _{10,5}	771	15	10^3	1,03	0,73	—	843	—
Co ₈₀ V ₁₀ Zr ₁₀	712	13	10^3	1,18	0,73	—	798	—
Co _{79,5} Mo ₂ V ₈ Zr _{10,5}	711	20	10^3	1,31	0,74	—	823	—
Co _{80,5} Mo ₃ V ₇ Zr _{9,5}	735	13,8	10^3	1,15	0,8	—	808	—
Co ₇₈ Mo ₉ B ₂ Zr ₁₁	634	20	10^3	0,8	0,62	—	808	—
Co ₇₈ Mo ₉ Si ₂ Zr ₁₁	614	21,5	10^3	0,8	0,6	—	864	—
Co ₇₆ Mo ₉ Ni ₂ Zr ₁₁	695	20	10^3	0,5	0,71	—	844	—

*¹ $\lambda_s = 0$. *² При $T = 373$ К. *³ Отжиг в магнитном поле при 628 К. *⁴ Отжиг в магнитном поле. *⁵ Отжиг при 653–693 К, 15 мин.*⁶ Отжиг при 633 К. *⁷ Отжиг при 673–793 К. *⁸ Отжиг при 733 и 323 К. *⁹ Отжиг при 693 и 323 К.

100 мВт/см³), а при частоте 100 кГц эти потери составляют 600–800 мВт/см³ (у ферритов около 1000 мВт/см³). Эти свойства получены после отжига при температуре выше точки Кюри, но ниже температуры кристаллизации (для приведенных сплавов это примерно 760 К) [1, с. 949–956].

Отжиг является очень важной технологической операцией при обработке аморфных сплавов. С его помощью можно регулировать в широких пределах форму петли гистерезиса в соответствии с требуемыми свойствами в процессе эксплуатации. В работе [1, с. 1007–1010] рассмотрено влияние температуры и времени отжига на магнитные свойства сплавов Metglas 2605 SC (Fe₈₁B_{13,6}Si_{3,5}C₂): Fe₈₁B₁₄Si₅ и Metglas 2605 S-3 (Fe₇₉B₁₆Si₅). Сплав одного состава в зависимости от термообработки имеет различную форму петли гистерезиса (1, 2, 3 на рис. 64) и соответственно различные свойства. Например, сплав Metglas 2605 SC приобретает оптимальные свойства для работы на низких частотах (60–400 Гц) после отжига при температуре 638 К. Для использования этого сплава на высо-

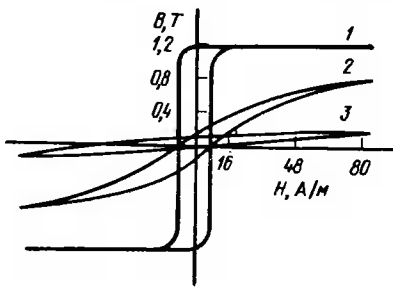


Рис. 64. Изменение петли гистерезиса аморфных сплавов под влиянием термической обработки (см. табл. 20) [1]

ких частотах оптимальная температура отжига составляет 658 К. При этом происходит частичная кристаллизация и выделяются чрезвычайно тонкие включения α-железа в аморфной матрице. Режимы термообработки и полученные результаты приведены в табл. 20 [1, с. 1007–1010], а соответствующие формы петли гистерезиса — на рис. 64. Образцы для исследований в форме тороида изготавливали из ленты толщиной 25 мкм и шириной 2,5 см. Отжиг проводили в магнитном поле 80 А/м.

Т а б л и ц а 20. Свойства аморфных сплавов после отжига [1, с. 1007–1010]

Сплав	Режим отжига	Вид петли гистерезиса (см. рис. 64)	Микроструктура		Свойства при f = 50 кГц	
			размер частиц, мкм	объемная доля	потери, Вт/кг	мощность возбуждения, В·А/кг
1	2 ч, 638 К	1	—	—	18	44
1	2 ч, 658 К	2	2–3	<0,05	6	26
1	30 мин, 703 К	3	0,5–1	>0,3	18	270
2	1 ч, 673 К	1	—	—	25	34
2	30 мин, 693 К	2	1–3	<0,05	12	29
2	30 мин, 723 К	3	0,5	>0,5	—	—
3	20 мин, 723 К	1	—	—	23	29
3	40 мин, 723 К	2	10	<0,01	9	21
3	1 ч, 723 К	3	5	>0,02	8	67

Аморфный сплав с включениями кристаллической фазы (до 1 % по объему) для работы на высоких частотах разработан фирмой "Allied Chemical" (США) [1, с. 929–934]: состав сплава Fe₇₅Ni₄Mo₃B₁₆S₂, толщина ленты 32 мкм. При рабочей частоте f = 50 кГц и B = 0,1 Т потери составляют 7–8 Вт/кг, а эффективная магнитная проницаемость (10–12,5) 10³. Влияние температуры отжига на потери в сердечнике L и на мощность возбуждения P показано на рис. 65, а на рис. 66 приведена зависимость эффективной магнитной проницаемости от частоты для аморфного сплава по сравнению с кристаллическим.

На эффективную проницаемость оказывает существенное влияние толщина ленты. Например, для сплава Fe_{5,5}Co_{7,7}Si₃B_{14,5} [1, с. 949–956] увеличение толщины ленты с 15 до 30 мкм приводит к падению μ_{эфф} с 1500 до 700 при f = 1 мГц и с 700 до 300 при f = 5 мГц.

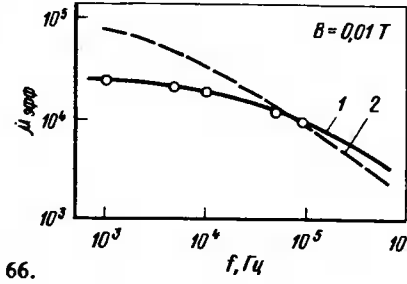
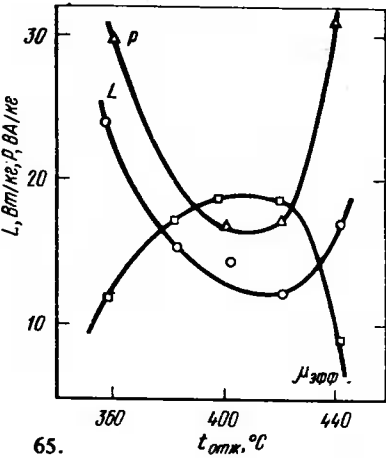


Рис. 65. Влияние температуры отжига на свойства аморфного сплава Fe₇₅Ni₄Mo₃B₁₆Si₂ (время отжига τ_{отж} = 15 мин) [1]

Рис. 66. Зависимость эффективной магнитной проницаемости от частоты для аморфного сплава Fe₇₅Ni₄Mo₃B₁₆Si₂ (1) и супермаллоя (2) [1]

Влияние времени отжига на свойства сплава (Fe_{0,76}B_{0,14}Si_{0,10})₉₈Cr₂ показано на рис. 67. Толщина ленты 25 мкм, эффективная магнитная проницаемость μ_{эфф} = (8–13) 10³ при частотах f = 1–10 кГц. На рис. 67 хорошо видна эффективность отжига при оптимальной температуре и времени выдержки [1, с. 1035–1038].

Разрабатываются сплавы для конкретного применения в соответствии с соответствующей оптимизацией свойств. В табл. 21 [137] приведены свойства сплавов для головок видеоманитофонов, измеренные при частоте 4 мГц. Это сплавы на основе системы Co–Fe–Si–B без указания состава и термообработки; толщина ленты 20–30 мкм. Для сравнения показаны свойства марганеццинкового феррита. Сплав обладает высокой износостойкостью; магнитострикция на превышает 10^{–7}.

Таблица 21. [137]. Свойства аморфных сплавов для видеоманитофонов

Сплав	B_s, T	μ'	μ''/μ'	Сплав	B_s, T	μ'	μ''/μ'
I	0,86	540	2,1	IV	0,70	400	2,3
II	0,86	620	1,4	V	1,1	140	0,75
III	0,86	470	1,1	Феррит	0,5	600–700	0,5–1,0

Рассмотрим свойства сплавов для высокочастотных трансформаторов в сравнении с молибденовым супермаллом и ферритом [219]:

Сплав . . .	$Fe_{4,3}Co_{65,7}Si_{1,7}B_{1,3}$	$Fe_{62,4}Ni_{15,6}Mo_2Si_8B_{1,2}$	Супермал- лой (5 % Мо)	Феррит
$B_{20}, T \dots$	0,53	1,25	0,78	0,50
$H_c, A/m \dots$	0,3	6,4	0,9	15,9
$B_r/B_{20} \dots$	0,49	0,56	0,79	0,20
$\mu_{эф}$ (3 кГц) . .	40000	6500	33000	3200
$\rho, мкОм\cdot см$	150	140	65	$30\cdot 10^6$
$T_c, K \dots$	433	673	683	473
Толщина, мкм	25	20	25	—

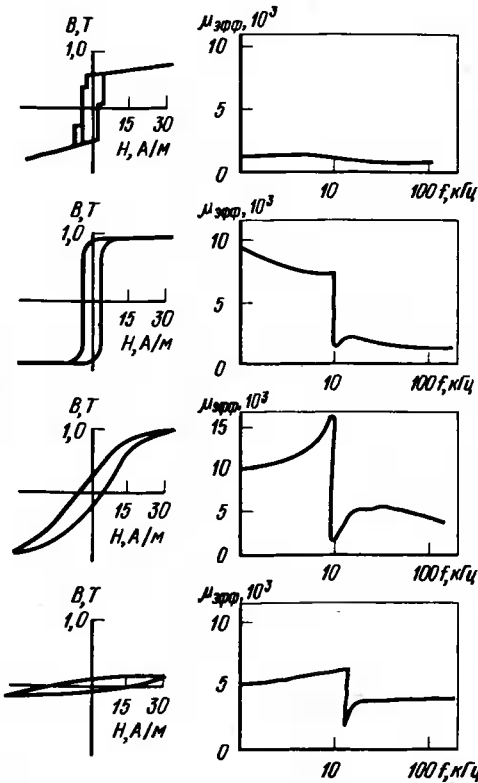


Рис. 67. Зависимость эффективной магнитной проницаемости и формы петли гистерезиса от частоты для сплава $(Fe_{0,76}B_{0,14}Si_{0,10})_{98}Cr_2$ в различном состоянии [1]: а — в исходном состоянии; б — $T_{отж} = 748 K, \tau = 20 \text{ мин}$; в — $T_{отж} = 748 K, \tau = 100 \text{ мин}$; г — $T_{отж} = 748 K, \tau = 500 \text{ мин}$

Еще одним новым классом магнитных материалов являются аморфные ферромагнетики на основе переходных и редкоземельных металлов.

В кристаллическом состоянии эти металлы образуют лишь небольшое количество соединений стехиометрического состава, которые являются гомогенными фазами. В случае аморфных сплавов взаимная растворимость переходных и редкоземельных металлов имеет широкие концентрационные пределы, что позволяет получать материалы с регулируемыми физическими свойствами. Так же как и в кристаллических интерметаллических соединениях, в аморфных сплавах переходных и редкоземельных элементов магнитные моменты разнородных металлических атомов, как правило, ориентируются антипараллельно друг другу, что приводит к образованию ферри-магнетизма. Различие в радиусах атомов редкоземельных и переходных металлов способствует образованию аморфных ферромагнетиков и повышению их температурной стабильности [24].

Аморфные ферримангнетики были впервые получены в 1972 г. путем одновременного термического напыления гадолиния и железа на охлажденную подложку при концентрациях железа 15–94 % (ат.) [24]. В этих опытах наблюдалась хорошая взаимная растворимость гадолиния и железа в аморфном состоянии. К настоящему времени методами катодного распыления, термического осаждения на охлажденную подложку в высоком вакууме и закалкой расплава получают многие аморфные ферри- и ферромагнетики, содержащие редкоземельные металлы. Наиболее многочисленную группу составляют сплавы типа $P3M_{1-x}PM_x$, где PЗМ — редкоземельные металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Sm, Er, Tm, Yb, Lu, La и ПМ — переходные металлы Fe, Co, Ni, Mn. Почти все двухкомпонентные сплавы этих металлов были получены в аморфном состоянии в широкой области концентраций. Если эффективный атомный магнитный момент редкоземельных металлов достаточно большой, то аморфные сплавы являются ферри-магнитными, если же он мал, то образуется состояние, подобное состоянию спинового стекла. Сплавы Gd–Co, Gd–Fe, а также Tb–Fe исследованы особенно подробно [24].

Не рассматривая свойства аморфных ферримангнетиков (которые достаточно полно изложены в [44]), отметим лишь наиболее характерные их отличия от кристаллических сплавов.

По величине точки Кюри аморфные ферримангнетики сильно отличаются от кристаллических. Приведем сравнительные данные по некоторым сплавам, указывая температуру Кюри для кристаллического T_K и аморфного T_a состояний:

Сплав . .	GdCo ₂	TbCo ₂	HoCo ₂	YbCo ₂ ^{*1}	GdFe ₂	TbFe ₂	HoFe	YbFe ₂
$T_K, K \dots$	404	238	87	—	796	704	608	542
$T_a, K \dots$	550	600	600	600	490	390	260	400

*1 Для сплава YbCo₂ ферримангнетизм отсутствует.

Аморфные ферримангнетики обладают высокой магнитной анизотропией, направление которой может быть параллельным или перпендикулярным плоскости пленки. Наличие магнитной анизотропии приводит к воз-

никновению цилиндрических магнитных доменов (ЦМД). Минимальные достижимые значения диаметра ЦМД для кристаллических материалов находятся в пределах 3–10 мкм. В аморфных ферромагнетиках диаметр ЦМД составляет 1 мкм, что позволяет значительно повысить плотность ЦМД. Аморфные пленки с ЦМД можно использовать в цифровых запоминающих устройствах в качестве носителей информации. При этом в двоичной системе наличие ЦМД соответствует единице, отсутствие домена – нулю. Благодаря высокой разрешающей способности (более 50000 бит/мм²), быстрой считывания (до нескольких миллисекунд) при отсутствии механических перемещений и сохранению информации при отключении питания (внешнее магнитное поле создается постоянным магнитом и не связано с подводом энергии извне) устройства на материалах с ЦМД оказываются весьма перспективными по сравнению с обычно применяемыми накопителями на дисках [24].

Аморфные ферромагнитные пленки можно использовать для термомагнитной записи и контактной печати (см. гл. VI).

2. Электрические свойства

Электросопротивление

Многочисленными исследованиями установлено, что удельное электрическое сопротивление аморфных сплавов в 2–4 раза выше, чем кристаллических. Это объясняется сильным рассеянием электронов, вызванным отсутствием дальнего порядка в аморфных сплавах. Температурный коэффициент электросопротивления крайне мал. Еще одним характерным признаком аморфных сплавов является то, что при температуре кристаллизации происходит резкое изменение электросопротивления.

Согласно данным работы [24], по характеру температурной зависимости $\rho(T)$ аморфные металлические сплавы можно разделить на следующие три группы: 1) $\rho(T)$ при низких температурах ($T \leq 15$ К) постоянно, а затем с ростом T монотонно увеличивается по закону $\rho \sim T^2$ примерно до 100 К, при $T > 100$ К увеличивается по закону $\rho \sim T$ (пример – аморфный сплав $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$); 2) $\rho(T)$ имеет минимум при некоторой температуре T_m . Такую аномалию электросопротивления имеют почти все аморфные пара- и ферромагнетики. Величина $\rho(T)$ складывается из большого остаточного сопротивления ρ_0 , не зависящего от температуры, и следующих дополнительных членов: $\Delta\rho(T) \sim -\ln T$ при $T < T_m$; $\Delta\rho(T) \sim T^2$ при $T > T_m$ (T не слишком велико); $\Delta\rho(T) \sim T$ при больших T . При высоких температурах $\Delta\rho(T)$ растет несколько медленнее, чем по закону $\Delta\rho(T) \sim T$; 3) $\rho(T)$ монотонно уменьшается с ростом T , причем при низких температурах $\rho = \rho_0 + \Delta\rho$, где $\Delta\rho \sim -\ln T$ [пример – аморфный сплав $(\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50})_{100-x}\text{P}_x$ при $x \geq 25$].

Для всех трех групп наличие большого остаточного сопротивления $\rho_0 \approx 100$ мкОм·см.

В результате точных измерений ρ большого количества аморфных (ферромагнитных) сплавов было установлено существование минимума электросопротивления при определенной температуре T_m .

Величина T_m может принимать значения от нескольких кельвинов до нескольких сотен градусов Цельсия. В большинстве случаев изменения ρ в аморфной фазе незначительны: относительное изменение ρ , как правило, составляет несколько процентов [24]. Данные по электросопротивлению аморфных сплавов приведены в табл. 22. Типичная зависимость электросопротивления от температуры показана на рис. 68.

Существуют два объяснения минимума на кривой температурной зависимости электросопротивления. Первое из них связано с эффектом Кондо, который обусловлен обменным взаимодействием электронов проводимости с локальным магнитным моментом. Второе объяснение не связано с магнетизмом, а объясняется аморфной структурой. Аморфный кластер может существовать в двух различных состояниях, энергия которых отличается на малую величину ϵ [24]. Обычно эти два состояния разделены высоким потенциальным барьером. Однако вследствие структурных флуктуаций могут довольно часто возникать относительно низкие барьеры, что приводит к конечной вероятности туннельного перехода при низких температурах между двумя близкими по энергиям аморфными состояниями. В результате появляется конечное число очень малых по величине энергии возбуждений, которым соответствует температурная зависимость удельной теплоемкости типа $C \sim T$. Электроны проводимости связаны с этими низкоэнергетическими структурными флуктуациями кулоновским взаимодействием, что приводит к дополнительному рассея-

Т а б л и ц а 22. Удельное электросопротивление при комнатной температуре (ρ_{300}), температуре жидкого гелия ($\rho_{4,2}$), температурный коэффициент электросопротивления ($d\rho/dT$) аморфных сплавов с различной температурой минимума (T_{\min}) и точкой Кюри (T_C) [1, 24]

Сплав	ρ_{300} , мкОм·см	$\rho_{4,2}$, мкОм·см	$d\rho/dT$, мкОм·см/К	T_{\min} , К	T_C , К
Metglas 2826	211 ± 3	203	—	26	537
Metglas 2826 A	183 ± 3	186	—	270	250
Metglas 2826B	173 ± 3	164	—	17	408
Metglas 2615	168 ± 3	163	—	12	565
Metglas 2615	139 ± 3	133	—	14	647
Metglas 2605A	163 ± 3	162	—	80(7)	595
$\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{70}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	135	5,4	32	60
$\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	138	12,3	17	230
$\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{50}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	136	27,8	18,5	444
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	138	27,2	27	533
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	140	22,1	30,5	619
$\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{P}_{14}\text{B}_6$	—	138	17,4	25	628
$\text{Nd}_{65}\text{Co}_{35}$	188,3	176,7	4,3	31,7	—
$\text{Sm}_{65}\text{Co}_{35}$	329,8	311,3	8,6	57,8	—
$\text{Tb}_{65}\text{Co}_{35}$	232,6	222,4	–9,6	90,4	—
$\text{Dy}_{65}\text{Co}_{35}$	385,9	379,6	–5,3	43	—
$\text{Ca}_{80}\text{Al}_{20}$	137	—	—	—	—
$\text{Ca}_{75}\text{Al}_{25}$	250	—	—	—	—
$\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$	405	—	—	—	—
$\text{Ca}_{60}\text{Al}_{40}$	426	—	—	—	—

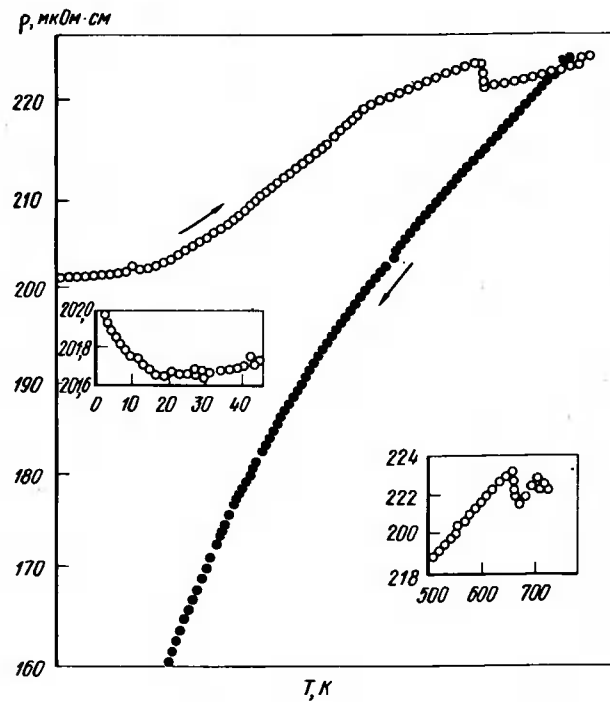


Рис. 68. Типичная зависимость электросопротивления аморфных сплавов от температуры [24]

нию и, следовательно, к повышению электросопротивления. Оба объяснения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отдать предпочтение какой-либо модели в настоящее время трудно [24].

Во многих экспериментальных работах определялся эффект Холла для ряда аморфных сплавов. Как известно, удельное сопротивление Холла ρ_H в ферромагнитных сплавах определяется следующим выражением:

Таблица 23. Эффект Холла в ферромагнитных аморфных сплавах

Сплав	$\mu_0 \mu_s$, Т	T_c , К	ρ , мкОм·см	R_s , 10^{-8} , м ³ /А·С
По данным работы [34, с. 303–310]				
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1,56	670	118	5,5
$\text{Fe}_{76}\text{Mo}_4\text{B}_{20}$	1,21	510	130	5,8
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_4\text{B}_1$	1,38	560	145	6,3
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0,76	510	165	5,4
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	0,93	610	155	4,0
$\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{C}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	0,50	255	175	5,5
$\text{Fe}_{23}\text{P}_{14}\text{B}_8\text{Si}_2$	0,44	585	155	5,1

Сплав	$\mu_0 \mu_s$, Т	T_c , К	ρ , мкОм·см	R_s , 10^{-8} , м ³ /А·С
По данным работы [138]				
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1,6	647	122	5,4
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$	1,35	738	121	3,6
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{B}_{20}$	1,16	729	121	5,6
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	1,05	669	118	3,5
$\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{50}\text{B}_{20}$	0,74	573	116	2,7
$\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{P}_{14}\text{B}_6$	1,25	628	141	5,8
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{14}\text{B}_6$	1,13	619	143	5,9
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0,78	533	143	5,2
$\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{50}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0,58	444	143	4,7
$\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0	234	143	—
$\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{70}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0	60	136	—

$$\rho_H = R_0 H + R_s M_s,$$

где R_0 — нормальный коэффициент Холла; H — приложенное магнитное поле; R_s — спонтанный коэффициент Холла; M_s — спонтанная намагниченность.

В табл. 23 приведены данные по эффекту Холла для различных аморфных сплавов. Коэффициент Холла в аморфных сплавах на 1–2 порядка выше, чем для кристаллического железа, никеля и кобальта, и приблизительно совпадает с таковым для кристаллического инвара $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$.

3. Аморфные сверхпроводники

Известные в настоящее время соединения с высокой критической температурой T_K , имеющие структуры β -вольфрама и NaCl, являются очень хрупкими, что представляет большое препятствие для практического применения этих материалов. Однако со времени обнаружения аморфных сплавов, обладающих высокой прочностью и пластичностью, появилась надежда найти такие сверхпроводники в аморфном состоянии, которые сочетали бы высокую критическую температуру и пластичность.

Аморфные сверхпроводники по способу получения можно разделить на три типа: 1) металлы и сплавы в форме пленок, получаемых осаждением на охлаждаемые до криогенных температур подложки; 2) сплавы в форме пленок толщиной 1–5 мкм, получаемых распылением из газовой фазы; 3) сплавы систем металл — металл или металл — металлоид в слоях толщиной более 20 мкм, получаемых методами закалки из расплава.

Способы закалки из расплава позволяют не только быстро и в большом количестве изготавливать аморфные сплавы в форме лент, но и получать прочные материалы, обладающие одновременно пластичностью. Так, например, аморфный сверхпроводник можно изгибать на 180° до полного наложения его сторон друг на друга, а также осуществлять холодную прокатку сплава [139].

Как известно, зависимость T_K кристаллических сплавов переходных

металлов от плотности электронов на внешней оболочке проявляет два пика на 4,5 и 6,5 e/a . Эта зависимость известна как закон Маттиаса. У аморфных металлов и сплавов критическая температура имеет один широкий пик с максимумом в области $e/a = 6,5$. Таким образом, зависимость T_K от e/a у аморфных сплавов существенно отличается от таковой у сплавов кристаллических даже при одинаковых составах: максимальное значение T_K у известных аморфных сплавов ниже, чем у кристаллических металлов [139].

В табл. 24 представлены свойства аморфных сверхпроводников, полученных различными методами. Теоретические проблемы сверхпроводимости аморфных материалов изложены в работах [134, с. 228–241, 139, 140], поэтому мы рассмотрим лишь некоторые из них.

Высокая степень разупорядочения, присущая аморфным сплавам, имеет важные последствия для сверхпроводимости. Теоретически это можно учесть введением длины свободного пробега электрона. Если средний свободный пробег электрона меньше области когерентности, то такой сверхпроводник называется грязным, загрязненным [140]. В аморфных сверхпроводниках область когерентности равна 50–100 [139] или 4–10 нм [140], а длина свободного пробега электрона лежит в пределах межатомных расстояний. Следовательно, аморфные сплавы можно назвать сильно загрязненными сверхпроводниками второго рода, а поведение их в нижнем H_{c1} и верхнем H_{c2} критических полях можно объяснить с помощью теории Гинзбурга – Ландау – Абрикосова – Горькова [138].

В случае кристаллических металлов ширина сверхпроводящего перехода T_K чрезвычайно мала. В аморфных сверхпроводниках малая длина когерентности приводит к сильному увеличению ширины критической области. Показано, что размывание перехода выше T_K обусловлено явлениями флуктуации. Фундаментальное значение имеет тот факт, что такие флуктуационные явления определяют ширину T_K -перехода в сверхпроводящем состоянии аморфных металлов. Широкий температурный интервал, внутри которого возможны измерения эффектов флуктуации, способствует дальнейшему развитию теории сверхпроводников.

Так как в идеальном сверхпроводнике второго рода пиннинг (закрепление вихрей магнитного потока) не возникает, линии магнитного потока при протекании тока нагрузки в магнитном поле притягиваются под действием силы Лоренца и в сверхпроводнике легко создается вязкое течение потока. Для поддержания некоторого конечного значения тока нагрузки необходимо обеспечить задержание магнитного потока. Аморфные сплавы рассматриваются в этой связи как материалы, не содержащие различного рода дефектов кристаллической решетки (дислокаций, межзеренных границ, микронеоднородностей и т.п.), тормозящих движение линий магнитного потока, т.е. как материалы, обладающие однородностью в пределах длины когерентности. По этой причине пиннинг магнитного потока является у них крайне слабым, приводя к тому, что в поле $H = H_{c1}$ критическая плотность тока быстро падает. Экспериментально измеренные к настоящему времени значения T_c полностью с этим предположением согласуются. Так, например, плотность I_c у аморфного сплава

Т а б л и ц а 24. Свойства аморфных сверхпроводников

Сплав	T_K , К	H_{c2} , КЭ при 4,2 К	$(dH_{c2}/dT) T_{Kp}$, КЭ/К	$\rho_{комн.}$ мкОм·см
По данным работы [34, с. 228–241]				
$La_{80}Au_{20}$	3,5	—	—23	200
$La_{80}Al_{20}$	4,43	6	—25,4	163
$La_{70}Cu_{30}$	3,5	—	—	—
$La_{78}Ni_{22}$	3,0	—	—	—
$Zr_{75}Rh_{25}$	4,55	10	—26,3	220
$Zr_{70}Pd_{30}$	2,4	—	—26,5	—
$Zr_{70}Be_{30}$	2,80	—	—23,8	290
$Nb_{60}Ni_{40}$	1,5	—	—	—
$Nb_{58}Rh_{42}$	4,7	—	—	—
$Nb_{55}Ir_{45}$	4,88	12,6	—25	161
$Ta_{55}Rh_{45}$	3,37	—	—25	199
$Ta_{55}Ir_{45}$	3,39	—	—	218
$La_{80}Ga_{20}$	3,8	—	—22,5	170
$La_{80}Ge_{20}$	4,8	—	—	—
$Mo_{64}Ru_{36}P_{20}$	7,31	80	—24,5	300
$Mo_{48}Ru_{52}P_{20}$	6,18	48	—25,5	300
$Mo_{64}Ru_{36}B_{10}$	4,68	15	—26,8	330
$Mo_{64}Ru_{36}B_{10}$	7,10	80	—25,4	130
$W_{40}Ru_{60}P_{20}$	4,57	—	—22,4	210
$Mo_{80}P_{10}B_{10}$	9,0	110	—17,6	—
$Mo_{64}Re_{16}P_{10}B_{10}$	8,71	85	—24,2	—
$Nb_{55}Si_{45}$	4,4	—	—	—
$Nb_{55}Mo_{25}Si_{20}$	5,3	29	—29	—
$Nb_{80}Si_{20}B_8$	4,8	16	—	—
$Nb_{80}Si_{16}Ge_4$	4,7	8	—24	—
$Nb_{80}Si_{16}C_4$	4,5	6	—28	—
$Nb_{40}Mo_{40}Si_{16}B_4$	5,3	33	—	—
$Ti_{45}Nb_{40}Si_{15}$	5,1	38	—	170
$Ti_{45}Nb_{40}Si_{12}B_3$	5,4	—	—	170
$Mo_{70}Si_{20}B_{10}$	6,8	75	—29	270
$Mo_{75}Si_{25}B_{20}$	7,1	65	—24	—
$W_{70}Si_{20}B_{10}$	4,5	8	—26	340
$Zr_{85}Si_{15}$	2,65	85	—28,2	270
$Zr_{65}Nb_{20}Si_{15}$	3,09	—	—25,4	210
$Zr_{25}Nb_{60}Si_{15}$	3,78	—	—21,8	220
$Zr_{15}Nb_{70}Si_{15}$	3,82	—	—21,0	250
$Nb_{70}Mo_{10}Si_{20}$	4,8	11,6	—28,9	—
По данным работы [1, с. 1245–1248]				
$Nb_{60}Mo_{20}Si_{20}$	5,0	—	—	—
$Nb_{80}Si_{16}B_4$	4,7	—	—	—
$Ti_{55}Nb_{30}Si_{15}$	4,9	32,6	—75,4	—
По данным работы [1, с. 1249–1252]				
$(Mo_{0,20}Ru_{0,80})_{80}P_{20}$	3,43	—	—27,6	320
$(Mo_{0,80}Ru_{0,40})_{90}B_{10}$	7,10	—	—25,4	130
$(Mo_{0,60}Ru_{0,40})_{78}B_{22}$	5,42	—	—24,5	210

Сплав	T_K , К	H_{C2} , кЭ при 4,2 К	$(dH_{C2}/dT) T_{кр}$, кЭ/К	$\rho_{комн.}$ мкОм·см
По данным работы [1, с. 1249–1252]				
Nb ₃ Ge	3,6	—	—	—
Nb ₃ Si	3,9	—	—	—
Mo _{6,8} Si _{3,2}	6,7	—	—	—
Mo _{8,0} Ni _{2,0}	8,3	—	—	—
По данным работы [1, с. 1453–1456]				
Mo _{7,7,5} Si _{1,0} B _{1,2,5}	7,03	52,6	–18,1	180
Mo _{7,5} Si _{7,5} B _{1,7,5}	6,52	48,0	–21,8	220
Mo _{7,2,5} Si _{7,5} B _{2,0}	6,29	44,0	–22,5	230
Mo _{7,0} Si _{2,0} B _{1,0}	6,11	43,6	–20,7	245
Mo _{7,0} Si _{7,5} B _{2,2,5}	6,53	50,8	–21,6	220
По данным работы [1, с. 1249–1252]				
Zr _{4,5} Nb _{4,0} Si ₂ B ₉	7,67	—	–22,7	210
Zr _{4,5} Nb _{4,0} Si ₃ B ₈	8,21	—	–22,2	205
Zr _{4,5} Nb _{4,0} Si _{1,5}	3,30	—	–22,0	250
Mo _{7,2} Si _{2,8}	7,63	—	–22,2	—
Mo _{6,8} Si _{3,2}	6,98	—	–22,5	—
Mo _{6,0} Si _{4,0}	5,58	—	–25,7	—
Mo _{4,5} Si _{5,5}	2,13	—	–27,7	—
Mo _{7,8} C _{2,2}	6,97	—	–18,8	—
Mo _{7,1} C _{2,9}	7,38	—	–20,1	—
Mo _{6,2} C _{3,8}	7,77	—	–20,0	—
Mo _{5,1} C _{4,9}	7,60	—	–19,9	—
Mo _{4,0} C _{6,0}	12,7	—	–20,0	—
Bi	6,1	—	—	—
Pb _{9,0} Cu _{1,0}	3,7	—	—	—
Sn _{9,0} Cu _{1,0}	3,7	—	—	—
Tb _{9,0} Te _{1,0}	3,3	—	—	—
Ga	3,0	—	—	—
Be _{7,0} Al _{3,0}	2,3	—	—	—
Gd _{9,0} Ge _{1,0}	2,3	—	—	—
Be _{9,0} Al _{1,0}	2,1	—	—	—
Mg _{7,0} Zn _{3,0}	2,0	—	—	—
Au _{8,4} Si _{1,6}	1,48	—	—	—

Mo_{4,8}P_{3,2}P_{1,0}B_{1,0} в отсутствие поля ($H = 0$) является сравнительно высокой, но в поле около H_{C2} понижается приблизительно до 10–100 А/см². Резкое снижение плотности I_C тока в магнитном поле является необходимым свойством при использовании аморфного сплава в соленоидных или других электрических устройствах переменного тока, но оно представляет собой большую помеху для использования сплава, например, в сверхпроводящих магнитах. Однако этот недостаток можно в значительной степени компенсировать путем создания текстуры с равномерно распределенными мельчайшими кристаллическими сегрегациями в аморфной матрице [139]. Уже имеются сообщения о достигнутых в этом направлении результатах [1, с. 1249–1252; 34, с. 228–241, 142].

В табл. 25 приведены сравнительные свойства аморфных и кристаллических сверхпроводников. Сравниваются характеристики сверхпроводимости, механические свойства аморфных сплавов переходных металлов и практически используемых кристаллических сверхпроводников. Величины T_C , H_C и I_C аморфных сплавов имеют значения почти такие же, как и сплавы системы Ti–Nb, но существенно ниже, чем сплавы со структурой β -вольфрама. Следует отметить, что приведенные в табл. 25 свойства характеризуют начальный этап в изучении аморфных сверхпроводников.

Т а б л и ц а 25. Сравнение свойств аморфных сверхпроводящих сплавов и практически используемых сверхпроводящих материалов [139]

Сплав	T_K , К	H_{C2} , кЭ	I_C , А/см ²	Стойкость к облучению
Аморфный	9,0* ¹	110* ¹	10 ⁵	Очень стойкий
Ti–Nb	9	120	10 ⁵	Нестойкий
Nb ₂ –Sn	18,7	220	/10 ⁶	Крайне неустойчивый
V ₃ Ga	16,0	220	10 ⁶	То же

П р и м е ч а н и я: 1. H_{C2} определяли при 4,2 К; I_C — при $H = 0$ и $T = 4,2$ К.

2. Сплавы аморфный и Ni–Nb — пластичны, хорошо обрабатываются в охлажденном состоянии; сплавы Nb₂Sn, V₃Ga — хрупки, не подвергаются обработке в охлажденном состоянии.

3. Очень высокой прочностью обладает сплав аморфный; высокой — сплавы Nb₂Sn, V₃Ga; низкой — сплав V₃Ga.

*¹ Максимальное значение.

Однако аморфные сплавы обладают особыми свойствами, отсутствующими у сплавов с кристаллической структурой: они являются чрезвычайно высокостойкими к облучению, сплавы систем Ti–Nb–Sn, Ni–Si–B и Nb–Mo–Si обладают превосходной прочностью при растяжении (~ 2100 МПа) и высокой жесткостью. Кроме того, из этих сплавов можно быстро и в больших количествах изготавливать высокопластичные ленты, легко выдерживающие холодную прокатку. Эти достоинства позволяют надеяться на практическую их реализацию в ближайшем будущем [139].

Сверхпроводящие сплавы, используемые в магнитных устройствах термоядерного синтеза, подвергаются облучению в чрезвычайно больших дозах. В связи с этим обязательным условием для таких материалов является устойчивость их к облучению. Имеются сообщения [34, с. 303–310] о том, что у кристаллических сверхпроводников в результате облучения ухудшается сверхпроводимость и наблюдаются механические повреждения. Так, например, критические температуры сплавов Nb₃Sn, Nb₃Al и Nb₃Ge снижаются от 18–20 до 3–4 К в результате облучения дозой 5·10¹⁹ нейтрон/см². Однако аморфные сплавы, подвергнутые облучению, почти не изменяют своего удельного сопротивления ρ [139]:

Состояние	До облучения	После облучения 10 ¹⁹ н/см ²	Степень изменения
T_K , К	6,05	6,19	2 %-ный рост
Смещение T_K , К	0,20	0,06	70 %-ное снижение

dH_{C2}/dT , КЗ/К.	-23,6	-24,4	Без изменений
Плотность, г/см ³	10,37	10,22	Уменьшение на 1,5 %
ρ , мкОм·см:			
при 300 К.	1,31	1,36	Без изменений
" 77 К.	139	140	

Как видно, критическая температура аморфного сплава $\text{Mo}_{49,2}\text{P}_{32,8}\text{B}_{18}$ составляет 6,05 К, а после облучения дозой 10^{19} нейтрон/см² она повышается от 6,19 К. Кроме того, при этом происходит уменьшение ширины перехода их сверхпроводящего в обычное состояние более чем на 70 %. Сплав, хрупкий до облучения, превращается в результате такой обработки в пластичный материал, легко подвергающийся деформации изгибом. Таким образом, аморфные сплавы обладают не только очень высокой радиационной стойкостью своих свойств (сверхпроводимостью и пластичностью), но после облучения указанные свойства даже повышаются. В связи с этим сверхпроводящие аморфные сплавы можно охарактеризовать как материалы, которые в будущем можно будет достаточно успешно использовать в облучающих средах [139].

Если же аморфные сплавы подвергать кристаллизации, то можно получать неравновесные и равновесные микроструктуры, которые с помощью обычной плавки, механической или термической обработки не достигаются. Кроме того, кристаллизация должна значительно повышать T_K , H_C и I_C по сравнению с величинами, которые эти параметры имеют для сплавов в аморфном состоянии. Однако, поскольку аморфные сплавы, кристаллизуясь, становятся хрупкими, предпринимаются попытки устранить этот недостаток упрочнением их материалами, обладающими хорошей электропроводностью, такими как медь, алюминий и т.п., с получением в результате комбинации аморфной сверхпроводящей проволоки [139].

Цуэй [141] после осаждения микронных слоев аморфных сплавов Nb_3Ge и V_3Si на охлаждаемые жидким азотом медные и танталовые подложки толщиной 0,025 мм подвергал структуры вместе с подложками термообработке с кристаллизацией аморфной фазы. В результате он получил сверхпроводники, у которых начальная T_K составляла приблизительно 18 К, критическая плотность тока I_C порядка 10^6 А/см², а верхнее критическое поле H_{C2} (при 4,2 К) было равно ~ 250 Кэ. Кроме того, эти материалы сохранили также некоторую пластичность от их аморфной фазы. В работе [139] обращено внимание на способность сплава Ti-Nb-Si к холодной прокатке более чем на 50 % в аморфном состоянии. После покрытия этого аморфного сплава тонким слоем меди он подвергался холодной прокатке и затем старению. В результате получалась пластичная лента с $T_K \approx 10$ К, $I_C \approx 2 \cdot 10^5$ А/см² (при 4,2 К и $H = 0$) и $H_{C2} > 100$ Кэ (при 4,2 К). Кроме того, критическая плотность тока I_C не снижалась в полученных образцах вплоть до магнитного поля 85 Кэ, а после обычной применяемой в массовом производстве обработки образцы проявляли сравнительно сильный пиннинг-эффект. В обзоре [143] сообщается о получении быстрой закалкой сверхпроводящих многожильных композиционных материалов, состоящих из медной матрицы с распределенными в ней тонкими частицами сплавов ванадия или ниобия, содержащих 2–15 %

Al, Si, Ga, Ge или Sn. Такой материал может изгибаться без разрушения и имеет следующие свойства: $T_K = 24$ К; $H_{C2} = 20$ Тл; $I_C = 7 \cdot 10^5$ А/см².

4. Коррозионная стойкость аморфных сплавов

В 1974 г. была получена [144, 145] аморфная лента известного сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, в котором часть атомов железа была замещена хромом. Сплавы с содержанием хрома выше 8 % (ат.) обладали исключительно высокой коррозионной стойкостью, на несколько порядков превышающей стойкость классических нержавеющих сталей. Позднее была исследована коррозионная стойкость аналогичных сплавов на основе никеля [146], кобальта [41, с. 449–456], сплавов $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ [147], Ni-Cr-P и Ni-Ti-P [148], которая оказалась также выше, чем кристаллических материалов.

На рис. 69 сопоставлена зависимость скорости коррозии аморфного сплава $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ и кристаллического сплава Fe-Cr в 1 н. NaCl от содержания хрома. Аморфный сплав, не содержащий хрома, подвергается коррозии быстрее, чем кристаллическое железо, однако по мере увеличения содержания хрома скорость коррозии аморфного сплава резко снижается и при > 8 % (ат.) Cr не может быть обнаружена с помощью микровесов после выдержки в течение 168 ч. Следует отметить, что пороговое содержание хрома в нержавеющих сталях составляет примерно 13 % (по массе).

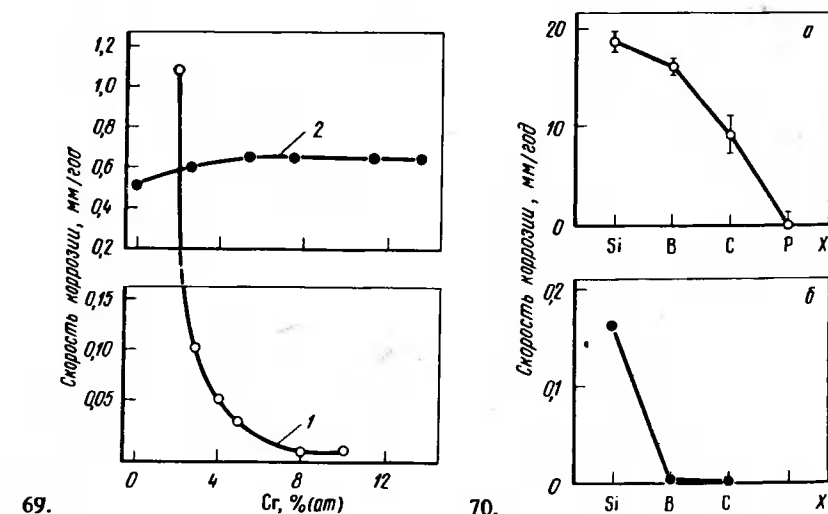


Рис. 69. Влияние содержания хрома на скорость коррозии аморфного сплава $\text{Fe}_{(80-x)}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ (1) и кристаллического Fe-Cr (2) в 1 н. NaCl при 30°C [144]

Рис. 70. Влияние содержания металлоидов на скорость коррозии сплавов $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{10}\text{B}_3\text{X}_7$ (а) и $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{X}_7$ (б) (X – металлоид) в 0,1 н. H_2SO_4 при 30°C [147]

Сравнительные коррозионные испытания нержавеющей стали 18 Cr–8 Ni и 17 Cr–2,5 Mo–14 Ni и аморфных сплавов $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ в 10 %-ном $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали [144], что если скорость коррозии нержавеющей стали при 60°C составляет 120 и 27,47 мм/год соответственно, то у всех исследованных аморфных сплавов не удалось обнаружить изменения массы (точность измерения 10^{-4} г) после 168 ч. Аналогичные результаты были получены на сплавах Ni–Cr–P–C и Co–Cr–P–C [34, с. 424–429].

Введение металлоидов в сплавы на основе железа, никеля и кобальта вызвано необходимостью получения аморфной структуры, однако, как показали исследования, высокая коррозионная стойкость обусловлена не только наличием в сплаве хрома, но и видом металлоида и даже их сочетанием. На рис. 70 показано влияние металлоидов на скорость коррозии сплавов $\text{FeCr}_{10}\text{B}_{13}\text{X}_7$ и $\text{FeCr}_{10}\text{P}_{13}\text{X}_7$ в 0,1 н. H_2SO_4 при 30°C. Скорость коррозии сплавов, содержащих в качестве основного металлоида фосфор, приблизительно в 100 раз ниже, чем сплавов, содержащих бор. Но даже в последних введение фосфора резко снижает скорость коррозии. В то же время хром до 20 % (ат.) оказывает слабое влияние на коррозионную стойкость сплавов, не содержащих фосфор. Таким образом, резкое повышение коррозионной стойкости аморфных сплавов на основе железа происходит при легировании их хромом, когда в качестве аморфизатора используют фосфор. Аналогичные результаты получены для сплавов на основе кобальта и никеля [149].

В ряде работ исследовано влияние металлических легирующих элементов на коррозионную стойкость аморфных сплавов. На рис. 71 приведено влияние различных легирующих элементов на коррозионную стойкость аморфных сплавов $\text{FeMeP}_{13}\text{C}_7$ (где Me – марганец, никель, кобальт, ванадий, хром, титан, медь) в 0,1 н. HCl [150]. За исключением марганца, который резко снижает коррозионную стойкость, все остальные из исследованных металлов ее повышают. По своей эффективности их можно расположить в следующий ряд: $\text{Co} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Cr} < \text{Ti} < \text{Cu}$. Аналогичная зависимость получена в работе [34, с. 424–429]: $\text{Co} < \text{Ni} < \text{W} < \text{Mo} < \text{Cr}$. Результаты этой работы показывают, что аморфные сплавы, имеющие в своем составе сравнительно небольшое количество легирующих элементов, превосходят по коррозионной стойкости такие сложнелегированные сплавы, как хастеллой.

Сплавы Fe–Cr–Mo–P₁₃–C₇ самопассивируются в такой исключительной агрессивной среде, как 6 н. HCl при 80°C или 12 н. HCl при комнатной температуре [1, с. 1443–1446]. Плотность анодного тока в области самопассивации зависит не только от содержания хрома, но и молибдена.

Все вышесказанное относилось к коррозионной стойкости аморфных сплавов, содержащих в качестве аморфизатора металлоид. Поэтому представляет интерес исследование коррозионной стойкости аморфных сплавов $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ [147], в 1 н. H_2SO_4 , 1 н. NaOH, 1 н. HCl, 1 н. HNO_3 и 3 %-ной NaCl. Результаты измерения скорости коррозии весовым методом показали, что скорость коррозии аморфных сплавов $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ во всех средах, кроме H_2SO_4 , ниже, чем кристаллических, особенно в

хлоридных растворах. Сплавы $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии показали очень низкую скорость коррозии в 1 н. H_2SO_4 , 1 н. HNO_3 , 1 н. NaOH, которую не удалось определить весовым методом после выдержки в этих растворах в течение 350 ч. В то же время в растворах хлоридов (1 н. HCl и 3 %-ная NaCl) сплав $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ показал относительно низкую стойкость, хотя и в этом случае скорость коррозии аморфного сплава была вдвое ниже, чем кристаллического.

Таким образом, аморфные сплавы металл – металл, так же как и сплавы металл – металлоид, обладают, как правило, более высокой кор-

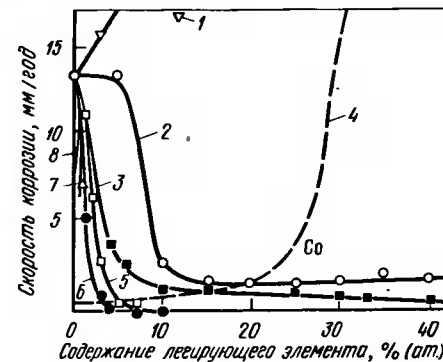


Рис. 71. Влияние металлических элементов на скорость коррозии аморфных сплавов $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ в 0,1 н. HCl при 30°C [146]: 1 – марганец; 2 – кобальт; 3 – никель; 4 – сплав Fe–Cr кристаллический; 5 – ванадий; 6 – хром; 7 – титан; 8 – медь

розионной стойкостью, чем их кристаллические аналоги, хотя в сплавах металл – металл это различие не столь резко. Обращает на себя внимание, что введение в сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ небольшого количества фосфора приводит к снижению тока в области самопассивации почти на два порядка по сравнению со сплавом, не содержащим фосфора. Это еще раз показывает положительную роль фосфора в повышении коррозионной стойкости аморфных сплавов. В то же время исследование коррозии сплавов $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ и влияния на нее хрома и титана показало, что введение этих элементов на несколько порядков снижает скорость коррозии исходного сплава, причем наиболее эффективно действует хром [148]. Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что высокая коррозионная стойкость аморфных сплавов обеспечивается одновременным присутствием как металлических, так и металлоидных составляющих сплава, причем из последних наиболее эффективен фосфор. Причины высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов были предметом исследований в ряде работ. Состав защитной пленки на кристаллических сплавах Fe–Cr, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), зависит от содержания хрома [34, с. 424–429]. Пассивная пленка, образующаяся в серной кислоте на кристаллических сплавах с низким содержанием хрома, состоит в основном из гидратированной окиси железа. При содержании хрома выше 12,5 % основной составляющей защитной пленки является гидратированная окись-гидроокись хрома $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Коррозионная стойкость таких сплавов зависит от содержания трехвалентного хрома в пленке. Аналогич-

ная картина наблюдается и для аморфных сплавов. В табл. 26 приведен состав защитной пленки, образованной на сплаве FeCrPC в 1 н. HCl.

Т а б л и ц а 26. Состав пленки на аморфном сплаве FeCr₁₀P₁₃C₇ перед и после выдержки в 1 н. HCl при 30°C в течение 168 ч

Состояние	Доля катионов в пленке			Fe ^{II}	O ²⁻
	Cr	Fe	P	Fe ^{II} + Fe ^{III}	O _{общ}
До выдержки	0,65	0,03	0,02	0,25	0,40
После выдержки	0,95	0,03	0,02	0,41	0,50

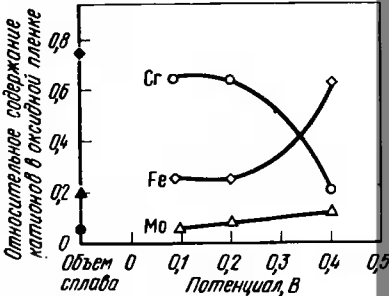
Приведенные данные показывают, что пленка, образующаяся в соляной кислоте, практически полностью состоит из CrO_x(OH)_{3-2x} и H₂O и, следовательно, по своему химическому составу защитная пленка на аморфных сплавах аналогична образующейся на кристаллических сплавах Fe—Cr и нержавеющей сталях. Однако значения *x* и *n* в этих пленках различны. Пленки, образующиеся на аморфных металлах, содержат больше (OH) и H₂O по сравнению с пленками, образованными на кристаллических сплавах, а это приводит к более активному захвату растворенных металлических ионов и способствует формированию защитной пленки. Кроме того, наличие H₂O и (OH) в структуре окислов показывает пластичность и увеличивает стойкость против механического разрушения пленки.

Однако коррозионная стойкость аморфных и кристаллических сплавов определяется не только структурой и составом образующейся пленки, но и структурой самого металла. Характерным примером этого может служить эксперимент предпринятый в работе [151]. Образец аморфного сплава FeCr₁₀P₁₃C₇ был отожжен при температуре 350°C (ниже температуры кристаллизации) в течение двух месяцев в вакуированной кварцевой ампуле. В результате была получена однофазная структура с о.ц.к. решеткой и размером зерна 5—10 нм.С обоих сплавов были сняты потенциодинамические поляризационные кривые, которые показали, что скорость коррозии кристаллического сплава была более чем на два порядка выше, чем аморфного сплава того же состава. Это, очевидно, обусловлено наличием в кристаллическом сплаве большого количества дефектов (границ зерен, вакансий, дислокаций), которые служат центрами зарождения коррозии.

Известно, что кристаллические сплавы Fe—Mo не могут пассивироваться в 1 н. HCl и молибден затрудняет пассивацию этих сплавов в 1 н. H₂SO₄. Тем не менее аморфные сплавы FeMoP₁₃C₇ легко пассивируются даже в 1 н. HCl. Состав образующейся пленки на сплаве FeMo₁₅P₁₃C₇ был определен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и найден следующим: (Fe_{0,186}Fe_{0,798}Mo_{0,016}(PO₄)_{0,030}Cl_{0,005}O_{1,240}(OH)_{0,287}H₂O_{0,145}). Молибден не входит в состав пленки, но способствует пассивации. На кристаллических сплавах Fe—Mo образуется пленка аналогичного состава и, следовательно, высокая коррозионная стойкость определяется не столько составом пленки, сколько гомогенностью аморфного сплава. Однако отсутствие дефектов в аморфных сплавах не является единствен-

ной причиной их высокой коррозионной стойкости, поскольку последняя определяется также толщиной защитной пленки. Показателен в этом отношении опыт, проведенный авторами работы [151]. Образцы аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇ и нержавеющей стали, находившиеся в растворе 1 М H₂SO₄ в области пассивного состояния, были защищены для удаления защитной пленки и сразу же после этого измерили изменение плотности анодного тока во времени. В начальный момент плотность анодного тока аморфного сплава была выше, чем нержавеющей стали, что указывает на его более высокую реакционную способность. Однако сразу же после этого плотность тока аморфного сплава резко понизилась и в стационарном состоянии была на два порядка ниже, чем у нержавеющей стали. Это свидетельствует о том, что реакционная способность аморфных сплавов, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии, значительно выше, чем кристаллических сплавов. Это же является одной из причин отсутствия питтинговой коррозии у аморфных сплавов. Как уже было отмечено, фосфор является наиболее эффективным металлоидом (среди P, B, C, Si) с точки зрения повышения коррозионной стойкости. Скорость образования пленки и ее защитные свойства на аморфных сплавах, содержащих фосфор, выше по сравнению со сплавами, содержащими бор и кремний.

Рис. 72. Доля катионов в поверхностной пленке, образованной на аморфном сплаве Fe—Cr₅—Mo₁₅—P₁₃C₇ в 6 н. HCl при 80°C [1, с. 1443—1446]



На рис. 72 приведен состав защитной пленки, определенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, образованной на сплаве FeCr₅Mo₁₅P₁₃C₇ в 6 н. HCl при 80°C [1, с. 1443—1446]. Основным компонентом пленки при потенциалах ниже 0,2 В (стандартный каломельный электрод) является хром, концентрация которого в 10 раз выше, чем в металле. При повышении потенциала выше 0,2 В содержание хрома начинает снижаться, а железа повышаться, причем этот потенциал соответствует переходу сплава в транспассивное состояние. Точно так же у сплава FeCr₂₅Mo₁₀P₁₃C₇ содержание хрома в защитной пленке начинает снижаться при потенциале более 1,0 В, выше которого сплав переходит в область транспассивации.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать заключение, что аморфные сплавы определенного состава обладают исключительно высокой коррозионной стойкостью. Хром и фосфор особенно эффективно способствуют коррозионной стойкости. Причинами, обуславливающими высокую коррозионную стойкость, являются высокая химическая однородность металла, отсутствие на его поверхности дефектов типа неметаллических включений, вакансий, дислокаций, высокая химическая

активность аморфных сплавов, приводящая к быстрому образованию защитной пленки и ее "залечиванию" при повреждениях. Основным компонентом защитной пленки служит гидратированная окись — гидроокись хрома. При понижении концентрации хрома в пленке она теряет свои защитные свойства и сплав переходит в область транспассивации. Фосфор способствует быстрому образованию пленки.

Однако следует отметить, что процессы, происходящие при коррозии аморфных сплавов, до конца не выяснены.

5. Механические свойства

По своим механическим свойствам аморфные металлы отличаются как от неорганических стекол (например, силикатных), так и от кристаллических металлов. Металлические стекла характеризуются очень высокой прочностью в сочетании с достаточной пластичностью при изгибе и сжатии. При растяжении аморфные металлы ведут себя как хрупкие материалы, относительное удлинение их не превышает 2 %. При сжатии пластическая деформация может достигать 50 % [152]. Предел текучести аморфных металлов составляет приблизительно 0,02 от модуля упругости *E* и приближается к теоретической прочности [152].

Если для высокопрочных сталей предел текучести находится в пределах 1400–2800 МПа, то для аморфных сплавов Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆, Fe₈₀B₂₀, Fe₆₀Cr₆Mo₆B₂₈ он равен 2400, 3600 и 4500 МПа соответственно [153].

Энергия разрушения и параметры ударной вязкости аморфных сплавов также выше, чем кристаллических сплавов и неорганических стекол. Некоторые их значения приведены в табл. 27 [153].

Т а б л и ц а 27. Энергия разрушения и ударная вязкость аморфных сплавов в сравнении с обычными материалами

Материал	<i>E_p</i> , Дж/см ²	<i>K_I</i> , Н·мм ^{3/2}
<i>Аморфные сплавы</i>		
Fe ₈₀ P ₁₅ C ₇	11	3200
Pd ₈₀ Si ₂₀	4	1400
Cu ₅₇ Zr ₄₃	6	1900
<i>Кристаллические материалы</i>		
Сталь	2	1950
Мартенситностареющая сталь	—	2800
Алюминиевые сплавы	1	1280
<i>Неорганические стекла</i>		
Полимеры	< 0,1	—
Силикаты	< 0,01	3

Как видно из приведенных результатов, изучение механических свойств аморфных сплавов представляет интерес как для науки, так и для производства. Поскольку строение аморфных сплавов принципиально отличается от строения кристаллических металлов и сплавов, то их поведение при воздействии внешних нагрузок также отличается от хорошо изученно-

го поведения кристаллических материалов. Отсутствие поверхностей раздела внутри аморфных сплавов, однородность химического состава определяют особенности процессов деформации и разрушения таких материалов. По мнению авторов обзора [153], аморфные сплавы можно рассматривать как идеальный упруго-пластичный материал, имеющий очень малое деформационное упрочнение.

Упругость

Характерной чертой аморфных сплавов является изотропия, обусловленная однородной разупорядоченной структурой. В табл. 28 приведены значения модулей Юнга, сдвига и объемной упругости [154]. Анализ экспериментальных данных показывает, что модуль Юнга и модуль сдвига аморфных сплавов на 25–30 %, а модуль объемной упругости на 6 % ниже, чем кристаллических аналогичного состава. Кроме того, обнаружено изменение модуля Юнга ферромагнитных аморфных сплавов при воздействии магнитного поля. Например, у сплава Fe₇₅P₁₅C₁₀ (модуль Юнга 15,0 · 10⁴ МПа) модуль упругости существенно изменяется в зависимости от намагниченности материала [161]. Если модуль упругости при магнитном насыщении обозначить как *E_H*, а в состоянии полной размагниченности — как *E₀*, то последняя величина меньше первой на величину Δ*E*, что вызвано дополнительной магнитострикционной деформацией, вызванной движением доменов под влиянием возникших в металле напряжений (Δ*E*-эффект). Этот эффект может также значительно уменьшить или даже изменить знак температурной зависимости модуля упругости (1/*E*)*dE/dT*. При изменении состояния намагниченности от насыщения до нуля значение модуля упругости проходит через минимум, соответствующий такому состоянию намагниченности, при котором магнитное поле, приложенное в направлении, совпадающем с направлением напряжений в образце, приводит его доменную структуру в состояние наибольшей чувствительности к приложенным напряжениям. Отжиг в магнитном поле в зависимости от направления поля может привести к значительной упругой анизотропии аморфных сплавов.

Т а б л и ц а 28. Модуль Юнга *E*, модуль сдвига *G* и объемная деформация *K* для некоторых аморфных сплавов

Сплав	<i>E</i> , 10 ⁴ МПа	<i>G</i> , 10 ⁴ Мпа	<i>K</i> , 10 ⁴ МПа	Литературный источник
Pd ₈₂ Si ₁₈	4,7	3,5	18,2	[154]
Pd ₈₂ Si ₁₈	6,8	—	—	[155]
Pd ₈₂ Si ₁₈	7,8	—	—	[156]
Pd ₈₂ Si ₁₈	9,8	3,5	18,2	[157]
Pd ₈₂ Si ₁₈	8,9	3,2	16,8	[158]
Pd ₇₆ Si ₁₆ Ag ₈	5,7	—	—	[155]
Pd ₇₆ Si ₁₆ Ag ₈	11,7	4,2	17,4	[158]
Pd ₇₆ Si ₁₇ Au ₇	9,0	—	—	[159]
Pd ₇₈ Si ₁₆ Ni ₆	9,1	3,2	17,1	[158]
Fe ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	15,0	—	—	[156]
Ni ₇₆ P ₂₄	9,0	3,5	11,1	[160]

Как было отмечено, аморфные сплавы обладают достаточно высокой пластичностью при сжатии и изгибе и низкой при растяжении. Это объясняется тем, что при относительно низких температурах (ниже 150–200°C) пластическая деформация происходит в узко локализованных полосах сдвига (10–40 нм), где наблюдается очень высокая микроскопическая пластичность. В то же время за пределами полос сдвига заметной деформации не происходит, что существенно снижает макроскопическую пластичность при растяжении (типичные значения относительного удлинения аморфных сплавов составляют десятые доли процента). В то же время при изгибе, сжатии, прокатке аморфные металлы обнаруживают высокую пластичность. Например, образец аморфного сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6,5}\text{Si}_{16,5}$ в виде прутка диаметром 1,5 мм прокатан при комнатной температуре до толщины 0,25 мм без образования трещин [162]; лента аморфного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$ толщиной 25 мкм может быть согнута вокруг острия бритвенного лезвия без образования микротрещин. При изгибе и сжатии деформация тоже гетерогенна, но захватывает значительно больший объем образца, что обеспечивает высокую макроскопическую пластичность, в ряде случаев превосходящую пластичность кристаллических сплавов с сопоставимым уровнем прочности.

Отсутствие деформационного упрочнения приводит к тому, что в аморфной ленте, согнутой под острым углом, легко обнаруживаются полосы скольжения на стороне, подверженной растяжению. После изгиба той же ленты в обратном направлении сжатие происходит по тем же полосам скольжения без образования новых полос сдвига. Это дает основание предположить, что напряжения в полосах сдвига ниже, чем в недеформированной матрице [162]. Полк и Тарнбалл [163] предположили, что пластическое течение вызывает композиционное и топологическое разупрочивание аморфных сплавов в полосах сдвига, вызывающее разупрочнение материала в этих областях и приводящее к концентрации деформации. Подтверждением этого предположения служит экспериментально обнаруженное [164] преимущественное травление полос сдвига в деформированном сплаве $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6,5}\text{Si}_{16,5}$, что свидетельствует о различии химических потенциалов сплава в области полос сдвига и недеформированной матрицы. Выдержка деформированного сплава в течение 1 ч при температуре на 50°C ниже температуры кристаллизации приводит к исчезновению этого различия, что косвенно подтверждает гипотезу Полка и Тарнбалла.

При повышении температуры деформации в аморфных сплавах наблюдается гомогенное течение [34, с. 366–379], в процессе которого каждый элемент объема вносит свой вклад в деформацию. Максимальная пластичность реализуется при оптимальной промежуточной скорости деформации, снижаясь как при ее уменьшении, так и при возрастании [153].

Несмотря на низкую макроскопическую пластичность при одноосном растяжении аморфных сплавов, характер излома свидетельствует о вязком разрушении аморфных сплавов. Основные закономерности разрушения металлических стекол сформулированы в работе [165]: 1) разрушение происходит по плоскостям максимальных скалывающих напряжений; 2) разрушение связано с одним (реже с двумя) переходом от одной плоскости максимальных скалывающих напряжений к другой плоскости; 3) на поверхности излома присутствуют две характерные зоны: почти гладкие участки и области, содержащие систему пересекающихся "вен".

Авторы работы [155], впервые сообщившие о таком характере разрушения, объясняют его адиабатическим нагревом в результате пластической деформации. Локальное повышение температуры облегчает деформацию в полосах сдвига, приводит к разрушению образца и образованию "вен" на поверхности излома. Спейсен и Тарнбалл объясняют [166] такой характер излома увеличением свободного объема в результате деформации, что приводит к снижению вязкости в малых областях до значений, характерных для жидкости при данной температуре. Аналогичную картину "вен" можно наблюдать в модельном эксперименте при разделении двух плотно прижатых стеклянных пластинок с вязкой жидкостью между ними.

Изменение структуры в полосах сдвига в результате пластической деформации приводит, согласно данным работы [167], к образованию ослабленных плоскостей "псевдораскола". По этим плоскостям происходит распространение трещин, а "вены" представляют собой области их слияния [167]. Исследование фрактограмм образцов после растяжения и разрыва показало [165], что поверхности разрушения не перпендикулярны к оси растяжения, а "вены" на противоположных поверхностях представляют собой выступы. Эти факты свидетельствуют о локальном формировании шеек в процессе разрушения.

В работах Кимуры и Масумото [168, 169] изучен вязко-хрупкий переход в аморфном сплаве системы $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{Si}$. В исходном состоянии или после кратковременного отжига при температуре 350°C (ниже температуры перехода в кристаллическое состояние) образцы разрушались за счет проскальзывания после начала макроскопического течения. При увеличении длительности отжига наряду с макроскопическим течением происходит нестабильное разрушение за счет прерывистого распространения трещин. Дальнейшее увеличение продолжительности отжига приводит сначала к хрупкому разрушению, сопровождаемому пластическим течением, а затем и к хрупкому разрушению без признаков пластического течения. В этом случае трещины прямые и перпендикулярны оси растяжения.

Для понимания процессов, происходящих в аморфном материале при пластической деформации, необходимо изучение атомных механизмов пластического течения. Обзор различных механизмов гетерогенной пластической деформации дан в работе [153]. Существуют два подхода к описанию пластического течения аморфных металлов с образованием сильно

локализованных полос сдвига. В одном случае сравнивают гетерогенное течение в аморфном материале со скольжением дислокаций в кристаллическом твердом теле, в другом — с атомным течением в вязком материале. Путем использования различных модельных допущений в рамках этих двух подходов удается описать пластическую деформацию аморфных металлов.

Методики определения механических свойств

Металлические материалы в аморфном состоянии получают в виде ленты, волокна, пленок или порошка. Если для ленты и волокна можно использовать известные методы механических испытаний после соответствующих корректировок методики, то для порошков и пленок необходимо ис-

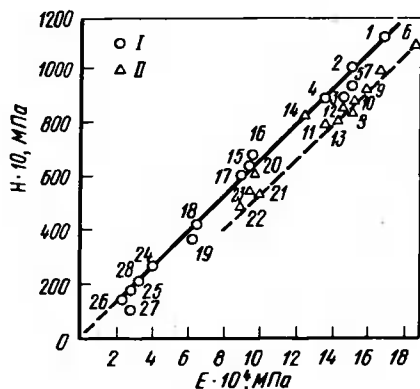


Рис. 73. Корреляция между микротвердостью (твердостью по Виккерсу) и модулем Юнга для аморфных сплавов металл — металл (I) и металл — металлоид (II) [1]:

1 — $Ta_{55,5}Ir_{44,5}$; 2 — $Nb_{5,5}Ir_{4,5}$; 3 — $Ta_{5,5}Rh_{4,5}$; 4 — $Nb_{4,0}Ni_{6,0}$; 5 — $Ta_{4,0}Ni_{6,0}$; 6 — $Fe_{7,5}B_{2,5}$; 7 — $Fe_{8,0}B_{2,0}$; 8 — $Fe_{8,5}B_{1,5}$; 9 — $Fe_{7,8}Si_{1,0}B_{1,2}$; 10 — $Fe_{8,4}B_{1,6}Zr_{0,6}$; 11 — $Ni_{7,8}Si_{1,0}B_{1,2}$; 12 — $Co_{7,8}Si_{1,0}B_{1,2}$; 13 — $Ni_{3,6}Fe_{3,2}Cr_{1,4}P_{1,2}B_{0,6}$; 14 — $Ti_{9,0}Ni_{4,0}Si_{1,0}$; 15 — $Ti_{6,5}Ni_{2,5}Si_{1,0}$; 16 — $Ti_{6,0}Ni_{4,0}$; 17 — $Zr_{3,5}Cu_{6,5}$; 18 — $Zr_{7,0}Cu_{3,0}$; 19 — $Zr_{7,5}Cu_{2,5}$; 20 — $(Zr_{0,5}Cu_{0,5})_{90}B_{10}$; 21 — $Pt_{4,8}Ni_{3,6}P_{1,6}$; 22 — $Pd_{77,5}Cu_{6,5}Si_{1,5}$; 23 — $Pd_{4,0}Ni_{6,0}P_{1,6}$; 24 — $Ca_{4,5}Al_{3,5}$; 25 — $Ca_{4,5}Cu_{3,5}$; 26 — $Ca_{4,5}Zn_{3,5}$; 27 — $Ca_{4,5}Ag_{3,5}$; 28 — $Ca_{4,5}(Al_{0,5}Pd_{0,5})_{35}$

пользовать другие методы. До определения механических свойств ленты чаще всего используют одноосное растяжение, но результаты сильно зависят от разнотолщинности ленты и неправильной формы ее краев. Разрабатываются методики, устраняющие этот недостаток за счет изменения схемы нагружения. В последнее время для оценки механических свойств широко используют метод микротвердости. Этот метод пригоден практически для любых образцов аморфных материалов, прост и достаточно корректен. В работе [170] предложен метод оценки прочности и пластичности по микротвердости. Для аморфных сплавов имеется четкая линейная связь между твердостью и прочностью, например для сплавов на основе железа, кобальта, никеля справедливо выражение $HV = 3,2 \sigma_T$ [153]. Поэтому величины прочности σ_B и σ_T можно определить с точностью 10 % по 30–40 отпечаткам микротвердомера. Кроме того, при внедрении индентора в аморфный образец у основания отпечатка образуется "корона", по высоте которой можно судить о пластических характеристиках материала: $\delta = (\Delta h/h) 100 \%$, где Δh — высота "короны", h — глубина отпечатка [170].

В работе [1, с. 1365–1368] установлена корреляция между микротвердостью и модулем Юнга для различных аморфных сплавов, как содержащих металлоиды, так и чисто металлических. Результаты приведены на рис. 73. Таким образом, по результатам определения микротвердости можно оценить основные механические характеристики аморфных сплавов.

6. Взаимодействие аморфных сплавов с водородом

В последние годы широко используются свойства гидридов металлов из-за их возможного использования в качестве водородных "резервуаров" для двигателей, работающих на водороде. Однако гидриды представляют собой интерметаллиды, обладающие высокой хрупкостью, что приводит к их разрушению в процессе эксплуатации. Аморфные металлы, отличающиеся высокой прочностью и достаточной пластичностью, могут оказаться весьма перспективными в этом отношении.

После того как было найдено [171], что аморфные сплавы Ti—Cu поглощают больше водорода, чем их кристаллические аналоги, было более подробно исследовано взаимодействие водорода с аморфными сплавами [1, с. 1649–1652, 172]. При низких концентрациях водорода в сплавах Zr—Ni соблюдается закон Сиверта, но при достижении некоторого "критического" содержания водорода дальнейшее повышение давления водорода приводит к лишь незначительному увеличению его концентрации в металле. По-видимому, в аморфном сплаве существуют два типа позиций, которые могут быть заняты водородом. Первые энергетически более выгодны, чем вторые. Гидриды в условиях эксперимента не образуются вообще. Об этом свидетельствует также сопоставление зависимости содержания водорода от давления для аморфного и кристаллического сплава $Zr_{50}Ni_{50}$. Если в кристаллическом сплаве при достижении определенной концентрации водорода на кривой имеется "плато", соответствующее сосуществованию двух гидридов $ZrNiH$ и $ZrNiH_3$, то в аморфном сплаве такое "плато" отсутствует, что приводит к меньшей растворимости водорода в аморфном сплаве, чем в кристаллическом при исследованных давлениях. В сплаве $Zr_{67}Ni_{33}$ конечное содержание водорода в аморфном и кристаллическом сплаве при 5 МПа было одинаково, однако при низких давлениях содержание водорода значительно ниже. Растворимость водорода в сплавах Zr—Ni определяется в основном содержанием циркония и в аморфных сплавах почти линейно увеличивается с ростом содержания циркония. При этом на один атом циркония приходится два атома водорода (рис. 74, а). Кристаллические сплавы, имея одинаковую с аморфными растворимость водорода при составе $Zr_{67}Ni_{33}$, обладают более высокой растворимостью в сплавах, близких по составу к $Zr_{50}Ni_{50}$, что может быть обусловлено различием структуры.

Авторы работы [1, с. 1605–1608] на основании нейтронографического исследования сплавов той же системы, полученных авторами работы [1, с. 1649–1642], пришли к заключению, что структура аморфных сплавов $ZrNiH_{1,8}$ состоит в основном из двух атомных конфигураций: тетраэдров и гексаэдров. С учетом этого, а также экспериментально найденной

в работе [1, с. 1649–1652] линейной зависимости растворимости водорода от содержания циркония была рассчитана теоретически зависимость растворимости водорода от состава сплава (рис. 74, б), которая несколько отличается от линейной зависимости, предложенной в работе [1, с. 1649–1652].

Следует отметить, что если для кристаллических сплавов сорбцию и десорбцию водорода можно проводить при любых температурах, то у

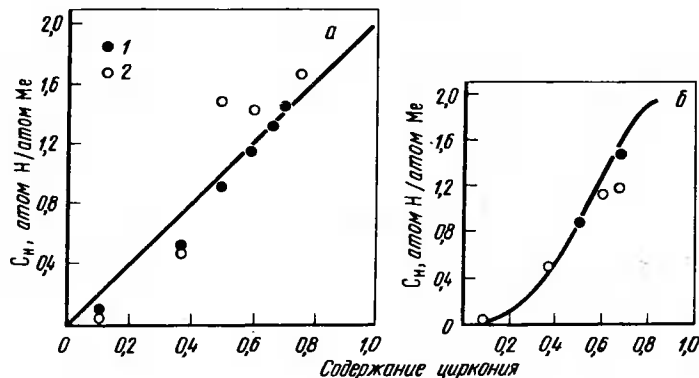


Рис. 74. Зависимость растворимости водорода в аморфных (1) [1, с. 1649–1652] и кристаллических (2) [6] сплавах Zr_xNi_{1-x} в зависимости от содержания циркония при $P_{H_2} = 5$ МПа и $T = 523$ К: а – экспериментальные данные [3]; б – расчет по модели [6]

аморфных сплавов существует ограничение, связанное с возможной кристаллизацией сплава. Дифрактограммы кристаллического и аморфного сплава $Zr_{67}Ni_{33}$ показывают, что при выдержке в атмосфере водорода уже при 473 К размытый пик аморфного сплава начинает смещаться в сторону ZrH_2 в кристаллическом сплаве, т.е. в аморфном сплаве, по-видимому, начинается процесс упорядочения, а при 573 К начинается выделение ZrH_2 , в то время как сплав $Zr_{67}Ni_{33}$ без водорода кристаллизуется при 650 К. Поэтому в качестве сорбента водорода этот сплав может быть использован при температуре не выше 250°C.

Исследование зависимости растворимости водорода от температуры [172] показало, что в сплавах Zr–Ni она возрастает с понижением температуры.

Аналогичная зависимость найдена для сплавов $Pd_{82}Si_{18}$ и $Pd_{78}Si_{18}Au_4$ [1, с. 1645–1648] (рис. 75). Растворимость водорода в аморфном сплаве $Pd_{82}Si_{18}$ и кристаллическом палладии близка по абсолютной величине и температурной зависимости, в то время как в сплаве $Pd_{78}Si_{18}Au_4$ она почти на порядок выше. По-видимому, растворимость водорода зависит не столько от структуры сплава, сколько от его состава. Температурная зависимость растворимости водорода (C_H , моль/м³) в исследованных сплавах может быть представлена уравнениями:

для $Pd_{82}Si_{18}$

$$C_H = (60,03 \pm 22,01) 10^{-1} \exp(14230 \pm 2090 \text{ Дж/моль} / RT);$$

для $Pd_{78}Si_{18}Au_4$

$$C_H = (2,03 \pm 0,53) 10^{-2} \exp(32050 \pm 670 \text{ Дж/моль} / RT);$$

для палладия

$$C_H = 20,03 \cdot 10^{-1} \exp(17070 \pm 1260 \text{ Дж/моль} / RT).$$

Поскольку растворимость водорода растет с понижением температуры, для увеличения сорбционной способности сплава выгоднее проводить

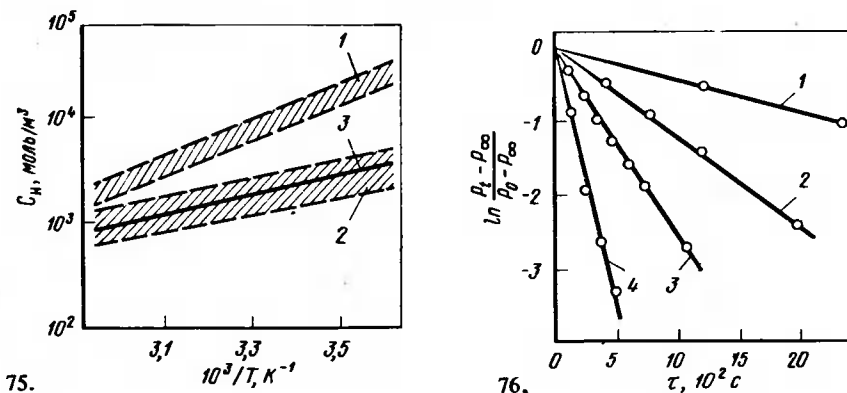


Рис. 75. Температурная зависимость растворимости водорода в сплавах $Pd_{78}Si_{18}Au_4$ (1), $Pd_{82}Si_{18}$ (2) и чистом палладии (3) [1, с. 1645–1648]

Рис. 76. Кинетика поглощения водорода сплавом $Ni_{64}Zr_{36}$ (падение давления в системе в зависимости от времени и температуры):

P_t и P_0 – давление водорода равновесное с текущей и начальной концентрациями водорода в металле соответственно; P_∞ – давление водорода в газовой фазе; температура, К:

1 – 333; 2 – 373; 3 – 433; 4 – 533

сорбцию при пониженных температурах, однако в этом случае может оказать решающую роль скорость процесса. Исследования кинетики процесса [172] показали, что скорость процесса сильно зависит от процессов, протекающих на поверхности образца. Для усиленной сорбции водорода поверхность образца должна быть "активирована" за счет, например, повторных циклов сорбция – десорбция. На начальном этапе процесса скорость поглощения водорода увеличивается после каждого цикла и только после 15 циклов становится постоянной. Возможно, что это обусловлено наличием окисных пленок на поверхности образца, так как для кристаллических металлов это явление известно. Повторные циклы способствуют либо восстановлению, либо растворению пленок. Кинетика поглощения водорода (рис. 76) показывает, что процесс описывается уравнением первого порядка. Энергия активации, рассчитанная по зависимости кон-

станты скорости от обратной температуры, найдена равной $20 \pm \pm 5$ кДж/моль, что близко к величине 25 ± 3 кДж/моль, определенной калориметрически. Величина энергии активации невелика и процесс сорбции водорода должен слабо зависеть от температуры и может протекать с измеримой скоростью даже при комнатной температуре. Это обстоятельство должно оказать благоприятную роль в случае использования аморфных сплавов в качестве сорбентов водорода, так как дает возможность насыщать сплав водородом при низких температурах. В то же время возможность кристаллизации сильно ограничивает температуру десорбции и, следовательно, сорбционную "емкость" сплава.

На рис. 77 изображена зависимость количества десорбированного водорода от температуры [1, с. 1649–1652]. Стрелками отмечена температура кристаллизации. Приведенные данные свидетельствуют о том, что количество десорбированного водорода не связано с сорбционной способностью сплава. Максимальное количество водорода при температурах ниже температуры кристаллизации выделяется в сплавах Zr_xNi_{1-x} при $x = 0,34 \div 0,50$, в то время как максимальной растворимостью водорода обладают сплавы $Zr_{70}Ni_{30}$. По-видимому, это обусловлено различием энергии связи водорода с цирконием в этих сплавах.

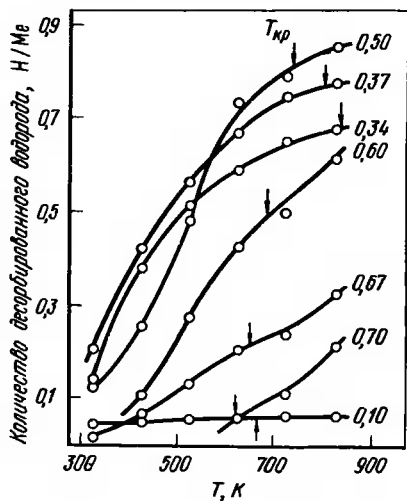


Рис. 77. Температурная зависимость десорбции водорода из сплавов Zr_xNi_{1-x} , насыщенных водородом при $P_{H_2} = 5$ МПа и $T = 523$ К [1, с. 1649–1652]. Цифры у кривых — содержание циркония, стрелками указана температура кристаллизации сплава

Следует отметить еще одно обстоятельство, которое может ограничить температуру десорбции. Авторы работы [171], исследуя кристаллизацию аморфного сплава $Ti_{50}Cu_{50}$ до и после поглощения им водорода, обнаружили, что если сплав $Ti_{50}Cu_{50}$, не содержащий водорода, кристаллизуется при 435°C , то сплав $TiCuH_{1,33}$ обнаруживает два экзотермических пика на кривых дифференциального термического анализа при 160 и 235°C , обусловленных разложением аморфного сплава с образованием кристаллического гидрида титана. Глубокий эндотермический пик при 535°C , сопровождающийся заметной потерей веса, связан с взаимодействием TiH_{2-x} с медью с образованием кристаллического интерметаллида $TiCu$ и выделением водорода. Таким образом, введение в аморфный сплав водорода может резко понизить термическую стабильность аморфного сплава.

Исследование изменения физического состояния аморфного сплава $Ni_{64}Zr_{36}$ под влиянием поглощения водорода показало [172] его значительно более высокую стойкость по сравнению с кристаллическими сплавами. При температуре 470 К аморфный сплав выдерживает без разрушения более 100 циклов, состоящих из выдержки в водороде при давлении $3 \cdot 10^6$ Па с последующей дегазацией в вакууме.

Глава VI. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Области применения аморфных материалов можно разделить на три группы в зависимости от формы и размеров получаемых образцов. К первой группе относятся все изделия, которые могут быть получены из ленты. Это — различного типа магнитные экраны, трансформаторы, магнитные головки магнитофонов, припои, упаковочная фольга, режущий инструмент (в том числе бритвенные лезвия и пластинки для наконечников буров), конструкционные элементы — пружины, мембраны, стрелки приборов и т.д. Кроме того, аморфную ленту можно использовать в качестве электрохимических электродов, для армирования композиционных материалов и в других целях.

Ко второй группе относятся аморфные пленки и слои, полученные на специальных подложках или на готовом изделии. Такие пленки и слои можно использовать для магнитной записи и контактной печати, для защиты от коррозии конструкционных элементов, для повышения износостойкости пар трения тяжело нагруженных изделий.

К третьей группе относятся области применения аморфных и микрокристаллических порошков и волокон как в виде дисперсных материалов, так и в виде изделий из них. Порошки и волокна используют для упрочнения композиционных материалов, бетонов, цементных и огнеупорных смесей и т.д. Микропровод используют для изготовления резисторов. Изделия самой разнообразной формы можно получать методами порошковой металлургии. Для сохранения аморфной структуры при компактировании порошков разработаны специальные методы, о чем будет сказано дальше. Очень интересные результаты получены при контролируемом переходе из аморфного в кристаллическое состояние в процессе формования или спекания порошков. Наряду с аморфными порошками, применение которых только начинается, широко используются микрокристаллические материалы, полученные из расплава со сверхвысокими скоростями охлаждения.

1. Применение аморфной ленты

Магнитные экраны

Магнитные экраны из аморфной ленты имеют ряд преимуществ перед кристаллическими экранами. Во-первых, они гораздо устойчивее к механическим воздействиям — ударам, изгибам и др., во-вторых, их экрани-

рующая способность практически не изменяется при сгибании, перегибании или обертывании ими экранируемых изделий. Кроме того, аморфная лента получается за один технологический цикл — непосредственно из расплава, тогда как применяемые в настоящее время кристаллические ленты (например, из пермаллоя) получают многократной прокаткой и специальной термообработкой. Гибкие листовые магнитные экраны используют для магнитного экранирования фотоэлектронных умножителей, электронно-лучевых трубок, трансформаторов, газовых разрядников, электрических кабелей [34, с. 343–349].

Фирмой "Allied Chemical Corp." (ClIA) выпущен в 1977 г. промышленный материал для обертывающих экранов марки MetshieldTM из аморфной ленты, изготовленной из сплава Metglas 2826 толщиной 58 мкм и шириной 1,8 мм. Экранирующий материал получен путем вплетения аморфной ленты в ткань с последующим нанесением полимерного покрытия. Толщина такой ткани 0,18 мм, плотность 0,7 кг/м². Полученная ткань имеет отличные экранирующие свойства на частоте 60 Гц, ее свойства сохраняются после сгибания и сворачивания в трубку. Эта ткань была использована для экранирования кабелей в аппаратуре при исследовании плазмы, установленной на борту космических аппаратов "Вояджер 1" и "Вояджер 2"; в вибростендах для испытания электронной аппаратуры для космических кораблей многоразового использования [34, с. 343–349]. Коэффициент экранирования существенно увеличивается при использовании нескольких слоев экранирующей ткани. Ткань MetshieldTM служит эффективным экраном и на высоких частотах. На рис. 78 показаны экранирующие свойства одного

(1) и двух (2) слоев ткани при различных частотах.

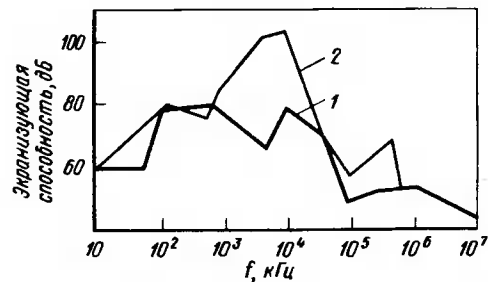


Рис. 78. Экранирующие свойства одного (1) и двух (2) слоев ткани, сплетенной из аморфной ленты [34]

Плетеные из аморфной ленты магнитные экраны применяют для защиты электрических кабелей от источников низкочастотных помех. Использование аморфной ленты позволяет изготавливать гибкие кабели с эффективным экранированием. Повышение максимальной проницаемости и индукции насыщения за счет подбора оптимального состава аморфного сплава и его термообработки приводит к повышению экранирующей способности экранов [34, с. 343–349].

Трансформаторы

Аморфные сплавы используют в качестве сердечников различных трансформаторов, в том числе и силовых. Основным преимуществом аморфных материалов по сравнению с широко используемой в настоящее время

кремнистой трансформаторной сталью являются в первую очередь низкие удельные потери энергии. За счет экономии электроэнергии возможно получение весьма существенного экономического эффекта. Так, по расчетам [25], замена трансформаторной стали на аморфные сплавы при изготовлении распределительных трансформаторов может дать в масштабах США экономию около 200 млн. долл. ежегодно. Аналогичные оценки применительно к Японии [174] показывают экономический эффект 20 млрд. иен. В среднем потери электроэнергии в трансформаторах могут быть снижены в три-четыре раза [25, 174]. Недостатком аморфных сплавов является сравнительно низкая индукция насыщения 1,6–1,7 Т по сравнению с около 2 Т для трансформаторной стали. Разрабатываются сплавы с повышенной индукцией насыщения [174].

Ведущие фирмы ClIA, Японии уже приступили к выпуску трансформаторов с аморфными сердечниками. Например, фирма "Osaka transformer" (Япония) выпустила масляный трансформатор мощностью 10 кВ·А с первичным напряжением 6600 В, в котором использована аморфная лента марки Metglas 2605 SC. По сравнению с обычным трансформатором (сердечник из кремнистой стали) потери на перемагничивание составляют 13,1 Вт вместо 40 Вт, т.е. ниже в три раза. Фирма "General electric" (ClIA) разработала несколько трансформаторов различного назначения [176]. Например, воздушный трансформатор мощностью 45 Вт (частота 400 Гц) имеет потери на перемагничивание 1,3 Вт при использовании аморфного сердечника и 2,4 Вт в обычном исполнении. Мощность возбуждения соответственно 1,3 и 6,1 В·А. Распределительный трансформатор мощностью 15 кВ·А имеет потери в сердечнике всего 14 Вт при использовании аморфной ленты, тогда как в серийном трансформаторе они составляют 112 Вт. Аморфные сердечники используют и в высокочастотных трансформаторах, заменяя ферритовые. При этом удается уменьшить массу трансформатора (частота 10 кГц) с 1000 до 520 г, уменьшить объем с 300 до 200 см³ и сократить потери в сердечнике до 5,4 Вт по сравнению с более чем 6,3 Вт в ферритовом сердечнике. Мощность возбуждения при температуре 372 К составляет 7,6 В·А в разработанном трансформаторе по сравнению с 72,7 В·А в серийном [176].

При производстве трансформаторов с сердечниками из аморфной ленты имеются две технологические проблемы. Во-первых, малая толщина ленты (примерно в 10 раз меньше обычного трансформаторного листа), что повышает стоимость сборки и крепежа сердечника. Во-вторых, из-за большого количества листов (так как используется тонкая лента) плотность упаковки их в сердечнике несколько ниже — около 0,85 по сравнению с 0,90–0,92 для обычных сталей [34, с. 269–274].

Магнитные головки

Аморфные сплавы весьма перспективны для использования в магнитных головках звуко- и видеозаписывающей аппаратуры [177]. Они имеют высокую магнитную проницаемость, малую коэрцитивную силу, повышенное электросопротивление. Кроме того, аморфные сплавы в несколько раз превосходят по износостойкости, традиционные материалы типа пермал-

лота, что позволяет многократно повысить срок службы магнитных головок. Начат промышленный выпуск магнитных головок различного назначения [1, с. 5–10]. Например, фирма "Matsuchita Electric" (Япония) выпущены записывающие, воспроизводящие и комбинированные магнитные головки для кассетных и микрокассетных магнитофонов, а также многоканальные головки магнитной памяти компьютеров. В рекламных проспектах отмечаются чрезвычайно высокие эксплуатационные характеристики, в том числе высокая коррозионная стойкость и повышенный в три раза срок службы по сравнению с предыдущим и моделями.

Аморфная лента для пайки

Использование аморфной ленты в качестве припоя для пайки изделий ответственного назначения дает комплекс преимуществ по сравнению с традиционными методами. В первую очередь — это простота получения тонкой ленты сложного химического состава непосредственно из расплава. Такая лента легко изгибается, ее можно резать и подвергать штамповке для получения оптимальной конфигурации [178]. Весьма важным для пайки является то, что лента гомогенна по составу и обеспечивает надежный контакт во всех точках изделий, подвергаемых пайке. За счет сверхвысоких скоростей охлаждения при производстве ленты из расплава можно получить такие составы, существование которых в кристаллическом однофазном состоянии невозможно. Отмечается высокая коррозионная стойкость припоев. Припой предназначен для использования в первую очередь в авиационной и космической технике. Фирма "Pratt and Whit-

Т а б л и ц а 29. Свойства аморфных припоев
(по данным фирмы "Allied Chemical" (США), 1980 г.)

Марка	Состав, % (по массе)	Температура, К			
		солидус	ликвидус	пайки	оптимальная для пайки
MBF-10 MBF-10A	14 Cr; 4,5 Fe; 3,2 B; < 0,06 C; 4,5 Si; ост. Ni	1243	1348	1338–1478	1448
MNF-15 MBF-15A	14 Cr; 4,12 Fe; 2,8 B; < 0,03 C; 4,5 Si; ост. Ni	1233	1398	1353–1478	1448
MBF-20 MBF-20A	7 Cr; 3 Fe; 3,2 B; < 0,06 C; 4,5 Si; ост. Ni	1243	1273	1283–1448	1313
MBF-30 MBF-30A	3,2 B; < 0,06 C; < 0,5 Fe; 4,5 Si; ост. Ni	1253	1313	1283–1448	1313
MBF-60 MBF-60a	11 P; < 0,1 C; ост. Ni	1153	1153	1198–1268	1253
MBF-75 MBF-75A	10 Cr; 23 Co; 5,5 Fe, 7 Mo, 3,5 B, ост. Ni	1330	1438	1448–1503	1473
MBF-80 MBF-80A	15,2 Cr; 4 B; ост. Ni	1293	1338	1338–1478	1448

ney" (США) сообщает об использовании аморфной ленты для пайки лопаток к турбинным дискам авиационных двигателей, отмечается высокое качество полученных соединений. В промышленности была использована лента, полученная фирмой "Allied Chemical" (США). По результатам испытаний рекомендуется использовать аморфные припои при изготовлении двигателей самолетов "Боинг-727", "Боинг-737" и "Дуглас DC9". Фирма "Allied Chemical" (США) организовала промышленный выпуск аморфных припоев в виде ленты шириной 12,7; 25,4; 3,81 и 5,08 мм; толщиной 31, 51 и 63 мкм [178, 180]. Заказчикам предлагаются партии массой от 0,5 до 23 кг и более, что составляет от нескольких сотен метров до десятков километров аморфной ленты. В табл. 29 приведены составы и свойства промышленно выпускаемых припоев.

Аморфные материалы конструкционного назначения

Высокие механические свойства аморфных сплавов делают их перспективными для использования в качестве конструкционных элементов различных изделий и приборов. Сообщается [181] о широком использовании эливарных свойств некоторых аморфных сплавов, в частности немагнитного сплава системы никель — кремний — бор. Аморфные эливары используют для изготовления сейсмодатчиков, мембран манометров, датчиков скорости, ускорения и крутящего момента; пружин часовых механизмов, весов, индикаторов часового типа и других прецизионных пружинных устройств. Такие сплавы используют и в электромагнитных устройствах — механических фильтрах, магнитострикционных эталонных виброгенераторах, гребенчатых реле и др. [181]. В ФРГ разработан сплав аналогичного состава марки Vitrovac-0080, содержащий 78 % никеля, бор и кремний. Сплав имеет прочность на растяжение $\sigma_b = 2000 \text{ Н/мм}^2$, модуль Юнга $E = 150 \text{ кН/мм}^2$, плотность 8 г/см^3 , электросопротивление $0,9 \text{ Ом-мм}^2/\text{м}$, предел выносливости при изгибе около 800 Н/мм^2 на базе 10^7 циклов. Сплав рекомендуется для изготовления пружин, мембран и контактов [182].

Имеются сообщения [183] об использовании аморфных материалов для армирования трубок высокого давления, изготовления металлокорда шин и др. Рассматриваются перспективы аморфных сплавов для изготовления маховиков [152]. Такие маховики могут использоваться для аккумулирования энергии и покрытия пиковых нагрузок на электростанциях, для улучшения рабочих характеристик автомобилей и т.д.

Высокая прочность в сочетании с коррозионной стойкостью позволяют использовать аморфные сплавы для изготовления кабелей, работающих в контакте с морской водой, а также изделий, условия эксплуатации которых связаны с воздействием агрессивных сред [183]. Из аморфной ленты изготавливают предметы бытового назначения — бритвенные лезвия, рулетки и др.

2. Использование аморфных пленок и покрытий

В гл. III описаны методы получения пленок из газовой фазы, а также покрытий на различных изделиях лазерным, глазурированием, плазменным

напылением, ионной имплантацией и т.д. Нанесение тонких пленок аморфных сплавов на поверхность изделий приводит к существенному повышению износостойкости, надежной защите от коррозии. Свойства и применение защитных покрытий широко описаны в литературе по порошковой металлургии, технологии тонких пленок и т.д. [71, 184].

Кроме защитных покрытий, аморфные пленки можно применять для других целей, используя их физические свойства.

Аморфные ферромагнитные пленки

Аморфные ферромагнитные пленки перспективны как среды для цилиндрических магнитных доменов (ЦМД), для термомагнитной записи и контактной магнитной печати [24, 185].

Для термомагнитной записи информации используют три способа [24]. Первый основан на нагреве ферромагнитного материала выше его точки Кюри, а затем охлаждении нагретого участка в магнитном поле. Второй способ основан на уменьшении коэрцитивной силы материала при нагреве. В третьем способе используется нагрев материала выше его точки компенсации. Во всех случаях при термическом воздействии на локальный участок ферромагнитного материала происходит ориентация намагниченности вдоль внешнего магнитного поля. Для локального нагрева используют лазерный луч. Записанную такими способами информацию можно визуализировать, применяя поляризованный свет на просвет или на отражение (соответственно эффект Фарадея и эффект Керра) [24].

Для термомагнитной записи пригодны аморфные пленки тербий — железо, гадолиний — кобальт, гольмий — кобальт. Локальный нагрев пленок легко осуществить с помощью кратковременного импульса (длительность около 1 мс), создаваемого галлиево-неоновым лазером мощностью в несколько милливатт. Размеры участка, на котором записана информация, могут составлять менее 1 мкм [24].

Аморфные пленки сплавов гадолиния, тербия и диспрозия с железом используют для контактной печати. Для этого аморфную пленку приводят в соприкосновение с объектом, на котором имеется магнитный рисунок и нагревают пленку выше точки Кюри. Магнитный рисунок переносится на пленку в процессе охлаждения [24, 186]. Такие контактные копии можно изготавливать с высокой скоростью с магнитофонной ленты или дисков запоминающих устройств. В работе [186] сообщается, что контактные копии с магнитной ленты сняты со скоростью 38 см/с.

По данным работы [24], к преимуществам аморфных пленок для генерирования ЦМД относится высокая разрешающая способность и низкая стоимость по сравнению с используемыми кристаллическими материалами. Существенный недостаток — пониженная подвижность ЦМД.

3. Области применения аморфных и микрокристаллических порошков и волокон

Применение аморфных порошков и волокон создает большие возможности для получения новых материалов и использования их в промышленных масштабах. Их уникальные свойства можно реализовать различными

способами. Например, непрерывные или дискретные волокна могут служить для эффективного упрочнения композиционных материалов, пластмасс, бетонов и цементных смесей. Из аморфных порошков специальными методами компактирования можно получать изделия с высокими эксплуатационными характеристиками. Весьма интересные результаты получаются при контролируемом переходе из аморфного в кристаллическое состояние и получении заданного фазового состава. В некоторых случаях полученные таким образом микрокристаллические материалы имеют более высокие механические и физические свойства, чем в исходном аморфном состоянии. Перспективным и простым способом получения изделий с высокими прочностными характеристиками являются порошковая металлургия [187]. В качестве исходных порошков не обязательно использовать аморфные, в ряде случаев высокими свойствами обладают изделия из порошков, в кристаллическом состоянии, которые получены со сверхвысокими скоростями охлаждения.

Аморфные волокна для армирования

Высокая прочность аморфных волокон, достигающая 3000–4500 МПа, может быть реализована в композиционных материалах с металлической или органической матрицей. Для армирования желательно использовать волокна не только с высокой прочностью, но и с достаточной термической стабильностью. Предложен¹ сплав системы Fe–Cr–Mo–В, имеющий в зависимости от состава предел прочности около 3800–4900 МПа. Такие сплавы применяют для армирования композиционных материалов, работающих при повышенных температурах. Волокна аморфных сплавов, стабильных до температур 673–833 К перспективны для упрочнения алюминиевых сплавов [174].

В работе [1, с. 1407–1410] аморфный сплав системы Fe–Cr–P–C использовали для упрочнения цемента. Предел прочности сплава 1900 МПа, модуль упругости 140 ГПа. В результате армирования цементной и песчано-цементной матрицы аморфным сплавом в количестве 0,25–1 % по объему удалось повысить исходную прочность (неупрочненной матрицы) в 10–15 раз. Особенно перспективно для этих целей непрерывное и дискретное волокно, полученное методом высокоскоростного затвердевания расплава (экстракция расплава). По имеющимся сообщениям [175], освоено промышленное производство отрезков волокна длиной около 25 мм. Такие "иголки" весьма эффективны при упрочнении бетонов различного назначения, особенно покрытий взлетно-посадочных полос аэродромов, туннельных конструкций, огнеупорных обмазок [175]. Для этих целей ранее использовали нарезанную на кусочки стальную проволоку, но "иголки", полученные из расплава, имеют лучшие показатели. В первых, технология их производства намного дешевле; во-вторых, они имеют более высокую прочность и коррозионную стойкость. Немаловажным является тот факт, что полученные из расплава дисперсные материалы не имеют острых краев и безопасны в производстве, тогда как реза-

¹ Пат. 4140524 (США), 1979.

ная проволока создает условия для травматизма. Установка высокоскоростного затвердевания расплава (ВЗР) легко вписывается в технологическую схему производства бетона, ее можно размещать непосредственно в бетоносмесительном цехе. Производительность установки составляет 5 т в неделю [175]. В полезную продукцию можно перерабатывать отходы металлургического, литейного, машиностроительного производства. Для упрочнения бетонов и огнеупорных смесей используют углеродистые и нержавеющие стали. При соответствующем подборе составов можно получать материалы и в аморфном состоянии.

Получение изделий из аморфных порошков

Для получения аморфных объемных изделий используют главным образом два метода: формование порошков со связкой и компактирование с применением высоких давлений при небольшом нагреве. Для производства магнитных изделий предложено¹ использовать связку в виде мелко-го металлического порошка или термопластичную смолу. Общее количество связки не превышает 10 %. Сформованные заготовки спекают при температуре, не превышающей температуру термической стабильности аморфного сплава. Изделия имеют достаточно высокую прочность. Разработана технология компактирования аморфных порошков с использованием органических связок [179], например формальдегидной смолы, полистирола, полипропилена и др. Хорошие результаты получены для эпоксидной смолы ЭД-20, добавляемой в качестве связки в количестве 4–5 % (по массе). Порошок со связкой прессуют при невысокой температуре и давлении 50 МПа, выдерживают под давлением в течение 1 ч. Образцы после такой обработки имеют гладкую поверхность, 100 %-ную плотность и прочность на изгиб около 40 МПа. Магнитодиэлектрики, полученные из аморфных порошков, имеют низкие потери и повышенную рабочую частоту.

Для получения изделий простой формы (пластины, ленты, стержни, конусы, цилиндры и т.д.) можно использовать методы динамического формования. Один из таких методов — взрывное прессование, впервые использованное для получения аморфных изделий К. Клайном и др. [180]. В СССР взрывное прессование проводили по схеме бегущей ударной волны [191, 1, с. 149–153]. Игольчатые порошки 1, полученные в МАТИ им. К.Э. Циолковского методом ВЗР, набивали в контейнер, который заваривали и обжимали на гидравлическом прессе с целью предварительного уплотнения. Затем контейнер с аморфным порошком устанавливали на массивное стальное основание 2, а сверху размещали плоский заряд бризантного взрывчатого вещества 3, генератор плоской детонационной волны 4 и электродетонатор 5 (рис. 79). Скорость детонационной волны около 4 км/с, расчетное максимальное давление 4,8 ГПа [1, с. 149–153]. В Белорусском НПО "Порошковая металлургия" [1, с. 149–153, 109] получены пластины длиной около 200 мм с относительной плотностью 95 %. Прочное соединение аморфных частиц между собой без нарушения аморфной структуры происходит за счет того, что взрывное прессование

связано с адиабатическим разогревом, локализующимся в основном на контактах. В результате нагрева контактных участков происходит их "микросварка" с последующим быстрым отводом тепла в глубь частиц. Методы взрывного прессования перспективны для получения крупногабаритных аморфных изделий [1, с. 149–153].

Моррис [110, 1, с. 145–148] предложил для компактирования аморфных порошков использовать газовую пушку. Для "смягчения" удара между прессуемыми частицами и взрывной волной помещены пластиковые частицы (рис. 80). Образцы длиной 10 и 25 мм из аморфного сплава Metglas 2826 получали за счет воздействия ударной волны при ударе пластиковых частиц, выстреливаемых со скоростью 1–2 км/с. Порошок че-

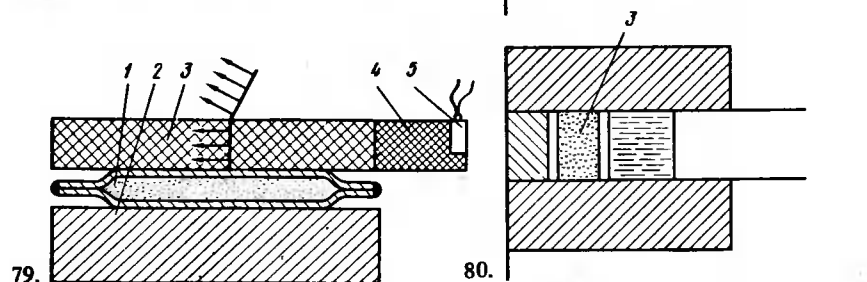


Рис. 79. Схема получения аморфных изделий взрывным прессованием [191]

Рис. 80. Использование газовой пушки для компактирования аморфных материалов [110]:

1 — порошок; 2 — защитные частицы; 3 — комплектуемый материал

шуйчатой формы с отношением поперечных размеров к толщине 10–30 получали измельчением аморфной ленты. Плотность изделий после компактирования достигает 99,8 % [1, с. 145–148]. В работе [1, с. 129–132] сообщается о получении аморфных изделий двумя методами — взрывным прессованием и в газовой пушке. Использовали газовые пушки диаметром от 7,6 до 155 мм; достигаемые скорости от 400 до 5000 м/с. Прессованию подвергали аморфные сплавы $Pd_{77,5}Cu_{6,0}Si_{16,5}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Ni_{57}Mo_{23,5}Fe_9B_{10,5}$, $Ni_{59,5}Mo_{30}B_{10,5}$. В работе [1, с. 129–132] доказана возможность автоматизации процесса.

Предложен способ получения полуфабрикатов из аморфных порошков ротационным экструдированием¹. Уплотнение порошка осуществляется в кольцевом зазоре между рифленой поверхностью вала и гладкой поверхностью неподвижного башмака. При этом обеспечивается темпе-

¹ Пат. 53-10095 (Япония), 1979.

¹ Пат. 2068-361 (Англия), 1979.

ратурный режим, исключая переход материала в кристаллическое состояние.

Еще одним методом компактирования аморфных порошков является теплое прессование [1, с. 137–140, 63, с. 385–398, 111, 187]. На многих аморфных сплавах установлено, что при температурах выше температуры начала пластической деформации, но ниже температуры кристаллизации возможно получение плотных изделий из аморфных материалов. Для этого необходимо использование высоких давлений прессования. Например, сплав $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ прессовали при давлениях от 0,25 до 1,5 и даже до 3,4 ГПа [1, с. 137–140; 63, с. 385–392]. Температура прессования варьировалась в интервале 423–800 К. Изучено влияние температуры и давления на плотность получаемых образцов. В работе [111] исследован процесс прессования аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{Ge}_{15}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$. Процесс осуществляли в эластичных оболочках; диаметр образцов 5 мм, высота 10 мм. Давление прессования составляло до 8 ГПа, температура 398–523 К, продолжительность выдержки под давлением около 0,5 ч. Получены практически беспористые образцы. В работе [63, с. 393–398] исследованы процессы компактирования аморфной ленты из сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{81,5}\text{B}_{14,5}\text{Si}_4$. Показана возможность диффузионной сварки лент между собой.

В работе [187] изучали процесс прессования аморфных сплавов без нагрева и с нагревом. Установлено, что аморфные порошки не прессуются в холодном состоянии вплоть до давлений порядка 4 ГПа. При нагреве возможно получение достаточно плотных прессовок. Результаты приведены в табл. 30 [187].

Таблица 30. Результаты прессования аморфных сплавов [187]

Сплав	$T_{\text{кр}}$, К	$T_{\text{сп}}$, К	$P_{\text{п}}$, МПа	$\tau_{\text{п}}$, мин	P_0 , %
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	728	563	750	20	87
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	751	573	4000	5	96
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	777	573	4000	20	98
$\text{Fe}_{71}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$	783	573	4000	5	8

Примечание. $T_{\text{кр}}$, $T_{\text{сп}}$ — температура кристаллизации и спекания соответственно; $P_{\text{п}}$, $\tau_{\text{п}}$ — давление и продолжительность прессования соответственно; P_0 — относительная плотность.

4. Контролируемый переход из аморфного в кристаллическое состояние

Получение конструкционных материалов с высокой прочностью при повышенных температурах, окалинотойкостью и износостойкостью возможно за счет перехода из аморфного в микрокристаллическое состояние при температурах 0,6–0,9 $T_{\text{пл}}$ (1, с. 1515–1519, 112, 113]. Переход в микрокристаллическое состояние происходит в процессе горячего прессования, горячей экструзии, горячего изостатического прессования или в

процессе спекания¹. Для получения изделий использованы сплавы на основе железа, никеля и кобальта в аморфном состоянии, например, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_8\text{C}_2$, $\text{Fe}_{78,5}\text{Cr}_5\text{V}_2\text{Mo}_2\text{W}_{2,75}\text{C}_{2,5}\text{Si}_{0,5}$, $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_5\text{W}_7\text{B}_8\text{C}_1\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{B}_8\text{C}_2$ [38], $\text{Co}_{40}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_5\text{B}_{10}$ [39], $\text{Ni}_{60}\text{Mo}_{30}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{25}\text{B}_{10}$ и др. [1, с. 1515–1519]. Полученные горячей деформацией из аморфных порошков образцы имеют кристаллическую структуру и высокие механические свойства. У сплава на основе железа предел прочности на растяжение находится в интервале 1380–1580 МПа, относительное удлинение образцов составляет 5–6 %, относительное сужение 7–8 %. Полуфабрикаты хорошо обрабатываются резанием. Сплавы, содержащие хром, имеют скорость коррозии в серной кислоте на порядок ниже, чем нержавеющие стали. Кроме того, такие сплавы имеют достаточно высокую жаропрочность. Например, сплав $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{B}_{10}$ после горячей экструзии при 1223 К имел предел прочности на растяжение 1500 МПа при комнатной температуре и при 381 К, 1517 МПа, при 597 и 705 К и 1276 МПа при 813 К. Твердость HRC сплава такого же состава, в который добавлен 1 % Si вместо бора, по сравнению со штамповой сталью (содержащей 18 % W и другие легирующие добавки):

T , К	293	597	813	921
Твердость HRC:				
аморфного сплава				
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{B}_{10}\text{Si}_1$	44	43	43	42,5
штамповой стали	46,5	42	35,5	20,0

По длительной прочности при высоких температурах микрокристаллические сплавы превосходят жаропрочные штамповые стали. Высокие свойства обусловлены специфической структурой — мартенсит с ультратонкими включениями боридов. Никелевые сплавы также имеют очень высокую прочность, твердость и жаропрочность. Технология получения микрокристаллических материалов из аморфных порошков перспективна для разработки инструментальных, быстрорежущих, штамповых, нержавеющих и жаропрочных сталей, а также для изготовления жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Более простая технология, использующая переход из аморфного в кристаллическое состояние, предложена в упомянутом японском патенте. Кроме того, используется традиционная технология порошковой металлургии — получение порошка чугуна (в аморфном состоянии) — прессование в пресс-формах при невысоких давлениях и последующее спекание в защитной атмосфере. Спеченный чугун характеризуется высокими значениями прочности и пластичности.

Технологию получения микрокристаллических материалов из аморфных порошков можно использовать не только для конструкционных материалов, но и для сплавов с особыми физическими свойствами. Напри-

¹ Пат. 54039-0,65 (Япония), 1979.

мер, выделение тонких кристаллических фаз приводит к увеличению коэрцитивной силы постоянных магнитов на основе $TbFe_2$ со 100–150 до 3500–4000 Э [174].

5. Применение микрокристаллических материалов

Подробное рассмотрение свойств и областей применения микрокристаллических материалов выходит за рамки данной работы, но в связи с широким распространением таких материалов необходимо дать краткие сведения об их свойствах. Более подробно эти вопросы рассмотрены в материалах конференций по быстрому затвердеванию расплава [46, 63] и в литературе по порошковой металлургии.

Как хорошо известно, высокие скорости охлаждения приводят к уменьшению размера зерна, повышению пределов растворимости легирующих элементов, устранению макро- и микроликвации. Это особенно важно для сплавов, работающих в экстремальных условиях. Алюминиевые сплавы, содержащие железо, молибден, хром, могут заменить применяемые в настоящее время титановые сплавы для изготовления лопаток компрессора первой ступени авиационного двигателя, что позволит снизить их массу на 10–30 % и стоимость приблизительно в 10 раз [114]. Для достижения этой цели необходимо использование сверхвысоких скоростей охлаждения. Разработан алюминиевый сплав, содержащий 8 % Fe и 4 % Ce [115]. Сплав имеет следующие свойства: $\sigma_b = 430$ МПа, $\sigma_t = 406$ МПа, при комнатной температуре. При рабочей температуре турбокомпрессора 505 К сплав имеет прочность $\sigma_b = 385$ МПа, а при 616 К $\sigma_b = 266$ МПа. Сплав сохраняет 100 % прочности при комнатной температуре после выдержки в течение 1000 ч при температуре 505 К; 95 % – после 1000 ч при 560 К и 60 % – после 1000 ч при 616 К [115].

Определены [116] перспективы использования технологии быстрого затвердевания расплава. В ближайшие годы могут найти промышленное применение микрокристаллические сплавы, полученные из порошков: бескобальтовые жаропрочные никелевые сплавы с высоким пределом ползучести; дисперсионно-твердеющие алюминиевые сплавы с высоким сопротивлением коррозии и усталости, высокой ударной вязкостью; алюминиевые сплавы с повышенным на 30 % модулем упругости для работы при высоких температурах; сплавы Fe–Al с коррозионной стойкостью на уровне хромоникелевых нержавеющей сталей; высокоуглеродистые стали с исключительно равномерным распределением карбидов и т.д. [116]. Материалы, полученные со сверхвысокими скоростями охлаждения, широко используют для авиации и космической техники. Например, рассчитан выигрыш массы при использовании сплавов на основе системы Al–Li в конструкциях ракет "Трайдект", "Титан"/Кентавр", противолодочном самолете В3А "Викинг", в широкофюзеляжных транспортных самолетах и других конструкциях [63, с. 404–415]. Расчетная экономия массы составляет 15–25 %. По тем же оценкам, полученный со сверхвысокими скоростями охлаждения жаропрочный никелевый сплав обеспечит существенное повышение эксплуатационных характеристик авиационного двигателя. Такой сплав может обеспечить температуру на

входе турбины 1813–1923 К, что приведет к увеличению удельной тяги на 40 %. Одновременно будет увеличена длительная прочность и циклическое сопротивление окислению при высоких температурах [63, с. 404–415; 117].

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о перспективности не только аморфных, но и микрокристаллических материалов.

1. Proceed. 4-th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Japan, Inst., of Metals, Sendai, 1982.
2. Benner C.H., Polk D.E., Turnbull D. — Acta Met., 1971, v. 19, p. 1295–1299.
3. Chen H.S., Park B.K. — Acta Met., 1973, N 21, p. 395–402.
4. Davies H.A., Aucote J., Hull J.B. — Scr. Met., 1974, N 8, p. 1179–1183.
5. Turnbull D. — Contemp. Phys., 1969, N 10, p. 473–479.
6. Davies H.A. — Phys. Chem. Glasses, 1976, v. 17, N 5, p. 159–164.
7. Uhlmann D.R., Hays J.F., Turnbull D. — Phys. Chem. Glasses, 1966, N 7, p. 159–167.
8. Thompson C.V., Spaepen F. — Acta Met., 1979, N 27, p. 1855–1861.
9. Meiling G.S., Uhlmann D.R. — Phys. Chem. Glasses, 1967, N 8, p. 61790.
10. Nakamura Y., Shimoji M. Proc. 2-nd Int. Conf. Properties of Liq. Met., Tokyo, 1973.
11. Barin I., Knoske O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 1973, Springer-Verlag, Berlin.
12. Davies H.A., Hull J.B. — J. Mater. Sci., 1974, N 11, p. 164–169.
13. Cu–Тан-Ю., Регель А.Р. — ФТТ, 1962, № 3, с. 2627–2632.
14. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 228 с.
15. Beyer R.T., Ling E.M. Liquid Metals. Dekker: New York, 1972. 431 p.
16. Davies H.A., Hill J.B. — J. Mater. Sci., 1976, N 11, p. 215–221.
17. Davies H.A., Hull J.B. — Mater. Sci. Eng., 1976, N 23, p. 193–199.
18. Davies H.A., Lewis B.G. — Scr. Met., 1975, N 9, p. 1107–1112.
19. Markus M., Turnbull D. — Mater. Sci. Eng., 1976, N 23, p. 211–216.
20. Donald I.W., Davies H.A. — J. Non-Cryst. Solids, 1978, N 30, p. 77–81.
21. Лидоренко Н.С., Солдатенко В.А., Чижик С.П., Григорьева Л.К., Ку克林 Р.Н. Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 4, с. 119–124.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.Н. — Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 506 с.
23. Лифшиц Е.Н., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 516 с.
24. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферритмагнетики. М.: Мир, 1982. 296 с.
25. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
26. Мирошниченко И.С. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 97–103.
27. Скаков Ю.А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 87–97.
28. Koskenmaki D.C. — Materials Science and Engineering, 1976, v. 26, p. 207–210.
29. Takayama D. — J. Mater. Sci., 1976, v. 11, N 1, p. 164–185.
30. Morris R.C. — J. Appl. Phys., 1979, N 50 (5), p. 3250–3257.
31. Von Heimendal L. — J. Phys. F (Metal Phys.), 1975, v. 5, p. 141–144.
32. Шелехов Е.В., Еднерал Н.В., Скаков Ю.А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1983, № 1, с. 96–102.
33. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
34. Быстрозакаленные металлы. М.: Металлургия, 1983. 472 с.
35. Бокштейн Б.С., Клинер Л.М., Уварова Е.Н. и др. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1979, № 9, с. 84–86.
36. Захаров А.И., Нармонов А.Г., Прокошин А.Ф. — В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981, с. 60–63.
37. Duwez P., Willens R.H., Klement W. — J. Appl. Phys., 1960, N 31, p. 1136–1137.
38. Duwez P., Willens R.H. — Trans. Met. Soc. AIME, 1963, v. 227, p. 362–365.
39. Davis H.A., Hill J.B. — J. Mater. Sci., 1974, v. 9, N 5, p. 707–717.
40. Duwez P. — Annu. Rev. Mater. Sci., v. 6, Palo Alto, 1976, p. 83–117.
41. Proc. of 3-d Int. Conf. RQM, London Metals, Soc., 1978, 937 p.
42. Золотарев С.Н., Овчаров В.П. — В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981, с. 5–8.
43. Davies H.A., DeCristofaro N.J., Smith C.H. Proc. Conf. on Metallic glasses: Sci and Technol., CRIP, Budapest, 1981, v. 1, p. 1–27.
44. Pond R., Maddin R. — Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, p. 2475–2476.
45. Глазов В.М. — В кн.: Проблемы металловедения цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978, с. 181–192.
46. Proc. 1-st Int. Conf. RSP, 1978, Baton Rouge, 398 p.
47. Maringer R.E., Mobley C.E. — J. Vac. Sci. Technol., 1974, v. 11, p. 1067–1071.
48. Васильев В.А., Дзюладзе Ж.И., Митин Б.С. и др. — В кн.: Тезисы докладов XIV всесоюзной конференции по порошковой металлургии. Киев: ИМП АН УССР, 1979, с. 200–201.
49. Митин Б.С., Васильев В.А. — В кн.: Проблемы порошковой металлургии. Л.: Наука, 1982, с. 59–65.
50. Antony T.R., Cline H.E. — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, N 1, p. 239–244.
51. Васильев В.А., Митин Б.С. — Металлы, 1982, № 6, с. 71–76.
52. Митин Б.С., Кошкин К.Н., Васильев В.А., Скуридин А.А. — Цветные металлы, 1983, № 3, с. 74–76.
53. Proc. 2-d Int. Conf. RQM, 1976, MIT, 867 p.
54. Inomata K., Shimizu S., Hasegawa M. — Jap. J. Appl. Phys. 1980, v. 9, N 10, p. 4625–4628.
55. AICHE Symp. ser. 1978, N 180, v. 74.
56. Литой микропровод и его свойства./Бадинтер Е.Я., Берман Н.Р., Драбенко И.Ф. и др. Кишинев: Штиинца, 1973, 318 с.
57. Фирсов А.М. — В кн.: — Технология судостроения, судов, машиностроения, обработка металлов и сварка. Л.: ЛКИ, 1979, с. 123–128.
58. Shingu P.H., Shimomura K., Ozaki R. — Trans. JIM., 1979, v. 20, p. 33–35.
59. Giessen B.C., Madhaya N.M., Murphy R.J. et al. — Met. Trans., 1977, v. 8A, p. 364–366.
60. Бородин Г.Г., Конечный Ч.В., Крапошин В.С. — и др. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 826–829.
61. Кляшкин В.М., Жданов Г.С., Миркин Л.И. и др. — В кн.: Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1980, №4, с. 40–46.
62. Yamaguchi T., Marita K. — IEEE Trans. Magn., v. 113, N 5, p. 162–23.
63. Proc. 2-nd Int. Conf. RSP, Baton Rouge, 1980, 318 p.
64. Yamaguchi T., Narito K. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, N 5, p. 468–470.
65. Mayfield J. — Aviation Week and Space Techn., 1981, v. 114, N 4, p. 46–49.
66. Predel B., Duddek G. — Z. Metallk., 1978, Bd 69, N 12, S. 773–776.
67. Колпашиников А.И., Ефремов А.В. Гранулированные материалы. М.: Металлургия, 1977. 240 с.
68. Котков Н.Г., Ложечников Е.Б., Плащинский С.А. — Порошковая металлургия, 1980, № 3, с. 88–90.
69. Григорьев В.А., Шишов В.В. — Науч. тр./МЭИ. М.: МЭИ, 1981, вып. 545, с. 25–42.
70. Dahlgren S.D. — Met. Trans. A., 1976, N 7A, p. 1375–1379.
71. Технология тонких пленок. Т. 1, 2. М.: Советское радио, 1977. 768 с.
72. Hiroyasu F., Sochow K.N. — Sci. Rep. RITU, 1979, A27, N 2, p. 177–192.
73. Grant W.A. — J. Vac. Sci. Technol., 15(5), 1978, p. 1644–1649.
74. Осипов К.А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы. М.: Наука, 1972. 186 с.
75. Борисов В.Т., Духин А.И. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев: Наукова думка, 1972, с. 408–414.
76. Мирошниченко И.С., Брехаря Г.П., Вукелич С.В. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев: Наукова думка, 1972, с. 417–421.
77. Chattopadhyay K., Eamigani A. — J. Mat. Sci., 1980, N 3, p. 43–49.
78. Добаткин И.Н., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1981. 176 с.
79. Matyia H., Giessen B.C., Grant N.J. — J. Inst. Metals, 1968, v. 96, p. 30–32.
80. Boswell P.G., Chadwick G.A. — Ser. Mat., 1977, v. II, p. 459–465.
81. Фридляндер И.Н., Клягина Н.С., Кривенко К.А. — В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев. Наукова думка, 1972, с. 401–408.
82. Rohl R.L. — Mat. Sci. Eng., 1967, N 1, p. 1313–1320.
83. Jones H. — J. Phys. D., Appl. Phys., 1971, N 4, p. 1657–1660.
84. Ничипоренко О.С., Найдя Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки. Киев: Наукова думка, 1980. 237 с.

85. Masumoto T., Waseda Y., Kimura H., Inoue A. – Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1976, N 26A, p. 21–25.
86. Waseda Y., Okazaki H., Masumoto T. – J. Mater. Sci., 1977, 12, p. 1927–1932.
87. Waseda Y., Masumoto T. – Z. Physik, 1975, N B22, p. 121–126.
88. Luborsky F.E., Watter J.L. – J. Appl. Phys., 1976, N 47, p. 3648–3653.
89. Ray R., Hasegawa R., Chon C.-P., Davis L.A. – Scr. Met., 1977, N 11, p. 973–979.
90. Walter J.L., Lagrand D.G., Luborsky F.E. – Mater. Sci. Eng., 1976, v. 2, N 24, p. 239–244.
91. Suzuki H.G., Yamamoto K. – Mater. Sci. Eng., 1978, N 33, p. 57–63.
92. Chen H.S. – Mater. Sci. Eng., 1976, N 26, p. 79–85.
93. Chen H.S. – J. Mon-Cryst. Solids, 1978, N 27, p. 257–262.
94. Weisner L.R., Quimby S.L. – Phys. Rev., 1958, N 110, p. 338–343.
95. Egami T. – Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 557.
96. Ambadzen M., Cantor B. – J. Non-Cryst. Solids, 1981, v. 43, N 2, p. 189–221.
97. Kijek M., Ambadzen M., Cantor B., Cahn R.W. – Scr. Met., 1980, N 14, p. 1337–1341.
98. Köster U., Herold U., Hilldebrand H. – G., J. Denis. – J. Mater. Sci., 1980, N 15, p. 2125–2132.
99. Edelin G., Tete C. – Scr. Met., 1981, N 15, p. 739–744.
100. Chen H.S., Kimerling L.G., Poate J.M., Brown W.L. – Appl. Phys. Lett., 1978, N 32, p. 461–466.
101. Valenta P., Maier K., Kronmüller H., Freitag K. – Phys. St. Sol., 1981, N 105, p. 534–541.
102. Baer D.R., Pederson L.R., Thomas M.T. – Mat. Sci. Eng., 1981, N 48, p. 283–288.
103. Valenta P., Maier K., Kronmüller H., Freitag K. – Phys. St. Soc., 1981, N 106, p. 129–134.
104. Rosenblum M.P., Spaepen F., Turnbull D. – Appl. Phys. Lett., 1980, N 37, p. 184–189.
105. Köster U., Herold U., Nolte F., Weissenberg H. – Proc. Conf. Met. Glasses, Budapest, 1980, v. 2, p. 253–258.
106. Freed R.L., Van der Sande J.B. – Acta Met., 1980, N 28, p. 103–107.
107. Реякин А.В., Глюзницкий Б.Д., Самарин А.М. – Заводская лаборатория, 1972, № 3, с. 368–369.
108. Kirchheim R., Sommer F., Schluckebier G. – Acta Met., 1982, N 30, p. 1059–1064, p. 1069–73.
109. Роман О.В., Горбцов В.Г., Митин Б.С., Васильев В.А. – В кн.: Порошковая металлургия. Минск: Выпэйша школа, 1982, № 6, с. 8–13.
110. Morris D.G. – Metal. Sci., 1980, v. 14, N 6, p. 215–220.
111. Малиночка Е.А., Дураченко А.М., Борисов В.Т. – Изв. АН СССР. Металлы, 1983, № 1, с. 142–144.
112. Ray R. – J. Mater. Sci., 1981, v. 16, N 10, p. 2924–2921.
113. Ray R. – Mat. Sci. Eng., 1982, v. 52, N 1, p. 85–87.
114. Mayfield J. – Aviation Week and Space Technol., 1981, v. 114, N 4, p. 46–49.
115. Lowndes J.C. – Aviation Week and Space Technol., 1982, v. 116, N 4, p. 67–69.
116. American Machinist., 1981, v. 125, N 3, p. 69.
117. Materials Engineering, 1980, Sept., p. 78–83.
118. Luborsky F.E., Lieberman H.H. – Appl. Phys. Lett., 1978, N 33, p. 233.
119. Luborsky F.E. – Mater. Sci. Eng., 1977, N 28, p. 139–145.
120. Donald I.W., Davies H.A. – Phil. Mag., 1980, v. A, N 42, p. 277–281.
121. Chen H.S., Turnbull D. – J. Chem. Phys., 1968, v. 48, N 6, p. 2560–2565.
122. Chen H.S., Turnbull D. – Acta Met., 1969, v. 17, N 8, p. 1021–1026.
123. Buschow K.H.J. – J. Less-Comm. Metals, 1981, v. 79, N 2, p. 243–247.
124. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. – Solid State Comm., 1980, v. 35, N 3, p. 233–238.
125. Buschow K.H.J. – Solid State Comm., 1982, v. 43, N 3, p. 171–175.
126. Buschow K.H.J., Beekmans N.M. – Phys. Rev., 1979, N 19, p. 3843–3849.
127. Miedema A.R. – Z. Metallk., 1979, N 70, S. 345–350.
128. Магнетизм аморфных систем. М.: Металлургия, 1981. 448 с.
129. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. – В кн.: Металловедение и термическая обработка металлов. Т. 13. (Итоги науки и техники, ВИНТИ) . М.: Изд-во АН СССР., 1979, с. 3–78.
130. Любorsкий Ф.Е. – В кн.: Магнетизм аморфных систем. М.: Металлургия, 1981, с. 302–325.
131. Ohnuma S., Nose M., Shirakawa K., Masumoto T. – Sc. Rep. RITU, ser A., v. 29, 1981, N 2, p. 254–264.
132. Masumoto T. Sc. Rep. RITU, ser. A, v. 29, 1981, N 2, p. 165–175.
133. Прецизионные сплавы: Справочник. М.: Металлургия, 1983. 468 с.
134. Энциклопедия неорганических материалов. Киев: УСЗ, 1977. 842.
135. Масумото Т., Ветанабе К., Митера М. и др. – В кн.: Магнетизм аморфных систем. М.: Металлургия, 1981, с. 325–331.
136. O'Handley R.C., Chou C.-P. – J. Appl. Phys., 1978, v. 49, N 3, p. 1659–1664.
137. Babic E., Maronic Z., Ivkov J. – Solid State Com., 1978, v. 28, N 4, p. 441–444.
138. Inoue A., Masumoto T. – Sci. Rep. RITU, 1981, v. 29, N 2, p. 305–330.
139. Inoue A., Masumoto T. – Sci. Rep. RITU, 1980, v. 28, p. 165–200.
140. Johnson W.L. – J. Appl. Phys., 1979, v. 50, (3), p. 1557–1563.
141. Tsui C.C. – Appl. Phys. Lett., 1978, N 33, p. 262–269.
142. Фукамити К. – Киндзоку, 1980, т. 50, № 5, с. 37–44.
143. Ефимов Ю.В. – В кн.: Итоги науки и техники (серия "Металловедение и термическая обработка"). Т. 14, М.: ВИНТИ, с. 100–123.
144. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. – J. Japan Inst. Metals, 1974, N 38, p. 835–841.
145. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. – Corrosion, 1976, 32, p. 146–149.
146. Hashimoto K., Kasays M., Asami K., Masumoto T. – Corros. Eng., 1977, N 26, p. 417–422.
147. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. – J. Non-Cryst. Solids, 1978, N 30, p. 29–34.
148. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. – Sci. Rep. Res. Inst. Tonoku Univ., Ser. A., 1980, v. 28, N 2, p. 156–160.
149. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. – J. Non-Cryst. Solis, 1979, N 34, p. 257–261.
150. Devine T.M. – J. Electrochem. Soc., 1977, N 38, p. 124–128.
151. Hashimoto K., Osada K., Masumoto T., Shitmodaira S. – Corros. Sci., 1976, N 16, p. 71–75.
152. Drijver J.V., Radelaar C., Neder L. – Tijd v. natuurkunde, 1978, v. 44, N 1, p. 10–14.
153. Глезер А.М., Молотилов Б.В., Утевская О.Л. – Металлофизика, 1983, т. 5, № 1, с. 29–45.
154. Chen H.S., Wang T.T. – J. Appl. Phys., 1970, N 41, p. 5338.
155. Masumoto T., Maddin R. – Acta Met., 1971, N 19, p. 725.
156. Berry B.S., Pritchett W.C. – J. Appl. Phys., 1973, N 44, p. 3122.
157. Golding B., Bagley B.G., Hsu F.S. – Phys., Rev. Lett., 1972, N 29, p. 63.
158. Dutoit M., Chen H.S. – Appl. Phys. Lett., 1973, N 23, p. 357.
159. Chen H.S., Leamy H.T., Barmatz M. – J. Non-Cryst. Solids, 1971, N 5, p. 444.
160. Logan T., Ashby M.F. – Acta Met., 1974, N 22, p. 1047.
161. Metallic Glasses. Ohio; Amer. Soc. Met., Metals Park, 1978, 350 p.
162. Leamy H.J., Cheñ H.S., Wang T.T. – Mer. Trans, 1972, N 3, p. 669.
163. Polk D.S., Turnbull D. – Acta Met., 1972, N 20, p. 493.
164. Pampillo C.A. – Scr. Met., 1972, N 6, p. 915.
165. Gilman J.J. – J. Appl. Phys., 1975, N 4, p. 46, p. 1625.
166. Spaepen F., Turnbull D. – Scripta Met., 1974, N 8, p. 563.
167. Pampillo C.A., Reimschuessel A.C. – J. Mater. Sci., 1974, N 9, p. 718.
168. Kimura H., Masumoto T. – Acta Met., 1980, 28, N 7, p. 1663–1675.
169. Kimura H., Masumoto T. – Acta Met., 1980, v. 28, N 7, p. 1677–1693.
170. Глезер А.М., Утевская О.Л. – В кн.: Композиционные прецизионные материалы. М.: Металлургия, 1982, с. 80–83.
171. Maeland A.J., Tanner L.E., Libowitz G.G. – J. Less-Comm. Met., 1980, N 74, p. 279–283.
172. Spit F.H.M., Drijver J.W., Radelaar S. – Scr. Metall., 1980, N 14, p. 1071–1074.

173. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 214 с.
174. Polk D.E. — Mat. Science and Engineering, 1976, v. 23, N 2/3, p. 309–316.
175. Heywood P. — Contract J., 1980, v. 94, N 5150, p. 40–41.
176. Mas J.A. — IEEE Power El. Spec. cong., 1980, p. 68–79.
177. Güntherodt H.J. — Metall, 1979, v. 33, N 7, p. 723–726.
178. DeCristofaro N., Henschel C. — Welding Journ., 1978, N 7, p. 33–38.
179. Архангельский В.М., Васильев В.А., Митин Б.С., Скуридин А.А. — Сталь, 1983, № 7. с. 69–71.
180. Cline C.F., Hopper R. — Ser. Met., 1977, N 11, p. 1137–1139.
181. Kikuchi M., Fukamichi K., Masumoto T. — Sci. Rep. RITU, A, 1983, v. 31, N 1, p. 99–124.
182. Vitrovac 0080. Draht, 1981, Bd 32, N 4, S. 210–211.
183. Schneider I., Pompe W. — Neue Hutte, 1979, Bd 24, N 10, S. 379–383.
184. Самсонов Г.В., Эпик А.П. — Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. 400 с.
185. Imamura N., Mimura Y., Kobayashi T. — J. Appl. Phys., 1977, N 48, p. 2634–2637.
186. Matsushita S., Yamada Y., Sunagok K. et al. — IEEE Trans. Magn., v. 13, 1977, p. 1383–1386.
187. Грязнов Г.М., Лаповак В.К., Науменко И.Г. и др. — ДАН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 619–623.

**Анатолий Иванович МАНОХИН, Борис Сергеевич МИТИН,
Виктор Андреевич ВАСИЛЬЕВ, Александр Васильевич РЕВЯКИН**

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

Редактор И.А. Комарова

Редактор издательства Э.М. Щербинина

Художественный редактор Ю.И. Смурыгин

Технический редактор Г.Н. Каляпина

Корректоры Л.М. Зинченко, Н.И. Шефтель, В.С. Колганова

Обложка художника Н.Н. Аникушина

ИБ № 2230

Подписано в печать 30.11.84	Т — 19272	Формат бумаги 60×90 1/16
Бумага офсетная № 1	Печать офсетная	Усл. печ. л. 10,0 Усл. кр.-отт. 10,25
Уч.-изд. л. 11,99	Тираж 1200 экз.	Заказ 3530 Цена 1 р. 80 к.
Изд. № 0588		

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ оператором Г.В. Кр а с ю к

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия",
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

В последнее время интенсивно проводятся работы в области получения, исследования и применения нового класса металлических материалов — аморфных сплавов или “металлических стекол”, отличающихся от традиционных металлов отсутствием упорядоченной кристаллической решетки, т.е. структура твердых аморфных сплавов близка к структуре жидкого металла. Благодаря этому аморфные сплавы обладают уникальным сочетанием магнитных, электрических, механических, химических и других свойств.

В книге рассмотрены особенности структуры аморфных сплавов, методы их получения, условия образования аморфной структуры, термическая стабильность, коррозионные, магнитные, электрические и другие свойства и области применения аморфных сплавов.