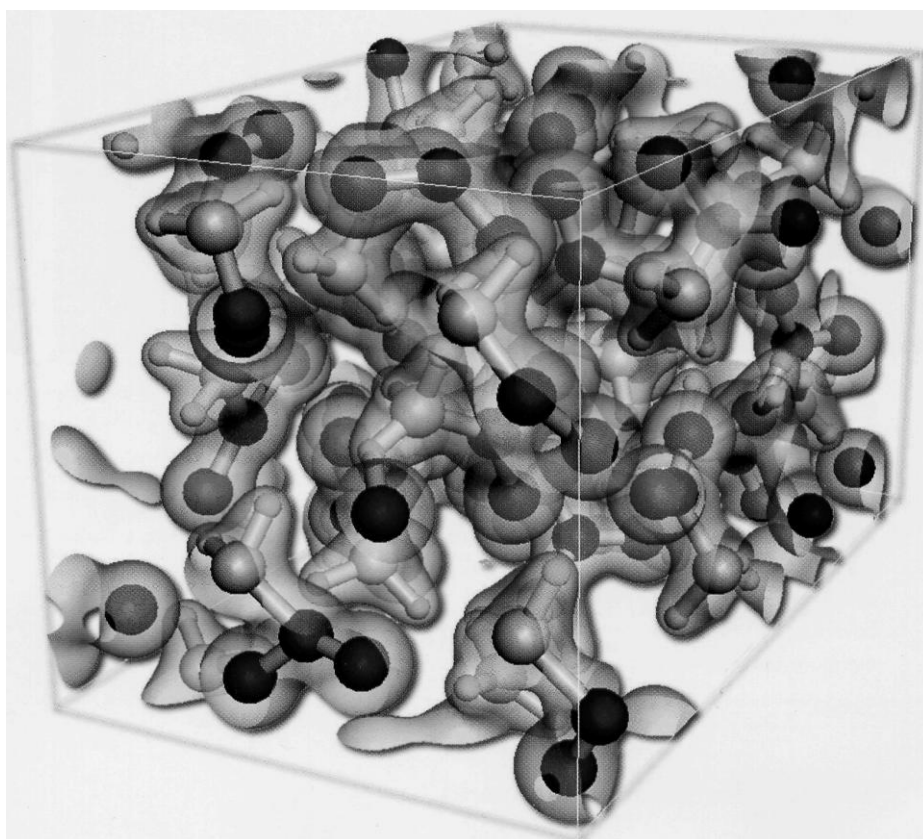


О.В.Стогней

ФИЗИКА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Учебное пособие



Воронеж 2007

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, чистый металл (или металлический сплав) обладают кристаллической структурой: атомы в таком материале расположены строго периодически, в определенной последовательности, причем такое упорядочение является трехмерным. Вполне адекватной моделью атомной структуры кристаллического материала является представление об атомной решетке. Выбрав любой атом за начало координат и применив к нему операцию трансляции можно быть уверенным, что после каждой такой операции вектор трансляции будет приходиться в узел решетки. Существует несколько основных типов кристаллических решеток. Тип решетки во многом является интегральной характеристикой, отражающей и вид химических связей, и особенности электронной структуры атомов, формирующих материал и многое другое. Решетка кристаллического материала не только является следствием индивидуальных свойств его атомов, но и сама определяет многие характеристики вещества. Если в силу каких-либо внешних воздействий изменяется решетка кристаллического материала, его физические свойства также будут меняться. Наиболее ярким примером в этом смысле является железо, которое в модификации ОЦК является ферромагнетиком, а в случае ГЦК решетки может проявлять антиферромагнитные свойства.

В начале 60-х годов прошлого столетия были получены металлические материалы, атомная структура которых принципиально отличалась от традиционной – атомы вещества не были упорядоченными, их пространственное расположение было случайным. Структура таким металлических сплавов подобна структуре смолы или жидкого расплава, однако при этом материал оставался твердым, проявляя свойства характерные для твердого тела. Для обозначения таких сплавов используют различные термины: аморфный металлический сплав, неупорядоченный металлический сплав, металлическое стекло – в настоящее время более используемым является словосочетание аморфный металлический сплав. Поскольку структура аморфных сплавов качественно отличалась от структуры кристаллических материалов ожидалось, что и их свойства будут существенно иными. В

ряде случаев эти ожидания оправдались, в ряде случаев нет. Тем не менее, аморфные металлические сплавы нашли свою нишу в современном материаловедении, ежегодный объем производства этих материалов во всем мире исчисляется сотнями тысяч тонн и они применяются практически во всех отраслях современной промышленности начиная от электротехники и заканчивая электроникой.

В данном учебном пособии кратко изложены методы получения аморфных металлических сплавов, основные особенности их структуры и физических свойств, определяемых неупорядоченным расположением атомов.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ С НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Материалов обладающих неупорядоченной атомной структурой на самом деле достаточно много. Само понятие «неупорядоченное состояние», используемое для определения структурных особенностей материала, охватывает большой класс веществ. В общем случае под неупорядоченными материалами понимают вещества, которые находятся в конденсированном состоянии (т.е. являются твёрдыми телами) но при этом характеризуются отсутствием строгой периодичности и упорядоченности в расположении атомов, ионов, молекул или целых атомных групп на протяжении сотен и тысяч периодов. Таким образом, к неупорядоченным материалам могут быть отнесены стеклообразные вещества (стекла), многие полимеры, твердые растворы (твёрдые растворы могут считаться неупорядоченными лишь тогда когда речь идёт о химическом ближнем порядке, а не о топологическом), смолы, высокодисперсные порошки, продукты осаждения из водных растворов и, наконец, искусственно получаемые металлические сплавы с неупорядоченной атомной структурой.

В научной литературе, посвященной неупорядоченным материалам, ранее использовались два термина: «аморфный» и «стеклообразный». По своей сути термины имеют схожий смысл, однако есть и некоторое различие. Исторически, первыми материалами, имеющими неупорядоченную структуру и создаваемыми искусственно, были оксидные стекла, полученные охлаждением расплавов. Поэтому обычно термин «стеклообразный» (или «металлическое стекло») использовался для обозначения материалов, находящихся в твердом состоянии и полученных при охлаждении расплавов. Таким образом, этот термин предполагает вполне определенный метод получения материалов и, следовательно, является несколько ограниченным. Термин «аморфный» шире по своему содержанию поскольку применяется безотносительно к методу получения материала, но указывает на неупорядоченность его структуры (например, стекла всегда аморфны, но не все аморфные вещества являются стеклами). Высокодисперсные порошки, многие продукты осаждения из водных рас-

творов (гидроксиды, сульфиды, селениды), вязкие смолы могут иметь аморфную структуру, но называть их «стеклами» будет не правильно. В настоящее время более часто используется термин «аморфный» (аморфный материал, аморфный металлический сплав, аморфная структура и т.д.).

Единую классификацию неупорядоченных материалов создать достаточно сложно, поскольку слишком сильно эти материалы различаются по физическим свойствам, методам получения и элементному составу. Существует несколько вариантов классификации, и одним из них является классификация материалов по их химическому составу.

1. *Оксидные стекла* - диэлектрические материалы на основе оксидов металлов и полупроводников. Такие аморфные материалы наиболее знакомы нам по повседневной жизни, они характеризуются огромным разнообразием составов, подразделяются на отдельные классы и группы. При определении класса учитывается природа стеклообразующего оксида, входящего в состав стекла в качестве главного образующего компонента. В целом оксиды можно разделять по склонности к аморфизации (т.е. по тому, насколько легко расплав при затвердевании формирует неупорядоченную структуру). Типичными стеклообразователями, легко образующими неупорядоченное состояние являются B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , PO_2 . Другие оксиды переходят в состояние стекла лишь в условиях быстрого охлаждения (As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5). Третьи оксиды (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3) практически не стеклуются при закалке из жидкого состояния, однако в комбинациях с определенными компонентами их стеклообразующие свойства резко усиливаются и они могут служить основой для синтеза самостоятельных классов стекол. Таким образом, можно выделить в отдельные группы силикатные, боратные, фосфатные, германидные, теллуритные, алюминатные и др. Каждая из групп, в свою очередь делится на подгруппы в зависимости от природы сопутствующих оксидов других элементов входящих в состав стекла. Большое распространение имеют стекла, содержащие два или три стеклообразователя.

Наибольшее распространение имеют силикатные стекла, которые можно разделить на три группы:

а) бесщелочные стекла. Стекла с отсутствием атомов натрия и калия. В эту группу входит чистое кварцевое стекло (плавленый кварц). Стекла данной группы обладают высокой термостойкостью (нагревостойкостью), являются хорошими диэлектриками, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации, с малыми допусками по размерам;

б) щелочные стекла без окислов тяжелых элементов или с незначительным их содержанием (натриевые, калиевые и калиево-натриевые стекла). Это большинство обычных стекол, отличающихся низкой термостойкостью, однако высокой технологичностью, низкой себестоимостью и легкостью обработки при нагреве;

в) щелочные стекла с высоким содержанием окислов тяжелых элементов (силикатно-свинцовые, бариевые). Такие стекла являются хорошими изоляторами, однако основное предназначение таких стекол служить прозрачными экранами для защиты от ионизирующего излучения.

2. *Галогенидные стекла* - стекла, основой которых являются не оксиды, а химические соединения на основе галогенов (F, Cl, Br, I, At). Наиболее известны стекла на основе фторида бериллия (BeF_2), с добавками фторидов аммония, магния, кальция, бария и стекла на основе хлорида цинка (ZnCl_2).

3. *Халькогенидные стекла* - стекла образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователем в таких системах являются сера, селен и теллур. Помимо них в состав стекол могут входить фосфор, кремний, германий, сурьма, висмут, олово, серебро, свинец, галлий, индий, таллий, цинк, кадмий, ртуть, медь, золото.

Главными стеклообразователями среди двойных соединений являются селениды мышьяка, германия, фосфора (As_2Se_3 , GeSe_2 , P_2Se_3), а также сульфиды мышьяка и германия (As_2S_3 , GeS_2). Получение теллуридов в стеклообразном состоянии связано с большими трудностями, поэтому их используют как дополнительный компонент в комбинации с селенидами и сульфидами. Аморфные халькогениды, как правило, обладают относительно плохими механическими свойствами и низкой термической устойчивостью по сравнению с оксидными стеклами. Они также характеризуются более высоким значением ко-

эффициента термического расширения. Большинство халькогенидов являются полупроводниками, вследствие чего они прозрачны в ИК-спектре.

4. *Смешанные стекла* –стекла синтезирующиеся из смеси стеклообразующих соединений различных систем. Возможность добавления (смешения) большого количества разных стеклообразующих соединений в один материал позволяет создавать стекла с требуемыми физическими свойствами (например, создавать легкоплавкие стекла, или стекла с коэффициентом термического расширения близким по величине к значениям, характерным для металлических материалов).

5. *Металлические стекла (аморфные металлические сплавы)* - стекла на основе металлических материалов. Эти неупорядоченные материалы проявляют физические свойства характерные для металлов. Они являются электрическими проводниками, обладают соответствующими механическими и химическими свойствами. Если содержат в своем составе большое количество ферромагнитных элементов – проявляют определенные магнитные свойства (ферромагнитные, ферримагнитные и др.). Выделяют несколько групп аморфных металлических сплавов в зависимости от их элементного состава:

а) Сплавы на основе переходных (ТМ) или драгоценных металлов Fe, Co, Ni, Mn, Pt, Pd, Au с металлоидами (М) или полупроводниками В, Р,С, Si, Ge. Например, Fe-B, Fe-Si, Pd-Si, Ni-P.

б) Сплавы простых металлов (Mg, Ca, Zn, Al и др.). Например, Mg-Zn, Ca-Al.

в) Сплавы переходного металла из начала ряда периодической таблицы Менделеева (Zr, Ti, Hf, Y), и из конца ряда (Ni, Co, Pd, Ir). Например, Zr-Ni, Zr-Pd, Nb-Ni, Ir-Ta.

г) Сплавы ТМ - ТМ - на основе интерметаллидов. Например, Re-W, Mo, Cr, Ta-Ir.

д) Сплавы переходных металлов, обладающих собственным магнитным моментом (Cr, Mn, Fe, Co, Ni,) с редкоземельными элементами (Eu, Gd, Tb, Dy и др.). Например, Dy-Fe, Gd-Co, Dy-Ni, Tb-Cr.

б) *Аморфные полупроводники* - неупорядоченные материалы, проявляющие полупроводниковые свойства. Можно выделить две группы аморфных полупроводников:

а) элементарные полупроводники, то есть одноэлементные полупроводниковые материалы с аморфной структурой (Te, As, Sb, Ge, Si);

б) всевозможные соединения полупроводниковых элементов.

7) *Аморфные полимеры* – органические соединения, молекулярные цепочки которых хаотично расположены в объеме материала.

8) *Смолы* – органические и неорганические.

В данном учебном пособии будут рассмотрены особенности аморфных материалов пятой группы, то есть аморфных металлических сплавов (АМС), нашедших широкое применение практически во всех областях современной техники.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Получение металлических сплавов с равновесной кристаллической структурой требует, прежде всего, протекания равновесного процесса. Это необходимо для того, чтобы атомы, формирующие твердое тело, обладали бы достаточно высокой диффузионной подвижностью и могли занимать положения, соответствующие минимуму свободной энергии. Вследствие наличия определенного межатомного взаимодействия атомы формируют структуру с максимально возможной плотной упаковкой, тип которой зависит от разницы атомных диаметров (если речь идет о сплаве), типа химических связей и многого другого. Атомной конфигурацией, отвечающей минимуму свободной энергии и минимуму свободного объема, является кристаллическая, упорядоченная структура и для ее формирования требуются определенные условия. Если кристаллический материал получается в результате охлаждения расплава – скорость охлаждения должна быть низкой (например, единицы градусов в минуту) для обеспечения протекания всех необходимых диффузионных процессов. Если кристаллическая пленка получается в результате напыле-

ния, то необходимо чтобы температура подложки была высокой (например, монокристаллические пленки тугоплавких металлов можно получить осаждением из газовой фазы на подложки, нагретые до температуры несколько сот градусов).

При получении АМС ситуация противоположная - необходимо обеспечить такие условия формирования твердого тела при которых диффузионная подвижность атомов была бы ограничена. Именно поэтому для получения АМС применяют разнообразные неравновесные процессы.

Известно три основных агрегатных состояния вещества - твердое, жидкое и газообразное (плазма в данном случае не рассматривается). Изменение состояния вещества (переходы между этими состояниями) могут быть использованы для получения аморфной структуры. Основные физические процессы получения АМС можно описать схемой, приведённой на рис. 2.1.

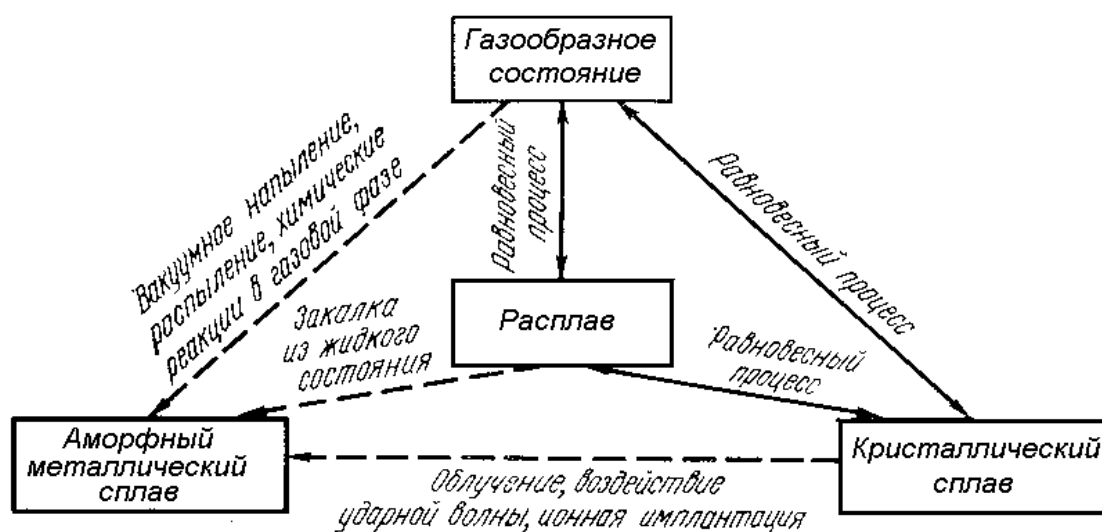


Рис. 2.1 Основные методы получения аморфных металлических сплавов

Равновесные, обратимые процессы изменения состояния материала показаны сплошными стрелками (например, расплав ↔ кристалл, газ ↔ кристалл). Такие процессы приводят к формированию кристаллической структуры. Использование тех же самых переходов,

но проводимых в неравновесных условиях (пунктирные стрелки) позволяет получать аморфную структуру у сплавов. Очевидно, что основные методы получения можно разделить на три группы: 1) осаждение из газовой фазы; 2) закалка из жидкого состояния; 3) введение дефектов в кристаллический материал.

В качестве методов, относимых к первой группе, можно назвать вакуумное напыление, ионно-плазменное напыление, распыление и химические реакции в газовой фазе. Ко второй группе относятся различные методы закалки из жидкого состояния. К третьей группе можно отнести методы облучения частицами поверхности кристалла, воздействия ударной волной и ряд других. Имеется также еще одна особая группа методов, которую можно было бы с рядом оговорок отнести к первой группе. Речь идет о методах электролитического осаждения аморфных пленок из растворов электролитов, главным образом водных растворов.

2.1. Закалка из жидкого состояния

Методы закалки из жидкого состояния (закалка расплава) применяются очень широко. Разнообразие методов позволяют получать АМС в виде чешуек, порошка, ленты, проволоки и достигать при этом различных скоростей закалки. Суть всех этих методов сводится к одному – необходимо обеспечить максимально большую скорость охлаждения расплава. Технически эта задача решается различными методами.

2.1.1. Получение тонких пластинок

Методы изготовления аморфных металлов в виде пластинок массой до нескольких сот миллиграммов применяются для получения образцов для экспериментов по определению некоторых физических свойств. Практическое использование этих образцов ограничено из-за их неопределенной и нерегулируемой формы. Однако преимуществом этих методов является возможность достижения высоких скоростей охлаждения (до 10^9 К/с), что позволяет аморфизировать сплавы в

широком диапазоне составов. Принципиальные схемы различных методов получения мелких пластинок показаны на рис. 2.2. Такие пластинки образуются при «выстреливании» небольших капель расплавленного металла и сплава либо при помощи газа под давлением, либо механическим путем на медную охлаждаемую плиту (холодильник).

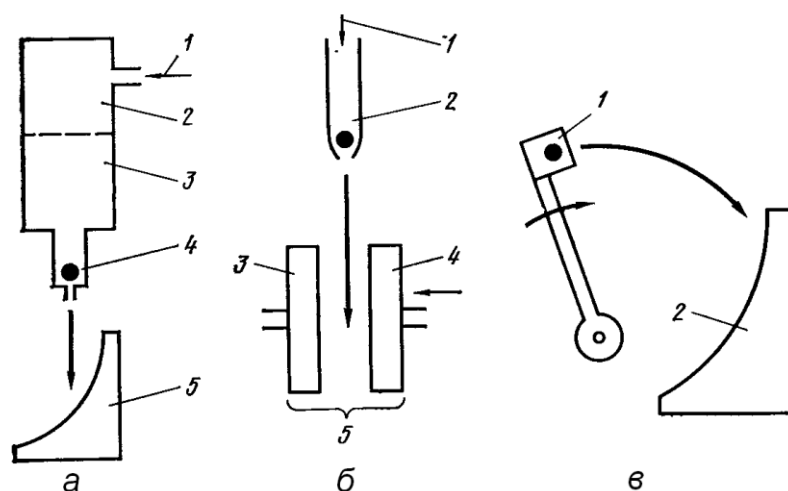


Рис. 2.2 Методы получения тонких пластинок.

а) метод «выстреливания»: 1 - газ под давлением; 3- камера низкого давления; 4 - капля расплава; 5 - холодильник;

б) метод молота и наковальни: 1 - газ под давлением; 2 - капля расплава; 3 и 4 - плиты (молот и наковальня); 5 - холодильник;

в) метод экстракции расплава (вращающейся катапульты):
1 - капля расплава; 2 - холодильник

Максимальная скорость закалки (10^8 - 10^9 К/с) достигается в методе «выстреливания». Метод молота и наковальни позволяет достигать скоростей закалки 10^4 - 10^7 К/с, а метод катапульты - 10^3 - 10^6 К/с. Существенным минусом этих методов является неправильная и нерегулярная форма получаемых пластинок. Следствием этого является плохая воспроизводимость образцов по их физическим характеристикам. К недостаткам методов следует также отнести маленькую массу получаемых образцов, обычно не превышающую нескольких сот миллиграммов. Эти методы являлись лабораторными и для массового (промышленного) производства не пригодны.

2.1.2. Получение ленты

Можно выделить три основных метода получения АМС в виде тонкой ленты: центробежная закалка, закалка на диске и прокатка расплава между двумя валками. На рис. 2.3 приведены принципиальные схемы этих методов. Общим для них является, во-первых, плавление металла при электрическом или индукционном нагреве, и, во-вторых, выдавливание расплава из сопла под действием газа и затвердевание его при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит в том, что в методах центробежной закалки и закалки на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой в этом случае является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности формирующейся пленки, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава между двумя дисками позволяет решить эту проблему и получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, так как они одновременно охлаждаются, однако управлять процессом в этом случае довольно сложно.

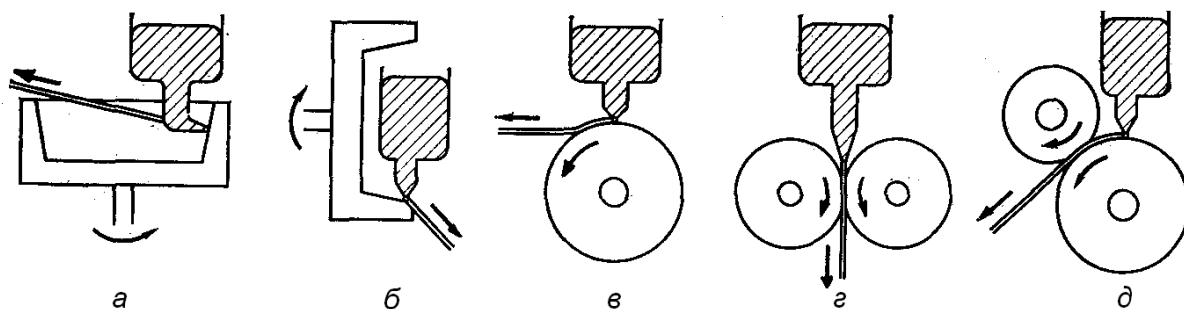


Рис. 2.3 Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава:

а, б - центробежная закалка; в - закалка на диске; г - прокатка расплава; д - планетарная закалка на диске

Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов. Если при центробежной

закалке ширина ленты составляет <5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод закалки на диске, для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты шириной 0,1-0,2 мм, так и широкие - до 100 мм, причем точность поддержания ширины может быть ± 3 мкм.

Во всех установках для закалки из жидкого состояния (рис. 2.3) металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности вращающегося холодильника. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристики холодильника. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, что, в свою очередь, зависит от диаметра сопла и давления на расплав. Для различных сплавов скорость охлаждения зависит также и от свойств самого расплава (теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности). Кроме того, важным фактором является коэффициент теплопередачи между расплавом и находящимся в контакте с ним холодильником.

Методы закалки на диске и прокатки ленты являются наиболее технологичными, поскольку позволяют получать воспроизводимые результаты. В настоящее время разработаны промышленные установки для производства аморфной ленты, позволяющие получать за один процесс прокатки до нескольких сотен килограмм ленты (объем тигля и соответственно одной плавки достигает сотен килограмм).

Скорости закалки расплава, достигаемые в этих методах, составляют 10^5 - 10^7 К/с, что позволяет получать широкий спектр металлических сплавов в аморфном состоянии. Толщина получаемых лент также варьируется в широких пределах от единиц до 100 мкм.

2.1.3. Получение проволоки

Методы получения тонких аморфных проволок являются довольно специфичными. Получить в ходе закалки расплава тонкую

проволоку круглого сечения методами, описанными выше, т. е. при контакте с холодильником, невозможно. Здесь требуются особые способы вытягивания волокон из расплава. Известны две разновидности метода вытягивания волокон металлического расплава через круглое отверстие и далее через охлаждающую жидкость: метод экструзии расплава и метод вытягивания нити из вращающегося барабана.

В первом методе (рис. 2.4, а) расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Во втором (рис. 2.4, б) - струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана; затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. В качестве охлаждающих жидкостей можно использовать дистиллированную воду и раствор поваренной соли, при этом скорость охлаждения достигает 10^4 - 10^5 К/с.

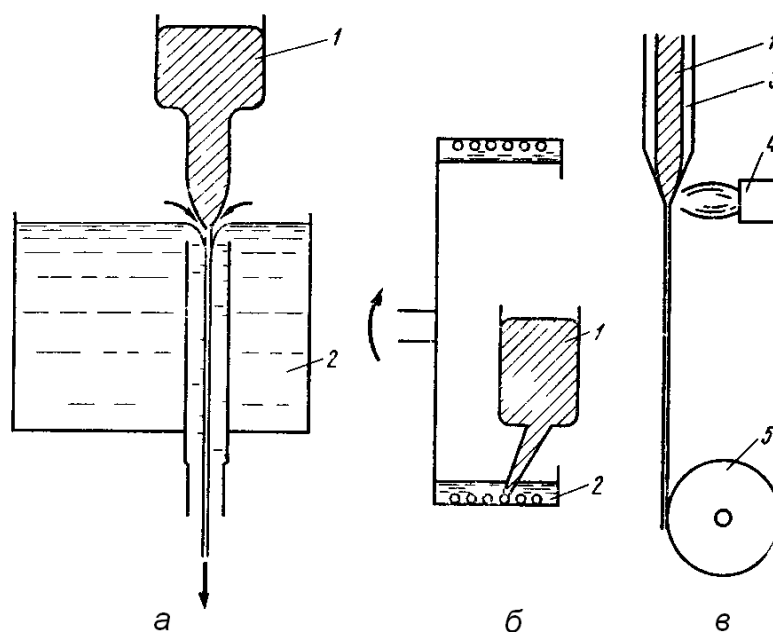


Рис. 2.4 Методы получения тонкой проволоки закалкой из расплава:

а - протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); б - вытягивание нити из вращающегося барабана; в - вытягивание расплава в стеклянном капилляре.

1 - расплав; 2 - охлаждающая жидкость; 3 - стекло; 4 - форсунка; 5 - смотка проволоки

Еще один метод (метод Тейлора) состоит в получении аморфной проволоки путем вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рис. 2.4, в). Волокно получается при протягивании расплава одновременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2-5 мкм. Скорость закалки в этом случае достигает 10^3 - 10^6 К/с.

2.1.4. Получение порошков

Для производства порошков аморфных сплавов можно, воспользовавшись методами и оборудованием, применяемым для изготовления обычных металлических порошков. Например, можно использовать метод распыления расплава (спрей-метод) или его разновидность - метод электроразряда в масле. На рис. 2.5 схематично показано несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки. Среди них в первую очередь следует отметить хорошо зарекомендовавшие себя методы распыления. Аморфные порошки могут быть получены кавитационным методом, реализуемым прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рис. 2.5, б) расплавленный металл выдавливается в зазоре между двумя валками (0,2-0,5 мм), изготовленными, например, из графита или нитрида бора. Происходит кавитация - расплав выбрасывается валками в виде порошка, который попадает на охлаждаемую плиту, или в охлаждающий водный раствор. Кавитация возникает в зазоре между валками вследствие чего исчезают пузырьки газа, имеющиеся в металле. Метод распыления вращающимся диском (рис. 2.4, в) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки, но здесь расплавленный металл, попадая в жидкость, разбрызгивается за счет ее турбулентного движения. При помощи этого метода получается порошок в виде гранул диаметром - 100 мкм.

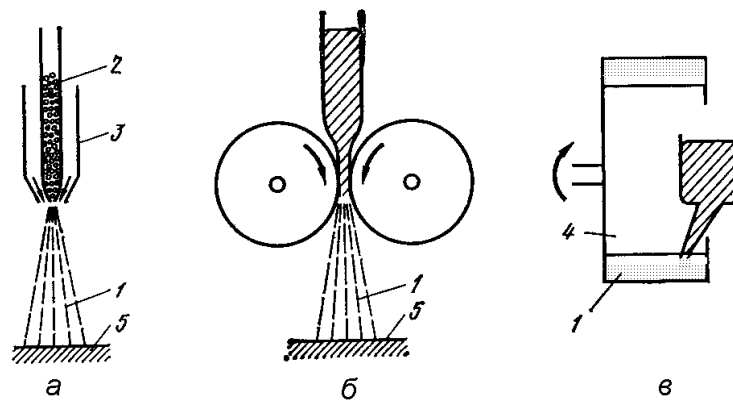


Рис. 2.5 Методы получения аморфных порошков:

а - метод распыления (спрей-метод); б - кавитационный метод; в - метод распыления расплава вращающимся диском; 1 - порошок; 2 - исходное сырье; 3 - форсунка; 4 - охлаждающая жидкость; 5 - охлаждаемая плита

2.1.5. Диспергирование плазмой или газовым пламенем

Этим методом получают аморфные покрытия на практически любой поверхности. Поступающие из дозатора (рис. 2.6) кристаллические частицы сплава плавятся в пламени газовой горелки (в дуговом разряде или плазме), увлекаются потоком газа и наносятся на поверхность подложки.

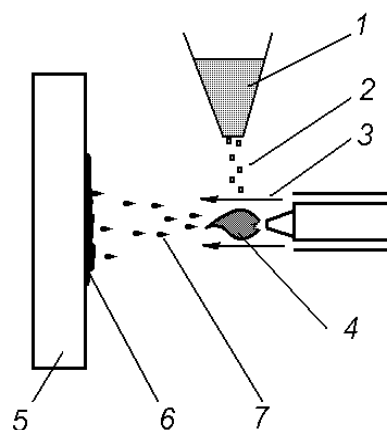


Рис. 2.6 Диспергирование газовым пламенем.

1 – дозатор; 2 – кристаллические частицы металлического сплава; 3 – поток инертного газа; 4 – факел пламени; 5 – подложка; 6 – аморфное покрытие; 7 – капли расплава

Благодаря высокой скорости движения капель и хорошему теплоотводу от капли, коснувшейся поверхности, скорости закалки в этом методе достигают 10^5 - 10^7 К/с. Метод характеризуется высокой производительностью и сравнительной простотой. Этот метод позволяет формировать толстые (до 1 мм) аморфные покрытия на металлических поверхностях любой формы. Недостатком метода является очень высокая шероховатость получаемого слоя.

2.1.6. Лазерная закалка

Возможность фокусировать лазерный луч большой мощности на незначительной площади поверхности металлического материала делает возможным аморфизацию тонких поверхностных слоев реальных деталей, изготовленных из металлических сплавов. Аморфную структуру получают путем взаимодействия вещества за короткий период времени с лазерным излучением высокой плотности энергии. Основная часть энергии лазерного излучения расходуется на быстрое расплавление поверхностного слоя вещества. Вследствие кратковременности процесса основная масса материала остается ненагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями 10^5 - 10^8 К/с. При таких скоростях закалки затвердевающий участок приобретает неупорядоченную структуру.

Типичная схема, обеспечивающая режим лазерной закалки представлена на рис. 2.7. Лазерный луч после фокусирующего устройства, направляют на рабочую поверхность образца, которая является фокальной плоскостью. Диаметр пятна может быть около 0,5—1 мм, но его можно изменить за счет расфокусировки. Для подавления возникающей при взаимодействии луча с поверхностью образца плазмы используется поток инертного газа, который к тому же предохраняет обрабатываемую поверхность от окисления. В том случае, если фокусирующее зеркало 2 подвижно и управляется с помощью компьютера, легко обеспечить сканирование лазерного пучка по поверхности с заданной траекторией аморфизуя тем самым лишь требуемые участки.

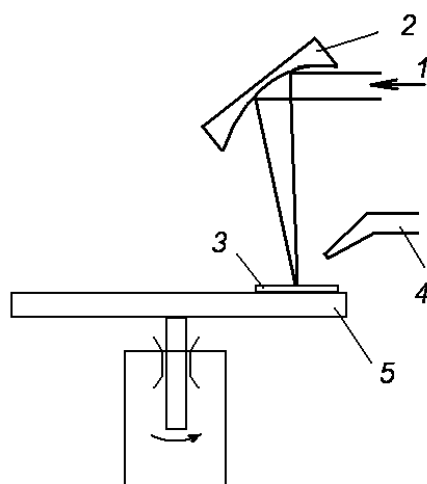


Рис. 2.7 Схема установки для получения аморфизированных слоев на поверхности металлических материалов:

1 - луч лазера; 2 - фокусирующее зеркало; 3 - образец; 4 - подача инертного газа; 5 -вращающийся диск

2.2. Закалка из газовой фазы

Суть большой группы методов, объединенных в этом разделе, сводится к следующему. Атомы вещества, которое требуется получить в аморфном состоянии, переводятся в газовую фазу. Это может быть осуществлено различными способами, например, вакуумным испарением или ионным распылением металлической мишени. Затем атомы вещества из газовой фазы конденсируются на подложку, формируя на ее поверхности тонкую пленку толщиной обычно от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. Основным условием формирования аморфной структуры является ограничение диффузии конденсирующихся атомов по поверхности подложки (или поверхности уже сформированной пленки). Только в этом случае пространственное расположение атомов в растущей пленке будет неупорядоченным. В противном случае (если атомы будут способны к значительной миграции по поверхности подложки) при напылении будет формироваться кристаллическая структура. Ограничение диффузии атомов при их конденсации достигается за счет того, что под-

ложка постоянно охлаждается каким либо жидким хладагентом. В простейшем случае это вода ($T_{\text{подложки}} \approx 293\text{-}300\text{ K}$) или жидкий азот ($T_{\text{подложки}} \approx 77\text{ K}$), для более глубокого охлаждения используют хладагенты, кипящие при более низкой температуре, например, жидкий водород ($T_{\text{подложки}} \approx 20,3\text{ K}$) или гелий ($T_{\text{подложки}} \approx 4,2\text{ K}$). Очевидно, что чем ниже температура подложки, тем быстрее осаждающиеся атомы теряют свою энергию и, соответственно, способность к перемещению по поверхности подложки. Понятие «скорости закалки» в этих методах получения АМС достаточно условно, поскольку процесс формирования пленки происходит в результате последовательного осаждения отдельных атомов. Тем не менее, если за скорость закалки принять то время, в течение которого осаждающийся атом теряет свою избыточную энергию и образует химическую связь с атомами подложки (или адсорбированными ранее атомами) – оценки сделать можно. В соответствии с ними скорости закалки при осаждении из газовой фазы могут достигать 10^{12} K/c .

Перевод вещества в газовую фазу может осуществляться различными способами.

2.2.1. Вакуумное испарение

Металл или сплав нагревают в вакууме степень которого зависит от возможностей используемого оборудования, но чем вакуум выше тем более чистые пленки могут быть получены (обычно используется остаточное давление от 10^{-3} до 10^{-9} Па). При нагреве материала с его поверхности испаряются (сублимируются) атомы, которые затем осаждаются на подложку. Для нагрева образца применяются самые различные методы: резистивные печи сопротивления, высокочастотные индукционные печи, электронный пучок, лазерный луч, может использоваться взрывное (дискретное) испарение. В качестве подложки можно использовать любой материал, как металлический, так полупроводниковый или диэлектрический желательно, только, чтобы он обладал высокой теплопроводностью.

2.2.2. Ионное распыление

Под ионным распылением понимают бомбардировку мишени положительными ионами газовой плазмы, формирующейся между анодом и катодом в вакуумной камере. Направленное движение ионов и увеличение их кинетической энергии определяется отрицательным потенциалом, подаваемым на мишень. Атомы мишени, выбитые направленным ионным потоком, осаждаются на подложку, формируя, тем самым, пленку требуемого состава. В настоящее время известно большое количество методов напыления, использующих ионную бомбардировку.

Катодное распыление – плазма инертного газа формируется в самостоятельном тлеющем разряде между анодом и катодом. При этом в качестве анода используется подложка, а в качестве катода – распыляемая мишень. Катодное распыление может протекать как при постоянном напряжении между анодом и катодом, так и при переменном (обычно с частотой несколько МГц). Недостатками метода являются сравнительно низкий рабочий вакуум (0,1-1 Па), следствием чего является низкая скорость напыления, и высокая степень загрязнения пленки. Также серьезным недостатком является разогрев подложки-анода, что затрудняет аморфизацию формирующегося покрытия.

В случае *ионно-плазменного распыления* источником электронов, ионизирующих атомы аргона, является независимый термокатод, подложка не выполняет функцию электрода и ее потенциал равен нулю, следовательно, не происходит ее дополнительного разогрева, что важно при получении АМС. Поскольку рабочий вакуум в данном методе обычно на один-два порядка выше, чем в случае катодного распыления, скорость формирования пленки и ее чистота выше. Отрицательное смещение, подаваемое на мишень, также может быть как постоянным, так и переменным. В последнем случае возникает возможность для распыления диэлектрических материалов.

Разновидностью ионно-плазменного распыления является метод *магнетронного распыления* основной особенностью которого является локализация плазмы у поверхности мишени, что приводит к значи-

тельному возрастанию плотности ионного тока и, соответственно, увеличению скорости распыления. Локализация обеспечивается наличием сильного магнитного поля в приповерхностной области мишени, ориентированного перпендикулярно электрическому полю.

2.3. Твердофазная аморфизация

Эта группа методов подразумевает различные виды воздействий на кристаллическое твердое тело не изменяющие его агрегатное состояние, но в результате такого воздействия структура материала становится неупорядоченной.

2.3.1. Механическая обработка

Суть методов сводится к созданию в кристаллическом материале огромного числа структурных дефектов, накопление которых приводит в конечном итоге к разрушению дальнего порядка и формированию неупорядоченной структуры. Данные методы позволяют получать аморфную структуру в приповерхностных слоях металлических сплавов в результате длительной механической обработки, например, при шлифовании, полировании и различных видах трения. Одним из наиболее простых методов механического воздействия на кристаллическую структуру является длительная обработка вещества в механических мельницах (например, шаровых мельницах). В результате многочасового (несколько десятков часов) перемалывания материала в шаровых мельницах получают аморфные порошки.

2.3.2. Твердофазные реакции

Большой практический интерес представляет метод получения аморфной структуры в результате протекания твердофазных реакций. Одним из примеров получения аморфной структуры этим методом является отжиг многослойных систем поликристаллических металлов при температуре ниже температуры плавления образующейся фазы. Аморфная структура образуется на границе двух металлических сло-

ев в результате встречной диффузии атомов разного сорта. Процесс аморфизации происходит при сравнительно низких температурах и непродолжительных отжигах, что свидетельствует об аномально высоких скоростях диффузии. Согласно некоторым данным, такие дефекты, как дислокации и микроскопические трещины, являются центрами аморфизации структуры.

Другой, хорошо известный в микроэлектронике пример, представляет процесс окислительной обработки поверхности монокристаллов кремния в потоке газообразного кислорода или водяных паров при высоких температурах. Образование аморфного слоя SiO_2 лимитируется диффузией кислорода с поверхности внутрь кристалла.

2.3.3. Ионная имплантация

Суть этого метода также сводится к введению такой высокой плотности структурных дефектов в приповерхностный слой кристаллического материала, что структура этого материала перестает быть упорядоченной. Процесс имплантации включает в себя ионизацию атомов вещества, внедряемого в поверхность кристаллического тела и их ускорение до высоких энергий в электрическом поле. Разогнанные полем ионы бомбардируют исходный материал, проникают в него на глубину, не превышающую 1 мкм, создавая значительные структурные нарушения в этом слое.

Наиболее часто для получения аморфной структуры в приповерхностном слое многих металлических материалов внедряются ионы вольфрама, бора, фосфора и других металлоидов. Для получения тонких металлических слоев с аморфной структурой обычно требуется доза облучения $D > 10^{16}$ ион/см². Преимуществами метода ионной имплантации являются стабильность процесса, возможность четкого управления параметрами, широкое варьирование составов аморфизированных поверхностей и получение слоев на сравнительно большой площади. Основным недостатком этого метода - громоздкое, сложное и дорогостоящее оборудование, а также малая толщина слоя, составляющая несколько сотен нанометров.

2.4. Методы металлизации

Известны две разновидности метода металлизации позволяющего получать АМС: электролитическая и неэлектролитическая (химическая) металлизация. Последний метод называют также методом получения покрытий восстановлением.

2.4.1. Электролитическая металлизация

В основе метода лежит восстановление и осаждение на катод-подложке ионов металла, образующихся при растворении анода в электролите. В качестве электролитов обычно используются водные растворы, в которых в определенной пропорции смешаны хлориды металлов (например, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и соли метафосфорной (H_3PO_3) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот. Катодом обычно служит медь или графит. Электролиз проводится при температуре 320-360 К при плотности тока 0,5-4 А/см². В результате получают аморфные пленочные покрытия из никеля или кобальта, содержащие большие количества фосфора. Этим методом можно получать аморфные сплавы Ni-P, Co-P, Fe-P, Co-Ni-P, Co-W, Co-Re, Fe-W, Cr-W, Fe-Mo, Cr-Fe, причем особенности метода накладывают сильные ограничения на состав сплавов. Важно, чтобы строго соблюдались необходимые пропорции при приготовлении электролитов, а также чтобы была предусмотрена возможность регулировки электрического тока на электродах и температуры электролита.

2.4.2. Химическая металлизация

Аморфные пленки типа Ni-P получают осаждением из водных растворов хлоридов металлов. Для этой цели используют ванны, представляющие собой смесь гипофосфитов (солей фосфорноватистой кислоты, т.е. H_3PO_2) и гидроксида бора. Подбирая соответствующим образом состав ванны, получают аморфные сплавы Co-P, Ni-B и Ni-Fe-B.

В этом методе в качестве отрицательного полюса используют не только металлы, но и различные диэлектрики: стекла, пластмассы и т. п. Главная реакция представляет собой реакцию растворения ионов металла. Фосфор попадает в пленку в результате протекания побочной реакции, что позволяет контролировать его количество, регулируя концентрацию восстановителя. Метод позволяет получать сплавы на основе никеля, кобальта, содержащие фосфор и бор. Плюс метода - сравнительно простое получение пленок с большой площади поверхности.

3. КИНЕТИКА АМОРФИЗАЦИИ ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Методы закалки расплава являлись ранее, и остаются по сей день, самыми распространенными методами получения АМС. Это связано с относительной простотой методов (нет необходимости в дорогостоящем вакуумном оборудовании), с возможностью получения аморфных сплавов в больших количествах (а это неременное условие для промышленного производства), с гибкостью методов (легко изменять состав получаемого АМС, добавлять в него новые примеси, изменять их концентрацию) и хорошей воспроизводимостью результатов. Кроме того, особенности процесса закалки расплава теоретически был достаточно хорошо проработаны еще в рамках традиционной металлургии, для получения метастабильных кристаллических структур (например, закалка сталей). Еще одним немаловажным фактором является то, что в качестве некоей модельной картины распределения атомов в АМС можно представить мгновенно замороженный расплав - то есть то случайное и неупорядоченное расположение атомов, имеющее место в жидком состоянии, сохраняется при мгновенном переходе в твердую фазу. Вследствие этих аспектов кинетика процесса получения аморфной структуры при быстрой закалке расплава была подробно рассмотрена еще в 60-70 годы прошлого столетия. Основные особенности кинетики этого процесса рассмотрены в данном разделе.

При медленном, равновесном, охлаждении металлического расплава его атомы, в результате процессов диффузии, занимают места, отвечающие минимуму свободной энергии. Эти места соответствуют узлам кристаллической решетки, тип которой определяется свойствами компонент сплава (атомный диаметр, номер, вид электронной оболочки и т.п.). Таким образом, при медленном охлаждении формируется равновесная, кристаллическая структура. Если тот же самый расплав охлаждать с очень большой скоростью ($10^4 - 10^7$ К/с) то процессы диффузии не будут протекать полностью или вообще не будут возникать. Атомы будут терять свою диффузионную подвижность, так и не успев сформировать кристаллическую структуру, образовать дальний порядок. Сплав затвердевает, но его атомная структура остается подобной структуре расплава.

Процесс формирования аморфного (неупорядоченного) состояния удобно рассматривать на примере зависимости удельного объема V от температуры T (рис. 3.1).

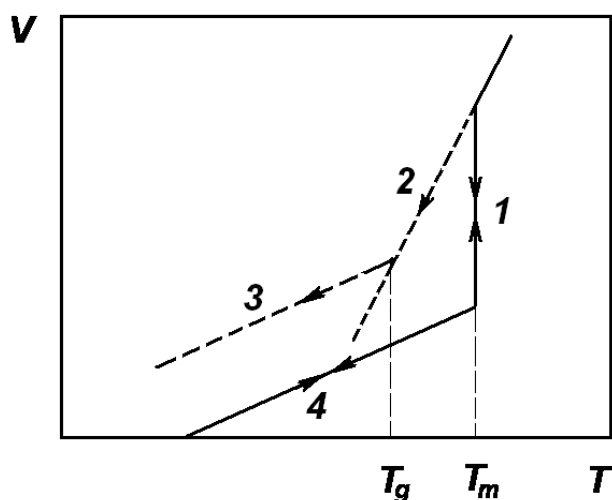


Рис. 3.1 Зависимость удельного объема металлического сплава от температуры. Стрелками показано направление изменения температуры (нагрев, охлаждение).

При медленном охлаждении расплава и достижении им температуры плавления T_m происходит кристаллизация (участок 1) поскольку кристаллическая структура является термодинамически рав-

новесной и обладает минимальной свободной энергией. Кристаллизация протекает при фиксированной температуре T_m и сопровождается резким уменьшением объема. Если скорость охлаждения будет очень высокой (десятки - сотни тысяч К/сек) жидкость может не кристаллизоваться даже при переохлаждении ниже T_m . Расплав, находящийся в таком состоянии называется переохлажденным (переохлажденная жидкость). В этом случае он находится в метастабильном состоянии (участок 2). Дальнейшее охлаждение жидкости приводит к тому, что при некоторой температуре T_g расплав переходит в твердое состояние, однако его структура остаётся неупорядоченной - аморфной. Температура, при которой происходит затвердевание жидкости получила название температуры стеклования T_g . На практике (учитывая огромные скорости закалки) температуру стеклования определить сложно. Поэтому для оценки величины температуры стеклования можно использовать другой критерий – величину вязкости (вязкость – свойство текучих тел оказывать сопротивление перемещению одной из части относительно другой). Тогда, за температуру стеклования принимают температуру, при которой динамическая вязкость расплава достигает $\sim 10^{12}$ Па·с). Ниже температуры стеклования (участок 3) закаливаемый сплав находится в твердом, но неравновесном состоянии. Неупорядоченность его структуры приводит к тому, что атомная упаковка является более рыхлой, что отражается в более высоком значении удельного объема АМС относительно кристаллического состояния (участок 4). Процессы, соответствующие участкам 1 и 4, являются равновесными, то есть обратимыми. Процессы, соответствующие участкам 1 и 2, являются необратимыми, каждое состояние переохлажденного расплава или аморфного сплава, отображаемое точкой на прямых 1 или 2 является неравновесным. Для АМС полученных закалкой из расплава $T_g < T_m$. Для органических стекол имеются примеры, когда $T_g > T_m$, то есть стеклование происходит при температуре выше температуры плавления. В этом случае стекло, по видимому, находится не в метастабильном, а в равновесном состоянии.

Разность между значениями T_m и температурой до которой охладили расплав, определяет величину переохлаждения. Совершенно

очевидно, что чем больше скорость охлаждения, тем более переохлажденным будет расплав и тем больше вероятность того, что при затвердевании он будет иметь аморфную структуру. Количественно, данная корреляция иллюстрируется следующим выражением:

$$t = \frac{9,32}{kT} \eta \left\{ \frac{a_0^9 X \exp(1,024 / T_r^3 \Delta T_r^2)}{N_V^0 f^3 [1 - \exp(-\Delta H \Delta T_r / RT)]^3} \right\}^{1/4}, \quad (1)$$

где η -вязкость;,,

k -постоянная Больцмана;,,

T - абсолютная температура;,,

a_0 - средний атомный диаметр, N_V^0 - число атомов в единице объема;,,

ΔH - малярная теплота плавления;,,

R - универсальная газовая постоянная;,,

f - число активных мест (точек роста) на межфазной поверхности;,,

$T_r = T/T_m$ и ΔT_r – приведенное значение переохлаждения;

$\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$, где T_m - температура плавления.

В этом выражении t это время (в секундах) в течении которого при заданном переохлаждении расплава ΔT_r доля сформировавшейся кристаллической фазы составляет X . Для того чтобы структура закаленного расплава могла считаться аморфной необходимо чтобы величина $X = V_{cryst}/V_0$ не превышала бы 10^{-6} . Величина 10^{-6} соответствует минимальной объемной доле кристаллической фазы которая может быть определена экспериментально с помощью рентгеновский методов исследования. Таким образом, чем больше величина переохлаждения, тем большее время требуется для формирования кристаллической фазы в расплаве в таком количестве, чтобы материал уже не мог бы считаться аморфным. С другой стороны время, в течение которого расплав находится в переохлажденном состоянии, определяется скоростью закалки, зависящей от возможностей экспериментального оборудования. Следовательно, априори (используя выражение 1),

можно количественно оценить возможность аморфизации сплава с помощью конкретной экспериментальной установки с известной скоростью закалки.

При фиксированном X строится зависимость $\ln(t)$ от T , которая имеет «С-образный» вид (рис. 3.2). Эти диаграммы носят название ТТТ-диаграммы (Temperature, Time, Transformation). Такой вид обусловлен тем, что с уменьшением температуры происходит рост движущей силы кристаллизации т.к. растет разница в значениях свободной энергии между кристаллической (равновесной) фазой и переохлажденной (неравновесной) фазой. С другой стороны при охлаждении происходит увеличение вязкости расплава, что приводит к снижению подвижности атомов и соответственно – увеличению времени.

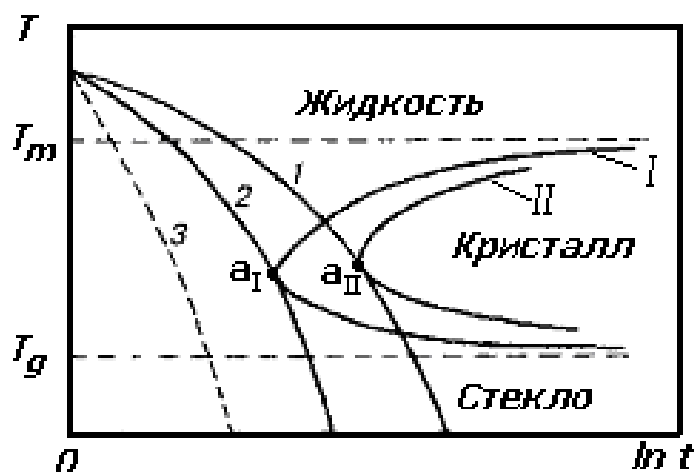


Рис. 3.2 ТТТ-диаграммы для двух систем (система I и система II) при различных критических скоростях охлаждения. Цифрами 1, 2, 3 показаны кривые, каждая точка на которых соответствуют температуре сплава, охлаждаемого с определенной скоростью.

Вводится понятие критической скорости охлаждения R_C определяемой, как:

$$R_C = (T_m - T) / t, \quad (2)$$

где T и t - температура и время, соответствующие «носу» ТТТ-диаграммы (соответствующие точке a_I или a_{II} , на рис. 3.2). Критическая скорость охлаждения это та минимальная скорость охлаждения,

при которой при заданном переохлаждении T_m доля кристаллической фазы не превышает 10^{-6} . Если скорость охлаждения расплава меньше критической скорости R_C , тогда при охлаждении расплав будет кристаллизоваться (на рис. 3.2 это соответствует кривой 1, которая проходит через область кристаллического состояния). Если расплав охлаждается со скоростью большей, чем R_C – он будет аморфизоваться (на рис. 3.2 кривая 3). Таким образом, зная характерные значения параметров уравнения (1) для исследуемого сплава, можно оценить значение скорости закалки, необходимое для получения аморфной структуры в данной системе.

Из анализа ТТТ-диаграмм следует, что теоретически, при соответствующем выборе скорости охлаждения, любое вещество может быть переведено в аморфное состояние. Однако реально - далеко не каждый известный материал может быть получен в неупорядоченном состоянии хотя бы потому, что в ряде случаев требуются очень большие скорости охлаждения, превышающие 10^{10} К/с. Поскольку скорости охлаждения при закалке из жидкой фазы не превышают 10^7 К/с, этим методом можно получить только сравнительно легкоаморфизирующиеся материалы. В качестве примера в таблице 1 приведены значения критической скорости закалки для аморфизации некоторых чистых элементов и сплавов.

Таблица 1

Критическая скорость закалки для аморфизации сплавов

Состав	R_C , К/с		Состав	R_C , К/с	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
Ni	-	$10^{10,5}$	Fe ₈₃ B ₁₇	$10^{6,0}$	$\sim 10^6$
Ge	-	$10^{5,7}$	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	$10^{4,8}$	$10^{4,4}$
Pd ₈₂ Si ₁₈	$10^{4,7}$	$10^{3,3}$	Fe ₈₀ P ₁₃ B ₇	$10^{5,5}$	-
Pd ₇₈ Si ₁₆ Cu ₆	$10^{2,8}$	$10^{2,5}$	Fe ₈₀ P ₁₃ P ₇	$10^{4,9}$	-
Ni ₄₀ Pd ₄₀ P ₂₀	$10^{2,8}$	$10^{2,1}$	Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	-	$10^{5,3}$
Fe ₈₀ P ₂₀	$10^{4,9}$		Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	-	$10^{5,0}$
Fe ₈₀ B ₂₀	$10^{5,4}$		Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	-	$10^{5,5}$

4. КРИТЕРИИ АМОРФИЗАЦИИ

Несмотря на разнообразие методов получения АМС и возможности достижения больших скоростей закалки (до 10^8 - 10^{12} К/с в случае ионно-плазменного распыления) существует большое число чистых элементов и сплавов определенного состава, которые не могут быть получены в аморфном состоянии. Поэтому при разработке и получении новых АМС очень важное значение имеют критерии аморфизации, то есть некие признаки, на основании которых производится оценка целесообразности попытки получения аморфной структуры в сплаве. Общеизвестных критериев совсем не много и они были получены в основном эмпирически на основе анализа огромного экспериментального материала, наработанного исследователями во всем мире.

4.1. Значение приведённой температуры стеклования

Для аморфных сплавов, получаемых закалкой из расплава существует корреляция между критической скоростью охлаждения R_C и приведенной температурой стеклования T_g/T_m . Более того, было установлено, что для всех стеклообразующих систем (органических и неорганических) в широком интервале температур (100-2000 К) приведенная температура T_g/T_m близка к $2/3$. Реально, чем выше T_g/T_m , тем легче получить АМС. Действительно, чем ближе температура стеклования к температуре плавления, тем меньшее переохлаждение нужно обеспечить для формирования аморфного состояния, т.е. меньшая скорость закалки может быть использована для получения АМС. Например, для SiO_2 и B_2O_3 приведенная температура принимает значения соответственно 0,73 и 0,76, откуда следует, что B_2O_3 лучший стеклообразователь, чем SiO_2 , так оно и есть на самом деле.

Уменьшение отношения T_g/T_m свидетельствует о снижении тенденции к стеклообразованию (например, для чистого никеля $T_g/T_m = 0,25$ и получить его в аморфном состоянии методом закалки из жидкого состояния практически невозможно). Для большинства АМС приведенная температура находится в интервале от 0,37 (Fe_{91}B_9) до

0,66 ($\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; $\text{Ni}_{63}\text{Nb}_{37}$), достигая максимального значения 0,69 для сплава $\text{Ga}_{65}\text{Al}_{35}$.

Данный критерий позволяет осмысленно легировать сплавы для получения легкоаморфизирующихся составов. При увеличении концентрации легирующего элемента температура стеклования T_g , как правило, незначительно возрастает (либо не изменяется), зато температура плавления T_m - понижается. В результате численно отношение T_g/T_m - увеличивается, но это есть отражение изменения свойств сплавов, упрощающих их аморфизацию. Следовательно, для облегчения аморфизации сплава подбираются такие легирующие элементы которые либо повышают T_g , либо снижают T_m .

К сожалению, этот критерий не слишком удобен, поскольку он включает в себя величину T_g , значение которой зачастую очень сложно определить. Значительно более простым и продуктивным является критерий, основанный на анализе вида равновесной фазовой диаграммы состояний.

4.2. Вид равновесной диаграммы состояний

Сочетание относительно высоких значений T_g и низких значений T_m , необходимых для обеспечения «правила 2/3», характерно для составов, образующих эвтектику. Таким образом, если на равновесной диаграмме состояний какой-либо системы есть глубокие эвтектики с низкими температурами ликвидуса в такой системе весьма вероятно получение аморфного состояния при относительно невысоких скоростях закалки $\sim 10^6$ К/с. Следует добавить, что изменение скорости закалки приводит к изменению ширины концентрационного интервала аморфизации. Увеличение скорости закалки (например, использование вместо закалки из жидкого состояния методов напыления) приводит к расширению интервалов аморфизации и наоборот.

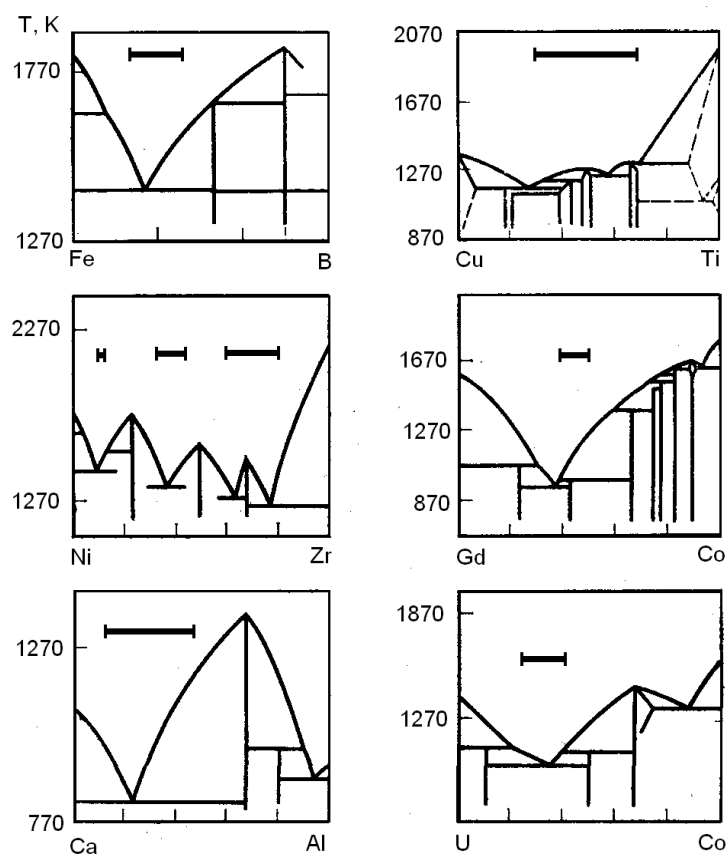


Рис. 4.1 Равновесные диаграммы состояния и интервалы существования аморфного состояния при скоростях охлаждения порядка 10^6 К/с для шести типов бинарных систем

4.3. Геометрические критерии

Хорошо известно, что аморфизация существенно облегчается, если в состав системы, состоящей из атомов с радиусом R_1 , входят элементы с сильно отличающимися атомными радиусами R_2 . Достаточно сказать, например, что большинство аморфных сплавов удовлетворяют размерному фактору $1,25 < R_1/R_2 < 0,88$. Например, для сплавов $Fe_{85}V_{15}$ и $Pd_{80}Si_{20}$ отношение R_1/R_2 равно соответственно 0,58(1,72) и 0,72(1,38), для сплавов Zr-Cu и Y-Cu 0,79(1,26) и 0,71(1,41).

Такое различие радиусов особенно для систем металл-металлоид делает возможным реализацию плотной разупорядоченной

упаковки сфер (т.е. атомов) разного диаметра. Это обеспечивает более высокую степень заполнения пространства и соответственно, более низкий уровень свободной энергии. Таким образом, размерный фактор является важным условием для аморфизации сплавов. Однако он не является необходимым. Исследования показывают, что аморфизироваться могут и такие сплавы, где отношение R_1/R_2 не удовлетворяет вышеуказанному условию. В частности, это относится к сплавам типа $Nb_{55}Ir_{45}$, Re-W, Re-Mo в которых отношение R_1/R_2 близко к единице.

4.4. Химические факторы

При рассмотрении склонности к аморфизации металлических сплавов, предпринимались попытки определения роли разнообразных химических факторов, которые влияют на химическое взаимодействие между атомами и, как предполагалось, должны влиять на способность атомов формировать твердое тело без создания периодичной структуры. В качестве наиболее значимых химических факторов оказались следующие: разница в валентности атомов (Δn); число валентных электронов, приходящихся на атом (e/a), энтальпия плавления сплава (ΔH_m).

Разница в валентностях оказалась важной для сплавов систем переходной металл – металлоид и переходной металл - переходной металл (Sc,Ti,V)-(Mn,Co,Fe,Ni) для которых $\Delta n = 3-5$ и $5-6$ соответственно. Для других типов сплавов этот фактор не работает.

Теоретические представления дают значение оптимальной концентрации валентных электронов, приходящихся на один атом равно ~ 2 . Однако для большой группы сплавов типа переходной металл - переходной металл величина $e/a = 5-7$.

Энтальпия плавления является интегральной характеристикой сплава, более того, она может быть рассчитана через значения электроотрицательности и электронной плотности элементов, образующих соединение. Поэтому наиболее достоверным из химических критериев можно считать значение энтальпии плавления. В соответствии

с экспериментальными данными для большинства стеклообразующих систем справедливо неравенство $\Delta H_m < -10$ Ккал/моль. Выполнение этого условия совместно с геометрическим фактором $R_1/R_2 < 0,88$ позволяет строить карты, которые можно использовать для предсказания стеклообразующей способности системы. На рис. 4.2 в качестве примера представлена карта стеклообразующих сплавов на основе никеля, на которой непосредственно видно, какие сплавы могут стать аморфными. Существенный недостаток этого критерия состоит в том, что он не определяет процентный состав элементов, образующих металлические стекла, и некоторая сложность расчетов.

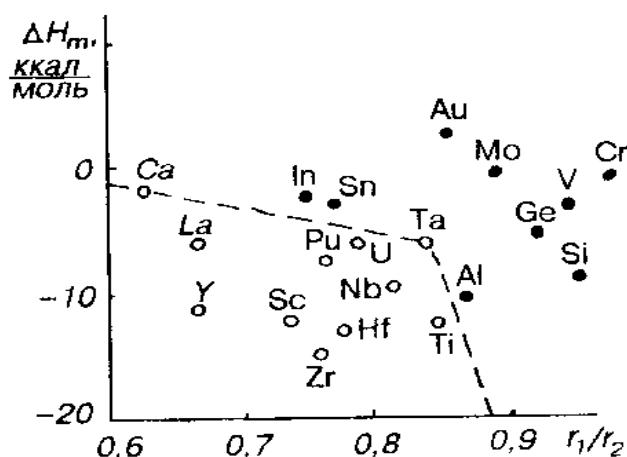


Рис. 4.2 Карта стеклообразующих (o) и нестеклообразующих (•) соединений на основе никеля

4.5. Кристаллографический критерий

Применение методов закалки из газовой фазы позволило значительно увеличивать скорости закалки и, вследствие этого, получать аморфные сплавы в системах, совершенно не удовлетворяющих предыдущим критериям. Это сплавы состоящие из элементов с близкими атомными радиусами (например, АМС Nb -Ir, Re-W, Re-Mo), с высокими температурами плавления (W, Mo, Re, Ta и их сплавы - тугоплавкие материалы) и вдали от эвтектических составов. Для систем

подобного типа (сплавы переходных, тугоплавких металлов) был предложен кристаллографический критерий. Анализ равновесных диаграмм состояния и интервалов аморфизации многих сплавов на основе переходных металлов показывает, что аморфное состояние может быть получено в области тех составов, в которых при равновесных условиях формируются интерметаллические соединения со сложноупакованными структурами типа фаз Лавеса и фаз Франка - Каспера (χ -, σ -, μ -, P -фазы). Элементарные ячейки этих фаз содержат большое число атомов (30 и 58 атомов для σ - и χ - фаз) и характеризуются гигантскими параметрами решетки. Для сопоставления можно вспомнить, что элементарная ячейка ОЦК-фазы содержит 2 атома, а χ -фаза - 58. На рис. 4.3 приведен пример равновесной диаграммы состояний системы Mo-Re и показан интервал аморфизации в этой системе при напылении сплава на подложки, при температуре 77 К.

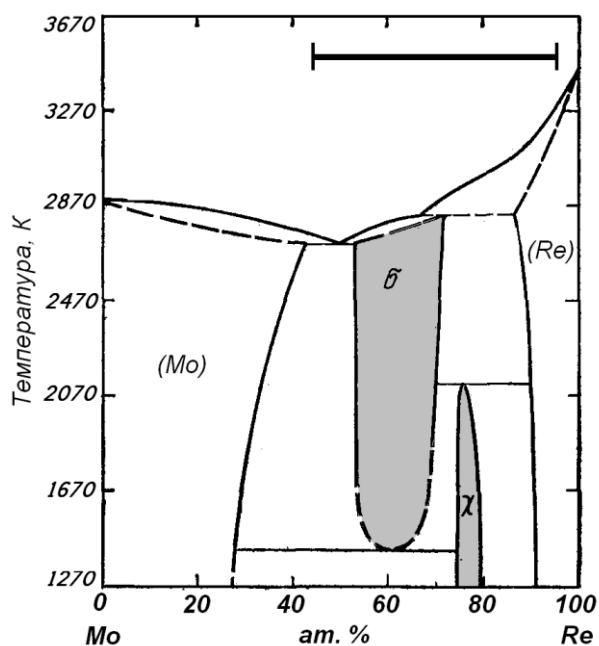


Рис. 4.3 Равновесная диаграмма состояния и интервал аморфизации, получаемый при закалке из газовой фазы, в системе Mo- Re

Очевидно, что при напылении на охлаждаемые подложки сплавов, равновесная структура которых должна формироваться из огромных элементарных ячеек, диффузионной подвижности атомов не хватает для формирования таких сложных конфигураций. Происхо-

дит образование неравновесной, неупорядоченной структуры. Таким образом, если на равновесной диаграмме состояний сплава присутствуют интерметаллические соединения со сложными кристаллическими структурами, применение высоких скоростей закалки позволяет получать аморфную структуру.

Следует подчеркнуть, что соответствие какому-либо критерию ещё не означает, что в данной системе обязательно будет получено аморфное состояние. Необходимо, чтобы при получении материала скорость закалки была бы не ниже критической скорости закалки. Например, в системе Fe-V при обычном методе закалки область аморфизации располагается вблизи эвтектики. Однако, если увеличить скорость закалки, то аморфное состояние распространяется и на область интерметаллического соединения Fe_2V и FeV. В системе Re-W при напылении пленок на подложки, охлаждаемые водой (температура подложки ~ 295 K) аморфное состояние может быть получено только в области составов, соответствующих χ -фазе (рис. 4.4). Если же охлаждать подложки азотом (температура подложки снижается до 77 K) область аморфизации расширяется до 60 ат. %.

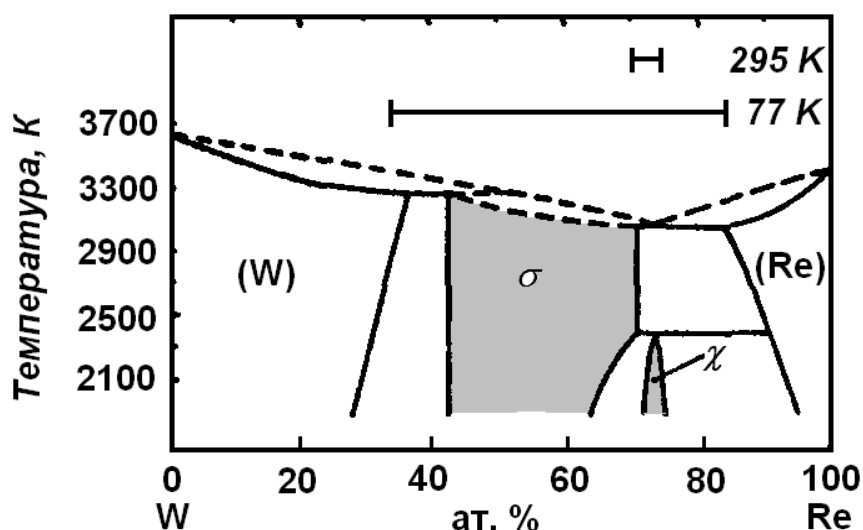


Рис. 4.4 Равновесная диаграмма состояния и интервалы аморфизации в системе W-Re при напылении на подложки, охлажденные до 295 K и 77 K

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

5.1. Дифракционные методы исследования

Структура твердого тела может быть исследована с помощью большого количества разнообразных современных методов. Однако при исследовании структуры аморфных сплавов приходится сталкиваться с проблемой, которая не возникает в случае кристаллических материалов. Эта проблема связана с тем, что структура АМС не является воспроизводимой. Что это означает? Можно абсолютно точно определить пространственные координаты некоторого количества атомов в небольшом объеме АМС (это можно сделать с помощью зондовой туннельной микроскопии или высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии). Если бы структура сплава была бы кристаллической, данной информации вполне бы хватило для того, чтобы воспроизвести пространственную структуру всего материала. Ведь известно, что для кристаллов справедливы операции транслирования. Однако, в случае АМС локальные атомные конфигурации в различных частях одного и того же образца могут различаться. Для аморфных сплавов невозможно применять операции транслирования – у них нет кристаллической решетки.

Традиционными методами исследования структуры АМС, оснащёнными хорошо разработанной теорией и приемами математического подсчёта экспериментальных результатов являются дифракционные методы.

В общем случае, явление дифракции заключается в отклонении от прямолинейного распространения волн при прохождении их через атомную структуру исследуемого объекта. Когда на объект исследования падает электромагнитная волна, то она частично отражается, а частично проходит через него, если конечно толщина объекта позволяет это сделать (если $h < 1$ мкм). Волна, при прохождении через среду, взаимодействует с атомами этой среды, дифрагирует на них и в результате процессов дифракции вне материала формируется совокупность вторичных волн (отраженных или прошедших через мате-

риал), отличающихся друг от друга по амплитуде, волновому вектору и сдвинутых друг относительно друга по фазе. В этом случае на расстоянии l от облучаемого объекта (при условии, что $l \gg a^2/\lambda$, где a - характерный размер неоднородности, т.е. атом или кластер, а λ - длина волны) в результате интерференции дифрагированных лучей, возникает определенное распределение интенсивности излучения. Реализуются условия для выполнения дифракции Фраунгофера. Это распределение представляет собой сочетание областей с максимальной и минимальной интенсивностью дифрагированного излучения. Если на этом расстоянии l поместить экран, то на нем будет воспроизводиться двумерный Фурье образ того препятствия или неоднородности на которых происходила дифракция. В нашем случае это двумерный образ атомной структуры исследуемого материала.

В настоящее время атомную структуру аморфных веществ обычно исследуют с помощью рассеяния рентгеновского излучения, потока нейтронов или потока электронов. Эти методы взаимно дополняют друг друга, так как электроны рассеиваются суммарным потенциалом атома (ядром и электронной оболочкой), рентгеновские лучи рассеиваются электронной оболочкой атома, а нейтроны - ядром атома. Кроме того, каждому методу присущи характерные длины волн и, соответственно, глубины проникновения излучения в материал. Поэтому методы различаются разрешающей способностью и геометрическими размерами объектов, которые могут быть исследованы.

Дифракция электронов - упругое рассеяние электронов на отдельном атоме или в твердотельной среде. Для того чтобы электроны в пучке приобрели определенную скорость (а соответственно и некоторую кинетическую энергию) их необходимо «разогнать», т.е. ускорить с помощью электрического поля. В зависимости от ускоряющего потенциала ($V_{ускр}$), который является характеристикой используемого оборудования, выделяют три основных методики дифракции электронов:

- дифракция медленных электронов, для которой $V_{ускр} \sim 10 \div 100$ В;
- дифракция электронов средней энергии ($V_{ускр} \sim 100 \div 1000$ В);

- дифракция быстрых электронов ($V_{ускр} \sim 10^4 \div 10^6$ В).

В случае дифракции медленных электронов длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения составляет несколько ангстрем, поэтому её используют только для исследования поверхности. Кроме того, разрешающая способность этой методики крайне низкая.

В методах, использующих дифракцию быстрых электронов глубина проникновения пучка значительно выше, достигая величины 10^6 м. Поэтому в данных методах можно исследовать объекты «на просвет». Длина волны электронного пучка может составлять доли ангстрема (чем выше энергия, тем меньше длина волны) и поэтому дифракция быстрых электронов может быть очень чувствительным методом. Вся электронная просвечивающая микроскопия это и есть дифракция быстрых электронов. Исследования проводятся в вакууме, следовательно, отсутствует паразитное рассеяние на атомах воздуха. Современные электронные микроскопы достигают разрешения на уровне единиц ангстрем (например, разрешение микроскопа JEOL 2000-FX составляет 1.4 Å), что позволяет разрешать отдельные атомы. Некоторым недостатком метода является невозможность исследовать образцы толще ~ 900 Å.

Нейтронография - дифракция нейтронов (нейтрон – нейтральная частица с массой $m=1,675 \cdot 10^{-24}$ г). Проникающая способность нейтронов значительно выше, чем у электронов (нейтрон рассеивается только при непосредственном столкновении с ядром). Тепловые нейтроны имеют длину волны $\sim 1-2$ Å при комнатной температуре, следовательно, у нейтронографии высокая разрешающая способность. В отличие от других методов, в нейтронографии амплитуда рассеяния является постоянной и не зависит от угла рассеяния т.к. размеры ядра очень малы по сравнению с длиной волны. Амплитуда рассеяния не подчиняется какой-либо закономерности с увеличением атомного номера. Это большой плюс при исследовании сплавов.

Технические проблемы возникают при получении пучка нейтронов. Дело в том, что интенсивный поток нейтронов можно получить только при ядерной реакции. Поэтому источником нейтронов в исследовательской практике является атомный реактор. Очевидно, что

доступность этого метода изучения структуры АМС очень низкая и лишь немногие исследовательские группы могут пользоваться данной методикой.

Рентгеноструктурный анализ - основной метод исследования структуры твердых тел. Для исследования структуры используется тормозное излучение электронного пучка. Длины волн применяемого излучения составляют от 1 до 10^3 Å. Обычные исследовательские рентгеновские установки позволяют работать с длинами волн порядка 5-20 Å, что обеспечивает разрешение худшее, нежели в методе электронной микроскопии.

Существует два принципиально разных метода рентгеноструктурного анализа:

- метод изменяемого угла - т.е. исследуется зависимость интенсивности дифрагированного монохроматического излучения от угла дифракции;

- метод изменения длины волны - при фиксированном угле рассеяния исследуют зависимость интенсивности дифрагированного излучения от длины волны (энергии рассеянных рентгеновских фотонов).

На практике гораздо более широко применяется метод изменяемого угла, поскольку его проще реализовать технически. Геометрия съемки может быть двоякая (на просвет и на отражение, в зависимости от толщины образца), рис. 5.1.

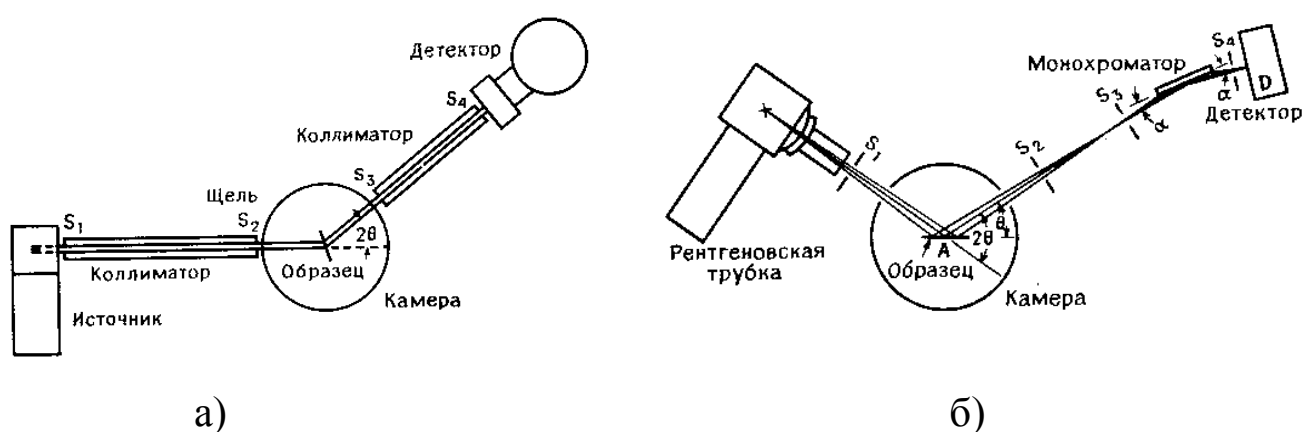


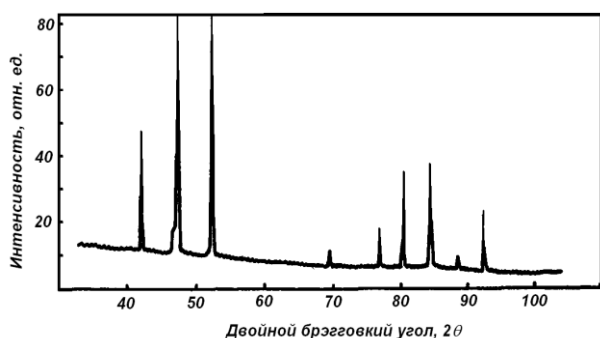
Рис. 5.1 Схема установки для исследования образцов с помощью рентгеновского излучения в геометрии пропускания (а) и в геометрии отражения (б)

В случае исследования структуры кристаллических веществ все расчеты базируются на основном законе дифракции рентгеновских лучей - законе Вульфа-Брэгга. Дифракцию рентгеновских лучей на атомной решетке можно формально трактовать как отражение от атомных плоскостей. Увеличение интенсивности дифрагированного излучения (локальный максимум) будет наблюдаться в том случае, когда выполняется условие:

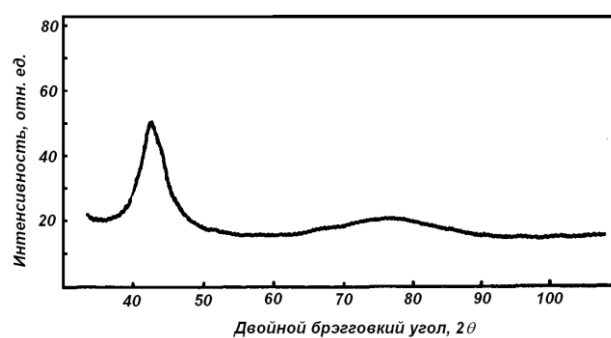
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3)$$

где θ - угол отражения (угол Брэгга), в эксперименте $\theta = \frac{1}{2}$ угла между падающим и отраженным лучом, d_{hkl} межплоскостные расстояния между серией параллельных атомных плоскостей с индексами hkl , λ - длина волны, n - порядок отражения.

Дифрактограмма от кристаллического образца имеет вид некой гребенки, т.е. представляет собой совокупность пиков, угловое положение которых определяется длиной волны и семейством плоскостей, от которого получено отражение (см. рис. 5.2, а). Такая дифрактограмма легко поддается расшифровке и с помощью простых выражений можно определить тип решетки вещества, параметры решетки, определить, что это за материал (если это чистый элемент). Более того, можно определить уровень внутренних напряжений в материале, количество примесей и т.п.



а)



б)

Рис. 5.2 Типичная дифрактограмма кристаллического сплава Re-W со структурой ОЦК (а) и аморфного сплава W-Si (б)

Совершенно иная картина наблюдается в случае исследования аморфного образца. На дифрактограмме нет острых пиков, присутствуют только несколько (обычно два или три) очень размытых так называемых аморфных гало или дифракционных максимумов (рис. 5.2 б). Такой вид дифрактограммы свидетельствует о том, что исследованный материал является рентгеноаморфным (для целого ряда задач, это вполне достаточная информация). Термин «рентгеноаморфный» означает, что в структуре исследуемого материала нет кристаллических зерен, размеры которых превышают $\sim 5 \div 10$ нм. Кристаллы меньшего размера не могут быть идентифицированы с помощью рентгеновской дифракции.

Если дифрактограмма получена от бинарного сплава, то приблизительно можно оценить среднее расстояние между ближайшими соседями (соседними атомами) по угловому положению дифракционного максимума в соответствии с выражением:

$$a = 1.23 \cdot \lambda / (2 \sin \theta), \quad (4)$$

где θ - Брэгговский угол, соответствующий максимуму дифракционного пика. Получаемое при использовании (4) значение a весьма приближенно и дает крайне усредненную информацию о ближнем порядке. В качестве примера на рис. 5.3 и 5.4 показаны результаты применения этого выражения для системы Cr-Tb.

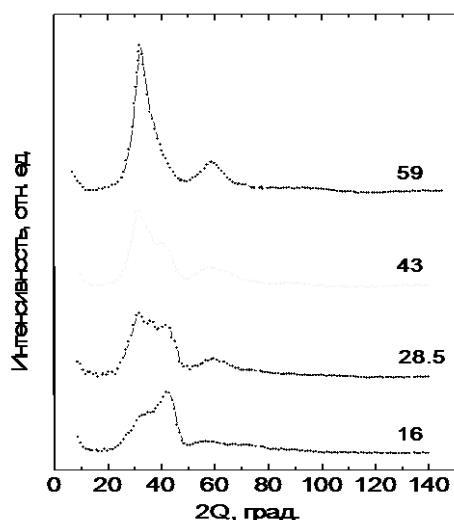


Рис. 5.3 Рентгеновские дифрактограммы аморфных сплавов Tb-Cr. Цифры на рисунке показывают содержание Tb в сплаве (ат. %).

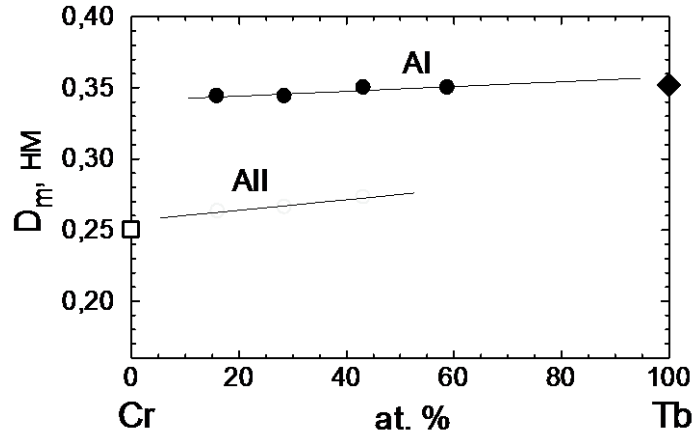


Рис. 5.4 Концентрационная зависимость среднего ближайшего межатомного расстояния (D_m) в аморфных сплавах Tb-Cr.

● и ○ - значения D_m в аморфной фазе AI и AII, соответственно. ◆ и □ - ближайшие межатомные расстояния в чистом кристаллическом Tb и Cr, соответственно. Прямые линии получены методом линейной регрессии.

5.2. Функция радиального распределения

Современные математические методы позволяют проводить обработку дифракционных данных с тем, чтобы получить более полную и достоверную информацию о структуре аморфного материала. Рассмотрим основные положения обработки результатов дифракционного эксперимента для простейшего случая.

В результате проведения дифракционного эксперимента получают функцию интенсивности рассеянного образцом излучения, представляющую собой непрерывное распределение интенсивности по углам рассеяния $I=f(\theta)$. Гораздо более удобно представить экспериментальные данные в виде зависимости рассеянного излучения не от Брэгговского угла, который для разного излучения всегда разный, а от волнового вектора S

$$S = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda, \quad (5)$$

где λ - длина волны используемого излучения (в литературе иногда вместо термина волновой вектор используют термин дифракционный

вектор или вектор рассеяния). Зависимость $I=f(S)$ - это экспериментальный факт, фиксируемый приборами. С другой стороны это есть следствие рассеяния излучения на атомной структуре, т.е. результат процесса, который можно формализовать и математически описать. Впервые это было реализовано для идеализированного расплава и упрощенного механизма рассеяния рентгеновской волны. Предполагалось, что:

- рассеяние когерентное (т.е. не происходит изменения частоты колебаний) и каждый атом ощущает одну и ту же электромагнитную волну;

- структура изотропная (межатомные векторы изотропно распределены в пространстве);

- материал моноатомный (т.е. все атомы одного сорта);

- образец полубесконечный (для структурных исследований «на отражение» это вполне корректное приближение).

С учётом этих упрощений была введена аналитическая функция, так называемая *интерференционная функция*, которая определяет интенсивность энергии, рассеянной N атомами, от угла рассеяния (от волнового вектора):

$$I(s) = Nf^2(s) \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(rs)}{rs} dr \right\}, \quad (6)$$

S - волновой вектор;

N - число атомов;

$f(S)$ - атомный фактор рассеяния;

$\rho(r)$ - функция атомной плотности на расстоянии r от произвольно выбранного атома;

ρ_0 - средняя атомная плотность, выраженная числом атомов в единице объема.

Выражение (6) представляет собой модельную функцию, определяющую интенсивность излучения, рассеянного поверхностью сферы ($4\pi r^2$ -площадь сферы) и удовлетворяющую конкретному усло-

вию Вульфа-Брэгга (то есть для определенного значения S или определенного Брэгговского угла)

Атомный фактор рассеяния - это характеристика упругого рассеяния плоской волны изолированным атомом, которая определяет амплитуду рассеянной волны как функцию угла рассеяния (функцию волнового вектора). Для каждого сорта атомов $f(S)$ имеет свое определенное значение и в каждом конкретном случае его необходимо знать.

Функция атомной плотности - $\rho(r)$ это функция, которая определяет расположение атомов в пространстве (наличие или отсутствие атома в точке, задаваемой радиус вектором). Если бы был известен аналитический вид этой функции мы могли бы точно реконструировать атомную структуру АМС, как это делается для кристаллических тел, если известен тип и параметры решетки. Однако аналитический вид $\rho(r)$ не известен.

Функция атомной плотности, умноженная на площадь сферы ($4\pi r^2$) является основополагающим понятием и основной характеристикой в описании структуры аморфных и жидких материалов - *функцию радиального распределения* атомов (ФРР), обозначаемую как $W(r)$.

Если представить атом, находящийся в некоторой точке, которая является центром сферы радиусом r . Тогда ФРР определяет число атомов, находящихся на внешней поверхности этой сферы.

Если рассмотреть сферический слой толщиной dr , тогда интеграл

$$\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (7)$$

будет определять число атомов, локализованных вокруг выбранного центрального атома в сферическом слое от r_1 до r_2 .

Возникает естественный вопрос, какой смысл в выражении (6) если интеграл невозможно рассчитать, поскольку вид $\rho(r)$ не известен. Дело в том, что аналитический вид как $\rho(r)$ так и ФРР может

быть получен в результате интегрального Фурье преобразования выражения (6) для $I(S)$:

$$W(r) = 4\pi \cdot r^2 \rho(r) = 4\pi \cdot r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) \cdot s \cdot \sin(rs) ds \quad (8)$$

Функция $I(S)$, стоящая под знаком интеграла в (8) это экспериментально определяемая функция. Таким образом, на основе результатов дифракционного эксперимента можно численно рассчитывать ФРР для аморфного материала.

На рис. 5.5 показан типичный вид ФРР, рассчитанный по дифракционным данным для АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Пунктирная линия это функция $4\pi r^2 \rho_0$ - параболическая функция. С увеличением радиус-вектора r ФРР асимптотически приближается к параболе $4\pi r^2 \rho_0$. Это является следствием того, что различия в атомном распределении, обусловленные особенностями упаковки атомов (размещением «ближайших соседей» вокруг атома, принятого за центр) и являющиеся значимыми при рассмотрении локального окружения, усредняются на больших расстояниях. Характерно также то, что ФРР равна нулю для r меньших, чем диаметр атома.

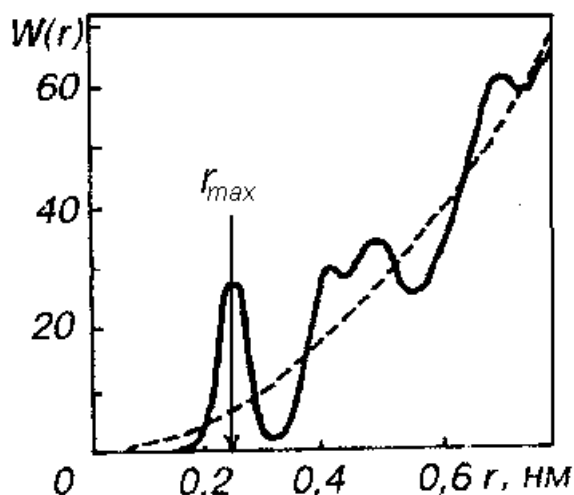


Рис. 5.5 Вид функции радиального распределения $W(r)$ для АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

На основе анализа кривой $W(r)$ можно получить важную информацию о структуре аморфного сплава.

Положение максимума r_{\max} первого пика на кривой ФРР (рис. 5.5) соответствует среднему радиусу сферической ячейки, в которой расположены ближайшие соседи. Такая ячейка носит название *первая координационная сфера*. Аналогичным образом определяют 2-ю, 3-ю координационные сферы.

Площадь под первым пиком равна числу атомов, расположенных на расстоянии r_{\max} от выбранного центра, т.е. *координационному числу* - Z , выражающему число ближайших соседних атомов у атома, выбранного за центр.

Ширина пика является мерой плотности атомов в кластерах на расстоянии r_{\max} .

Рассматриваемая функция характеризуется большим первым пиком и постепенно расширяющимися пиками меньшей интенсивности, которые соответствуют вторым, третьим и т.д. координационным сферам вокруг выбранного атома. После четырех-пяти постепенно затухающих пиков функция ФРР сливается со значением $4\pi r^2 \rho_0$. Это означает, что для больших значений r атомную структуру можно рассматривать, как однородную, без наличия каких-либо периодичных атомных конфигураций. Таким образом, можно говорить о том, что в АМС существует только ближний топологический порядок в расположении атомов в пространстве.

Часто вместо функции $4\pi r^2 \rho(r)$ используется *приведенная функция радиального распределения* $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$. Эта функция показывает насколько отличается атомная плотность в точке с радиусом вектором r от средней атомной плотности. Поэтому на графике она осциллирует относительно нуля и асимптотически стремится к нулю (рис. 5.6).

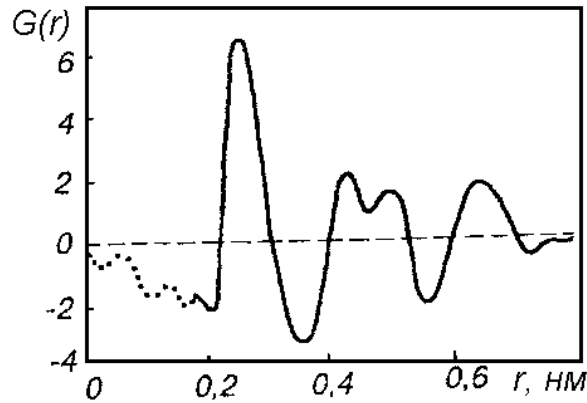


Рис. 5.6 Вид приведенной функции радиального распределения $G(r)$ для АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Более близкое отношение к характеристикам рассеяния имеет *функция парного распределения* $g(r)$ (иногда употребляют термин парная функция распределения, или парная корреляционная функция распределения), которая определяется как отношение числа атомов $\rho(r)$ в единице объема на расстоянии r к средней атомной плотности ρ_0 , т.е.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0(r)} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty \left(\frac{I(s)}{Nf^2} - 1 \right) s \cdot \sin(rs) ds \quad (9)$$

Физический смысл $g(r)$ состоит в том, что она описывает вероятность с какой соседний атом может находиться на расстоянии r от центрального атома. В этом случае функция осциллирует относительно единицы (см. рис. 5.6)

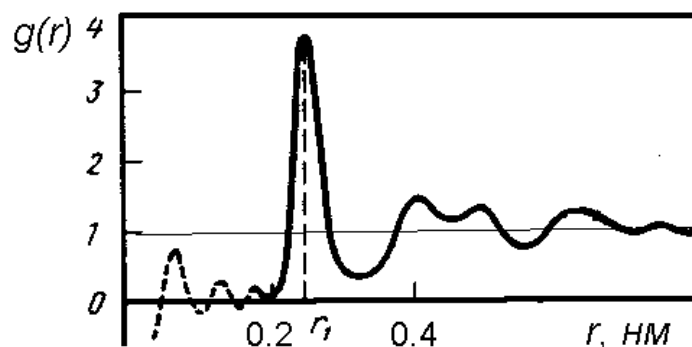


Рис. 5.6 Парная функция распределения $g(r)$ для АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Функция $g(r)$ удовлетворяет условию нормировки:

$$g(r) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} g(r) 4\pi r^2 dr = 1, \quad (10)$$

которое означает, что сумма вероятностей нахождения данного атома в объеме V на любом расстоянии от фиксированного положения равна 1.

На рис. 5.7 достаточно наглядно показана схема построения парной функции распределения, и графически отображены смысл координационной сферы и координационного числа.

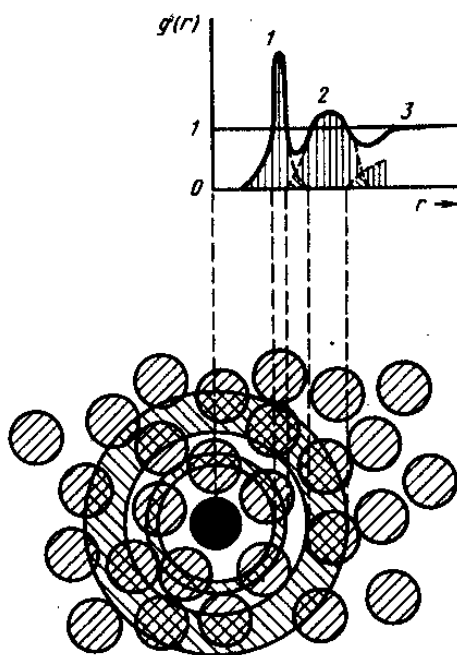


Рис. 5.7 Схема построения функции $g(r)$ для одноатомного аморфного материала. 1 – первая координационная сфера; 2 – вторая координационная сфера; 3 – континуум

Существует еще один важный параметр, который часто используется для описания структуры аморфных и жидких материалов – этим параметром является *структурный фактор* (Q).

В общем случае структурный фактор это комплексная величина, характеризующая зависимость амплитуды рассеяния рентгеновских

лучей (электронов и др. излучения) в кристаллическом твердом теле от числа и расположения атомов в элементарной ячейке.

В дифракционных экспериментах структурный фактор определяется как разность $Q(S) = \frac{I(S)}{Nf^2(S)}$. В данном случае для его определения используется не вся интенсивность рассеяния, а лишь ее интерференционная (структурная) часть. Таким образом, структурный фактор определяет ту часть амплитуды рассеяния, которая обусловлена структурой и не связана с индивидуальными рассеивающими характеристиками атомов. В аморфных материалах $Q(S)$ осциллирует с постепенно уменьшающейся амплитудой около единицы (рис. 5.8.).

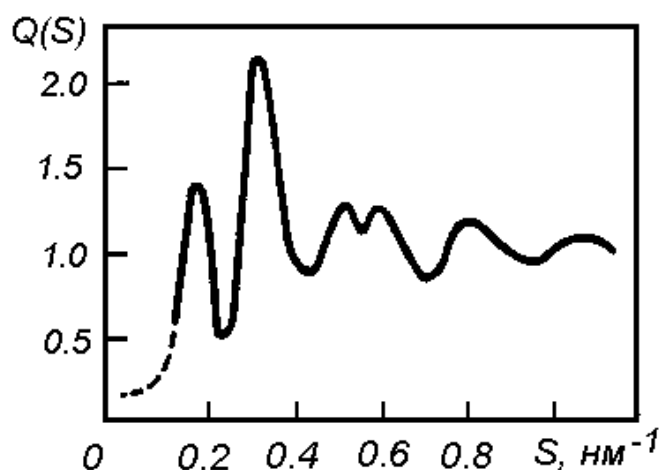


Рис. 5.8 Структурный фактор $Q(S)$ аморфного сплава $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$

5.3. Поправки к измеренной интенсивности рентгеновского излучения

При кажущейся простоте эксперимента по исследованию рентгеновской дифракции реальная ситуация намного сложнее. Корректные значения интенсивности рассеянного излучения $I(\theta)$, применяемые для расчетов ФРР в соответствии с выражением (9), определяются из экспериментальных данных с обязательным учетом целого ряда различных поправок. Рассмотрим кратко наиболее важные поправки.

Воздушный фон составляет большую часть интенсивности при углах $2\theta < 10^\circ$, несколько процентов интенсивности при средних углах и до 5% на больших углах. Применение заднего монохроматора несколько ослабляет фон, но все равно съемка рассеяния от воздуха при убранном образце, и его вычитание с учетом ослабления в образце необходимы:

$$I_o(\theta) = I_{\text{эж.}}(\theta) - I_{\text{е.ф.}}(\theta) \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right)}{2} \right], \text{ где} \quad (11)$$

μ - линейный коэффициент поглощения образца, рассчитанный из массовых коэффициентов поглощения элементов;

t - толщина образца;

$I_{\text{е.ф.}}(\theta)$ - интенсивность излучения рассеянного атомами воздуха (воздушный фон).

Поляризационный множитель. При рассеянии на образце, а затем и на монохроматоре (угол дифракции 2α) рентгеновское излучение частично поляризуется. Поляризационный множитель может быть записан в следующем виде:

$$P(\theta) = \frac{1 + k \cdot \cos^2(2\theta)}{1 + k'}, \text{ где} \quad (12)$$

$k=k'=1$, если не используется кристаллический монохроматор,
 $k=k'=\cos^2(2\alpha)$ - при идеальном бездефектном монохроматоре в первичном пучке, здесь α - угол дифракции на монохроматоре.

$k=\cos^2(2\alpha)$, $k'=1$ - когда монохроматор расположен в дифрагированном пучке.

Поправка на поглощение. При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом происходит уменьшение интенсивности в результате действия различных механизмов поглощения. Поэтому ин-

тенсивность рассеяния не может быть правильно определена без внесения поправки на поглощение.

В том случае, когда рассматривается сфокусированная геометрия отражения и поперечное сечение первичного пучка $A_0 > B \cdot \sin \Theta$, где B - ширина образца, Θ - угол между падающим пучком и поверхностью образца, а падающий и отраженный углы равны - коэффициент поглощения плоского образца может быть записан как:

$$A(\theta) = \frac{A_o}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right) \right], \quad (13)$$

Учет этих поправок при вычислении интерференционной функции осуществляется следующим образом:

$$I_{отн}(\theta) = \frac{I_o(\theta)}{P(\theta) A(\theta)}, \quad (14)$$

Помимо вышеизложенного существуют и другие проблемы, связанные с экспериментом и пересчетом данных.

Нормировка значений интерференционной функции. Для вычисления структурного фактора $Q(S)$ и расчёта ФРР необходимо знать интенсивность когерентного рассеяния, выраженную в электронных единицах. Из эксперимента получают значения интенсивности в относительных единицах. Поэтому необходимо нормировать экспериментальные значения интенсивности, т.е. перевести их в электронные единицы:

$$I_{норм}(s) = B \cdot I_{отн}(s), \quad (15)$$

где B - нормирующий множитель, который рассчитывается по табличным значениям атомного фактора рассеяния, некогерентного рассеяния, средней атомной плотности и атомного номера.

Эффекты обрыва при расчете ФРР. Экспериментально интерференционная функция определяется в интервале значений S_{min} до S_{max} . В то время как интеграл для расчета ФРР берется от 0 до беско-

нечности. Эти проблемы также решаются введением специальных коэффициентов.

6. ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. ФРР для разных агрегатных состояний

Понятие функции радиального распределения вводилось для описания атомной структуры расплавов и аморфных материалов. Закономерен вопрос – имеет ли смысл ФРР для кристаллических тел или газов, можно ли использовать представления о ФРР для структурного описания этих сред? В идеальном кристалле парная функция распределения $g(r)$ является дискретной и в идеальном случае должна представлять собой набор острых и узких пиков при определенных значениях расстояния от центрального атома. Вероятность нахождения атомов в промежутках между указанными расстояниями равна нулю. Однако в реальной ситуации из-за теплового движения атомов вертикальные линии преобразуются в пики гауссовой кривизны (рис. 6.1 а). Таким образом, ФРР может использоваться для описания структуры кристаллов, однако это чрезвычайно сложный способ, применять который совершенно не разумно. Представления об элементарной ячейке и параметрах решетки позволяют достаточно просто описывать структуру любого кристаллического тела.

Иная ситуация имеет место для газов. Если плотность газа незначительна, то при $r > 2R_0$ (R_0 – атомный радиус) расположение атомов по отношению к фиксированному атому будет равновероятным, (рис. 6.1, б), т. е. $\rho(r) = \rho_0$, а $g(r) = 1$. Если газ достаточно плотный, то при $r = 2R_0$ функция $g(r)$ имеет максимум, при $r < 2R_0$ она стремится к нулю, а при $r > 2R_0$ - к единице (рис. 6.1, в). В жидкостях, как и в аморфных веществах, при $r > 2R_0$ парная корреляционная функция является непрерывной и осциллирующей относительно единицы с уменьшающейся амплитудой и при $r \gg 2R_0$ стремится к единице (рис. 6.1, г, д).

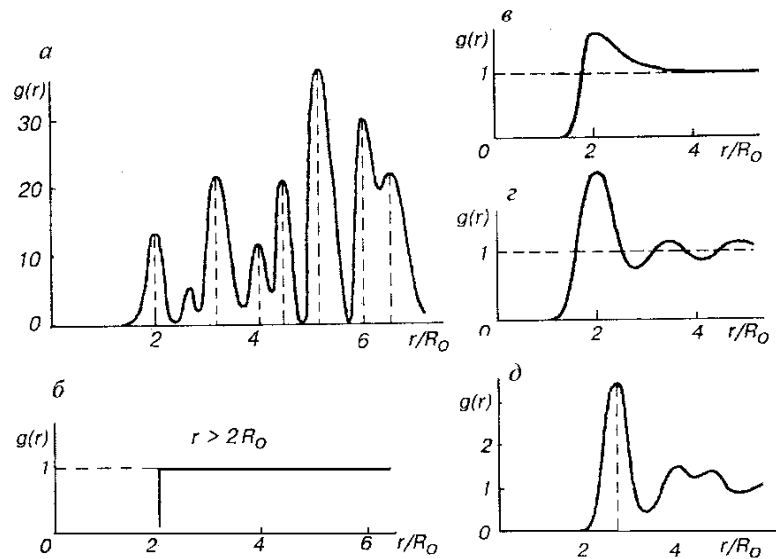


Рис. 6.1 Парные функции распределения $g(r)$ для различных агрегатных состояний: а – кристалл; б, в – газ; г – жидкость; д – аморфный сплав

Сравнение парных функций распределения расплава и АМС одинакового состава позволяет выявить как общие черты, присущие двум неупорядоченным структурам, так и различия, обусловленные тем, что один материал является жидким, а второй – твердым телом. На рис. 6.2 показан пример сравнения парных функций распределения аморфной железной пленки, изготовленной напылением при гелиевых температурах, и жидкого железа, находящегося при температуре непосредственно над точкой плавления. Как правило, первый

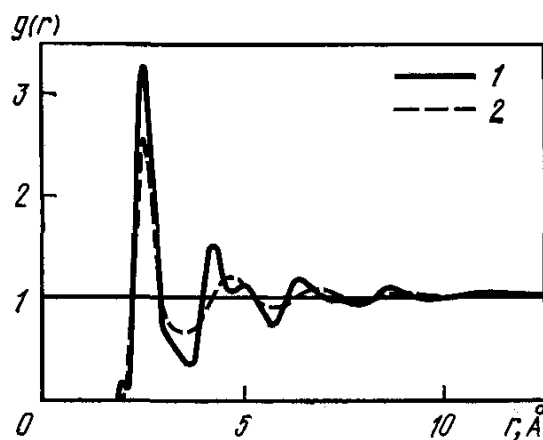


Рис. 6.2 Парная функция распределения аморфной железной пленки (1) и жидкого железа (2) при 1833 К

пик интенсивности в АМС значительно выше и уже аналогичного пика, полученного для жидкого состояния. Осцилляции интенсивности АМС затухают менее резко, чем в жидком сплаве. Эти факторы свидетельствуют о том, что ближний порядок в АМС имеет большую упорядоченность, чем в жидкости.

Следующее отличие связано со вторым пиком на интерференционной кривой рассеяния. В ряде случаев в АМС второй пик раздвоен и состоит как бы из двух пиков - основного и побочного. Иногда (например, для CoFeV) второй локальный максимум вырождается в плечо, и для его определения употребляют термин «препик». Для каждой конкретной системы (конкретного сплава) исследователи предлагают свою индивидуальную модель, объясняющую сложную структуру второго максимума. В целом же можно сказать, что она обусловлена особенностями архитектурного расположения атомов во второй координационной сфере. Этими особенностями могут быть флуктуации межатомных расстояний и углов между межатомными связями в ближнем локальном окружении, причем эти флуктуации воспроизводятся во всем объеме материала.

6.2. Парциальные функции распределения

Стабильные аморфные сплавы, получаемые в настоящее время охлаждением с максимально возможной скоростью, представляют собой сложные многокомпонентные системы. Даже в наиболее простых бинарных сплавах типа $A-B$ (A и B – произвольные элементы) существуют три типа парных корреляций (атомных взаимодействий или атомных пар) между компонентами: $A-A$, $A-B$ и $B-B$.

Для правильного представления структуры сложных аморфных сплавов необходимо провести разделение по всем парным корреляциям тех величин, которые были измерены экспериментально. Интерференционная функция $I(S)$ двухкомпонентного сплава, определенная в экспериментах по дифракции; равна

$$I(s) = \frac{1}{F^2} \left[C_A^2 f_A^2 I_{AA}(s) + 2C_A C_B f_A f_B I_{AB}(s) + C_B^2 f_B^2 I_{BB}(s) \right], \quad (16)$$

$F = C_A f_A + C_B f_B$; C_A и C_B атомные концентрации компонентов A и B ;

$I_{AA}(S)$, $I_{AB}(S)$, $I_{BB}(S)$ - парциальные интерференционные функции;

f_A и f_B атомные факторы рассеяния атомов A и B .

В этом выражении определенная экспериментально интерференционная функция представлена как суперпозиция парциальных интерференционных функций $I_{AA}(S)$, $I_{AB}(S)$, $I_{BB}(S)$ по типам парных корреляций между компонентами: $A-A$, $A-B$ и $B-B$. Зная парциальные интерференционные функции можно определить соответственные парциальные функции радиального распределения ФРР и парциальные координационные числа Z , т.е. число ближайших атомов сорта A вокруг атома сорта A или B . Поэтому, если определить $I(S)$ трех $A-B$ сплавов одинаковых составов, но с разными величинами f_A и f_B , то в принципе можно получить систему трех уравнений, решение которой даст значения парциальных структурных факторов. На практике эту задачу можно решить двумя способами.

Первый способ заключается в использовании комбинации рентгеновского, нейтронного и электронного рассеяния. Дело в том, что величины f_A или f_B могут изменяться при изменении типа излучения. Поэтому использование комбинации либо рентгеновского, электронного и нейтронного рассеяния, либо рентгеновского, нейтронно-ядерного и нейтронно-магнитного рассеяния позволяет весьма надежно разделять парциальные интерференционные функции.

Второй способ заключается в использовании только одного типа излучения в сочетании с изотопным замещением, посредством которого удастся изменить f_A или f_B . В этом методе используется то обстоятельство, что различные изотопы элемента (например, ${}^7\text{Li}$, ${}^{113}\text{Cd}$, ${}^{157}\text{Gd}$ и т. д.) дают различное рассеяние. Поскольку эффект различия в рассеянии гораздо более ярко выражен для нейтронов, чем для рентгеновского излучения, то при применении нейтронного рассеяния можно ожидать высокой точности результатов. В частности, на ферромагнитных аморфных сплавах удастся разделить парциальные структурные факторы, используя магнитное рассеяние при поляризации нейтронов. В таблице 2 приведены координационные числа и

межатомные расстояния в первой координационной сфере атомов разных сортов в двойных АМС.

В заключение следует отметить, что функции радиального распределения являются плоскими кривыми, поэтому дифракционные методы исследования не позволяют восстановить трехмерную картину расположения атомов в некристаллических соединениях из-за недостаточной точности определения ФРР. С их помощью удастся определить значения радиус-вектора атомов, окружающих данный конкретный атом (радиус первой и второй координационных сфер), а также число ближних соседей (координационные числа). Реальную пространственную картину распределения атомов в аморфном материале

Таблица 2

Координационные числа и межатомные расстояния в первой координационной сфере атомов разных сортов в двойных АМС

Состав сплава ат. %	Атомная пара	Межатомное расстояние, Å	Координационное число	Метод разделения
1	2	3	4	5
Cu-43Zr	Cu-Cu	2.65	5,4	^{63}Cu , ^{65}Cu , $^{\text{N}}\text{Cu}$ Изотопное замещение. Нейтронная дифракция
	Cu-Zr	2.8	5.0 (6.7)	
	Zr-Zr	3.15	5,9	
Ge-10Ni	Ge-Ge	2,48	3.4	^{60}Ni , $^{\text{N}}\text{Ni}$ Изотопное замещение. Нейтронная дифракция
	Ge-Ni	2,41	0.5 (4.5)	
	Ni-Ni	3,87	0.4	
Ge-30Ni	Ge-Ge	2.55	3.2	^{60}Ni , $^{\text{N}}\text{Ni}$ Изотопное замещение. Нейтронная дифракция
	Ge-Ni	2.38	1.7 (4.1)	
	Ni-Ni	2.55	1.8	
Fe-25P	Fe-Fe	2.61	10,4	Аномальное рассеяние. Рентгеновская дифракция
	Fe-P	2.38	2.6 (8.1)	
	P-P	3.40	3.5	

1	2	3	4	5
Co-20Po	Co-Co Co-P P-P	2.55 2.32 3.34	10.1 2.09 (8.9)	Комбинация излучений (рентгеновское, поляризованное и неполяризованное нейтронное)
Ni-20P	Ni-Ni Ni-P P-P	2.55 2.35 3.30	10.7 2.2 (8.5) 3.6	Аномальное рассеяние. Рентгеновская дифракция
Pd-19.8Si	Pd-Pd Pd-Si Si-Si	2.85 2.60 3.0 ~ 4.5	10.2 2.0 (8.1) 6.1	Комбинация рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции
Si ₃ N ₄	Si-Si Si-N N-N	3.01 1.729 2.83	6.5 3.70 (2.78) 7.7	Комбинация рентгеновской и нейтронной дифракции

построить по этим данным невозможно. Однако для решения большого числа задач (например, для теоретического описания электрических или магнитных свойств АМС) необходимо иметь представления о пространственном расположении атомов. Чтобы получить такую информацию обычно используется следующий алгоритм. Создается некая трехмерная модель атомной структуры аморфных материалов. Затем на основе этой модели определяется средняя плотность и ФРР (модельная ФРР), которые сравниваются с экспериментально полученными ФРР. По степени совпадения двух этих функций можно судить об адекватности модели.

7. МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В общем случае, структурные модели служат для определения пространственного расположения атомов в твердых телах. Модели, составленные из шариков, обычно используются для иллюстрации расположения атомов в различных типах кристаллов, структуру которых можно построить путем пространственного повторения в трех направлениях элементарной единичной ячейки, характеризующей однозначное расположение атомов внутри нее. Модельные представления элементарных ячеек кристаллов обычно очень просты и играют роль визуальных наглядных пособий. Структурным моделям в физике аморфных твердых тел отводится более существенная роль: они служат основой для понимания физических свойств АМС (электрических и магнитных свойств, твердости, прочности, химической активности и т.д.) и получения АМС с определенными свойствами. Трудности создания модельных представлений связаны с тем, что в аморфных твердых телах отсутствует периодичность в расположении атомов и не разработаны корректные математические методы описания структур с хаотическим расположением атомов в пространстве.

Большинство структурных моделей построено на основе использования физической интуиции в сочетании с определенной информацией о структурном состоянии АМС и о физических свойствах, которыми обладает моделируемый сплав. По построенным моделям рассчитывают плотность, функцию радиального распределения и другие характеристики АМС, а затем сравнивают с аналогичными значениями, полученными из дифракционного эксперимента. Следует, однако, отметить, что связь между модельными представлениями и истинной структурой аморфных твердых тел остается неопределенной.

Рассмотрим наиболее известные модели структуры аморфных металлических сплавов.

7.1. Кристаллическая модель

Наиболее простой, очевидной и исторически ранней моделью является кристаллическая модель. Эта модель во многом основывается на двух экспериментальных фактах:

- первый максимум интерференционной функции для многих аморфных металлических сплавов расположен вблизи брегговского максимума, соответствующего кристаллической фазе, формирующейся в сплаве в равновесных условиях;

- на ранних стадиях исследований аморфное состояние получали в основном только вблизи эвтектик, т.е. структур, представляющих собой смесь мелких кристаллов.

Поэтому в рамках кристаллической модели предполагается, что структура аморфного сплава состоит из очень малых кристаллических областей с размером около пяти атомных диаметров. Кристаллики беспорядочно ориентированы, вследствие чего дальний порядок в расположении атомов отсутствует. Очевидно, что такая структура содержит большое число дефектов и искажений и может считаться аморфной.

Сопоставление теоретических и экспериментальных ФРП показывает, что для ряда сплавов (сплавов типа простой металл – простой металл, например, CuAg или CuMg) достаточно хорошая корреляция между экспериментальной и вычисленной интерференционными функциями наблюдается для ГЦК-решетки (причем, Cu и Ag имеют структуру ГЦК). Для сплавов Nb-Co оптимальна ОЦК модель с размером кристаллитов 3 нм (Nb имеет ОЦК структуру). Структура сплавов лантана с серебром хорошо описывается моделью, состоящей из определенных объемных долей и размеров ОЦК и ГЦК кристаллитов (La имеет три модификации: гексагональная, ГЦК и ОЦК, а Ag – ГЦК структуру).

Один из наиболее развитых подходов к современному построению кристаллической модели это квазикристаллическое приближение. В этом случае в качестве исходных данных берутся параметры решетки и координационное число определенной кристаллической структуры. Отсутствие дальнего порядка задается тем, что предпола-

гается гауссово распределение отклонений атомов от центров при разупорядочивающих смещениях. Другой подход заключается в проведении компьютерных расчетов, моделирующих релаксацию кристаллической структуры с использованием различных потенциалов взаимодействия между атомами.

Большим недостатком этих моделей является то, что в рамках кристаллической модели не описывается расположение атомов в областях между кристаллитами. Верхний предел размера кристаллита по дифракционным данным составляет 1,5 – 2 нм. В кубе такого размера около $2/3$ атомов расположено на поверхности. Следовательно, до тех пор пока структура границы не определена точно, радиальные функции распределения за пределами ближайших соседей не имеют смысла. Кроме того, модель не позволяет объяснить наблюдаемые различия в величинах плотности аморфного сплава и его кристаллического аналога.

На данном уровне развития этой модели сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами, проведенными для микрокристаллитного приближения, менее убедительно, чем сопоставление с моделями непрерывного строения.

7.2. Модели случайной плотной упаковки твердых сфер (СПУТС)

Модели этой группы основываются на том предположении, что структура АС представляет собой «замороженную» жидкость. Толчок к развитию моделей этой группы положили исследования Бернала, изучавшего структуру одноатомных жидкостей. Он брал несжимаемые стальные шары, помещал их в резиновые (т.е. моделирующие силы взаимодействия между атомами) мешки чтобы не было плоской поверхности и затем внутрь мешка вводилась черная краска. Очевидно, что шары покрывались краской за исключением тех мест, которыми они соприкасались друг с другом. Шары извлекались из мешка и их взаимное расположение тщательно анализировалось. Таким образом, модель Бернала основывается на том предположении, что жидкость представляет собой нерегулярную совокупность атомов, в

которой не содержится пустот, достаточно больших для того, чтобы в них можно было поместить дополнительные атомы. В геометрической модели Бернала для идеальной жидкости предполагается, что атомы:

- рассматриваются как твердые шары;
- взаимное проникновение их невозможно или ограничено;
- занимают вершины системы пустых полиэдров (пор), ребра которых образованы связями между соседними атомами.

Длины всех ребер по возможности равны, хотя для того, чтобы система заполняла пространство, образуя многогранники, допускается отклонение от этого равенства примерно на 15%.

Анализ всех возможных конфигураций, получающихся в экспериментах, позволил сделать вывод о том, что в системе случайно расположенных несжимаемых сфер существует всего пять типов полиэдрических пор, соединяющихся произвольным образом (см. рис. 7.1).

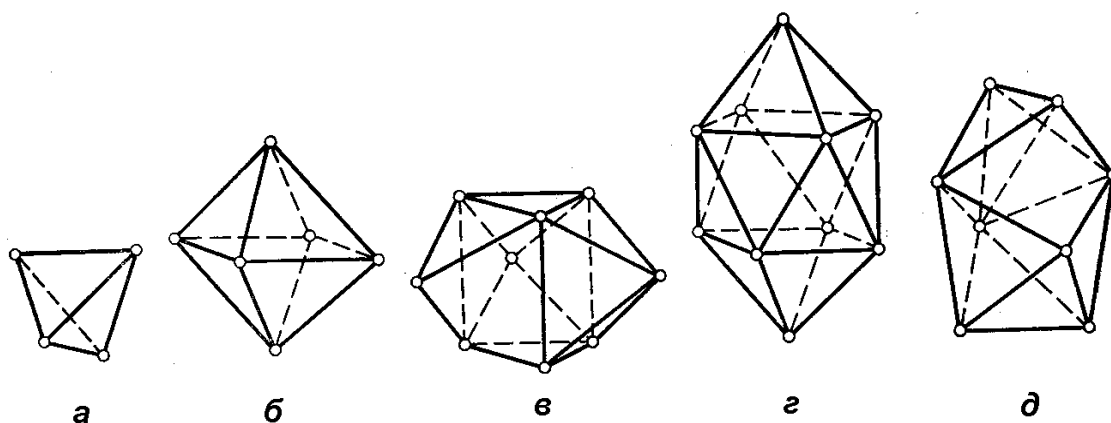


Рис. 7.1 Пять типов пор, предложенных в модели Бернала

а – тетраэдр, б – октаэдр, в – тригональная призма с тремя полуоктаэдрами, г – призма Архимеда с двумя полуоктаэдрами, д – тетрагональный додекаэдр

Поры двух первых типов (тетраэдр и октаэдр) характерны для кристаллических плотно упакованных структур, но наличие даже небольшого количества пор трех последних типов исключает возможность построения кристаллической решетки. В количественном от-

ношении поры а - д составляют 86,2; 5,9; 3,8; 0,5; 3,7 % соответственно от общего числа пор в материале (см. табл. 3). Таким образом, в соответствии с моделью Бернала структура простых жидкостей может быть описана как совокупность пяти тетраэдрических полиэдров, в вершинах которых расположены атомы. Было, также показано, что если полиэдры пустот имеют только треугольные грани, то многообразие полиэдров Бернала является принципиально не улучшаемым.

Таблица 3

Доля полиэдра Бернала определенного типа
в разупорядоченном материале

Тип полиэдра	Процент полиэдра на общее число пор в материале
тетраэдр	86,2
октаэдр	5,9
тригональная призма	3,8
архимедова антипризма	0,5
тетрагональный додекаэдр	3,7

Естественно, что сразу были предприняты попытки использования такой модели для описания структуры АМС. Действительно, для сплава $P_{24}Ni_{76}$ было получено хорошее соответствие рассчитанной и экспериментальной ФРР. Данный подход вызвал огромный интерес моделям типа СПУТС. Более того, долгое время случайная плотная упаковка стала рассматриваться как идеализированная структура АМС.

7.3. Модель Полка

Используя модель Бернала, Полк моделирует структуру аморфных сплавов типа металл—металлоид, в которой атомы переходного

металла образуют структуру из беспорядочно упакованных твердых сфер, а атомы металлоида заполняют наиболее крупные поры, соответствующие модели Бернала. При этом исключается наличие непосредственных контактов между атомами металлоида, поскольку атом металлоида окружен только атомами металла. Расстояние между атомами металла и металлоида меньше, чем расстояние, обусловленное размерами атомов металла. Модель Полка дает хорошее соответствие эксперимента и теории для полных и парциальных ФРР, координационных чисел и межатомных расстояний. Модель предсказывает наибольшую устойчивость аморфного состояния в сплавах переходной металл - металлоид при концентрации атомов металлоида, равной примерно 20 ат.%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

7.4. Кластерные модели

Кластерная модель аморфного состояния объединяет в себе некоторые черты рассмотренных выше моделей. Основная идея для построения модели заключается в том, что небольшое число атомов может иметь более низкую энергию в силу определенной упорядоченности в расположении этих атомов. Тогда с полным основанием можно предположить, что такая энергетически выгодная группировка и будет преобладать в данной структуре. Иначе говоря, в основу модели положен термодинамический расчет наиболее выгодной конфигурации атомов. Кластеры рассматриваются как группировки или конфигурации атомов с повышенной упорядоченностью в их взаимном расположении и с более сильными внутренними связями по сравнению с внешними. При этом кластер не имеет физической поверхности раздела, а переход от одной локальной группировки к другой совершается непрерывно через более разупорядоченные переходные области.

Расчеты показывают, что кластеры, содержащие некий элемент симметрии не согласующийся с трансляционной периодичностью кристаллической решётки образуется путем повторения локальной

тетраэдрической плотной упаковки. (некий элемент симметрии необходим для того, чтобы можно было вести речь о ближнем порядке). Оказалось, что тетраэдрические атомные конфигурации более стабильны, чем атомные конфигурации, существующие в кристаллическом твёрдом теле.

Например, для 13 атомов максимальная стабильность достигается в икосаэдре, где 12 атомов лежат на поверхности а 13-ый в центре (рис.7.2). Если соединить центральный атом с атомами, лежащими на поверхности, то получатся тетраэдры.

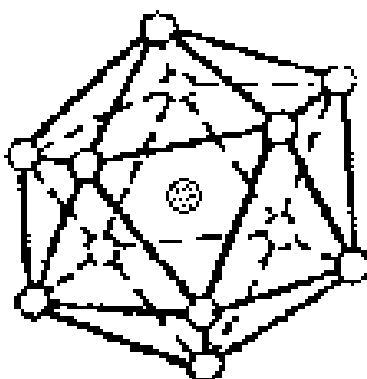


Рис. 7.2 Пример икосаэдрического атомного кластера из 13 атомов

Однако, тетраэдрическая плотная упаковка не может заполнить всё пространство. При заполнении пространства тетраэдрами в них накапливается деформация за счёт несогласованности углов между межатомными связями. Поэтому с увеличением числа атомов в тетраэдрическом кластере растёт его внутренняя энергия. Т.о. необходим дополнительный потенциал, чтобы сохранить симметрию. Следовательно, при достижении кластером некоторого размера энергетически становится более выгодным зарождение новой структуры, а не рост старой.

Таким образом кластерная модель АМС представляет собой совокупность больших икосаэдров (содержащих 127 или 471 атом), составленных из малых икосаэдров (состоящих из 13 или 55 атомов).

7.3. Модели на основе кристаллических структурных элементов

Сравнительный анализ физических свойств и ближнего порядка АМС и их кристаллических аналогов приводит к выводу, что структура неупорядоченных и упорядоченных сплавов одного и того же состава может состоять из одинаковых структурных элементов, то есть из атомных конфигураций, включающих небольшое число атомов (6, 12, 16). В моделях предполагается, что ближний порядок кристаллического и аморфного сплавов подобен, а структура АМС формируется из атомных элементов, которые можно выделить в кристаллическом сплаве.

Модель Гаскелла

В соответствии с этой моделью структура сплавов типа металл + 20 % металлоида (В, С, Si, Р) может быть описана с помощью тригонально-призматических элементов, аналогичных тем, которые имеются в кристаллической фазе такого же состава. Соединение тригональных призм осуществляли таким образом, чтобы треугольные грани оснований образовывали полуоктаэдры (см. рис. 7.3).

Атомы металлоида располагали в центрах тригональных призм; аморфность структуры достигалась за счет выбора ребра сочленения, при котором призма вместе с атомом разворачивалась на угол $\approx 215,3^\circ$. При этом имеется неопределенность в выборе оси вокруг которой совершается вращение, что и обеспечивает формирование неупорядоченной структуры.

Результаты исследований показывают, что, действительно, элементы подобного типа встречаются в структуре аморфных веществ, в частности в сплавах типа $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, хотя там они являются сильно искаженными. Существенный недостаток такого подхода - ограниченность по объему: окончательная модель содержит всего 542 атома, а при дальнейшем увеличении количества атомов возникли большие сложности определения их координат. При этом полная ФРРА соответствует экспериментальным данным, но парциальные ФРРА оказались не пригодными для сравнения.

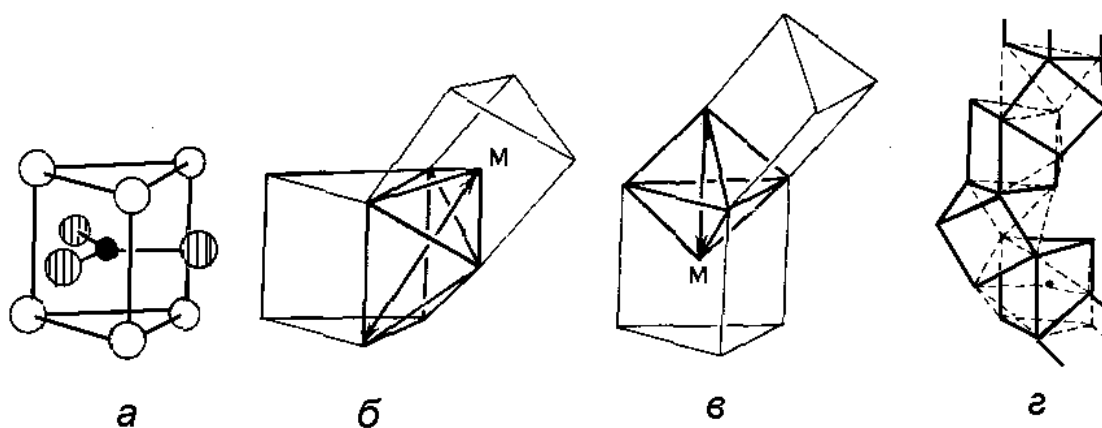


Рис. 7.3 Элементы модели Гаскелла.

а – исходный тригонально-призматический элемент модели (F – атом металла, M – атом металлоида (M), Φ - атом металла во второй координационной сфере); б, в – схемы соединений элементов модели; г – разупорядоченная цепь из тригональных призм с общими ребрами, образованная случайным соединением призм

Модель на основе полиэдров Франка-Каспера

С помощью современных методов получения неравновесных материалов за последние 15-20 лет удалось получить большое количество аморфных сплавов типа переходной металл - переходной металл. Исследования физических свойств этих сплавов показало, что они по ряду параметров близки к кристаллическим интерметаллическим соединениям со сложноупакованными структурами. Такие АМС обладают электросопротивлением, близким по значению к сопротивлению кристаллических аналогов. При кристаллизации в этих сплавах не наблюдается изменение электросопротивления, даже значения температуры сверхпроводящего перехода близки по величине в интерметаллиде и аморфном сплаве (при условии, что состав сплавов

один и тот же). Очевидно, что в таких АМС ближний порядок должен быть подобен ближнему порядку кристаллических интерметаллидов. Вопрос заключался в том, какой структурный элемент необходимо выбрать для построения модели аморфного сплава.

В свое время Ф. Франком и Дж. Каспером для анализа сложных кристаллических структур в интерметаллидах на основе переходных элементов (фазы Лавеса, μ -, σ -, χ -, ρ -фазы и некоторые другие), были введены многогранники в которых координационное число для плотнейшей шаровой упаковки оказалось более высоким, чем в ГЦК- и ГПУ-решетках. Полиэдры Франка—Каспера представляют собой выпуклые многогранники с поверхностями, ограниченными только треугольными гранями, и в каждой вершине сходятся пять или шесть граней. Если соединить вершины многогранника Франка—Каспера с центральным атомом, то многогранник оказывается разделенным на неправильные тетраэдры.

Структура АМС, полученных в области составов, в которых в равновесных условиях образуются сложноупакованные интерметаллиды, может быть представлена в виде модели, основанной на случайной упаковке взаимопроникающих некристаллических многогранников Франка - Каспера с координационными числами $Z = 12, 14, 15$ и 16 . Набор полиэдров позволяет создать структуры, непрерывным образом заполняющие пространство, что невозможно осуществить из одних правильных тетраэдров и икосаэдров. Принципиальное отличие кристаллической фазы от аморфной при таком подходе состоит в том, что в кристаллах цепочки из полиэдров Франка—Каспера упорядочены в трех измерениях, в то время как в расплавах и стеклах они образуют запутанные сети. При этом атомы с большими радиусами располагаются в центрах полиэдров Франка—Каспера, а с малыми радиусами—внутри икосаэдров ($Z = 12$). Такой подход оказывается эффективным при описании ближнего порядка аморфных сплавов на основе переходных металлов.

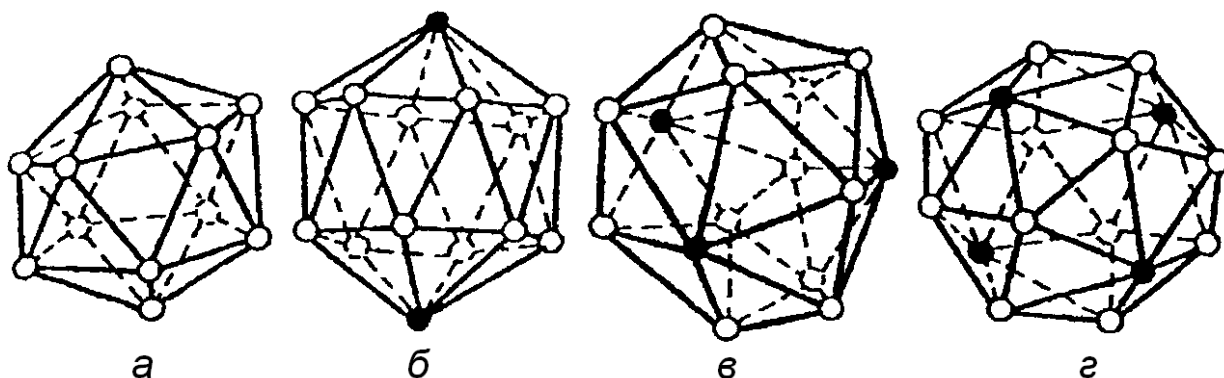


Рис. 7.4 Многогранники Франка-Каспера с координационными числами $Z = 12$ (а), 14 (б), 15 (в) и 16 (г)

8. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

С термодинамической точки зрения переход расплава в твердое состояние можно иллюстрировать с помощью диаграммы, на которой представлена зависимость свободной энергии системы F от температуры T и от объёма V , выступающего в качестве характеристического параметра конденсированного состояния материала. Зависимость свободной энергии от параметра V имеет вид потенциальной ямы как для твёрдого состояния, так и для жидкого состояния (рис. 8.1). Такой характер зависимости свободной энергии обусловлен тем, что в состоянии равновесия система обладает минимумом энергии.

При температурах выше температуры плавления T_m уровень дна потенциальной ямы F ниже для жидкого состояния, а при температурах ниже T_m – для кристаллического. Теоретически быстрая закалка расплава должна приводить систему в метастабильное состояние (точка 3), формируя идеальный аморфный металлический сплав, который находится в состоянии метастабильного равновесия и, следовательно, должен быть стабильными в некотором интервале температур. Однако, реальные АМС (в силу того, что их получают методами, обеспечивающими сверхбыструю закалку материала, исключаящую высокую подвижность атомов) являются термодинамически нестабильными даже относительно локального энергетического минимума. На самом деле при закалке до температуры меньшей температуры.

стеклования состояние системы будет отображаться точкой 4 на диаграмме, рис. 8.1. Такое состояние является неравновесным не только относительно стабильного кристаллического (точка 1), но и относительно метастабильного равновесия, характерного для идеального АМС.

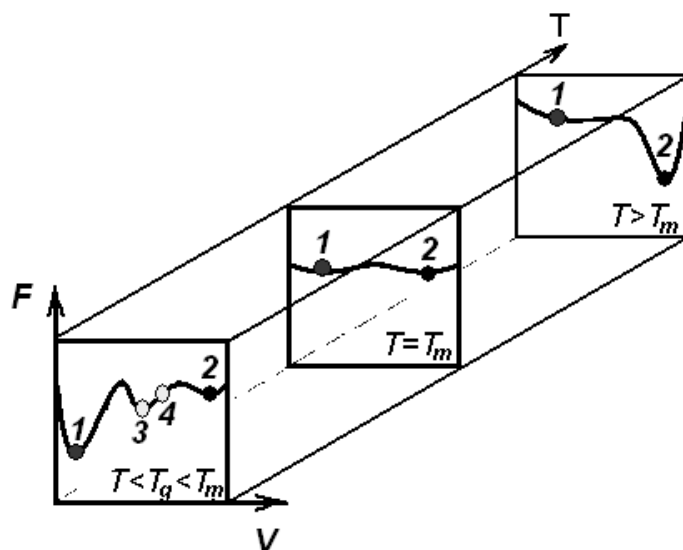


Рис. 8.1 Диаграмма свободная энергия – температура – объем для трех различных температур. T_m – температура плавления сплава, T_g – температура стеклования переохлажденного расплава.

1 – равновесное кристаллическое состояние; 2 – равновесное жидкое состояние; 3 и 4 – метастабильные состояния (аморфная структура)

Обычный нагрев до температур ниже температуры кристаллизации увеличивает подвижность атомов, и они стремятся перейти в более энергетически выгодное положение. Процесс релаксации аморфной структуры из неравновесного состояния (точка 4) в состояние метастабильного равновесия (точка 3) называют структурной релаксацией в отличие от процесса кристаллизации, связанного с переходом в состояние с абсолютным минимумом свободной энергии (точка 1). Переход атомов в более равновесное конфигурационное состояние называется **структурной релаксацией**. Этот процесс иллюстрируется рис. 8.2, на котором показано изменение объема аморфного сплава

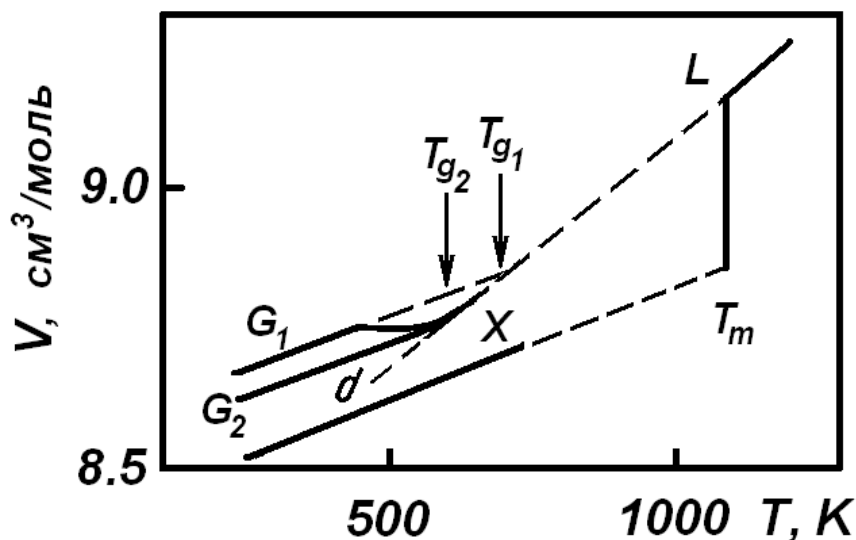


Рис. 8.2 Температурная зависимость удельного объема сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ в жидком (L), аморфном (G) и кристаллическом (X) состояниях (сплошная линия вдоль стрелки от G_1 и G_2 соответствует процессу структурной релаксации)

(структура которого обозначена как G_1) при нагреве с малой скоростью. В области температур ниже температуры стеклования возникают новые атомные конфигурации, в результате чего плотность АМС повышается и он переходит в более стабильное аморфное состояние (G_2).

Отклонение исходной структуры аморфных сплавов от структуры, соответствующей метастабильному состоянию связано с высокой степенью структурных дефектов, свойственных аморфному состоянию. Поэтому процесс структурной релаксации можно рассматривать как процесс, при котором происходит аннигиляция этих дефектов. В АМС лишены смысла понятия, применяемые для описания дефектов в кристаллических телах (дислокации, вакансии, границы зёрен и т.п.). Поэтому необходимо было вводить новые представления о структурных дефектах в твердом теле. Одна из «классических» точек зрения на дефекты в неупорядоченной структуре заключается в том, что существуют два типа дефектов.

Первый тип дефектов - дефекты, определяемые флуктуациями локальной плотности среды. Соответственно выделяют дефекты n -

типа – т.е. области растяжения, имеющие более низкую среднюю плотность, дефекты p -типа – области с большим сжатием, имеющие более высокую среднюю плотность. Считается, что дефекты n -типа представляют собой свободный объём.

Второй тип дефектов это τ -дефекты – т.е. дефекты, определяющие локальные сдвиговые напряжения в структуре АМС. При пластической деформации они играют ту же роль, что и дислокации в кристаллических телах. Обычно τ -дефекты располагаются между дефектами n - и p -типа. Плотность материала в дефектах n -типа на 10 % ниже, а плотность материала в области дефектов p -типа на 10 % выше средней плотности материала.

Тонкими исследованиями (с помощью аннигиляции позитронов) было показано, что релаксация АМС связана с исчезновением свободного объема в аморфной структуре. Это подтверждает идею о том, что при релаксации происходит аннигиляция дефектов n - и p -типа. Вместе с тем, изменение объема в результате структурной релаксации невелико и не превышает 0.5 %.

С точки зрения пространственного расположения атомов, нестабильные атомные конфигурации, возникающие в момент аморфизации при закалке, переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объем, и, следовательно, также уменьшается и общий объем.

В общем случае, релаксация в ближайшем окружении вокруг выбранного атома осуществляется за счет перераспределения ближайших соседей и не сопровождается большими изменениями расстояний между ними. Считается, что расстояния, на которые перемещаются атомы в результате структурной релаксации, не превышают 1/10 от межатомного расстояния в сплаве. На рис. 8.3 показан результат компьютерного моделирования структурной релаксации для СПУС модели, иллюстрирующий факт незначительного смещения атомов относительно исходных положений.

Структурные исследования процессов релаксации и анализ функций радиального распределения позволили установить некоторые общие закономерности, выполняющиеся для всех АМС. Положе-

ние максимумов и их ширина в ФРР изменяется незначительно, причём, относительные изменения первых двух пиков не превышают 2—3 %, тогда как последующие пики (третий и четвертый) могут изменяться на 10%. Это свидетельствует о том, что при релаксации изменения касаются в основном так называемого «среднего» порядка (третья, четвертая координационные сферы).

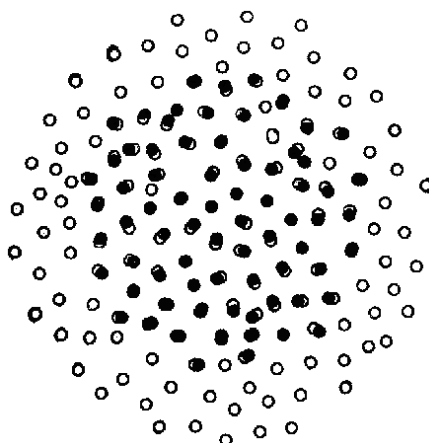


Рис. 8.3 Результат компьютерного моделирования релаксации одноатомного АМС. Использована модель СПУТС. О - положения атомов до релаксации; М - положение атомов после 50 циклов геометрической релаксации

Важно подчеркнуть, что структурная релаксация **не является** начальной стадией кристаллизации, а представляет собой самостоятельный процесс. Релаксация не сопровождается диффузией атомов на большие расстояния, порядка межатомных или даже больше. Тем не менее, в процессе релаксации возрастает (улучшается) как топологический, так и химический ближний порядок, что в значительной степени сказывается на физических свойствах АМС. В результате релаксации происходит изменение плотности, упругости, пластичности, электросопротивления, теплоемкости, вязкости, намагниченности, внутреннего трения, коэрцитивной силы и других характеристик АМС. Структурная релаксация приводит к возрастанию термической стабильности аморфных сплавов, что важно для их практического применения.

В качестве примера изменения физических свойств АМС в результате структурной релаксации на рис. 8.3 показано изменение температуры Кюри (T_C) аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры отжига. Очевидно, что при нагреве ферромагнитного сплава до температуры, не превышающей температуру Кюри, наблюдается увеличение значений T_C (см. рис. 8.4), причем имеется некий оптимум значения температуры отжига. Подобная зависимость наблюдается для подавляющего числа аморфных ферромагнитных сплавов, хотя есть системы в которых наблюдается уменьшение T_C . Во многих случаях релаксация также приводит к росту магнитной проницаемости и остаточной индукции, причем это увеличение может достигать 2-3 раз (рис. 8.5). Поэтому большинство АМС на основе железа, предназначенных для практического использования, подвергаются низко-температурным отжигам.

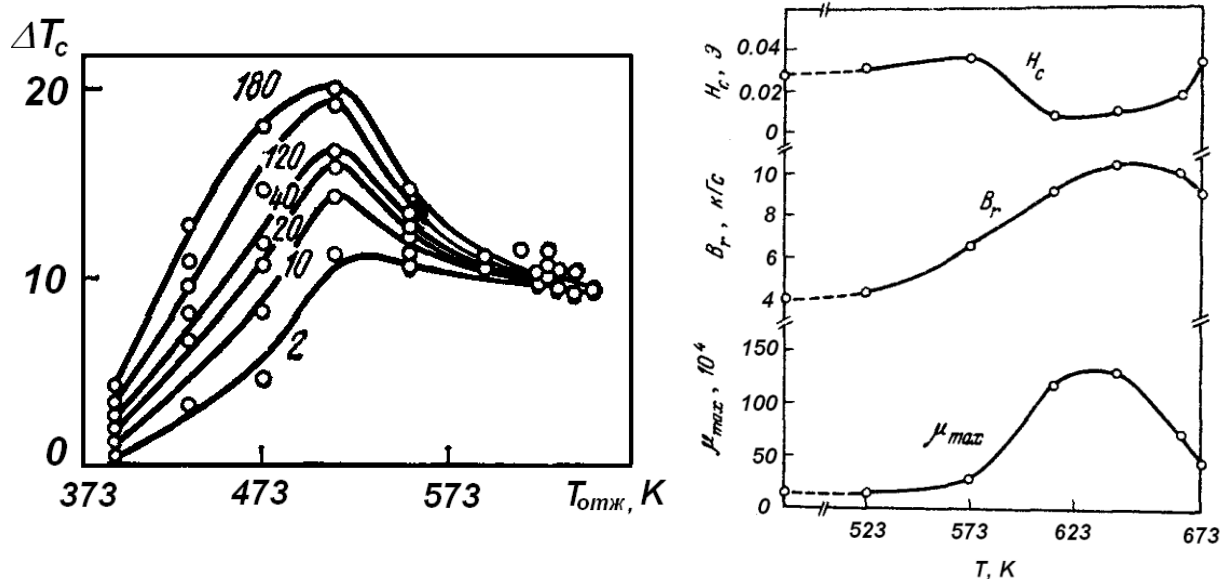


Рис. 8.4 Изменение температуры Кюри (ΔT_C) аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры $T_{отж}$ и времени отжига (цифры у кривых, мин.)

Рис. 8.5 Зависимость максимальной магнитной проницаемости (μ_{max}), остаточной индукции (B_r) и коэрцитивной силы (H_C) аморфного ферромагнитного сплава $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ от температуры отжига, длительность которого составляла 1 час

Как правило, релаксация приводит к необратимому уменьшению электрического сопротивления АМС и объема. Пластичность АМС при релаксации как правило уменьшается. Это связано с аннигиляцией n - и p - дефектов в результате чего исчезают и τ -дефекты, определяющие пластичные свойства АМС. Структурная релаксация аморфных сплавов на основе железа с примесями металлоидов приводит к их значительному охрупчиванию. Причиной охрупчивания считают формирование в аморфной структуре сплавов кристаллических зародышей с ОЦК. Характерно, что в АМС на основе Ni и Co охрупчивания в результате релаксации не наблюдают.

9. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В том случае, когда аморфный материал нагревается до такой температуры, что система в целом может преодолеть потенциальный барьер, разделяющий метастабильные состояния и равновесное кристаллическое состояние - в сплаве начинаются процессы кристаллизации. Процесс кристаллизации протекает с зарождением и дальнейшим ростом кристаллов. Поэтому процесс должен удовлетворять соотношению кинетики изотермических фазовых превращений

$$x(t) = 1 - \exp(-bt^n), \quad (17)$$

где $x(t)$ - объемная доля закристаллизовавшегося за время t материала,

n - показатель степени,

b - константа скорости реакции, которая должна подчиняться температурной зависимости типа Аррениуса

$$b = b_0 \exp(-\Delta E / kT), \quad (18)$$

где ΔE - энергия активации,

T - температура,

k - постоянная Больцмана,

b_0 - предэкспоненциальная постоянная.

Обычно ΔE варьируется в интервале значений 40 – 400 КДж/моль. Зная эту величину можно количественно характеризовать термическую стабильность АМС. Например, если $\Delta E \sim 40$ КДж/моль такой аморфный сплав будет характеризоваться низкой термической стабильностью и наоборот, если $\Delta E \sim 400$ КДж/моль и более - такой АМС будет термически стойким.

Как правило, данные для анализа в соответствии с выражениями (17) и (18) получают на дифференциальном сканирующем калориметре в изотермических условиях. Показатель экспоненты n в общем случае колеблется от 1,5 до 4. Он может быть записан как $n=n_3+n_p$, где n_3 описывает временную зависимость скорости зарождения ($0 \leq n_3 \leq 1$), n_p - зависимость скорости роста ($1,5 \leq n_p \leq 4$).

Поскольку в ряде случаев кристаллизация АМС может быть использована для получения требуемой кристаллической структуры (например – нанокристаллической структуры) исследование процессов структурных превращений, протекающих при кристаллизации, является весьма важным. Оказывается, как зарождение, так и сам процесс перехода из аморфного состояния в кристаллический могут быть различными и в зависимости от состава аморфного сплава механизм кристаллизации может значительно различаться. Рассмотрим это на примере гипотетической диаграммы свободных энергий различных фаз в системе Fe-B (рис. 9.1).

В зависимости от концентрации переход из аморфного состояния в кристаллическое может проходить различным путем (рис. 9.2).

Полиморфная кристаллизация это кристаллизация без изменения состава, т.е. превращение аморфной фазы в одну кристаллическую фазу того же состава. Чаще всего в результате такого процесса формируется пересыщенный кристаллический сплав, который может быть как стабильным, так и метастабильным при данных условиях. Полиморфная кристаллизация может происходить только вблизи концентрационных областей чистых компонентов или химических соединений.

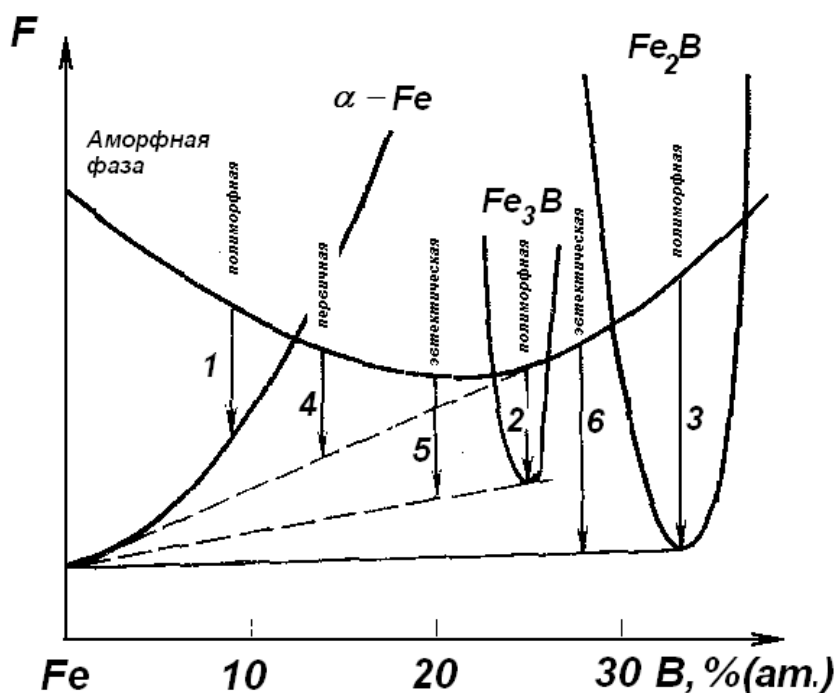


Рис. 9.1 Гипотетическая диаграмма свободной энергии F для различных фаз в сплавах Fe-B в зависимости от концентрации: 1 – полиморфная кристаллизация α -Fe; 2 - полиморфная кристаллизация Fe_3B ; 3 - полиморфная кристаллизация Fe_2B ; 4 – первичная кристаллизация α -Fe; 5 – эвтектическая кристаллизация α -Fe + Fe_3B ; 6 - эвтектическая кристаллизация α -Fe + Fe_2B

По мере прохождения реакции этого типа в местостабильных кристаллических агрегатах идут фазовые превращения с образованием стабильных фаз, т.е. метастабильные продукты реакции распадаются далее на стабильные.

Как показано на рис. 9.1, описанные реакции должны идти в области, обогащенной железом (реакция 1 - полиморфная кристаллизация α -Fe), или вблизи состава Fe_3B (реакция 2 - полиморфная кристаллизация Fe_3B) или вблизи состава Fe_2B (реакция 3).

Первичная (преимущественная) кристаллизация – формирование кристаллической фазы отличающейся по составу от состава аморфной матрицы. При этом происходит значительное перераспределение компонент в сплаве, а матрица обогащается (или обедняется) одним

из компонентов. При такой реакции необходима значительная диффузия компонент через фронт кристаллизации.

В случае первичной кристаллизации одной из стабильных фаз, например α -Fe (реакция 4), аморфная составляющая обогащается бором. Кристаллизация прекращается по достижении метастабильного равновесия α -Fe и аморфного сплава Fe-B. Такая аморфная матрица может распадаться при повышенной температуре по такому же или другому механизму. Дисперсная фаза — продукт первичной кристаллизации — может быть местом преимущественного зародышеобразования при дальнейших процессах кристаллизации.

Эвтектическая кристаллизация, т. е. одновременная кристаллизация двух фаз по механизму ячеистого распада (например, реакция 5: α -Fe+Fe₃B или реакция 6: α -Fe+Fe₂B), характеризуется максимальной движущей силой и может протекать во всей концентрационной области между двумя стабильными фазами. При этом поперек фронта реакции не происходит перераспределения химических элементов, но в плоскости фронта компоненты разделяются на две фазы. Именно поэтому для прохождения таких реакций необходимо больше времени по сравнению с полиморфными превращениями, где не требуется химического разделения компонентов.

Обычно скорости полиморфной кристаллизации выше, чем для эвтектической или первичной реакции. Это связано с необходимостью распада матрицы на две фазы в плоскости фронта кристаллизации при эвтектической реакции или перераспределением компонент перпендикулярно фронту реакции при первичной кристаллизации. При полиморфной реакции наблюдается очень сильная концентрационная зависимость скорости роста кристаллической фазы. Например, отклонение от стехиометрического состава Fe₃B всего на один процент ведет к снижению скорости роста в пять раз (!) по сравнению со стехиометрическим составом.

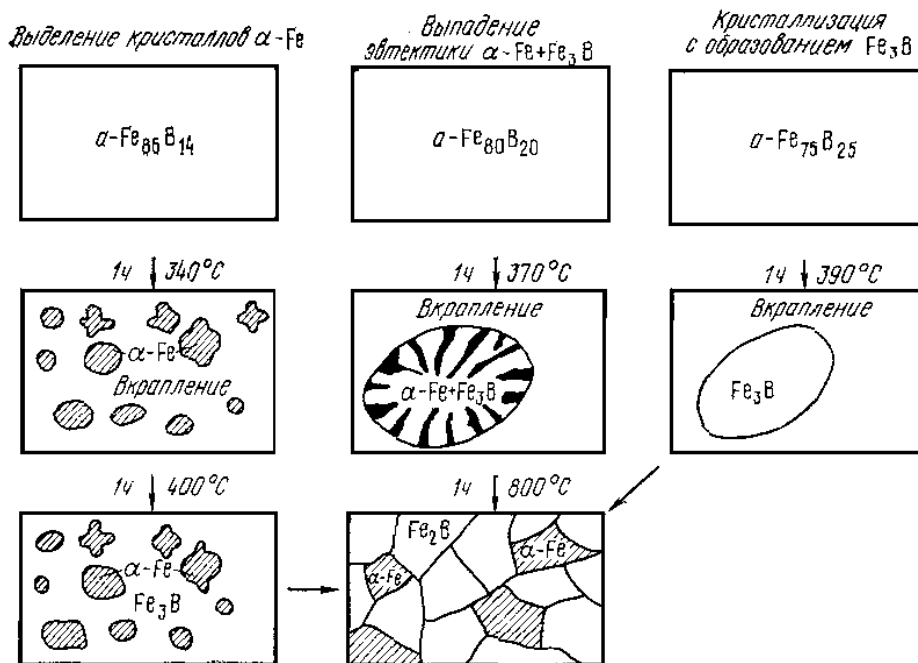


Рис. 9.2 Схема протекания процесса кристаллизации аморфных сплавов Fe-B в зависимости от содержания в них бора

Процессы кристаллизации радикальным образом влияют на свойства АМС. При этом практически все известные характеристики сплавов претерпевают значительные изменения. С точки зрения практического применения АМС температура кристаллизации это температурная граница использования аморфного материала. В этой связи важной прикладной задачей является поиск путей повышения термической стабильности АМС. Поскольку термическая стабильность АМС зависит от большого числа факторов, теоретических положений, следуя которым можно было бы однозначно определять сплавы с высокими значениями температуры кристаллизации, сформулировать не удастся. Существует несколько эмпирических и полуэмпирических факторов, следуя которым можно прогнозировать термическую стабильность АМС.

1. На основе анализа большого количества экспериментальных данных было сформулировано эмпирическое правило:

$$T_X \approx (0.4-0.65)T_{пл}, \quad (19)$$

где, T_X - температура кристаллизации аморфного сплава;

$T_{пл}$ – температура плавления кристаллического сплава.

В соответствии с этим правилом, для получения АМС с высокой термической стабильностью необходимо выбирать системы на основе тугоплавких металлов и их соединений. Например, АМС, полученные в системах Re-W, Re-Mo и Re-Cr, в которых значения температуры плавления интерметаллидов составляют ~ 3000 К, 2800 К и 2600 К, соответственно, характеризуются очень высокими значениями температуры кристаллизации (1250 К, 1040 К и 1070 К, соответственно).

2. Для того чтобы увеличить температуру кристаллизации уже имеющихся АМС типа металл-металлоид можно добавить в сплав небольшое количество примеси атомов металлоидов (бора, углерода, кремния или фосфора). Так, например, добавление 5 % (ат.) Si увеличивает T_X сплава $Fe_{80}P_{13}C_7$ с 681 до 761 К. Из перечисленных выше металлоидных элементов наиболее эффективны добавки кремния, которые увеличивают термическую стабильность АМС на основе железа.

3. Если считать, что кристаллизация АМС определяется, диффузией, а энергия активации этого процесса пропорциональна энергии образования пор, диаметр которых сравним с диаметром наименьшего атома, входящего в состав сплава, то в первом приближении температуру T_X можно отождествить с энтальпией образования полостей вакансионного типа (ΔH_C). Для определения энтальпии образования полостей можно воспользоваться расчетом энтальпии образования вакансий в кристаллических металлах и сплавах.

Если ΔH_1^A и ΔH_1^B - энтальпии образования моновакансий в чистых металлах A и B , имеющих молярный объем V_A и V_B , то концентрационная зависимость энтальпии ΔH_C (для размера атомов B) в сплаве $A_{1-x}B_x$ определяется в виде:

$$\Delta H_C = c\Delta H_1^B + (1-c)(V_B/V_A)^{5/6} \Delta H_1^A, \text{ где} \quad (20)$$

$$c = xV_B^{2/3} [xV_B^{2/3} + (1-x)V_A^{2/3}]^{-1} \quad (21)$$

На рис. 9.3 представлена зависимость T_X от ΔH_C , подсчитанная по выражению (21). Из данных рисунка следует, что $T \sim \Delta H_C$. В первом приближении для различных сплавов можно считать, что $T_X = 7.5\Delta H_C$. Это простое соотношение может быть использовано для оценки T_X создаваемых аморфных сплавов. Из сказанного следует, что чем выше энергия образования полостей, тем более термически стабильным является АМС.

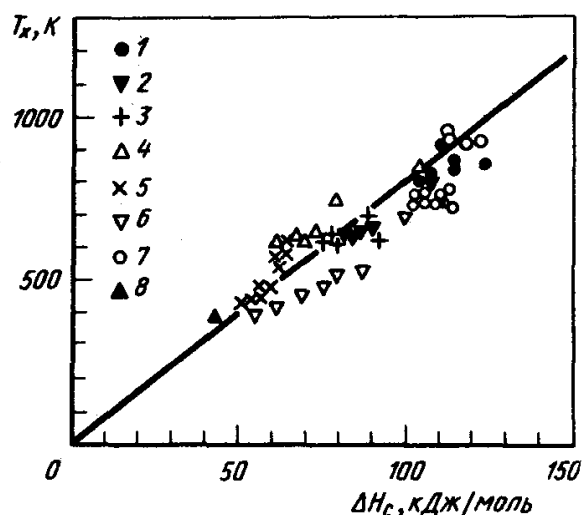


Рис. 9.3 Зависимость температуры кристаллизации (T_x) от величины энтальпии образования вакансии ΔH_C для различных аморфных сплавов:

1 – $Hf_{1-x}M_x$; 2 – $Th_{1-x}Fe_x$; 3 – $Th_{1-x}Co_x$; 4 – $Y_{1-x}M_x$; 5 – $R_{1-x}Ni_x$; 6 – $Sn_{1-x}Fe_x$; 7 – $Nb_{1-x}Ni_x$; 8 – $Mg_{1-x}Zn_x$. М – Fe, Co, Ni, Cu – в сплавах гафния; Fe, Co – в сплавах с иттрием; R – редкоземельные элементы

10. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОΡФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

10.1. Экспериментальные данные

Электрические свойства АМС крайне разнообразны. Для того чтобы составить более-менее адекватное представление об их электропроводности необходима некая систематизация имеющихся экспериментальных данных. Наиболее простая и естественная класси-

фикация АМС основана на их химическом составе и в рамках этого подхода можно выделить следующие три группы сплавов:

- простой металл - простой металл;
- переходный металл - металлоид;
- переходный металл - переходный металл (или РЗМ).

Сплавы простой металл - простой металл

Классическими представителями аморфных сплавов этой группы являются системы Mg-Zn, Ca-Al, Cu-Sn, Ag-Cu-Ge. Характерно, что у сплавов этой группы остаточное удельное электросопротивление невелико ($\rho < 100$ мкОм·см) по сравнению со сплавами других групп. Как показано на рис. 10.1 температурный коэффициент сопротивления (ТКС) у сплавов этой группы может быть как положительным (электросопротивление растет с температурой), так и отрицательным. Для большинства систем этой группы (например, Cu-Sn, Mg-Zn) электросопротивление при соотношении компонент ~ 50 % (ат.) имеет широкий максимум при температуре ~ 50 К.

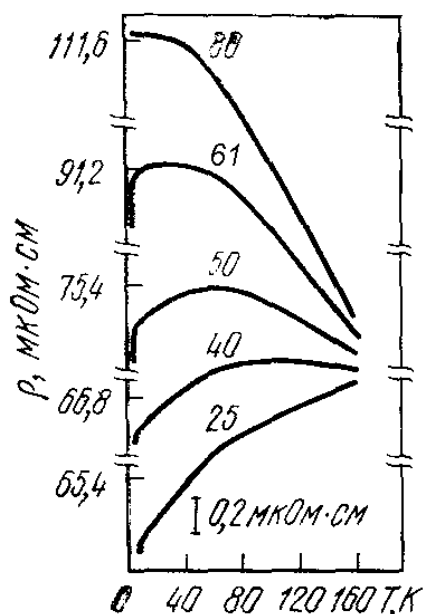


Рис. 10.1. Зависимость электросопротивления аморфных сплавов Cu-Sn от температуры и содержания Cu (цифры у кривых показывают состав АМС в ат. %)

Переходный металл – металлоид

Основная масса сплавов второй группы - это сплавы на основе переходных ферромагнитных элементов (т.е. Fe, Co, Ni) с металлоидами В, С, Si и Р (например, Fe-B, Co-B, Fe-P, Ni-P, Ni-Pt-P, Ni-Pd-P и др.), а также разнообразные силициды (например, W-Si, Ta-Si и др.). Для сплавов этой группы характерно, то что остаточное электро-сопротивление имеет сравнительно большую величину 100—200 мкОм·см, а знак ТКС, также как и в первой группе, может меняться с положительного на отрицательный, однако это происходит тогда, когда сопротивление АМС превышает ~150 мкОм·см. Это изменение знака ТКС зависит от химического состава, а именно, когда концентрация металлоида составляет ~ 25 ат. %. Также имеется широкий пик электросопротивления при ~ 100 К и минимум электросопротивления в области температур 10-20 К. В качестве примера, на рис. 10.2 приведены температурные зависимости электросопротивления АМС системы Ni-P.

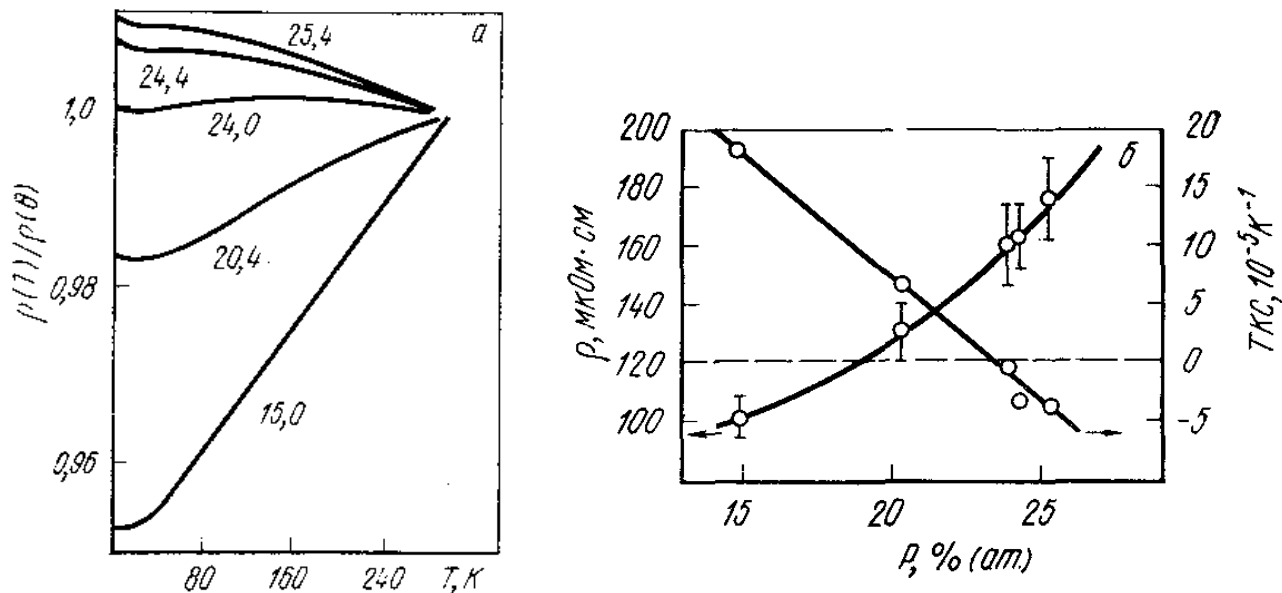


Рис. 10.2. Зависимость приведенного электросопротивления от температуры и содержания фосфора в АМС Ni-P (цифры у кривых показывают состав сплавов в ат. %)

Рис. 10.3 Концентрационная зависимость электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления АМС Ni-P

Сплавы переходный металл — переходный металл

К сплавам этого типа относятся такие сплавы как Zr-Co, Nb-Ni, Pd-Zr, Zr-Rh, Ir-Ta, W-Re, Mo-Re, Fe-Tb, Sm-Co, Co-Tb и масса других систем. На рис. 10.4 показан пример зависимости электросопротивления быстро-закаленных аморфных сплавов Nb-Ni от температуры и химического состава. Такие же зависимости наблюдаются в большинстве систем третьей группы. Особенности сплавов этой группы является: отрицательный ТКС во всем диапазоне аморфизирующихся составов и большие значения электросопротивления - $\rho > 150 - 200$ мкОм·см.

Схематично электросопротивление всех АМС и различия между вышеобозначенными группами можно представить в виде следующего рисунка (рис. 10.5).

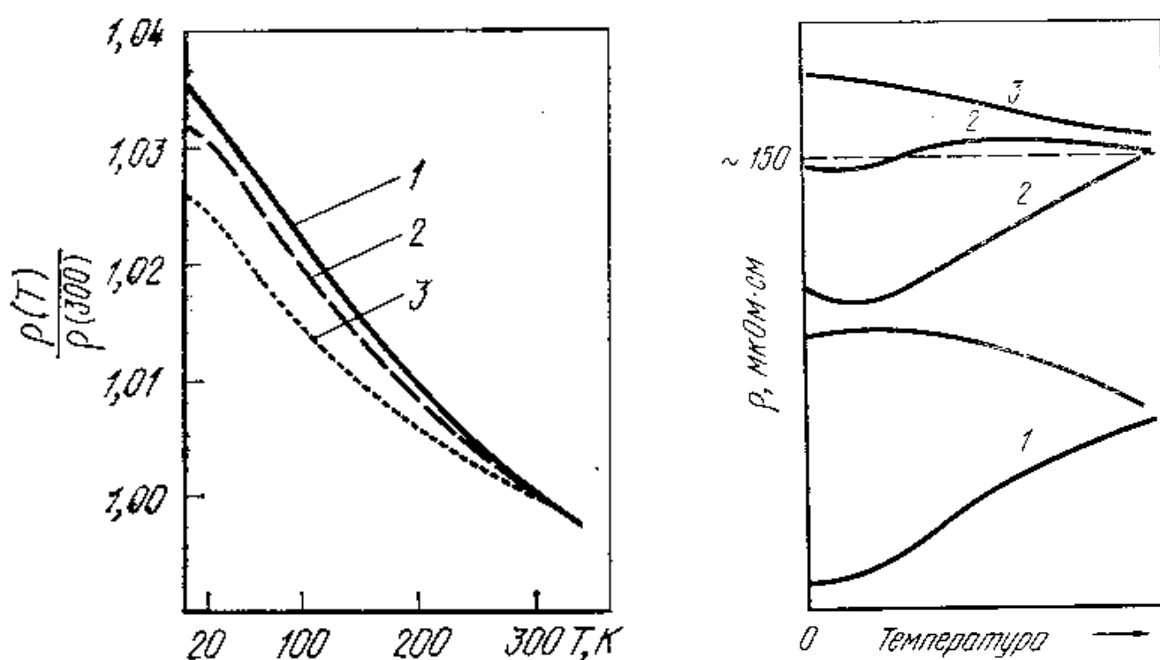


Рис. 10.4 Зависимость электросопротивления аморфных сплавов Ni-Nb от температуры и химического состава: 1 - $\text{Nb}_{40}\text{Ni}_{60}$; 2 - $\text{Nb}_{50}\text{Ni}_{50}$; 3 - $\text{Nb}_{60}\text{Ni}_{40}$.

Рис. 10.5 Температурные изменения электросопротивления аморфных металлических сплавов, относящихся к первой (1), второй (2) и третьей (3) группам

Анализ всей совокупности экспериментальных данных позволяет определить общие особенности, характерные для АМС и отличающие их от кристаллических аналогов.

1) Остаточное сопротивление вблизи $T = 0$ для АМС значительно больше, чем у кристаллических аналогов. Даже при 300 К ρ для большинства известных АМС в 2-3 раза превышает ρ кристаллических аналогов.

2) Температурный коэффициент сопротивления у АМС численно меньше, чем у кристаллических сплавов и может быть положительным, равным нулю и отрицательным. Если представить сопротивление АМС как сумму двух слагаемых:

$$\rho(T) = \rho_0 \pm \rho_T, \text{ где} \quad (22)$$

ρ_0 - остаточное электросопротивление;

ρ_T - температурный член,

тогда ρ_T не превышает 2-4 % ρ_0 при 300 К.

3) Кривая температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ не является монотонной и, в зависимости от группы сплавов, имеет:

а) характерный минимум (2 группа), который для некоторых АС наблюдается в области температур 5 - 50 К, для других - при более высоких температурах;

б) широкий пик (максимум) при 50 - 100 К (1 и 2 группы).

10.2. Дифракционная модель электросопротивления аморфных металлических сплавов

Для объяснения электрических свойств АМС предложено большое количество разнообразных моделей. Ряд моделей являются общими (они применимы к любым неупорядоченным металлическим сплавам) другие - применимы только для АМС определенного типа (например, для сплавов, содержащих магнитные элементы). Мы рассмотрим одну из первых и наиболее общих моделей – дифракцион-

ную модель. Поскольку причина необычных физических свойств аморфных металлических сплавов заключается в их структурных особенностях - отсутствии дальнего порядка - совершенно естественно, что первые модели электропроводности АМС основывались на том, что структура аморфного материала может быть представлена, как структура замороженной жидкости. Как следствие этого базовая модель электросопротивления АМС (дифракционная модель) основана на модели Займана для одноатомных металлических расплавов.

Основные положения модели:

1. Электрическое сопротивление жидкого металла, как и любого кристаллического металла, определяется рассеянием электронов на ионах.

2. Распределение ионов (центров рассеяния) однородно и случайно. Ионная структура может быть описана с помощью Функции Радиального Распределения, которая находится по результатам дифракционных экспериментов. С другой стороны, характер распределения атомов в пространстве определяет величину и функциональный вид структурного фактора материала $Q(s)$.

3. Предполагается, что электроны проводимости находятся в состоянии вырожденного газа со сферической поверхностью Ферми (т.е. рассматривается модель свободных электронов). Для Ферми частиц (коими являются и электроны), вырождение соответствует почти полному заполнению частицами состояний с энергией, меньшей Ферми энергией и слабому заполнению лежащих выше состояний.

Электросопротивление в модели Займана рассчитывается с помощью теории псевдопотенциалов. При свободном движении электронов проводимости в объеме твердого тела они взаимодействуют с атомами (ионами) и это взаимодействие может быть задано потенциалом $V(r-r_i)$. В теории псевдопотенциалов взаимодействие электронов со всей совокупностью ионов заменяется рассеиванием на суммарном потенциале $V_{\text{сум}}(r) = \sum V(r-r_i)$, где $V(r-r_i)$ потенциал взаимодействия с отдельным ионом.

Рассматривая рассеяние электронов на ионах и проводя усреднение по всему ансамблю ионов Займан получил следующее выражение для электросопротивления жидкого металла:

$$\rho = \frac{3\pi m\Omega}{8\hbar e^2 E_F} \int_0^{2S_F} Q(S)|V(S)|^2 S^3 dS \quad (23)$$

где m - масса электрона;

Ω - атомный объем;

E_F - Энергия Ферми;

$Q(S)$ - статический структурный фактор;

S — волновой вектор электронов (вектор рассеяния);

$V(S)$ - Фурье-компонента потенциала $V(r)$ [это есть результат интегрирования по всем радиус-векторам усредненного потенциала рассеяния];

S_F - волновой вектор электронов на поверхности Ферми (говоря иначе - радиус сферы Ферми в пространстве волновых векторов).

Таким образом, интегрирование в выражении (23) проводится по всей поверхности Ферми. При этом, электросопротивление металла определяется рассеянием на псевдопотенциале иона (т.е. зависит от индивидуальных характеристик металла, поскольку в зависимости от вида иона величина потенциала $V(r-r_i)$ будет различной), а совокупное влияние ионов выражается через структурный фактор материала. Если рассматривать сплавы, то в выражении (23) необходимо включать парциальные структурные факторы и потенциалы ионов разного сорта. Если сплав содержит сильно рассеивающие ионы то псевдопотенциал $V(r)$ заменяют на более сложное выражение (вводят t -матрицу).

Наибольшим успехом модели Займана явилось простое объяснение отрицательного значения ТКС. Как следует из (23) величина сопротивления определяется интегральной суммой. Было показано, что поскольку в данном выражении стоит куб волнового вектора S , а $Q(S)$ (асимптотически осциллирующая к единице функция) и $V(S)$ (слабо зависящая от S функция) практически не влияют на «величину» слагаемого - то при расчете интегральной суммы основной вклад в величину ρ будут давать слагаемые, значения которых вычислены для S , близких к верхнему пределу интегрирования $2S_F$. Иными словами, значимыми в сумме будут слагаемые, рассчитанные для максимальных значений волнового вектора. Поскольку в данном случае для

нас важна зависимость ρ от температуры, можно взяв самое большое и значимое слагаемое суммы (вычисляемое для условия $S_p \approx 2S_F$) и записать следующее упрощенное выражение:

$$\rho \approx K \cdot Q(2S_F) |V(2S_F)|^2, \text{ где} \quad (24)$$

K – коэффициент.

Отсюда следует, что температурная зависимость электросопротивления определяется зависимостью от температуры $Q(S)$ и $V(S)$. Однако $V(S)$ – слабо зависит от температуры, поэтому фактически зависимость $\rho(T)$ определяется изменением величины структурного фактора, рассчитанного для волнового вектора $2S_F$.

Применяя данную модель для аморфных металлических сплавов удалось установить, что для большинства АМС значение $2S_F$ находится вблизи значения S , соответствующего первому максимуму структурного фактора $Q(S)$, см. рис. 10.6. Данное обстоятельство приводит к тому, что температурная зависимость $\rho(T)$ аморфных сплавов определяется относительным положением $2S_F$ и $S_{Q_{max}}$.

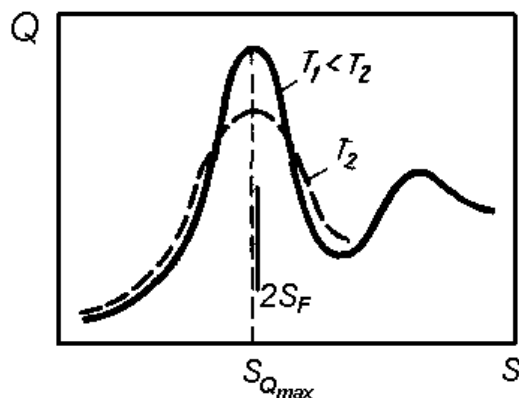


Рис. 10.6 Зависимость структурного фактора АМС от волнового вектора. Приведены кривые $Q(S)$ для двух различных температур

Из структурных исследований известно, что при увеличении температуры основной максимум структурного фактора уширяется, уменьшаясь по амплитуде, что обусловлено общим тепловым умень-

шением степени упорядоченности ионов. Уменьшение значения $Q(2S_F)$ с ростом температуры (при тех же значениях S) ведет в соответствии с (24) к уменьшению значений электросопротивления. Очевидно, что при этом ТКС материала - отрицательный.

Другим большим преимуществом дифракционной модели является возможность объяснения зависимости ТКС от состава то есть изменение его знака при изменении состава.

Если электроны проводимости рассматриваются как вырожденный газ со сферической поверхностью Ферми тогда

$$2S_F = 2(3\pi^2 n)^{1/3} = 2(3\pi^2 / (eR_H))^{1/3}, \text{ где} \quad (25)$$

n - плотность электронов;

e - заряд электрона;

R_H - коэффициент Холла.

или иначе,

$$S_F = \frac{3\pi^2 n_e N_0 \rho}{M_{cp}}, \text{ где} \quad (26)$$

n_e – среднее число электронов на атом;

ρ - плотность материала;

M_{cp} – средняя атомная масса;

N_0 – число Авогадро.

Иными словами диаметр сферы Ферми зависит от концентрации электронов проводимости в материале. Соответственно, относительное положение S_{Qmax} и $2S_F$ будет определяться концентрацией валентных электронов. Например, для чистых переходных металлов с валентностью $Z=1$ значения $2S_F$ меньше, чем S_{Qmax} . Следовательно, при увеличении температуры сопротивление сплавов будет увеличиваться т.к. при данных значениях S (близких к величине $2S_F$ но отличающихся от S_{Qmax}) структурный фактор возрастает с ростом температуры. Это та область волновых векторов, в которой проявляется уширение главного максимума структурного фактора (см. рис. 10.6). Таким образом, ТКС сплавов положителен. Добавление поливалент-

ных металлов приводит к увеличению n , повышению $2S_F$, и возрастанию удельного значения электросопротивления (через возрастание величины $Q(S)$ при приближении $2S_F$ к S_{Qmax}). В области составов, когда $S_p \approx 2S_F$ ТКС сплавов будет уже отрицательным.

В реальных металлических аморфных сплавах ситуация, конечно, намного сложнее. Помимо структурного фактора на величину электросопротивления при повышении температуры оказывает влияние и фононный спектр сплавов. Дело в том, что рассеяние на фононах (точно так же как и в кристаллических сплавах) увеличивает электросопротивление материала и если температурная зависимость структурного фактора предполагает отрицательный ТКС, а учет фононов - положительный, результат будет определяться конкуренцией двух этих процессов. Поэтому теория Займана модифицировалась с целью учета фононного спектра и учета неупругого рассеяния электронов на фононах.

Изменения касались в большей степени методов расчета структурного фактора сплавов для учета неупругого рассеяния электронов проводимости на фононах. Вместо статического структурного фактора используют динамический структурный фактор, зависящий от колебаний ионов. Кроме того учитывают уменьшение рассеяния электронов на ионах из-за колебаний последних, вводя безразмерный фактор Дебая-Валлера. В результате выражения становятся намного сложнее и более громоздкими, однако такая модифицированная теория Займана дает в ряде случаев очень хорошее количественное согласие с экспериментом.

Фактор Дебая-Валлера - безразмерный коэффициент (W) характеризующий влияние колебаний атомной решетки (т.е. фононов) на процессы рассеяния или излучения в твердом теле без отдачи. Фактор W определяет температурную зависимость вероятности процессов, при которых импульс передаётся кристаллу как целому, без изменения состояния системы фононов. Наличие тепловых колебаний атомной решетки уменьшает интенсивность процессов рассеяния. Первоначально фактор Дебая-Валлера был введен для рассмотрения процессов рассеяния в кристаллах, но оказалось, что им можно пользо-

ваться и в случае АМС. В качестве примера приведены выражения для динамического структурного фактора $Q^R(S)$:

$$Q^R(S) = \left\{ Q_0(S) + \frac{3(\hbar Q)^2}{Mk\theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right\} e^{-2W(Q)}, T > \theta_D \quad (27)$$

$$Q^R(S) = \left\{ 1 + 3,29 \frac{3(\hbar Q)^2}{Mk\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right\} Q_0(S) e^{-2W(Q)}, T \ll \theta_D \quad (28)$$

где $Q_0(S)$ - статический структурный фактор упругого рассеяния;

M - масса иона;

e^{-2w} - фактор Дебая-Валера;

θ_D - температура Дебая.

Поскольку величина коэффициента перед температурой имеет порядок не больше чем 10^{-2} , можно считать, что вклад фононного рассеяния в температурную зависимость электросопротивления аморфных сплавов мал. В области высоких температур фононное рассеяние, согласно (27), дает зависимость $\rho \sim T$. Однако изменение структурного фактора $Q_0(S)$ в (24), как и в случае жидкого металла, пропорционально T , и если выполняется условие $Q \approx 2S_F$, то получается, что $\rho \sim -T$. Следовательно, можно предположить, что при высоких температурах $T > \theta_D$ знак ТКС аморфных сплавов контролируется соотношением вкладов от структурного фактора, с одной стороны, и от фононного рассеяния, с другой. В области промежуточных температур, $T < \theta_D$, фононное рассеяние, согласно (28), дает закон $\rho \sim T^2$. На рисунке 10.7 в качестве примера показаны рассчитанные зависимости электросопротивления аморфных сплавов Ni - P от температуры и химического состава. Расчет проводился на основе модели СПУТС (жесткие сферы двух сортов), используемой для определения $Q_0(S)$. На рисунке приведены не абсолютные значения, а приведенные. Фактически температурная зависимость отношения структурных факто-

ров равнозначна температурной зависимости приведенного сопротивления (см. выражение 24).

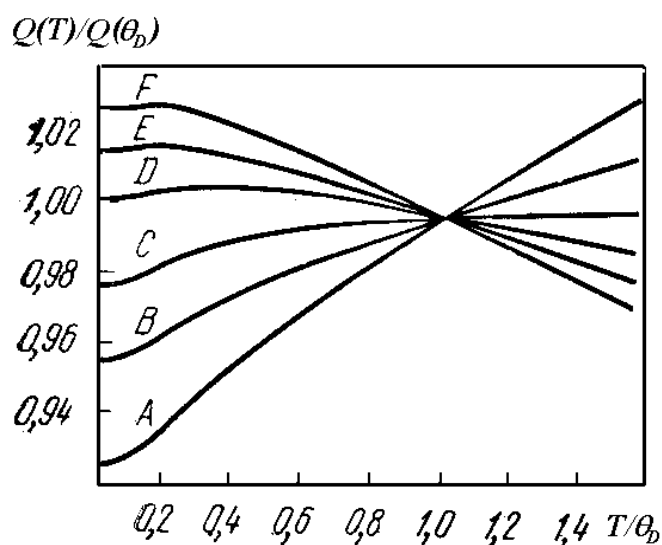


Рис. 10.7 Рассчитанные соотношения для зависимостей электро-сопротивления аморфных металлических сплавов Ni-P от температуры и составов

Как видно из рисунка в области низких температур от $T=0$ расчет дает закон T^2 , а в области высоких температур, при $T > 0,5 \theta_D$ - закон T . С ростом концентрации фосфора (кривые A - E) знак ТКС меняется с положительного на отрицательный. Все это хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

11. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

11.1. Коллинеарный и неколлинеарный ферромагнетизм аморфных металлических сплавов

Известно, что большое количество металлических сплавов обладает корпоративными магнитными свойствами. Это означает, что в некотором интервале температур магнитные моменты в таких материалах способны самопроизвольно упорядочиваться, формируя определенный магнитный порядок. Это может быть ферромагнитное упорядочение (моменты параллельны друг другу), это может быть анти-

ферромагнитное или ферримагнитное упорядочение (две магнитные подсистемы, ориентированные навстречу друг другу), это могут быть более сложные виды магнитных фаз, таких как спиновое стекло, сперомагнетизм и т.п. Возникновение магнитного упорядочения обусловлено тем, что между носителями магнитного момента (спинами электронов) существует взаимодействие, которое приводит к вполне определенному взаимному ориентированию магнитных моментов в пространстве. Это специфическое квантово-механическое взаимодействие, которое называется обменным взаимодействием. Поскольку АМС характеризуются отсутствием атомного упорядочения, а обменное взаимодействие сложным образом зависит от расстояния между взаимодействующими моментами, долгое время считалось, что в аморфной структуре ферромагнетизм невозможен и его наличие является следствием атомного упорядочения в кристаллической структуре чистых ферромагнитных материалов (Co, Fe, Ni и др.) или их сплавов. Однако в 1960 г советский физик Губанов в статье опубликованной в журнале ФТТ теоретически обосновал возможность ферромагнитного упорядочения в аморфных материалах, а в 65 году были получены ферромагнитные пленки Co-P и Ni-P.

К настоящему моменту количество аморфных ферромагнитных сплавов очень велико, составы их весьма разнообразны, тем не менее, взяв элементный состав сплавов за основу, можно выделить четыре основные группы ферромагнитных АМС.

1. Переходный металл - переходный металл, например Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Cr.

2. Переходный металл — нормальный металл, например (Co, Fe, Ni) - Au, (Co, Ni) - Ag, (Fe, Ni) - Pd, (Fe, Ni) – Pt. В скобках стоят элементы, каждый из которых может независимо от других формировать АМС (например, Co-Au), но могут образовывать АМС и в виде сложного, многоэлементного сплава (например, Co-Fe-Au).

3. Переходный металл - металлоид-аморфизатор, например (Co, Fe, Ni)-(B, P, C, Si, Ge).

4. Переходный металл - редкоземельный металл, например (Co, Fe, Ni) - (Gd, Tb, Er, Ho, Nd, Pr, Sm, Y, Dy, Lu, Tm, Yb). Следует за-

метить, что большинство сплавов этой группы являются ферромагнетиками.

Если представить себе визуальную картину расположения магнитных моментов в кристаллических и аморфных сплавах, то она будет подобна схемам, показанным на рис. 11.1 (в данных схемах, предполагается, что магнитный момент локализован на атоме, т.е. пространственно он неподвижен, но его ориентация определяется обменным взаимодействием). Рисунок 11.1 а показывает расположение магнитных моментов в кристаллическом ферромагнетике (а пределах одного домена). В большом круге показан суммарный магнитный момент, который является алгебраической суммой локальных (атомных) магнитных моментов. На рис. 11.1 б показан наиболее простой случай ферромагнитного состояния для АМС – «коллинеарный ферромагнетизм»: атомы неупорядоченно расположены в пространстве, но все магнитные моменты выстраиваются взаимно параллельно (коллинеарно). Характерно, что в этом случае суммарный вектор намагниченности также как и в случае кристаллического сплава имеет строго фиксированное направление – спонтанная намагниченность стремится к насыщению. Такая картина характерна для АМС 3d-переходных (1,2,3 группы).

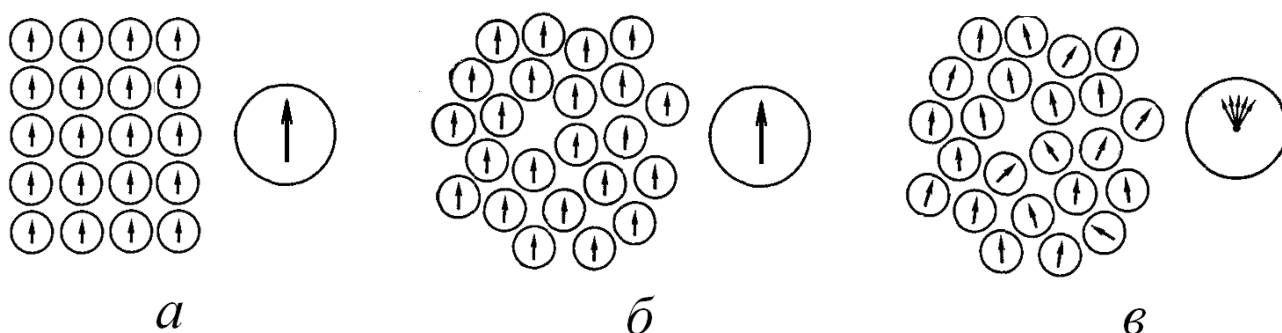


Рис.11.1 Расположение атомных магнитных моментов и суммарная спонтанная намагниченность:

а - кристаллический сплав;

б - АМС на основе переходных металлов (коллинеарный ферромагнетизм);

в - АМС на основе редкоземельных металлов (неколлинеарный ферромагнетизм)

Другой случай представлен на рис. 11.1 в. Здесь магнитные моменты разориентированы и ферромагнитное состояние совершенно не насыщено. Однако, поскольку угол между магнитными моментами не равен 180° , возникает возможность для появления спонтанного намагничивания. Такое состояние имеет место в соединениях типа редкоземельный магнетик – переходной металл, относимых к неупорядоченным ферромагнетикам. Подобное магнитное состояние возникает, когда наряду с относительно слабым обменным взаимодействием существует сильная локальная магнитная анизотропия у редкоземельных атомов, вследствие чего и возникает неупорядоченность в расположении магнитных моментов. В аморфном состоянии, поскольку имеются локальные различия атомных конфигураций, величина магнитной анизотропии и ее направление также должны локально различаться. Вследствие этого параллельность между магнитными моментами, обусловленных обменным взаимодействием, может частично нарушаться и в результате конкуренции процессов упорядочения и разупорядочения могут возникать спиновые конфигурации, подобные тем, что показаны на рис. 11.1 в. Данный тип упорядочения может быть назван неколлинеарный ферромагнетизм.

В аморфных металлах встречается еще один тип магнитной неупорядоченности, проявляющийся в таких кристаллических материалах, как оксиды (ферриты), а именно - ферримагнетизм. Если в аморфном сплаве, содержащем два сорта магнитных атомов, A и B , обменные интегралы пар $A-A$ и $B-B$ положительны, а обменные интегралы $A-B$ отрицательны, то возникает состояние, в котором магнитные моменты A и магнитные моменты B противоположны друг другу (рис. 11.2).

Когда магнитный момент B больше магнитного момента A , или наоборот, возникает спонтанный магнетизм, который определяется как ферримагнетизм. На рис. 11.2 магнитные моменты A и B антипараллельны, но магнитные моменты атомов одного сорта могут быть разориентированы на малый угол и поэтому так же, как и в случае, показанном на рис. 11.1, может возникнуть влияние локальной магнитной анизотропии. В качестве примера аморфных ферримагнетиков можно указать на аморфные пленочные сплавы на основе редко-

земельных элементов с Fe и Co, весьма перспективные для применения в устройствах магнитной записи. В магнитном поведении таких сплавов проявляется так называемый *компенсационный эффект*, характерный для ферримагнетиков вообще.

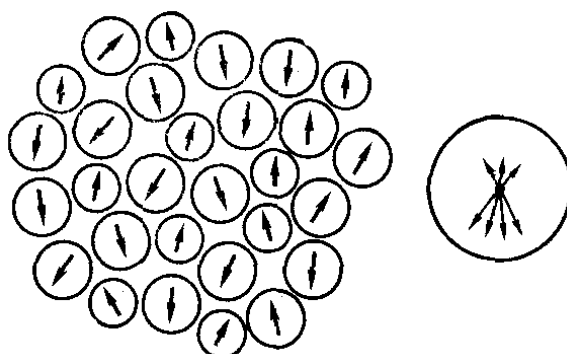


Рис. 11.2 Аморфный ферримагнетик

Компенсационный эффект заключается в том, что, когда сумма магнитных моментов атомов сорта A и сумма магнитных моментов атомов сорта B равны друг другу, спонтанная намагниченность полностью исчезает. Важными факторами здесь являются концентрации атомов A и B (химический состав сплава) и температура. Состав сплава и температура, при которой имеет место эффект компенсации, называют соответственно компенсирующим составом и температурой компенсации. Варьируя концентрации атомов вблизи компенсирующего состава, можно регулировать величину спонтанной намагниченности, в том числе делать ее достаточно малой. С другой стороны, если между магнитными моментами A и B имеются существенные различия, то может возникнуть сильная наведенная магнитная анизотропия, ось которой перпендикулярна плоскости пленки. Важным обстоятельством при этом является формирование цилиндрической доменной структуры в аморфных магнитных тонких пленках.

Исследуя процессы намагничивания аморфных ферромагнитных пленок наблюдают явления магнитного насыщения и магнитного гистерезиса, точно также как в обычных кристаллах. Это свидетельствует о том, что аморфные ферромагнетики, точно так же как и кристаллические, в отсутствии внешнего магнитного поля разбиваются на домены с тем, чтобы понизить значение суммарной внутренней энер-

гии. В этом смысле, нет никакой качественной разницы между кристаллическими и аморфными материалами. С другой стороны, существуют количественные различия в магнитных характеристиках аморфных и кристаллических сплавов, обусловленные структурными особенностями этих материалов.

11.2. Магнитомягкость аморфных металлических сплавов

Одно из основных отличий магнитных свойств аморфных сплавов заключается в том, что они являются магнитомягкими материалами, то есть они обладают низкими значениями коэрцитивной силы (H_C) и высокими значениями магнитной проницаемости (μ). Действительно, рекордно низкие значения коэрцитивной силы были получены именно в железо - никелевых аморфных сплавах, в которых достигнуты значения $H_C = 0,15$ А/м, что является безусловным рекордом, а значения $H_C \sim 0.4 - 0.5$ А/м (являющиеся рекордом для кристаллических сплавов), встречается довольно часто у АМС различного элементного состава. Кроме этого в АМС достигнуты значения проницаемости равные 750 000, что также является рекордным значением. Причина таких низких значений H_C кроется в неупорядоченной и изотропной структуре АМС.

Величина магнитного гистерезиса, а соответственно и значение H_C , определяются потерями на перемагничивание. Известны два механизма перемагничивания любого ферромагнитного материала: вращение (переориентация под действием внешнего магнитного поля) вектора намагниченности (I_S) и смещение доменных границ (доменных «стенок»). Максимальная величина коэрцитивной силы при перемагничивании однородным вращением вектора I_S соответствует полю анизотропии (H_a) и определяется константой магнитной анизотропии материала (K_a), так что:

$$H_C \equiv H_a = 2K_a / I_S \quad (29)$$

В общем случае магнитная анизотропия материала является интегральной величиной, однако основной вклад в ее значение вносит

кристаллографическая анизотропия. Очевидно, что в случае аморфной структуры этот вклад в анизотропию магнетика будет отсутствовать, следовательно основные потери на перемагничивание будут определяться движением доменных границ.

При перемещении доменной стенки в объеме ферромагнетика под действием внешнего магнитного поля, происходит ее взаимодействие со структурными дефектами, и это взаимодействие препятствует свободному движению границы. Чем больше величина силы, с которой граница домена взаимодействует с дефектом (сила пиннинга), тем, соответственно, выше должна быть напряженность критического магнитного поля ($H_{кр}$), необходимого для преодоления этого взаимодействия и обеспечения дальнейшего перемещение доменной стенки (т.е. для обеспечения перемагничивания материала). В этом случае величину H_C определяет максимальный градиент граничной энергии, связанный с существованием магнитно-активных дефектов (фактор пиннинга). Коэрцитивная сила будет определяться критическим полем $H_{кр}$, которое, в свою очередь, равно:

$$H_C \equiv H_{кр} = 1/2 I_S \cdot (d\gamma/dx)_{max} \quad (30)$$

где $(d\gamma/dx)_{max}$ - максимальный градиент граничной энергии γ на пути движения доменной границы, связанный с фактором пиннинга. Наиболее эффективными центрами пиннинга являются границы зерен поликристаллического материала. Очевидно, что в аморфном ферромагнетике такие структурные дефекты (границы зерен) отсутствуют, следовательно, отсутствует и основная причина для значительных потерь при перемагничивании. Конечно, считать АМС бездефектным нельзя, обычно их наоборот рассматривают как материалы с очень высокой плотностью дефектов, однако сами дефекты чрезвычайно малы (размером не более нескольких межатомных расстояний). Размеры доменной стенки (ширина доменной границы) значительно больше, чем размер этих дефектов ($\sim 10-50$ нм) поэтому в таких условиях стенка как бы не замечает этих дефектов. Если пиннинг и происходит, то он во-первых слабый, а во-вторых он равномерный и ус-

редненный по объему материала. Доменная стенка перемещается в поле постоянной силы, и это не может привести к фиксации её в каких-то выделенных местах.

Тем не менее, АМС проявляют магнитный гистерезис, обусловленный действием целого ряда факторов. Можно привести в порядке значимости пять механизмов, определяющих потери на перемагничивание в аморфных металлических сплавах, и численные оценки значения коэрцитивной силы, связываемые с каждым из механизмов.

1. Объемный пиннинг доменных стенок на неоднородностях (дефектах) аморфной структуры. Указанная сила пиннинга пропорциональна магнитострикции аморфного сплава ($H_C < 0,008-8$ А/м).

2. Релаксационные эффекты, обусловленные локальными структурными перестановками ($H_C < 0,008-0,8$ А/м).

3. Пиннинг на кластерах, с отличным от среднего химическим ближним порядком ($H_C < 0,08$ А/м).

4. Пиннинг на неровностях и неоднородностях поверхности образца ($H_C < 0,4$ А/м).

5. Внутренние флуктуации обменной энергии и локальной анизотропии ($H_C < 10^{-4}-0,08$ А/м).

Основной вклад в коэрцитивность АМС вносит именно объемный пиннинг доменных стенок на дефектах структуры в магнитострикционных сплавах. Чем выше магнитострикция сплава, тем выше уровень упругих напряжений, порожденных дефектами, тем соответственно выше значение коэрцитивной силы:

$$H_C(T) \sim \frac{\lambda_S}{I_S} (\langle K_a \rangle)^{1/4}, \quad (31)$$

где λ_S – магнитострикция насыщения; $\langle K_a \rangle$ – среднее значение константы анизотропии; I_S – намагниченность насыщения. Таким образом уменьшение значения H_C аморфных металлических сплавов может быть достигнуто за счет снижения их магнитострикции.

В так называемых нулевых ферромагнетиках, обладающих нулевой магнитной анизотропией и крайне низкой магнитострикцией,

реализуется и совершенно уникальное состояние. В них параллельность магнитных моментов поддерживается только за счет энергии обменного взаимодействия, а магнитный поток замыкается внутри образца вследствие конкуренции с магнитостатической энергией. Как видно из схемы на рис. 11.3, в этом случае направление вращения магнитного момента в некоторых частях образца одинаково, в результате чего может возникнуть так называемая круговая доменная структура.

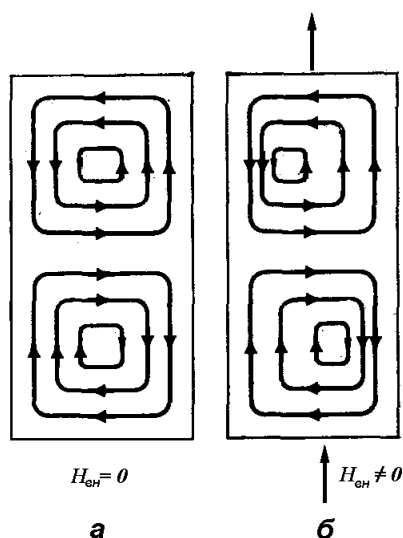


Рис. 11.3 Схема распределения намагниченности в полностью изотропном ферромагнетике

В таких сплавах процесс намагничивания происходит не посредством движения круговых доменов или перемещением границы доменов. Потери на перемагничивание сводятся только к классическим потерям на вихревые токи, которые локализуются в областях круговых доменов. Это приводит к снижению суммарных потерь, что имеет важное значение для материалов, применяемых в качестве сердечников трансформаторов.

Помимо коэрцитивной силы важными характеристиками любого ферромагнитного материала являются температура Кюри (T_C) и средний атомный магнитный момент (μ). Температура Кюри определяет температурный диапазон существования ферромагнитного состояния в сплаве и отражает величину обменного взаимодействия. Величина

магнитного атомного момента определяет собственно величину намагниченности насыщения материала, содержащего ФМ элемент. Рассмотрим, как изменяются эти величины при аморфизации.

11.3. Влияние аморфизации на температуру Кюри и атомный магнитный момент

Самый очевидный и наиболее точный способ определения влияния аморфизации на величину T_C и μ заключается в сравнении магнитных характеристик чистых ферромагнетиков (железо, кобальт или никель), находящихся в аморфном состоянии, с характеристиками кристаллических аналогов (кристаллическое железо, кобальт или никель). Однако до сих пор не разработаны методы получения чистых аморфных ферромагнетиков, стабильных в области комнатных температур. Поэтому для сравнения приходится использовать более стабильные аморфные системы - сплавы на основе ферромагнитных элементов, несмотря на то, что однокомпонентные аморфные материалы более удобны для изучения физики ферромагнетизма, поскольку они имеют только топологический беспорядок, тогда как в АМС, кроме топологического беспорядка, имеется еще и химический беспорядок. Данное обстоятельство привело к тому, что изменение атомного магнитного момента, вызванное переходом в аморфное состояние, изучается на системах, в которых в металл вводят небольшое количество примесей для аморфизации (чаще всего в качестве примесей используют металлоиды), а затем уже, путем экстраполяции к нулевому значению примеси, находят магнитный момент "чистого" аморфного ферромагнетика. Такая экстраполяция является довольно грубым приближением к действительной физической ситуации возникновения обменного взаимодействия в свободном от примесей аморфном ферромагнетике. Однако невозможность получения других данных заставляет рассмотреть имеющиеся экспериментальные результаты по аморфным ферромагнетикам с примесями. Еще более сложно оценить реальные значения температуры Кюри, поскольку они, как правило, выше, чем температуры кристаллизации

сплавов. Тем не менее, оценочные значения были получены. Ниже, в таблицах 4 и 5, представлены сравнительные данные для чистых кристаллических элементов, а также относительные изменения намагниченности насыщения и температуры Кюри металлов при переходе из кристаллического (индекс "к") состояния в аморфное (индекс "а").

Таблица 4

	Fe(ОЦК)	Co(ГЦК)/Co(ГПУ)	Ni(ГЦК)
T_C (К)	1044	1388 / 1360	627
μ_{am} 0 К (μ_B)	2,2	1,75 / 1,72	0,62
σ_s при 0 К ($A \cdot m^2/kg$)	222	166 / 163	59
σ_s при 298 К ($A \cdot m^2/kg$)	217	165 / 162	55

Таблица 5

	Fe	Co	Ni
$\mu_{ат, А} / \mu_{ат, К}$	0.20 - 0.60	0.95 - 1.00	0.30 - 0.60
$T_{C,А} / T_{C,К}$	< 1	< 1	0.6 - 0.8
$\mu_{ат, А}$ (μ_B)	0,44-1,32	1,66-1,75	0,19-0,37

Из приведенных данных следует, что удельный атомный магнитный момент, а следовательно и намагниченность насыщения железа и никеля довольно значительно уменьшаются при переходе из кристаллического состояния в аморфное. В меньшей степени изменяется магнитный момент атома кобальта. Для всех трех металлов T_C в аморфном состоянии ниже, чем в кристаллическом. Сопоставление с абсолютными значениями магнитного момента и температуры Кюри для кристаллических элементов показывает, что после аморфизации элементами, заслуживающими внимание остаются железо и кобальт. Поскольку у Ni магнитный момент становится равным 0,2-0,4 μ_B , а температуры Кюри становятся близкими к комнатным температурам (376-500 К).

Качественно понятно, почему в аморфных ферромагнитных металлах магнитный момент и T_C имеют более низкие значения относи-

тельно кристаллических аналогов. Как химический, так и топологический атомный беспорядок, характеризующий аморфные вещества, приводит к возникновению флуктуаций обменного взаимодействия. Это связано с тем, что обменный интеграл зависит как от расстояний между атомами, так и от конфигураций связей между ближайшими соседями. В аморфных сплавах дисперсия обменного интеграла представляется в виде распределения Гаусса

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\Delta J \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(J_{ij})^2}{2\Delta J^2}\right], \quad (32)$$

тогда температура Кюри аморфного материала может быть выражена следующим образом:

$$T_C^a = T_C^k \left(1 - \frac{2}{Z} \frac{(\Delta J)^2}{J_0^2}\right), \text{ где} \quad (33)$$

Z -число ближайших соседей;

T_C^a , T_C^k - температура Кюри аморфного (a) и кристаллического (k) материала;

J_0 - обменный интеграл для кристаллического материала.

$(\Delta J)^2 = \langle J_{ij}^2 \rangle - \langle J_{ij} \rangle^2$ дисперсия – J_{ij} .

11.4. Влияние немагнитных примесей на температуру Кюри и атомный магнитный момент аморфных металлических сплавов

Экспериментальные данные по исследованию влияния аморфизации на магнитные характеристики сплавов свидетельствуют, что T_C аморфных сплавов типа переходной металл - переходной металл и переходной металл - металлоид также как и магнитный момент - уменьшается при увеличении концентрации второго компонента (рис. 11.4).

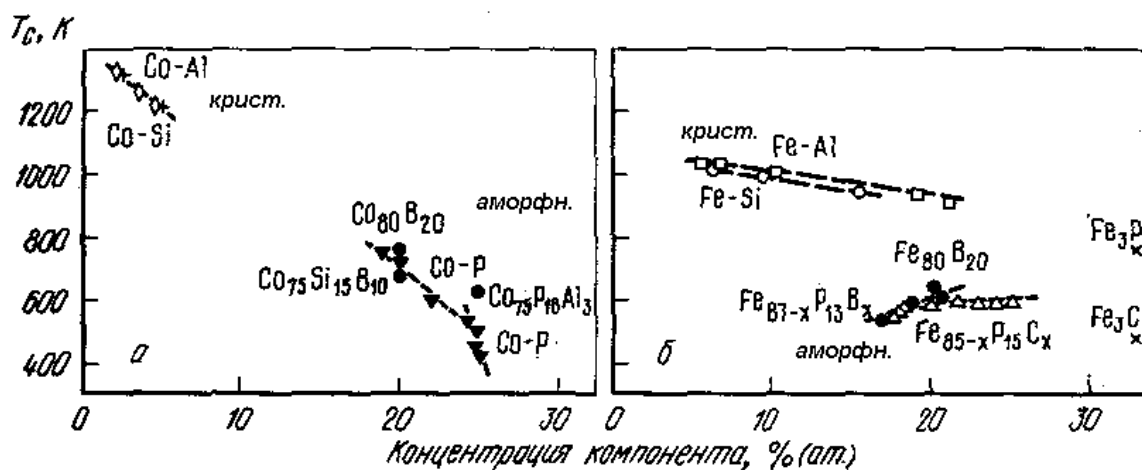


Рис. 11.4 Зависимость температуры Кюри аморфных металлических сплавов на основе кобальта (а) и железа (б) от содержания металлоидов.

Характерно, что для АМС на основе кобальта T_C монотонно понижается с увеличением доли металлоида, причем значения для аморфной фазы линейно экстраполируются к значениям для кристаллических сплавов. В отличие от этих сплавов, значения температуры Кюри сплавов на основе железа значительно различаются для аморфного и кристаллического состояний. Это проявление того факта, что обменное взаимодействие в железе чрезвычайно чувствительно к межатомным расстояниям и локальному окружению.

Анализ большого количества экспериментальных данных по исследованию влияния примесей на температуру Кюри АМС позволяет сформулировать следующие эмпирические правила:

1. В аморфных сплавах T_C всегда ниже, чем в кристаллических материалах (в кристаллических аналогах);
2. Высокие значения T_C присущи АМС на основе кобальта и железа;
3. Аморфизаторы – металлоиды снижают значения T_C ;
4. Добавление никеля, замещение никелем атомов железа или кобальта приводит к значительному уменьшению T_C вплоть до 0 К.

Изменение магнитного момента материала при аморфизации пытаются объяснить на основе модели делокализованных электронов. Полагают, что аморфизация приводит к дополнительной делокализации неспаренных d -электронов. В этом случае локальный магнитный момент определяется не только положением, но и типом и числом ближайших к нему соседних атомов. Теоретические расчеты показывают, что делокализация электронов действительно может уменьшать величину суммарной намагниченности материала и вследствие этого - средний атомный момент.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что как для Co так и для Fe введение в материал металлоида приводит к уменьшению магнитного момента сплава. Тип металлоида количественно может влиять на степень этого уменьшения, но качественно картина не меняется (рис. 11.5).

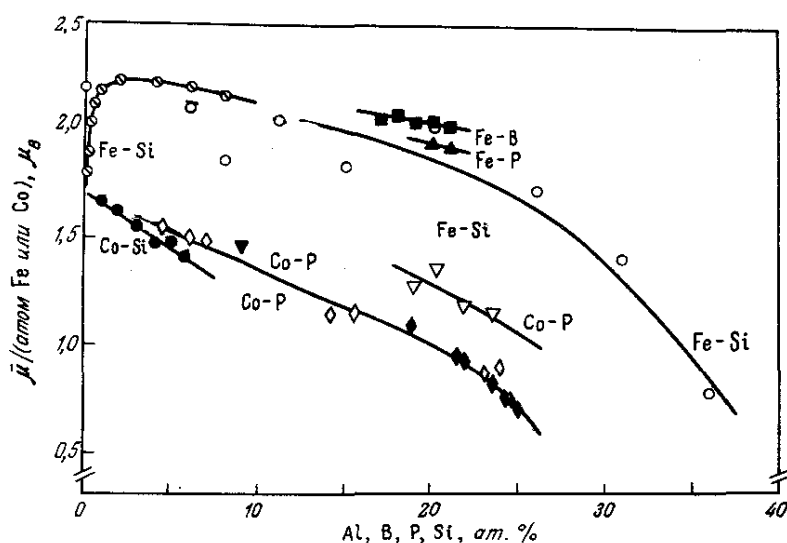


Рис. 11.5 Средний магнитный момент на атом переходного металла в зависимости от концентрации неферромагнитных элементов

Если аморфный сплав более сложный (например, трехкомпонентный), тогда тип третьего компонента значительно влияет на изменение магнитного момента исходного бинарного АМС.. Так например, добавление германия, кремния, увеличивает магнитный

момент аморфного сплава Fe-B, в то время, как добавление углерода и фосфора – снижает (рис. 11.6).

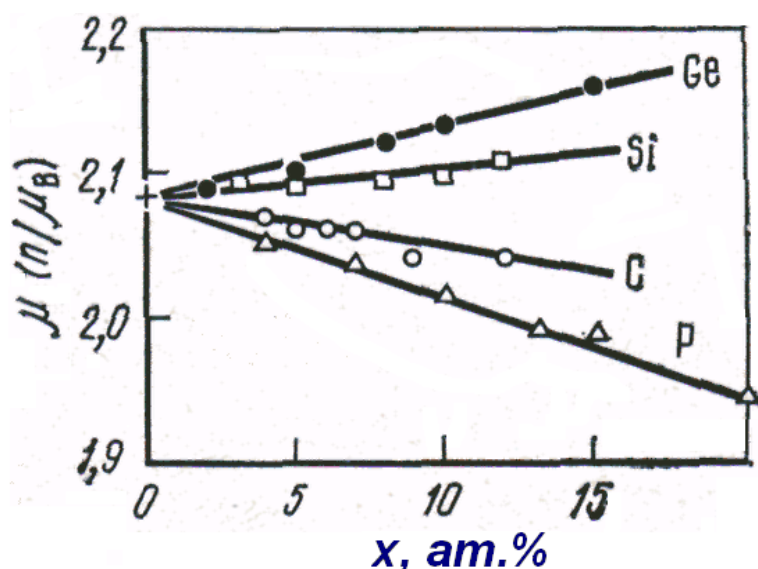


Рис. 11.6 Средний магнитный момент атома железа в аморфных сплавах $Fe_{80}(B_{1-x}M_x)$, где $M = Ge, Si, C, P$

Суммируя экспериментальные факты можно сделать следующее резюме. При аморфизации сплавов, во-первых, происходит делокализация d -электронов атомов переходных элементов и, во-вторых, переход электронов от атомов металлоида к атомам переходного металла. В результате этого средний магнитный момент на атом переходного металла оказывается меньше, чем в кристаллических материалах. Замена Fe на Ni приводит к резкому уменьшению магнитного момента вплоть до нуля. Замена железа кобальтом уменьшает момент до значения $1,25 \mu_B$. И, наконец, введение в сплавы примесей, обладающих собственным магнитным моментом, но проявляющих антиферромагнитные свойства приводит к резкому уменьшению магнитного момента.

Эмпирически установлено правило аддитивности атомных моментов переходного металла. Используя это правило средний атомный момент многих АМС ферромагнитный металл – переходной металл и ферромагнитный металл - металлоид можно предсказать с точностью $\sim 10\%$, предположив, что Fe обладает моментом, равным

2,0 магнетонам Бора, Co - 1,1 μ_B , Ni и металлоиды — 0 μ_B . Другие переходные металлы (Cr, Mn, V) очень быстро понижают момент насыщения вследствие, как полагают, отрицательных (антипараллельных) моментов.

11.5. Особенности аморфных сплавов на основе железа

Очень интересные результаты получены для аморфных сплавов на основе железа (рис. 11.7). Очевидно, что при низкой концентрации примеси (менее 1 ат. %) магнитный момент аморфного сплава на основе железа (квази-чистое аморфное железо) гораздо меньше, чем в кристаллическом железе и величина магнитного момента резко возрастает до значений, сравнимых с кристаллическим железом при увеличении концентрации примеси. Очевидно, что в случае железа топологический беспорядок чрезвычайно сильно влияет на средний атомный магнитный момент сплава и что этого совершенно не наблюдается в сплавах на основе Co и Ni. Причина этого феномена

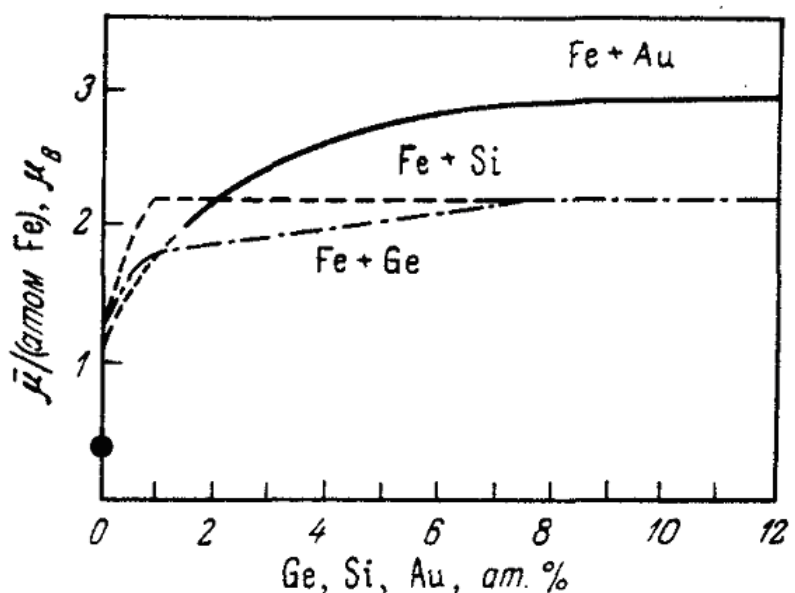


Рис. 11.7 Средний магнитный момент на атом железа в зависимости от концентрации легирующего элемента в АМС Fe-Au, Fe-Si, Fe-Ge и в «чистом» аморфном железе (M)

кроется в том, что для железа значение обменного интеграла таково, что при незначительных изменениях расстояния между атомами обменный интеграл меняет знак. Это в полной мере проявляется и для кристаллического железа. Так в зависимости от легирующего элемента железо в кристаллическом состоянии может пребывать в трех различных модификациях:

а) ОЦК-структура с моментом $2,22 \mu_B$ /атом Fe и ферромагнитным порядком;

б) ГЦК-структура с моментом $0,7 \mu_B$ /атом Fe и антиферромагнитным порядком;

в) ГЦК-структура с моментом $2,9 \mu_B$ /атом Fe и ферромагнитным порядком.

Таким образом, формирование аморфной структуры в квазичистом железе приводит к появлению дисперсии в знаках обменного взаимодействия, часть магнитных моментов ориентируется антипараллельно и как следствие этого намагниченность материала снижается, а вместе с ней уменьшается и магнитный момент на атом.

11.6. Магнитострикция и магнитоупругий эффект (эффект Виллари)

В магнитных материалах существуют два эффекта, которые связаны с процессами намагничивания и перемагничивания и непосредственно на них влияют.

Магнитострикция - это процесс деформации тел при их намагничивании. Природа магнитострикции состоит в том, что взаимодействия, определяющие магнитное состояние материала зависят от расстояния между магнитными атомами или ионами. Поэтому любое изменение магнитного состояния под действием изменения магнитного поля, температуры, упругих напряжений и т.п. приводит к смещению атомов из положения равновесия и тем самым к деформации тела. Характеризуется магнитострикция относительным изменением линейных размеров тела $\lambda = \Delta l / l$ или его объема.

Магнитоупругий эффект или *эффект Виллари* - изменение намагниченности магнитоупорядоченных веществ под действием внешних упругих напряжений. Эффект Виллари термодинамически обратен магнитострикции и обусловлен изменением релятивистских (спин-орбитальных взаимодействий, магнитных дипольных взаимодействий) и обменных взаимодействий при деформации кристалла.

Существует т/д связь между этими явлениями:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_{\sigma,T}, \text{ где} \quad (34)$$

I – намагниченность;

σ - одноосное упругое напряжение.

Таким образом, два эти явления связаны неразрывно друг с другом. При температуре ниже температуры Кюри в ферромагнетике существует спонтанная намагниченность и, следовательно, если магнитострикция не равна нулю то возникает деформация. Деформация создаёт напряжения в материале, которые, вследствие магнитоупругого эффекта, изменяют значение намагниченности. Следовательно, явление магнитострикции приводит к тому, что для перемагничивания требуется некоторая избыточная энергия. Значение магнитоупругой энергии, связанной с линейной магнитострикцией в условиях действия напряжений σ для простейшего случая может быть записано в виде

$$E_{\sigma} = -3/2 \lambda_S \cos^2 \theta, \text{ где} \quad (35)$$

θ -угол между направлением действия напряжений и вектором спонтанной намагниченности I ;

λ_S - магнитострикция насыщения.

Магнитострикция и магнитоупругий эффект приводят к тому, что в аморфном материале появляется одноосная магнитная анизотропия, которая повышает коэрцитивную силу и снижает магнитную проницаемость. В принципе, варьируя составом сплавов можно по-

добрать такое соотношение компонент, когда магнитострикция будет равна нулю и соответственно, одноосная магнитная анизотропия будет сведена к минимуму. На рисунке 11.8 показан пример, когда изменением состава АМС на основе кобальта и железа удается добиться нулевой магнитострикции.

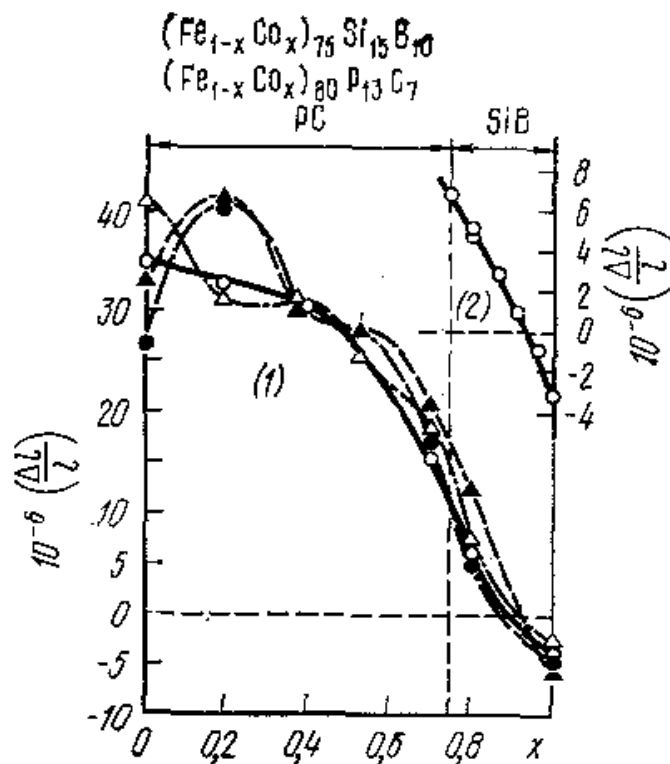


Рис. 11.8 Концентрационная зависимость магнитострикции насыщения аморфных сплавов на основе Co и Fe

Очевидно, что внутренние напряжения в аморфном сплаве могут быть связаны с самим методом получения материала и таким образом изначально присутствовать в пленке или ленте. Эти напряжения безусловно приводят к появлению магнитной анизотропии, что является нежелательным по вышеназванным причинам. Такую анизотропию можно уменьшить при помощи обыкновенного термического отжига, который снимает внутренние напряжения и связанную с ними анизотропию (рис. 11.9). Т.о. подбор составов АМС и проведение контролируемой структурной релаксации позволяет достичь низких значений коэрцитивной силы и высокой магнитной проницаемости, что собственно и требуется от магнитомягких материалов.

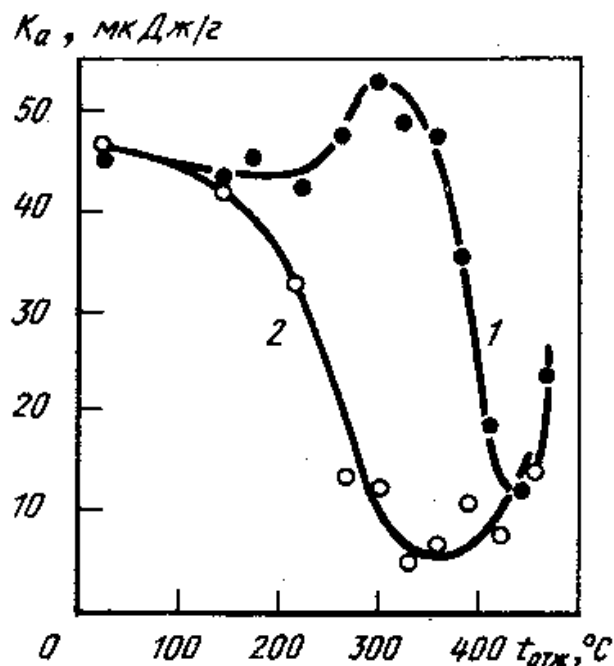


Рис. 11.9 Температурная зависимость константы магнитной анизотропии K_a аморфного сплава $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{20}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ после отжига в магнитном поле, приложенном перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси ленты

12. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОΡФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

12.1. Упругость

Упругость - свойство твердых тел изменять форму и размеры под действием внешних нагрузок и самопроизвольно восстанавливать исходную конфигурацию при прекращении их действия. Упругость тел обусловлена силами межатомного взаимодействия, которые стремятся вернуть тело в состояние равновесия после изменения взаимного расположения атомов, вызванного внешними силами. Очевидно, что межатомное взаимодействие зависит от взаимного расположения атомов и, следовательно, априори упругие свойства аморфных и кристаллических тел будут разными.

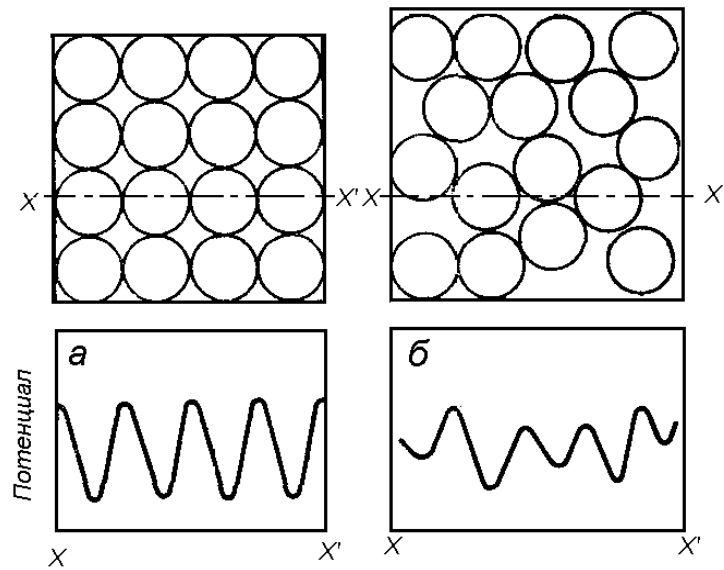


Рис. 12.1 Различия в структуре и виде потенциала кристаллических (а) и аморфных (в) твердых тел

На рис. 12.1 показан потенциал, с которым атомы взаимодействуют друг с другом. Мы как бы сканируем поле этого потенциала, двигаясь по линии $X-X'$. В кристаллах (рис. а) атомы располагаются строго периодически, поэтому и потенциал межатомного взаимодействия (на рисунке показана его проекция на ось $X-X'$) также изменяется строго периодически. Если то же количество атомов расположить хаотично, наподобие того, как они расположены в аморфном материале (рис. б), то площадь, которую занимают атомы в такой двухмерной модели, возрастает и промежутки между атомами станут больше. Самое важное в данном случае то, что потенциал перестает быть периодическим, его величина меняется случайным образом и определяется локальным атомным окружением. Поскольку в аморфных структурах координационное число и межатомные расстояния, по крайней мере в первой координационной сфере, неодинаковы для разных атомов, потенциальная энергия по отношению к окружению также различна для каждого конкретного атома. Следовательно, способность к перемещению тоже не является одинаковой для всех атомов. Однако, в целом, за счет различных уравнивающих процессов макроскопические свойства АМС, определяемые способностью

атомов к смещению относительно положений равновесия, получают-ся изотропными. Поэтому в отношении свойств, отражающих макро-скопическое строение вещества АМС ведут себя как абсолютно изо-тропные тела. Это позволяет при описании аморфных материалов ис-пользовать не тензоры упругих модулей (как это имеет место в слу-чае анизотропных кристаллических тел), а обходиться лишь одной упругой постоянной.

Таким образом:

- аморфный сплав обладает избыточным свободным объемом относительно кристаллического аналога;
- потенциальное поле, например вдоль оси $X-X'$ также переста-нет быть периодическим и высота каждого пика потенциала станет различной;
- способность к перемещению атомов в АМС не является одина-ковой.

Эксперименты показывают, что все упругие модули аморфных сплавов по величине меньше, чем упругие модули кристаллических аналогов и меньше, чем модули кристаллических металлов, входящих в соответствующий сплав в качестве его основы (см. таблицу 6). Это означает, что при упругом деформировании АМС в них возникают меньшие напряжения по сравнению с кристаллическими сплавами, деформированными в такой же степени. Иными словами, АМС менее жестки - при том же значении напряжения, что и кристаллическом материале АМС удлинится или изгибается в большей степени.

Тот факт, что упругие постоянные аморфных металлов меньше соответствующих упругих постоянных кристаллических металлов, можно объяснить, с позиции ослабления средней силы межатомных взаимодействий. Действительно, наличие избыточного объема свиде-тельствует о бóльших межатомных расстояниях в аморфных мате-риалах по отношению к кристаллическим. А в таком случае и сила межатомных взаимодействий становится меньше. Доказательством этого являются эксперименты, которые показывают, что низкотемпе-ратурные отжижки аморфных сплавов приводят к возрастанию значе-ний упругих модулей.

Таблица 6

Упругие модули некоторых аморфных металлических сплавов,
их кристаллических аналогов и чистых металлов

Материал	Структура	Модуль Юнга E , ГН/м ²	Модуль сдвига G , ГН/м ²	Модуль объемной упругости K , ГН/м ²	Коэффициент Пуассона, ν
Pd ₇₈ Cu ₆ Si ₁₆	Ам	98.1	34.8	182	0.41
Pd ₇₈ Cu ₆ Si ₁₆	Кр	130	46.9	194	0.385
Sm ₂ Co ₁₇	Ам	131.	39.4	130.2	0,332
Sm ₂ Co ₁₇	Кр	181.8	57.9	140	0.283
La ₈₀ Al ₂₀	Ам	29			
La ₈₀ Al ₂₀	Кр	39			
Pd ₈₀ Si ₂₀	Ам	68	35	182	0.40
Ni ₇₆ P ₂₄	Ам	95	35	111	—
Co ₇₄ Fe ₆ B ₂₀ .	Ам	179	68	166	0.32
Fe ₈₀ B ₂₀	Ам	169	65	141	0.30
Pd	Кр	137	45	200	0.39
Ni	Кр	233	81	180	0.30
Co	Кр	220	84	194	0.31
Fe	Кр	209	82	174	0.28

Модуль Юнга E - модуль растяжения - в линейной теории упругости изотропных тел отношение напряжения σ к относительному удлинению $\varepsilon = \Delta l / l$ вдоль оси нагружения при одноосном нагружении: $E = \sigma / \varepsilon$ и характеризует способность материалов сопротивляться деформации растяжения.

Модуль сдвига G - один из модулей упругости изотропных тел. По величине равен отношению касательного напряжения τ к величине угла сдвига γ , определяющего искажение прямого угла между плоскостями, по которым действуют касательные напряжения: $G = \tau / \gamma$ и представляет способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объема.

Модуль объемной упругости K - один из модулей упругости изотропной среды. Он равен отношению величины нормального напряжения к величине относительного объемного сжатия, вызванного этим напряжением: $K = \sigma / \theta$, где θ относительное изменение объема. Характеризует способность материала сопротивляться изменению его объема без изменения формы. Обратная величина называется коэффициентом сжимаемости.

Коэффициент Пуассона ν - Величина его равна отношению абсолютного значения относительного поперечного сжатия сечения ε' к относительному продольному удлинению ε , т.е. $\nu = |\varepsilon'|/\varepsilon$. Коэффициент Пуассона определяется также как отношение относительного сужения (расширения) к относительному продольному удлинению (сжатию) при упругом растяжении.

12.2. Прочность и твердость

Важными особенностями АМС являются их высокие твердость и прочность. Конечно, как твердость, так и прочность в значительной степени определяются химическим составом сплавов, однако в АМС на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твердость HV может достигать значений >1000 , а предел прочности σ - выше $4,0 \text{ ГН/м}^2$ (см. таблицу 7). Эти значения больше, чем максимальные значения предела прочности и твердости используемых в настоящее время металлических материалов. Так, прочность проволоки из некоторых аморфных сплавов на железной основе примерно на $1,0 \text{ ГН/м}^2$ выше прочности так называемой рояльной проволоки (см рис. 12.2).

Таблица 7

Твердость и прочность некоторых аморфных сплавов

HV - твердость по Виккерсу, определяется по отпечатку алмазной четырехгранной

Сплав	HV , кгс/мм ²	σ , ГН/м ²	E , ГН/м ²	σ/E	HV/σ
$Fe_{80}B_{20}$	1080	3.5	170	0.020	3.1
$Fe_{62}Mo_{20}C_{18}$	970	3.9	-	-	2.9
$Fe_{46}Cr_{16}Mo_{20}C_{18}$	1130	4.0	-	-	2.8
$Co_{73}Si_{15}B_{12}$	910	3.1	90	0.034	3.0
$Co_{44}Mo_{36}C_{20}$	1190	3.9	-	-	3.1
$Co_{34}Cr_{28}Mo_{20}C_{18}$	1400	4.1			3.4
$Ni_{78}Si_{10}B_{12}$	860	2.5	80	0.034	3.4
$Ni_{34}Cr_{24}Mo_{24}C_{18}$	1060	3.55	-	-	3.0
Рояльная проволока		3.0	210	0.015	

пирамидки. Число твердости - отношение нагрузки (в кгс) к площади отпечатка в (мм²).

Прочность – способность твердых тел сопротивляться разрушению или необратимому изменению формы.

Твердость - способность твердых тел сопротивляться пластическому деформированию или хрупкому разрушению при локальном нагружении.

Предел прочности это предельное напряжение, соответствующее максимальной нагрузке. После достижения предела прочности на образце образуется шейка и наступает разрушение.

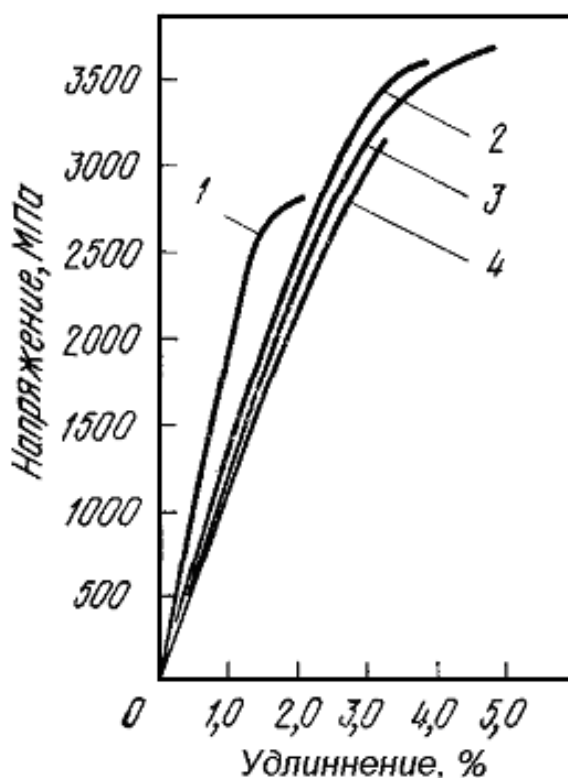


Рис. 12.2 Диаграммы деформации аморфного металлического сплава $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ и рояльной проволоки:

1 – рояльная проволока $\varnothing 0,18$ мм;

2 – АМС после волочения $R=85$ %;

3 – АМС после волочения $R=36$ %;

4 – АМС (проволока $\varnothing 0,18$ мм) не подвергнутый волочению

Удивительно то, что значения σ/E для АМС равны 0,02—0,03, что составляет почти половину от значения $\sigma/E = 0,05$, отвечающего теоретической прочности. Это существенно выше, чем величина для наиболее прочных из используемых ныне металлических материалов, для которых σ/E составляет всего лишь 10^{-5} - 10^{-2} . Отношение твердости к прочности HV/σ составляет 2,5—3,0, что близко к теоретиче-

ской величине 2,9 для идеально пластичных тел, не претерпевающих деформационного упрочнения. Следовательно, аморфные металлические сплавы это высокопрочные материалы.

Важным фактором, влияющим на прочностные характеристики аморфных сплавов, является их состав. Было установлено, что механические свойства коррелируют с числом валентных электронов, приходящихся на атом металла (e/a). Во-первых, при добавлении атома металлоида (М) в сплав типа Fe-М микротвердость меняется линейно, причем, чем больше по периодической системе порядковый номер группы и период данного металлоида, тем ниже твердость сплава на основе железа. То есть, микротвердость уменьшается в ряду сплавов $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{80}C_{20}$, $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}P_{20}$, $Fe_{80}Ge_{20}$. Во-вторых, при легировании АМС NiSiB атомами 3d - переходных металлов обнаружена очевидная взаимосвязь между всеми тремя механическими характеристиками (HV , E и σ), с одной стороны, и величиной e/a с другой: если среднее число электронов в сплаве снижается, то HV , E и σ повышаются и наоборот (см. рис. 12.3).

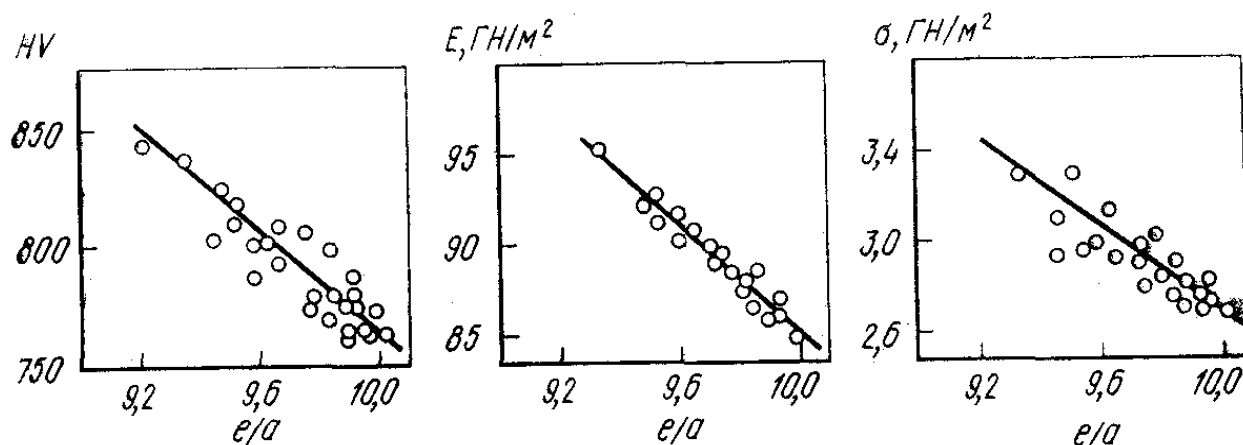


Рис. 12.3 Влияние легирования 3d-переходными металлами (ТМ) на твердость HV , модуль Юнга E и предел текучести σ аморфных металлических сплавов $(Ni-TM)_{75}Si_{18}B_{17}$

Это обстоятельство свидетельствует о том, что изменения твердости и прочности АМС отражают изменения в химической связи между металлическими и металлоидными атомами. При этом пред-

полагается, что в результате заполнения электронами атомов металлоидов валентных уровней атомов переходных металлов, входящих в состав сплава, возникает частичная связанность электронных состояний за счет *sd*-гибридизации в атомах металлов и *sp*-гибридизации в атомах металлоидов. По всей видимости, гибридизация приводит к возрастанию доли ковалентности в межатомных связях, что делает эти связи более направленными, а это сказывается и на прочности АМС.

Причина высокой прочности аморфных сплавов кроется в их структуре. В кристалле при приложении касательного одноосного напряжения деформация происходит вследствие того, что дислокация, изображенная в центре рисунка 12.4, при своем движении смещает одну часть кристалла относительно другой. Поэтому прочность кристалла определяется подвижностью дислокаций. Чем выше подвижность дислокаций, тем быстрее начинается пластическое течение материала и тем, соответственно, ниже прочность материала.

В аморфном твердом теле не существует кристаллографических плоскостей и поэтому при приложении касательного напряжения к группе атомов скольжения, как результата движения дислокаций, не происходит. В этом случае на разные атомы действуют различные по направлению и величине силы, и поэтому аморфное твердое тело должно деформироваться путем перемещения групп атомов. Это требует гораздо больших значений напряжения. Отсутствие кристаллографических плоскостей в аморфном материале определяет несколько иные механизмы деформации и разрушения этих материалов при одноосном растяжении, отличные от механизмов кристаллических тел.

При увеличении нагрузки в кристаллическом материале сначала выполняется закон Гука, а затем наблюдается значительное деформационное упрочнение, связанное с размножением дислокаций и междислокационным взаимодействием (рис. 12.5 а). При этом, после достижения предела текучести, деформация распространяется за счет одновременного протекания скольжения в различных частях образца (*предел текучести - напряжение, при котором начинает развиваться необратимая пластическая деформация*).

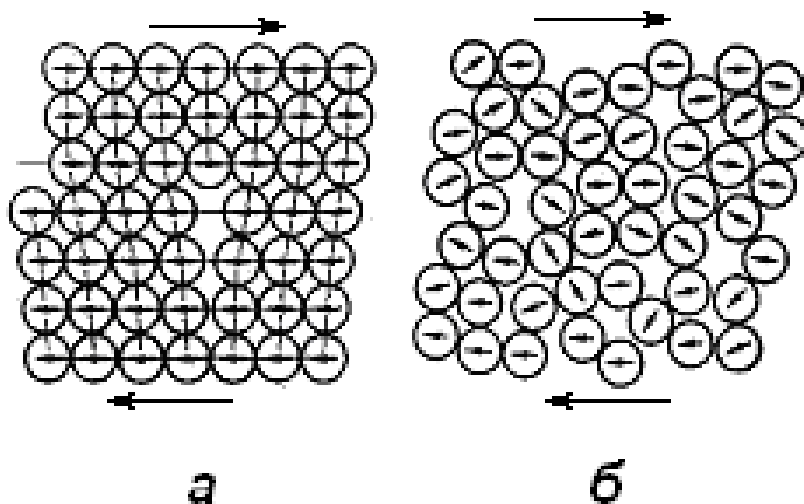


Рис. 12.4 Схема деформации твердых тел:
 а – процесс деформации как следствие движения дислокаций;
 б – процесс деформации посредством движения групп атомов в аморфных материалах

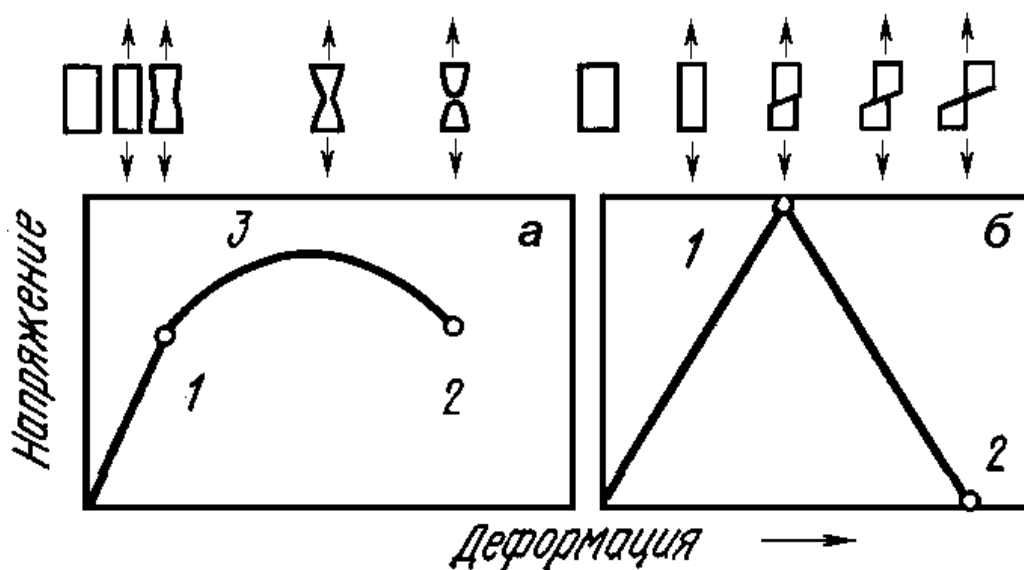


Рис. 12.5 Диаграммы деформации и изменения формы образца в ходе деформирования кристаллических (а) и аморфных (б) металлов:

1- предел текучести; 2 – разрушение; 3 – область деформационного упрочнения

При напряжениях, превышающих предел текучести, пластическая деформация и необходимое для ее протекания напряжение существенно возрастают - происходит упрочнение (область 3). После достижения максимума напряжений в образце происходят явления, вызывающие локальное сужение (образование шейки) и уменьшение напряжения вплоть до разрушения образца.

В аморфных металлических сплавах - материалах, не претерпевающих деформационного упрочнения, максимальное напряжение, достигаемое с ростом деформации, равно пределу текучести. После его достижения происходит скольжение путем перемещения групп атомов в направлении максимального касательного напряжения. Поскольку при скольжении деформационное упрочнение отсутствует, деформация начинается и развивается в одной и той же части образца, а именно в плоскости максимального касательного напряжения. Это принципиальное различие: в кристалле деформация распространяется в различных частях образца, в аморфном материале - в локальной зоне.

12.3. Вязкость

Аморфные металлические сплавы характерны тем, что они, будучи высокопрочными материалами, обладают одновременно чрезвычайно высокой вязкостью разрушения. (*Вязкость можно рассматривать как сопротивление твердого тела пластической деформацией. Вязкость разрушения это свойство материала оказывать сопротивление распространению в нем крупных макроскопических трещин*). Кристаллические металлы обычно легко разрушаются в результате скола по кристаллографическим плоскостям. В аморфных металлах, где отсутствуют какие бы то ни было кристаллографические плоскости, разрушения сколом не наблюдается. Концентрация напряжений в вершинах трещин в аморфных металлах сопровождается большой пластической деформацией, поэтому энергия, необходимая для распространения трещин в таком материале, становится чрезвычайно высокой (таблица 8).

Энергия разрыва аморфных металлов и некоторых других материалов

Материал	Энергия разрыва, кДж/м ²
Fe ₈₀ P ₁₃ Cr ₇	110
Pd ₈₀ Si ₂₀	40
Cu ₅₇ Zr ₄₃	60
Стекло силикатное (SiO ₂)	~0,01
Полимеры	1 - 10
Резина	1 - 10
Сталь X-200	17
Алюминиевый сплав 7076-T6	10

13. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

С химической точки зрения аморфные металлические сплавы являются совершенно новыми материалами. Из-за особенностей аморфной структуры такие дефекты, как границы зерен и дислокации, характерные для кристаллов, в аморфных сплавах не существуют. Более того, основные методы получения АМС обеспечивают формирование твердого тела практически без протекания диффузии, присущей металлам, охлаждаемым из расплавов с обычными скоростями. Поэтому в аморфных сплавах отсутствуют вторичные фазы, включения, сегрегации и другие типы неоднородностей, существующие в кристаллических сплавах. Структура аморфных металлических сплавов, хотя и является наиболее неупорядоченной среди известных твердых структур, в химическом отношении близка к идеально однородной. Таким образом, аморфные металлические сплавы считаются идеальными, химически гомогенными сплавами с точки зрения коррозионных и каталитических характеристик.

В общем случае химическая (коррозионная) стойкость материалов обусловлена формированием на их поверхности пассивирующей

пленки, препятствующей химическому взаимодействию материала со средой. Важным условием качественной пассивации является сплошность (однородность) и гомогенность этой пленки. Иначе говоря, в пленке должны отсутствовать центры питтинговой коррозии. Очевидно, что гомогенность аморфной структуры является чрезвычайно благоприятным фактором для формирования однородного пассивирующего покрытия.

Немаловажным фактом является и то, что фазовый состав АМС не связан с их равновесной фазовой диаграммой состояния. В отличие от кристаллических сплавов, в которых введение новых компонентов может сопровождаться значительными структурными изменениями, АМС, как правило, представляют собой однофазный твердый раствор независимо от соотношения компонент, что является их особым достоинством. Можно в широких пределах менять состав АМС, подбирая необходимое соотношение компонент, сохраняя при этом структурную однородность. Таким образом, даже при изменении состава АМС в широких пределах, условия для формирования сплошной, лишенной дефектов, пассивирующей пленки сохраняются.

Гомогенность структуры АМС создает необходимые условия для роста сплошной пленки, однако способность формировать такую пассивирующую пленку зависит от того, какие компоненты входят в состав АМС. Поэтому химические свойства аморфных сплавов, их коррозионная стойкость, в первую очередь определяются химическим составом материала.

В общем случае, АМС типа металл-металлоид, содержащие только один металлический компонент, обладают меньшей коррозионной стойкостью, чем входящие в него чистые компоненты. Например, скорость коррозии аморфных сплавов Fe с металлоидами без второго металлического компонента выше, чем чистого кристаллического железа. Это связано с тем, что на таких материалах пассивирующая пленка не образуется. Однако, скорость коррозии уменьшается с добавлением второго элемента, такого как Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mo, Sn, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd и Pt. Наилучшие результаты достигаются при добавлении в АМС хрома или хрома с молибденом. Так, введение хрома в АМС $Fe_{80}P_{13}C_7$ приводит к тому, что его коррозионная

стойкость становится необычайно высокой, превышающей коррозионную стойкость нержавеющей сталей, высоконикелевых сплавов и других подобных материалов.

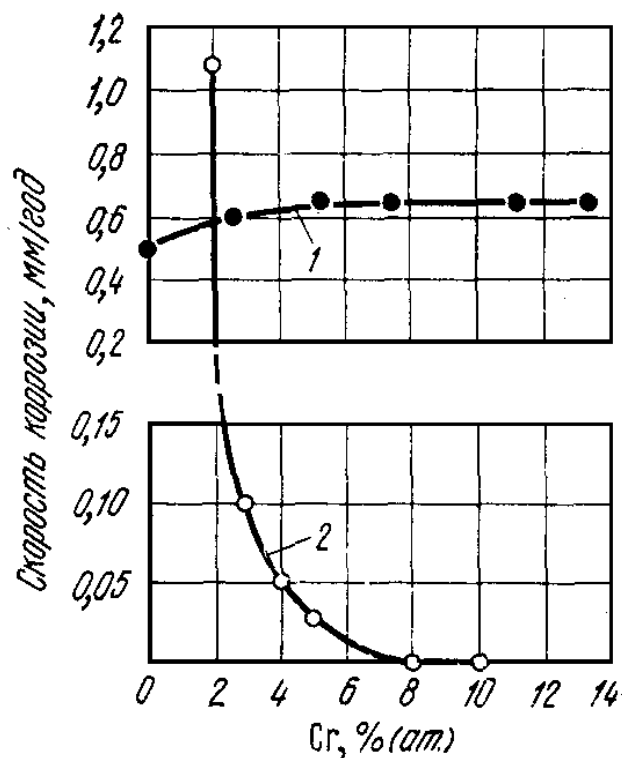


Рис. 13.1 Сравнение скоростей коррозии кристаллического Fe-Cr (1) и аморфного Fe_{80-x}P₁₃C₇ (2) сплавов в 1н растворе NaCl при 300 К.

(Данная концентрация в два раза превышает концентрацию NaCl в морской воде. Скорость коррозии определялась по уменьшению массы образца и показана на рисунке как функция концентрации хрома).

Такое влияние атомов хрома на химическую активность АМС связано с тем, что хром способен создавать собственную пассивирующую пленку, поэтому он и является наиболее эффективным элементом, повышающим коррозионную стойкость сплавов.

Наглядным является сопоставление скорости коррозии различных аморфных сплавов на основе железа, двойных кристаллических сплавов Fe-Co, некоторых нержавеющей сталей и высоконикелевых сплавов при 300 К в - 1 н. водном растворе HCl представленное на рисунке 13.2.

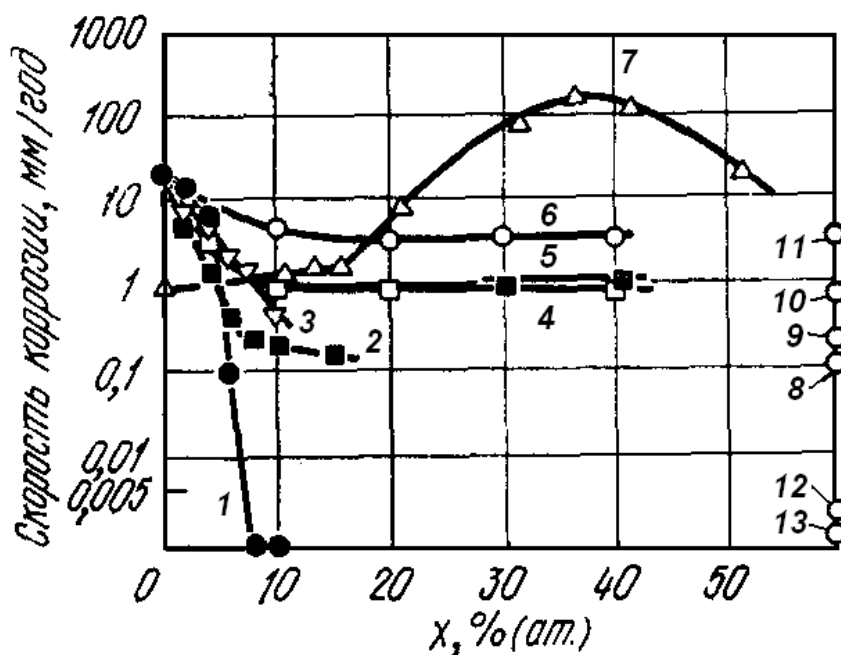


Рис.13. 2 Влияние концентрации второго металлического элемента (x) на скорость коррозии кристаллических и аморфных сплавов на основе железа в 1 н. водном растворе HCl при 300 К: 1 - Fe-Cr $_x$ P $_{13}$ C $_7$; 2 - Fe-Mo $_x$ P $_{13}$ C $_7$; 3 - Fe-W $_x$ P $_{13}$ C $_7$; 4 - FeNi $_x$ P $_{13}$ C $_7$; 5 - крист. сплавы Fe-Ni $_x$; 6 - Fe-Co $_x$ P $_{13}$ C $_7$; 7 - крист. сплавы Fe-Cr $_x$; 8 - хасталлой В; 9 - Ni-Mo $_{30}$; 10 - нержавеющая сталь марки 316; 11 - нержавеющая сталь марки 304; 12 - хасталлой Х; 13 - хасталлой С

(Хасталлой – общее название коррозионных никель-молибденовых и никель-хромомолибденовых сплавов с добавками W, Si, Co, Cu, V, Ta, Nb. Применяются для изделий, работающих в агрессивных средах).

Как следует из результатов, представленных на рисунках 13.1 и 13.2, для чистого кристаллического железа легирование химически более активным хромом приводит к увеличению скорости коррозии в обоих водных растворах (кривая 7, рис. 13.2). Для кристаллических сплавов Fe-Cr и нержавеющих сталей, в водном растворе HCl большая часть их внешней поверхности сохраняет металлический блеск, однако, в некоторых локальных участках появляются питтинги, которые растут внутрь материала, и скорость коррозии повышается именно за счет питтинговой коррозии.

В АМС, напротив, даже в водном растворе HCl питтинговые центры не возникают и поэтому их коррозионная стойкость весьма

высока. Следовательно одной из причин высокой коррозионной стойкости АМС является наследование пассивирующей плёнкой структурной однородности пассивируемой поверхности. Как можно судить по рис. 13.2, скорость коррозии аморфного сплава на основе железа Fe-P₁₃C₇ при отсутствии других металлических элементов (то есть при x=0) выше скорости коррозии чистого кристаллического железа. Это иллюстрирует тот факт, что АМС металл - металлоид, не содержащий кроме основного металла других металлических элементов, обычно имеют более высокую скорость коррозии по сравнению с чистым кристаллическим металлом. Минимальная скорость коррозии, наблюдаемая в АМС Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇ (рис. 13.2, кривая 1), сопоставима со скоростью коррозии хасталлоев. Однако при этом содержание дорогостоящего хрома в АМС в шесть раз меньше, чем в хасталлоев, а другие цветные металлы (например, Ni, Mo, V, Ta, Nb отсутствуют вовсе).

Связь высокой коррозионной стойкости АМС со структурой подтверждается экспериментально. Установлено, что высокая коррозионная стойкость АМС металл – металлоид исчезает при термообработке, приводящей к кристаллизации.

Важным фактором, влияющим на коррозионные свойства АС является состав пассивирующей пленки, а точнее соотношение компонент в пленке и в остальном материале. Пассивирующая пленка формируется как на кристаллических поверхностях, так и на аморфных. Однако на примере кристаллических нержавеющей хромистых сталей и АМС содержащих, соответственно, Fe и Cr было показано, что пассивирующие пленки в этих материалах имеют различный состав.

Основным компонентом пассивирующей пленки для этих материалов является гидрат оксигидроокиси хрома (CrO_x(OH)_{3-2x}·nH₂O), обладающий высокими защитными свойствами. От концентрации хрома в поверхностных областях материала зависит стабильность пассивирующей пленки. Например, хромистая сталь приобретает свойства нержавеющей, когда концентрация хрома в материале превышает 13 ат.%. Т.е. чем выше концентрация хрома в сплаве, а значит и в пленке, тем он более коррозионно стойкий. Оказалось, что пассиви-

вирующие пленки на АМС содержат значительно больше гидрата оксигидрооксида хрома по сравнению с пленками, формирующимися на кристаллических хромсодержащих сплавах, даже если кристаллические сплавы содержат большую долю хрома (до 30 ат.%). В аморфных же сплавах, напротив, даже при невысоком содержании хрома в материале, в пленке его много (например в сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{C}_7$ в пассивирующей пленке содержится > 50 ат.% Cr). Таким образом, перераспределение компонент между основным объемом материала и пассивирующей пленкой различен в кристаллических и аморфных сплавах.

Пассивация металлических сплавов в агрессивных средах происходит в основном через активное растворение материала в начальный период времени. Это растворение необходимо для формирования пассивирующей пленки, которая представляет собой продукт реакции компонентов сплава с окружающей средой. Поэтому высокая коррозионная стойкость АМС является еще и результатом высокой скорости образования пассивирующей пленки. Исследования показывают, что действительно, поверхность АМС $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ без пассивирующей пленки (после шлифовки) является более реакционноспособной, чем поверхность нержавеющей стали. А вот более высокая химическая активность поверхности АМС связана, опять же, с неупорядоченной структурой (большим числом поверхностных атомов со свободными валентными связями, что определяет их повышенную реакционную способность).

Таким образом, налицо несколько парадоксальная ситуация, коррозионная стойкость АМС высока, поскольку их ювенильная поверхность более химически активна нежели у кристаллического аналога. По всей видимости именно эта высокая химическая активность АМС приводит к тому, что пассивирующая пленка значительно обогащена хромом в АМС по сравнению с кристаллическими сплавами (таблица 9). Действительно, чем больше химическая активность материала, тем большая доля атомов, не образующих защитную пленку, будет уходить в раствор.

Важным моментом является то, что в силу высокой химической активности АМС характеризуются явлением самопассивации. При помещении их в агрессивную среду химическая реакция окисления идет самопроизвольно в результате чего и формируется пассивирующая пленка. Большое количество кристаллических сплавов необходимо искусственно пассивировать посредством анодной поляризации, т.е. подавая на материал положительный потенциал и нейтрализуя заряд электронов.

Таблица 9

Максимальные концентрации положительных ионов хрома в пассивирующей пленке при самопассивации АМС и анодной поляризации

Материал	$[\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{3+}] + [\text{ионы других металлов}]$
Аморфные сплавы:	
Fe-Cr ₁₀ P ₁₃ C ₇	0.97
Co-Cr ₁₀ P ₂₀	0.95
Ni-Cr ₉ P ₁₅ B ₅	0.74
Ферритные нержавеющие стали:	
Fe-Cr ₃₀	0.75
Fe-Cr ₁₉	0.58

и ферритных нержавеющих сталей в 1 н. HCl

14. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Сердечники трансформаторов. Использование аморфной ленты для изготовления сердечников трансформаторов бесспорно является наиболее обширной областью применения АМС. Как известно, потери в сердечниках трансформаторов складываются из двух составляющих:

а) потери на гистерезис, пропорциональные величине коэрцитивной силы магнитного материала;

б) потери на вихревые токи, складывающиеся из геометрических размеров единичного элемента сердечника трансформатора (толщины пластины) и удельного сопротивления материала сердечника.

В общем виде потери на перемагничивание (P) могут быть выражены следующим образом:

$$P \propto c_1 H_c + c_2 \frac{d^2}{\rho}, \quad (36)$$

где c_1 и c_2 – коэффициенты;

d – толщина пластины (ленты);

ρ – удельное сопротивления материала сердечника.

Очевидно, что АМС по всем этим трем позициям предпочтительнее, чем кристаллические сплавы.

1. Коэрцитивная сила в АМС меньше, чем в кристаллических материалах в силу структурных особенностей (см. раздел 11.2).

2. Толщина аморфной ленты составляет десятки мкм, что гораздо меньше чем толщина пластин (0,2 – 0,5 мм) кристаллических сплавов типа Fe-Si. Следует подчеркнуть, что по сравнению с производством высококачественных кристаллических магнитных сплавов в виде тонких листов для производства сердечников, получение аморфных лент непосредственно из расплава проще, быстрее и не требует дорогого громоздкого оборудования. Небольшая толщина ленты является следствием используемого метода получения, а именно, закалки на вращающемся диске (см. раздел 2.1.2).

3. Удельное сопротивление АМС также значительно выше, чем у кристаллических материалов (раздел 10.1).

В Японии, США, Германии промышленное производство трансформаторов с аморфными сердечниками исчисляется сотнями тысяч штук в год, а экономический эффект сотнями миллионов евро в год. В настоящее время выпускаются трансформаторы с аморфными сердечниками всех типов (силовые, распределительные, высокочастотные и т.д.). В качестве примера, в таблице 10 приведены сравнительные характеристики трансформаторов с аморфным и кристаллическим сердечниками.

Таблица 10

Сравнение уровня потерь в трансформаторах с аморфным и кристаллическим сердечниками (распределительные трансформаторы мощностью 25 кВт)

Показатель	АМС “METGLASS”	Кремниевая сталь
Потери в сердечнике	28 Вт	86 Вт
Уровень шума	38 дБ	48 дБ (предел)

METGLASS – это АМС типа FeBSi

Элементы вторичных источников питания. Сердечники мало-мощных трансформаторов, катушек индуктивности, магнитные переключатели – используется высокая индукция насыщения АМС, высокие температуры Кюри и низкие потери на частотах 10 – 200 кГц.

Магнитные головки для видео и аудио аппаратуры. Преимущества АМС перед кристаллическими аналогами заключаются в достаточно высоких значениях индукции насыщения и магнитной проницаемости, более высоком электросопротивлении, износостойкостью, малой чувствительностью магнитных свойств к климатическим и механическим воздействиям. В результате использования АМС улучшается качество записи, увеличивается длительность работы устройства. Из аморфной ленты сердечники изготавливают методом фототравления и штамповки. В настоящее время все ведущие фирмы мира по производству магнитных головок ориентированы на использование аморфных материалов.

Среда для записи информации. Цилиндрические магнитные домены (ЦМД). ЦМД возникают в АМС типа Gd-Co-M, Gd-Fe-M, где M=Mo, Au, Cu, Cr. Их конкуренты это ферриты-гранаты (Y-REM)(Fe-Ga)O (Y-REM-Ga)Fe(GeSi)O. Образование ЦМД связано с наличием в аморфной пленке сильной магнитной анизотропии, перпендикулярной плоскости пленки. При перемагничивании внешним полем домены с противоположной ориентацией магнитного момента будут уменьшаться, пока не образуются ЦД.

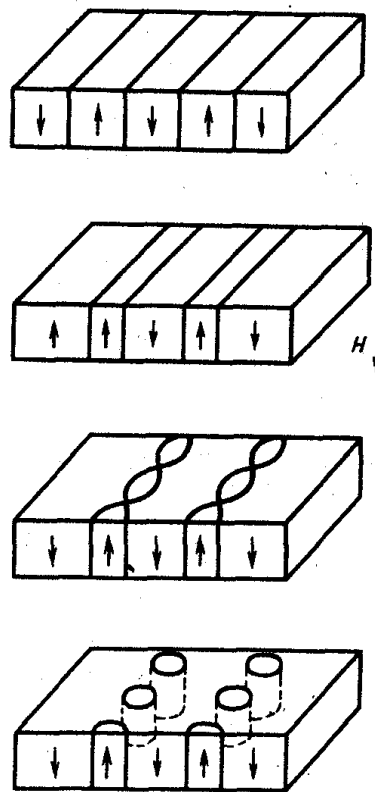


Рис. 14.1 Схема образования ЦМД в материалах с полосовой доменной структурой (ось легкого намагничивания перпендикулярна плоскости пленки)

Обычно диаметр ЦМД < 1 мкм поэтому плотность их высока. Запись информации осуществляется следующим образом: наличие домена означает «единицу», отсутствие – «ноль». При помощи неоднородного магнитного поля можно перемещать ЦМД относительно пленки. Преимуществами АМС являются меньшая себестоимость (примерно на 20 % меньше, чем себестоимость получения феррит-гранатов), Помимо этого диаметр ЦМД в АМС меньше чем в кристаллических материалах, поэтому в АМС примерно на порядок выше плотность записи.

Магнитные экраны. Сочетание высокой магнитной проницаемости с высоким пределом текучести позволяет использовать АМС в качестве гибких магнитных экранов. Из аморфной ленты Fe-Ni-P-B изготовлялась ткань и гибкая оплетка для экранирования кабелей в

особо ответственных устройствах (например, на космических кораблях “Аполлон”).

Всевозможные сенсоры. Использование магнитострикционных свойств АМС в сочетании с механической прочностью, упругостью, коррозионной стойкостью и т.п. позволяет создавать самые разнообразные чувствительные датчики. На схеме (рис. 14.2) перечислены виды датчиков, изготавливаемых на основе АМС.

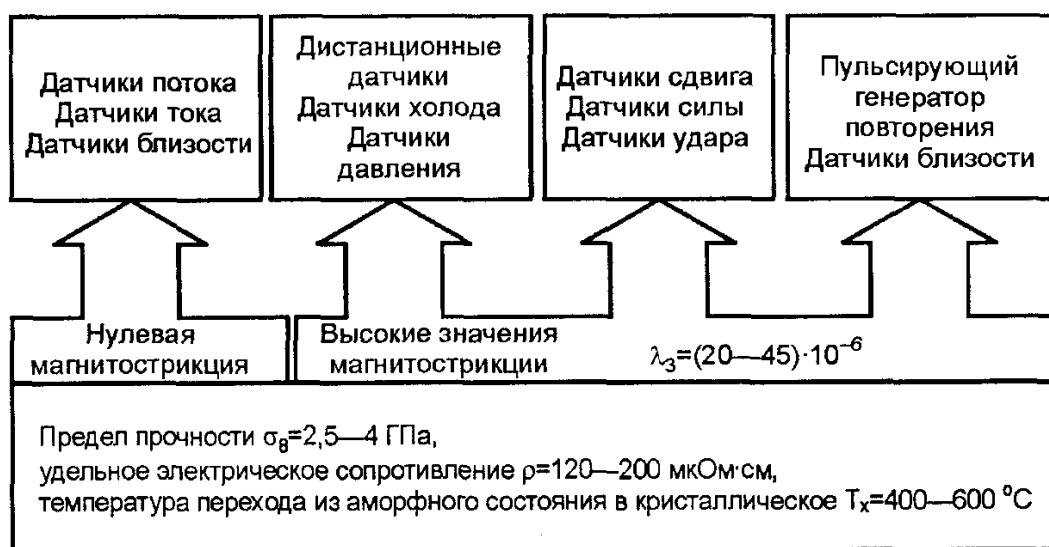


Рис. 14.2 Виды датчиков, изготавливаемых на основе АМС

Сплавы со специальными акустическими свойствами. В ультразвуковых линиях задержки обычно применяют поликристаллические металлы и сплавы, которые имеют высокие потери ультразвука из-за рассеивания ультразвуковых волн на границах зерен и сильного взаимодействия между акустическими и тепловыми фононами. В аморфных металлах и сплавах звуковые волны распространяются с минимальными потерями вследствие отсутствия межзеренных границ и быстрой релаксации тепловых фононов.

Применение аморфных сплавов в акустических линиях задержки приводит к снижению затухания звуковых волн, увеличению рабочей частоты, получению более широкой полосы пропускания и большего времени задержки, снижению температурного коэффици-

ента скорости звука, уменьшению габаритов и веса устройства. В таблице 11 приведены акустические характеристики аморфного сплава $Pd_{77,5}Si_{16,5}Ag_6$ в сопоставлении с характеристиками традиционных материалов, применяемых в качестве звукопроводящей среды в различных линиях задержки.

Таблица 11

Акустические характеристики различных материалов,
используемых в линиях задержки

Материал	Вид колебаний	Вид использования	Скорость 10^4 см/с	Затухание (дБ/мс на 1 МГц)	Максимальная частота (МГц) для задержки в 1 мс при затухании 10 дБ
$Pd_{77,5}Si_{16,5}Ag_6$	продольные	Объемные линии задержки	4,42	0,005	45
Кварц	продольные	Объемные линии задержки	6,20	0,006	40
$Pd_{77,5}Si_{16,5}Ag_6$	сдвиговые	Ленточные линии задержки	1,7	0,010	33
Поликристаллический Al	сдвиговые	Ленточные линии задержки	3,10	0,200	7
$Pd_{77,5}Si_{16,5}Ag_6$	крутильные	Проволочная линия задержки	1,7	0,010	33
Поликристаллический сплав Fe-Ni	крутильные	Проволочная линия задержки	3,00	2,00	7

Важно, что в АМС скорость затухания звука растет пропорционально квадрату частоты колебаний, а для обычных кристаллических материалов – пропорционально четвертой степени частоты. Таким образом, использование аморфных сплавов позволяет создавать задерживающие устройства, работающие на более высоких частотах, с более широкими полосами пропускания и временами задержки, чем любое из устройств, где применяются обычные материалы. С помощью подбора сплавов оптимальных составов можно получить максимальное снижение температурного коэффициента задержки и скорости распространения звуковых волн.

Перспективными материалами для этих целей являются аморфные сплавы на основе систем Pd-Si, Pd-Cu-Si, Pd-Ni-Si, Pd-Ag-Si, Cr-P-B-Si, Ni-Al—P-B, Fe-Al-P-C, Fe-Ni-P-B, Ni-Cr-Co-P-B, Ni-Cr-Co-Al-P-B и др.

Резистивные сплавы. Важной рабочей характеристикой резистивных аморфных сплавов является высокое удельное электросопротивление и нулевой или малый по абсолютной величине положительный или отрицательный ТКС. Максимальный уровень ρ , достигнутый в АМС, составляет 300—360 мкОм·см (для сплавов типа Zr-Ti-Be, Zr-Ti-Be-Mn, Mo-Ru-P, Hf-Ni-Co-Al) при температуре перехода в кристаллическое состояние порядка 300—500 °С.

АМС применяются в прецизионных резисторах и низкотемпературных термометрах сопротивления. Резистивные сплавы применяются также для производства нагревательных элементов (обогреваемые полы, обогревающие настенные панно и покрытия). Преимущества АМС при таком применении: высокое сопротивление (соответственно большое выделение теплоты), химическая стойкость, ТКС близок к 0, высокий КПД, температура поверхности не превышает 60 °С (следовательно обогреватель не слишком сушит воздух).

Химически стойкие сплавы. Разработан ряд аморфных сплавов, практически не корродирующих даже в самых агрессивных средах. Это сплавы на основе систем Fe-Cr-P-C, Ti-Ni-Si, Pd-Ir-Ti-P.

Разработаны и применяются электродные аморфные материалы, фильтры, работающие в растворах кислот, морской воде, сточных водах и др. Например, получили широкое распространение АМС на основе Pd в качестве материала нерастворимых анодов электролизеров, в которых используются наиболее агрессивные хлорсодержащие электролиты. Кристаллические палладиевые сплавы, хотя и имеют высокую электрокаталитическую активность, не могут быть применены для этой цели из-за своей низкой стойкости в агрессивных средах. Разработанные аморфные сплавы Pd₄₆Zr₃₀Ti₅P₁₉ и Pd₄₁Ir₃₀Ru₁₀P₁₉ в средах, содержащих ионы Cl⁻, проявляют очень высокую стойкость.

Катализаторы. АМС являются прекрасными катализаторами реакции синтеза некоторых углеводородов (метан, этилен, пропилен и некоторые другие) при реакции H_2 с CO. Каталитическая активность АМС Fe-Ni-Metalloid примерно в 100 раз выше, чем кристаллического аналога.

Абсорбция водорода. АМС способны абсорбировать на 40-50 % больше водорода, чем кристаллические сплавы. Поэтому их пытаются использовать как аккумуляторы водорода.

Конструкционные сплавы. Наиболее широкое применение высокопрочные аморфные сплавы на основе железа в виде плоской ленты или проволоки с различной конфигурацией поперечного сечения находят в качестве упрочняющей арматуры в различного рода композитах. Помимо высокой прочности, немаловажным фактором для широкого применения аморфных сплавов в указанном направлении являются относительные простота и дешевизна их массового производства. Процесс получения аморфной ленты или проволоки непосредственно из расплава в 3-4 раза менее энергоемок, чем традиционные прокатка, волочение и т. д. Отходы на стадии от жидкого металла до готовой продукции минимальны, процесс очень производителен, при этом не требуется вспомогательного оборудования для проведения различных промежуточных технологических операций.

Именно благоприятное сочетание этих факторов делает возможным применение аморфных сплавов для армирования разнообразных материалов в широких масштабах. Аморфные ленты, сплетенные из них сетки используют для армирования строительных материалов, трубок высокого давления.

Аморфные припои.

При пайке изделий или конструкций сложной конфигурации припой размещается непосредственно на создаваемом шве. Кристаллические припои хрупки и малопластичны. Их используют в виде порошков, паст с наполнителями и т.п. Это все значительно усложняет приготовление и работу.

Ввиду высокой прочности и пластичности аморфных припоев их применение позволяет существенно упростить и ускорить сборку деталей под пайку. Аморфные припои чистые – не содержат флюсов – что обеспечивает большую прочность паяного соединения. Наиболее целесообразно применять их для пайки деталей телескопического типа или пайки сотовых конструкций, поскольку высокая, гибкость и пластичность аморфных лент припоев позволяет производить их укладку в кольцевые зазоры или навивать на цилиндрические детали практически сколь угодно малого диаметра. Кроме того, с помощью вырезания или холодной штамповки из аморфных лент припоев можно легко получать плоские фасонные заготовки, применяемые при стыковой пайке деталей.

Библиографический список

1. И.В.Золотухин Физические свойства аморфных металлических материалов - М: Металлургия, 1986. - 176 с.
2. Аморфные металлы / под ред. Ц.Масумото - М.: Металлургия, 1987. - 328 с.
3. Аморфные металлические сплавы / под ред. В.В.Немошкаленко - Киев: Наук. Думка, 1987. - 248 с.
4. Аморфные металлические сплавы / под ред. Ф.Е.Люборского. – М.:Металлургия, 1987. - 584 с.
5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения - Воронеж: Изд. ВГУ, 2000. - 360 с.
6. К.Хандрих, С.Кобе Аморфные ферро и ферримагнетики - М.: Мир, 1982. - 296 с.
7. В.А.Лихачев, В.Е.Шудегов Принципы организации аморфных структур - СПб: Изд-во С.-Пб университета, 1999. - 228 с.
8. Металлические стекла. Выпуск II / под ред. Г.Бека и Г.Гюнтеродта – М.: Мир, 1986. – 454 с.

Оглавление

Введение	3
1. Классификация материалов с неупорядоченной структурой	5
2. Методы получения аморфных металлических сплавов	9
2.1. Закалка из жидкого состояния	11
2.1.1. Получение тонких пластинок	11
2.1.2. Получение ленты	13
2.1.3. Получение проволоки	14
2.1.4. Получение порошков	16
2.1.5. Диспергирование плазмой или газовым пламенем	17
2.1.6. Лазерная закалка	18
2.2. Закалка из газовой фазы	19
2.2.1. Вакуумное испарение	20
2.2.2. Ионное распыление	21
2.3. Твердофазная аморфизация	22
2.3.1. Механическая обработка	22
2.3.2. Твердофазные реакции	22
2.3.3. Ионная имплантация	23
2.4. Методы металлизации	24
2.4.1. Электролитическая металлизация	24
2.4.2. Химическая металлизация	24
3. Кинетика аморфизации при закалке из жидкого состояния	25
4. Критерии аморфизации	31
4.1. Значение приведённой температуры стеклования	31
4.2. Вид равновесной диаграммы состояний	32
4.3. Геометрические критерии	33
4.4. Химические факторы	34
4.5. Кристаллографический критерий	35
5. Исследование структуры аморфных металлических сплавов	38
5.1. Дифракционные методы исследования	38
5.2. Функция радиального распределения	44
5.3. Поправки к измеренной интенсивности рентгеновского излучения	51
6. Особенности функции радиального распределения	54

6.1. ФРР для разных агрегатных состояний	54
6.2. Парциальные функции распределения	56
7. Модели структуры аморфных металлических сплавов	60
7.1. Кристаллическая модель	61
7.2. Модели случайной плотной упаковки твердых сфер (СПУТС)	62
7.3. Модель Полка	64
7.4. Кластерные модели	65
7.3. Модели на основе кристаллических структурных элементов	67
8. Структурная релаксация аморфных металлических сплавов	70
9. Процессы кристаллизации	76
10. Электрические свойства аморфных металлических сплавов	82
10.1. Экспериментальные данные	82
10.2. Дифракционная модель электросопротивления аморфных металлических сплавов	86
11. Магнитные свойства аморфных металлических сплавов	93
11.1. Коллинеарный и неколлинеарный ферромагнетизм аморфных металлических сплавов	93
11.2. Магнитомягкость аморфных металлических сплавов	98
11.3. Влияние аморфизации на температуру Кюри и атомный магнитный момент	102
11.4. Влияние немагнитных примесей на температуру Кюри и атомный магнитный момент аморфных металлических сплавов	104
11.5. Особенности аморфных сплавов на основе железа	108
11.6. Магнитострикция и магнитоупругий эффект (эффект Виллари)	109
12. Механические свойства аморфных металлических сплавов	112
12.1. Упругость	112
12.2. Прочность и твердость	116
12.3. Вязкость	121
13. Коррозионные свойства аморфных металлических сплавов	122
14. Применение аморфных металлических сплавов	128
Библиографический список	137
Оглавление	138