

АМОРФНІ СПЛАВИ. ОГЛЯД

О. Л. Прач, О. І. Трудоношин, В. О. Баранов, К. В. Михаленков

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

Розглянуто методи виготовлення аморфних сплавів. Показано перспективність та області їх застосування.

Рассмотрены методы изготовления аморфных сплавов. Показана перспективность и области их применения.

Methods for producing amorphous alloys. The perspective and the sphere their application.

Вступ

Некристалічні тверді тіла в останні роки привертають значну увагу фізиків, які працюють в області, як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок. Такі системи характеризуються, з одного боку, відсутністю далекого порядку, тобто суворої періодичності розташування атомів в мікрооб'ємі, з іншого - наявністю ближнього порядку, тобто впорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома. Історично фізика твердого тіла розглядала порушення порядку (дефекти освіти сплавів) як збурення над рішеннями конкретних завдань, виконаними для строго періодичного внутрікристалічного потенціалу. При вивченні некристалічних твердих тіл такий підхід, хоч і дає деякі позитивні результати, є абсолютно недостатнім зважаючи на великі значення збурення і поширеності цих систем у реальному просторі. Структура, хімічні та термодинамічні особливості їх виявляються більш складними для опису в порівнянні з кристалічним і рідким станами. Внаслідок цього, для багатьох завдань, присвячених опису властивостей некристалічних твердих тіл, на сьогоднішній день не отримані однозначні рішення.

У 1960 році Займаном була запропонована теорія про слабку зв'язку для пояснення електричних властивостей рідких металів, потім був сформульований принцип Іоффе і Регелем, згідно з яким середня довжина

вільного пробігу не може бути менше міжатомної відстані, а також уявлення про локалізацію, введені Андерсеном. Найбільш докладно електронні процеси в некристалічних системах описали Мотта та Девіс у монографіях.

Понад шістдесят років тому А. І. Шальніков був першим, хто отримав аморфні металеві шари і використовував їх для вивчення надпровідності в невпорядкованих структурах. Дослідження структури сплавів, що формуються в умовах високих швидкостей охолодження, були продовжені в СРСР на початку 50-х років. Однак більш швидкий розвиток досліджень АМС у світі почався після публікації статті Дювеза та ін [1]. В даний час відомо дуже багато подвійних, потрійних і багатокомпонентних систем АМС. У загальному випадку всю сукупність АМС ділять на дві великі групи: метал - метал і метал-металоїд. Першу групу складають сплави перехідних і благородних металів (Fe, Co, Ni, Re, Ti, та ін) з металоїдів (B, C, P, Si) атомний вміст яких становить 15-25%. У другу групу входять сплави: а) перехідних металів один з одним (наприклад, Nb-Ni, Zr-Pd та інших), б) простих металів один з одним (Mg-Zn, Mg-Si та ін), в) простих металів з перехідними (Ti-Be, Zr-Be і ін); г) простих металів з рідкісноземельними (La-Al, La-Be і ін); д) перехідних металів з рідкісноземельними (Gd-Co, Tb-Co та ін.) Крім бінарних сплавів, з цих же елементів можуть бути утворені численні багатокомпонентні аморфні сплави.

Певну роль у збільшенні досліджень АМС зіграв прогрес в технології одержання цього класу твердих тіл. В даний час відомо велика кількість різних методів отримання сплавів з аморфною структурою, які зручно розділити на три великі групи відповідно до вихідного агрегатного стану, з якого отримують АМС: методи отримання з газоподібного, рідкого і твердого кристалічного станів. Першу групу складають широко відомі методи вакуумного випаровування і конденсації, катодного розпилення, газотермічного напилення та ін У другу групу слід віднести різноманітні методи гартування з рідкого стану, електролітичне і хімічне осадження з розплаву, лазерне склування та ін До третьої групи належать способи перевodu кристалічних твердих тіл в аморфний стан шляхом іонної імплантації та нейтронного опромінення, механічного впливу і тиску, а також внаслідок активації твердофазних реакцій.

Загартування з рідкого стану

Добре відомо, що атоми розплавленого металу не мають фіксованого положення у просторі. Тому давно виникла ідея "заморозити" (шляхом дуже швидкого охолодження) безладне розташування атомів, характерне для

рідини. Довгий час структуру рідкого металу не вдавалося відтворити у твердому стані. Проблема полягала в тому, що в процесі охолодження атоми встигали перебудуватися, утворюючи кристал (або багато кристаликів). Тридцять п'ять років тому вчені з'ясували, що при охолодженні металевого розплаву процес кристалізації можна запобігти, якщо охолоджувати його зі швидкістю 10^6 - 10^8 К / с. При цьому кристалізації не відбувається, так як за такий короткий час атоми не встигають переміститися на відстань, яке дозволило б їм сформувати кристалічну решітку.

На початку 60-х років було показано, що можна отримати аморфну структуру сплаву, охолоджуючи рідкий розплав на холодній металевій підкладці. Найбільш часто на практиці використовуються два методи: в першому рідкий метал наноситься на зовнішню циліндричну поверхню диска, що обертається (колеса), у другому розплав витягується обертовим диском. На рис. 1 представлені схеми пристроїв, що реалізують зазначені методи. Обидва металеві диска або циліндра виготовляються з матеріалу, який володіє хорошою теплопровідністю (мідь, бронза, латунь). Струмін розплавленого металу витікає під невеликим тиском (0,2 атм) через Інжекційне сопло, яке зроблено з плавного кварцу або окису алюмінію. Струмін потрапляє на поверхню швидко обертового колеса і твердне у вигляді безперервної стрічки шириною від 1 до 20 мм і товщиною 20-40 мкм. У другому методі загострений обід диска захоплює розплав, який потім твердне і мимоволі відділяється у вигляді коротких зволікань. Частота обертання диска або циліндра повинна бути такою, щоб забезпечити лінійну швидкість обода не менше 50 м / с.

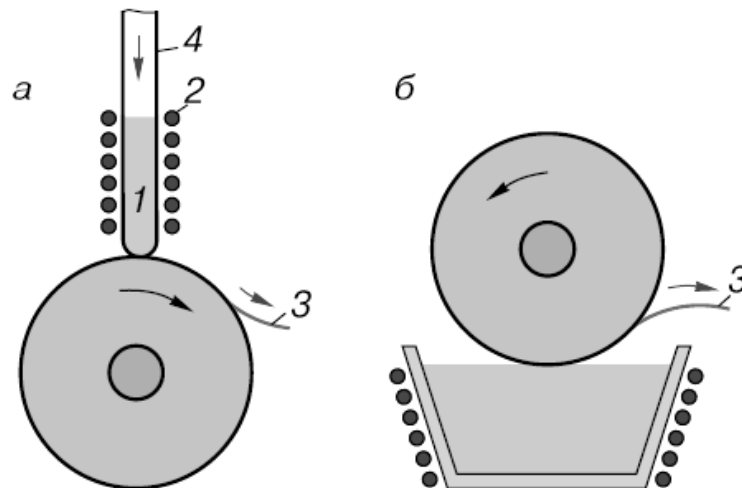


Рисунок 1. Схеми приладів для отримання аморфних сплавів гартуванням з рідкого стану:

а- нанесення розплаву на обертовий металевий диск або циліндр; б- витяг розплава обертовим диском; 1- розплав, 2- нагрівачий пристрій, 3- стрічка аморфного розплаву, 4- кварцева трубка.

Іонно-плазмове розпилення

Інший спосіб одержання металевих стекл - високошвидкісне іонно-плазмове розпилення металів і сплавів [2]. Найбільшого поширення набув пристрій, заснований на чотирьохелектродній схемі розпилення (рис. 2). Вся система перебуває у вакуумній камері, яка містить газ аргон під тиском 0,5 Па. Нагріваючи електричним струмом вольфрамову спіраль 3, "добувають" електрони, які переміщуються в бік анода 2 під дією потенціалу, створюваного джерелом високої напруги (близько 3 кВ). По дорозі електрони зіштовхуються з атомами аргону і іонізують їх. Іони аргону утворюють плазму. Після того як встановився безперервний процес створення іонів, тобто "запалала" плазма, до мішені 4 прикладається негативний потенціал, щоб витягнути позитивно заряджені іони інертного газу з плазми і направити їх на мішень. Іони аргону, маючи досить велику енергію, стикаються з поверхневими атомами мішені і вибивають їх. Цей процес називається розпиленням. Аерозоль атоми залишають мішень і осідають на підкладку 5. Процес ведуть таким чином, щоб атоми, що покидають мішень, мали невелику кінетичну енергію. Потрапляючи на підкладку, вони не відскакують, як пружні м'ячики, а відразу ж прилипають до її поверхні, тобто заморожуються. Цей процес осадження атомів на холодній підкладці еквівалентний охолодженню з дуже високою швидкістю. Розрахунки показують, що швидкість охолодження досягає значень 10^{10} К / с. Аморфні металеві сплави виходять у вигляді напиляного шару 6 товщиною від 1 до 1000 мкм.

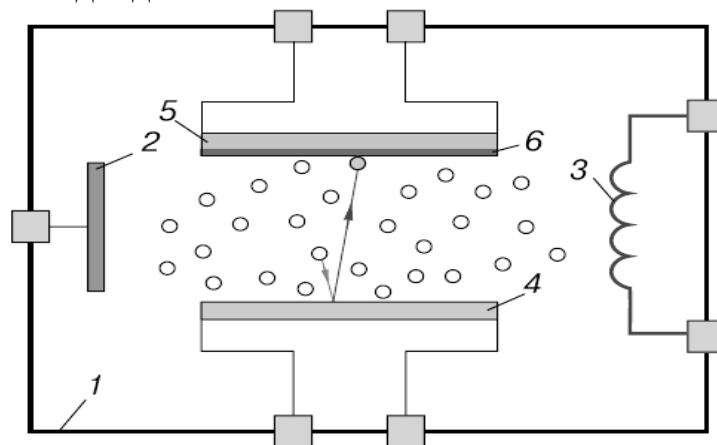


Рисунок 2. Схема установки для чотирьохелектродного розпилення:
1-вакуумна камера, 2-анод, 3-катод, 4-мішень, 5-підложка, 6-аморфний матеріал

Внаслідок металевого характеру зв'язку багато властивостей металевих стекл значно відрізняються від властивостей неметалевих стекл. До них відносяться в'язкий характер руйнування, високі електро-і теплопровідність, оптичні характеристики. Щільність аморфних сплавів лише на 1-2% менше щільності відповідних кристалічних тіл.

Аморфні метали є високоміцними матеріалами[3]. Поряд з високою міцністю вони характеризуються хорошою пластичністю при стисканні (до 50%) і вигині. При кімнатній температурі аморфні сплави піддаються холодній прокатці в тонку фольгу. Так, стрічка аморфного сплаву $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$ товщиною 25 мкм без утворення мікротріщин може бути зігнута навколо вістря бритвеного леза. Однак при розтягуванні їх відносне подовження становить не більше 1-2%.

Для аморфних сплавів характерна чітка лінійна зв'язок між твердістю і міцністю. Енергія руйнування і ударна в'язкість аморфних сплавів також значно перевищують ці характеристики звичайних кристалічних матеріалів - сталей і сплавів.

Багато металеві скла на основі Fe, Co і Ni переходять у кристалічний стан при 700К (приблизно 0,5 ТПЛ) протягом декількох хвилин[4]. Тривала експлуатація цих матеріалів протягом кількох років можлива лише при температурах нижче зазначеної приблизно на 300К. Введення до складу сплаву додаткових елементів - металів або металоїдів - призводить до різкого підвищення термічної стабільності аморфної структури при помірних температурах.

Таким чином, аморфні сплави є високоміцним матеріалом з високими пружно-пластичними характеристиками, що мають дуже мале деформаційне зміцнення[5].

Аморфні елінвари використовують для виготовлення датчиків, мембран манометрів, датчиків швидкості, прискорення і крутного моменту; пружин годинникових механізмів, ваг, індикаторів годинникового типу та інших прецизійних пружинних пристроїв. У ФРН розроблений сплав марки Vitrovac-0080, що містить 78% Ni, Si і B. Сплав має міцність при розтягуванні $\sigma_B=2000$ МПа, модуль Юнга $E = 15 \cdot 10^4$ МПа, щільність 8 г/см³, електроопір 0,9 Ом-мм² / м, межа витривалості при згині близько 800 МПа на базі 10^7 циклів. Сплав рекомендується при виготовленні пружин, мембран і контактів.

Аморфні матеріали використовують для армування трубок високого тиску, виготовлення металокорду шин тощо. Висока міцність у поєднанні з корозійною стійкістю дозволяють використовувати аморфні сплави для виготовлення кабелів, що працюють у контакті з морською водою, виробів, умови експлуатації яких пов'язані з впливом агресивних середовищ. З аморфної стрічки виготовляють предмети побутового призначення - леза для гоління, рулетки та ін.

Аморфні високовуглецеві сплави, що містять Cг, Мо, W, володіють високим опором руйнуванню і термічною стабільністю. Такі сплави доцільно використовувати в високоміцних композитах.

Широке застосування знайшов розроблений в Японії сплав $Fe_5Co_{70}Si_{10}B_{15}$. Методом гартування у валках виробляють стрічку товщиною 50 мкм і шириною 15 мм з прекрасним якістю обох поверхонь (шорсткість ± 3 мкм). Записуючі головки, виготовлені з такої стрічки, мають кращі характеристики, ніж феритні головки. Ці матеріали знаходять застосування в звуко-, відео-, комп'ютерної та іншому записувальному обладнанні.

Аморфні метали часто називають матеріалами майбутнього, що зумовлено унікальністю їх властивостей, які не зустрічаються у звичайних кристалічних металів (таблиця 1)[6]

Найбільш ефективною областю застосування аморфних сплавів, враховуючи, що вони термічно нестабільні, є помірні умови їх експлуатації, при яких не відбувається значного розігріву ріжучої кромки, наприклад їх можна було б використовувати в якості хірургічного інструменту[7].

Таблиця 1. Властивості і галузі застосування аморфних металевих матеріалів

Властивості	Застосування	Склад сплава
Висока міцність, висока в'язкість	Дріт, армуючі матеріали, пружини, ріжучий інструмент	$Fe_{75}Si_{15}B_{10}$
Висока корозійна стійкість	Електродні матеріали, фільтри для роботи в розчинах кислот, морській воді, стічних водах	$Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$
Висока магнітна індукція насичення, низькі втрати	Сердечники трансформаторів, перетворювачі, дроселі	$Fe_{81}B_{15}C_2$
Висока магнітна проникність, низька коерцитивна сила	Магнітні головки і екрани, магнітometri, сигнальні пристрої	$Fe_5Co_{70}Si_{10}B_{15}$
Сталість модулів пружності і температурного коефіцієнта лінійного розширення	Інварні і елінварні матеріали	$Fe_{83}B_{17}$

Однак до теперішнього часу аморфні сплави не знайшли застосування в якості ріжучого хірургічного інструменту. Це в першу чергу пов'язано з тим, що при товщинах хірургічного інструменту від кількох десятих до кількох міліметрів, через відносно низькі швидкості охолодження розплаву менш 10^4 град. С / с при виготовленні інструменту в аморфному стані не можна отримати відомі сплави з властивостями, що пред'являються до різального інструменту.

Нажаль, на сьогоднішній день широкому застосуванню аморфних металів перешкоджають висока собівартість, порівняно низька термічна стійкість, а також малі розміри одержуваних стрічок, дроту, гранул. Крім того, застосування аморфних сплавів в конструкціях обмежено через їх низьку властивість до зварюваності.

Література

1. Duwer P., Willens R.H., Klemen W. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 11-36.
2. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. - 158 с.
3. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 176 с.
4. Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии» / Авт. Зборщик А.М. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 253 с.
5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // Успехи физ. наук. 1990. Т. 160, № 9. С. 75.
6. Получение аморфных металлических сплавов: [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://skyfly.on.ufanet.ru/elpoms/24AMOR.HTM>
7. Пат. 2064020 РФ, С22С45/00. Литой аморфный сплав и способ изготовления литых аморфных изделий из этого сплава