

アモルファス金属の基礎

東北大学金属材料研究所・工学博士 増本 健 編著
東北大学金属材料研究所・理学博士 鈴木 謙爾
東北大学金属材料研究所・理学博士 藤森 啓安 共著
東北大学金属材料研究所・理学博士 橋本 功二

オーム社

К.СУДЗУКИ
Х.ФУДЗИМОРИ
К.ХАСИМОТО

АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Под редакцией проф. Ц.МАСУМОТО

Перевод с японского Е.И. ПОЛЯКА

Под редакцией
канд. техн. наук И.Б. КЕКАЛО



МОСКВА
"МЕТАЛЛУРГИЯ"
1987

Аморфные металлы. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. / Под ред. Масумото Ц. Пер. с япон. — М.: Металлургия, 1987. 328 с.

Рассмотрено важное и перспективное в материаловедении направление — получение металлов в аморфном состоянии. Подробно освещены способы получения и условия формообразования аморфных металлов. Описаны их структура, термическая стабильность, магнитные, электронные, механические и химические свойства, а также сверхпроводимость. Показаны области применения указанных материалов.

Для научных работников и специалистов металлургической, машиностроительной, электротехнической, электронной и приборостроительной промышленности. Ил. 280. Табл. 36. Библиогр. список: 646 назв.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото

АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Под редакцией Ц. Масумото

Редактор издательства В. И. Елин
Художественный редактор Ю. И. Смурыгин
Технический редактор Н. А. Сперанская
Переплет художника Б. Г. Дударева
Корректоры Е. В. Якиманская, Т. В. Морозова

ИБ № 2968

Сдано в набор 26.05.86. Подписано в печать 05.02.87.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 20,5. Усл. кр.-отт. 20,5. Уч.-изд. л. 25,06.
Тираж 3300 экз. Заказ 307. Цена 4 р. 10 к. Изд. № 1230

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»,
119875, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств полиграфин и книжной торговли
142110, г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

747934-3

С 2605000000—090 50—86
040(01)—87

増本 健・鈴木謙爾 1982
藤森啓安・橋本功二

© Перевод на русский язык. Металлургия, 1987

Центральная городская
Публичная библиотека
им. Н. А. Некрасова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	8
Предисловие	23
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛАХ	25
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ СТРУКТУР	29
2.1. Основные особенности и характеристики методов получения аморфных металлов	29
2.1.1. Метод вакуумного напыления	30
2.1.2. Метод распыления	32
2.1.3. Методы металлизации	36
2.1.4. Методы, связанные с протеканием химических реакций в газовой фазе (CVD-методы)	38
2.1.5. Методы закалки из жидкого состояния	38
2.2. Условия образования аморфной структуры	45
2.2.1. Проблемы аморфизации жидкости	46
2.2.2. Факторы, контролирующие способность металлов и сплавов к аморфизации	49
2.2.3. Оценка способности к аморфизации по критической толщине	51
2.2.4. Классификация аморфных сплавов	54
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И АТОМНЫЕ СМЕЩЕНИЯ	55
3.1. Процесс стеклования переохлажденной жидкости	55
3.1.1. Превращения при стекловании	55
3.1.2. Критическая скорость охлаждения	59
3.1.3. Изменения структуры при превращении жидкости в аморфное твердое тело	61
3.2. Изучение структуры ближнего порядка в аморфных сплавах	64
3.2.1. Парная функция распределения и интерференционная функция	64
3.2.2. Изучение локальной структуры аморфных сплавов путем определения парциальных функций рассеяния	67
3.2.3. Определение парных функций распределения высокоразрешающими методами	71
3.2.4. Структура химического ближнего порядка	74
3.2.5. Наблюдение локальной структуры ближнего порядка методом ТСРП	77
3.3. Модели структур аморфных тел	80
3.3.1. Анализ структур случайной плотной упаковки (СПУ)	80
3.3.2. Дислокационные модели	87
3.3.3. Модели СПУ-структур бинарных аморфных сплавов	89
3.3.4. Модели структур ОЛК аморфных сплавов	91
3.4. Релаксация структуры аморфных металлов	96
3.4.1. Изменения структуры при низкотемпературном отжиге	96
3.4.2. Кинетика структурной релаксации	100
3.4.3. Расслоение и кристаллизация	101
3.4.4. Структура дальнего порядка и анизотропия	104
ГЛАВА 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ	107
4.1. Явления, происходящие при нагреве аморфных металлов	107
4.2. Изменения свойств при нагреве	110
4.2.1. Параметр изменения структуры	110
4.2.2. Изменения свойств на стадиях, предшествующих кристаллизации	111
4.3. Процессы кристаллизации	116
4.4. Стабильность структуры и химический состав сплавов	119
ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	121
5.1. Введение	121
5.2. Ферромагнетизм и ферримagnetизм аморфных металлов	122
5.3. Ферромагнетизм аморфных сплавов (Fe, Co, Ni) — металлоид	125
5.3.1. Магнитный момент	126

5.3.2. Температура Кюри	129
5.3.3. Температурная зависимость намагниченности	131
5.4. Процессы намагничивания в аморфных сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния	133
5.4.1. Петля гистерезиса	134
5.4.2. Доменная структура	136
5.4.3. Магнитострикция	138
5.4.4. Другие факторы, оказывающие влияние на процесс намагничивания	144
5.5. Способы улучшения свойств магнитно-мягких аморфных металлов	147
5.5.1. Структурная релаксация	147
5.5.2. Влияние отжига в магнитном поле	149
5.5.3. Магнитная анизотропия, наведенная отжигом в магнитном поле	150
5.5.4. Стабилизация доменов	156
5.5.5. Влияние растяжения	158
5.5.6. Влияние прокатки	159
5.6. Характеристики аморфных магнитно-мягких материалов	159
5.6.1. Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и нулевой магнитострикцией	161
5.6.2. Охлаждение во вращающемся магнитном поле	164
5.6.3. Изменение магнитной проницаемости во времени и явление деакомодации	166
5.6.4. Сплавы с низкими потерями и высокой намагниченностью	168
5.7. Аморфные металлические материалы с другими функциональными магнитными свойствами	174
5.7.1. Магнитострикционные характеристики	174
5.7.2. Инварные характеристики	175
ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ	177
6.1. Введение	177
6.2. Электронная структура и плотность состояний	178
6.2.1. Состояние электронов в модельных СПУ-структурах	178
6.2.2. Плотность состояний аморфных сплавов типа металл — металл	181
6.2.3. Электронные состояния аморфных сплавов типа металл — металл	187
6.3. Электронная структура и волновые функции	189
6.3.1. Комптоновское рассеяние	189
6.3.2. Аннигиляция позитронов	193
6.4. Электросопротивление	197
6.4.1. Особенности электросопротивления аморфных сплавов	197
6.4.2. Теория электрического сопротивления Займана и ее модификации	202
6.4.3. Локальные колебания структуры и эффект Кондо	207
ГЛАВА 7. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	209
7.1. Введение	209
7.2. Критическая температура T_c аморфных сплавов переходных металлов	210
7.3. Факторы, контролирующие величину T_c	215
7.4. Критическое магнитное поле H_c и критическая плотность электрического тока J_c	216
7.5. Улучшение свойств аморфных сверхпроводников путем создания смешанной аморфно-кристаллической структуры	218
7.6. Улучшение свойств аморфных сверхпроводников путем кристаллизации	219
7.7. Стойкость к облучению	220
7.8. Аморфные сверхпроводники с покрытиями	221
7.9. Сравнение кристаллических и аморфных сверхпроводников	222
ГЛАВА 8. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	223
8.1. Упругость	223
8.2. Твердость и прочность	226

8.3. Деформация и разрушение при комнатных температурах	228
8.4. Вязкость	235
8.5. Зависимость механических свойств от температуры и скорости деформации	237
8.6. Влияние облучения на механические свойства	241
8.7. Влияние атмосферы на механические свойства	241
8.8. Усталость аморфных металлов	242
8.9. Механизмы деформации аморфных металлов	244
8.9.1. Механизмы вязкого течения	244
8.9.2. Дислокационные механизмы деформации	244
8.10. Общая характеристика механических свойств аморфных металлов	246
ГЛАВА 9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	247
9.1. Химическое своеобразие аморфных металлов	247
9.1.1. Химическая однородность	247
9.1.2. Сплавы со сложными химическими составами	248
9.2. Коррозия аморфных сплавов	248
9.2.1. Аморфные сплавы на основе железа	248
9.2.2. Аморфные сплавы на основе кобальта и никеля	255
9.2.3. Аморфные сплавы типа металл — металл	256
9.3. Причины высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов	258
9.3.1. Образование пассивирующей пленки	258
9.3.2. Ускоренное формирование пассивирующей пленки	260
9.3.3. Химическая гомогенность сплавов	267
9.4. Влияние легирующих металлических элементов	270
9.4.1. Случай, когда легирующий элемент более активен, чем металл основы сплава	270
9.4.2. Случай, когда легирующие элементы менее активны, чем основной металл	274
9.5. Местная коррозия	274
9.6. Коррозионное растрескивание и водородное охрупчивание	276
9.7. Другие химические свойства	280
9.7.1. Аморфные электродные материалы для электролиза поваренной соли	280
9.7.2. Катализаторы для синтеза этилена	282
9.7.3. Материалы для топливных элементов, работающих на метаноле	283
9.8. Абсорбция водорода	285
9.8.1. Изменение аморфной структуры при абсорбции водорода	286
9.8.2. Диаграммы «давление — состав — температура»	287
9.8.3. Максимальное количество абсорбированного водорода	288
9.8.4. Характеристики аморфных материалов как абсорбатов водорода	290
ГЛАВА 10. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ	291
10.1. Технологические факторы, контролирующие свойства аморфных металлов	291
10.1.1. Влияние условий охлаждения	292
10.1.2. Влияние химического состава	293
10.1.3. Влияние деформации	293
10.1.4. Влияние термической обработки	295
10.1.5. Влияние атмосферы	295
10.2. Свойства аморфных материалов и примеры их использования	296
10.2.1. Высокопрочные материалы	296
10.2.2. Коррозионностойкие материалы	297
10.2.3. Магнитно-мягкие материалы	298
10.2.4. Инварные и элинварные материалы	303
10.2.5. Другие аморфные металлические материалы	304
10.3. Перспективы на будущее	304
Приложение	306
Библиографический список	308
Дополнительный библиографический список	327
Предметный указатель	328

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Авторы книги, хорошо известные в своей области специалисты, подводят итоги развития мировой науки об аморфных сплавах, в том числе достижений японской научной школы. Поэтому при чтении книги не следует забывать, что в ряде случаев она ориентирует на достижения японских исследователей. Однако четкое изложение проблемы аморфных сплавов с позиций авторов представляет несомненный интерес, поскольку это дает материал для сопоставлений, анализа и выработки оптимальной стратегии дальнейших исследований и практического использования аморфных сплавов. Главное состоит в том, что авторы успешно решили поставленную задачу — дать целостное представление о проблеме аморфных материалов как с позиций чисто научной значимости, так и с позиций ее роли в дальнейшем развитии научно-технического прогресса. В этом — одна из важных заслуг авторов.

Целостное представление складывается потому, что авторы сумели в сжатой форме изложить и обсудить все вопросы научного и практического характера, связанные с данной проблемой, а именно: методы получения и условия образования аморфных сплавов; атомную и электронную структуру; процессы структурной релаксации и кристаллизации; физические, механические и химические свойства аморфных сплавов и возможные области их применения. Таким образом, в книге отражены служебные свойства аморфных сплавов и технология их получения, а также обсуждается одна из фундаментальных и далеко не решенных до конца задач физики конденсированного состояния — проблема однозначного физического описания неупорядоченных металлических систем.

Следует отметить высокий научный уровень книги «Аморфные металлы». Хотя проф. Ц. Масумото в предисловии и отмечает, что авторы пытались изложить материал в несколько упрощенной форме, но это, по нашему мнению, сделано вовсе не за счет научного уровня.

Книга вызовет несомненный интерес советских ученых и инженеров. Вопросы структурообразования и фазового равновесия при затвердевании металлических расплавов в условиях быстрого охлаждения давно интересовали советских исследователей [1, 2, 6, 19]*. Следует также вспомнить новаторскую и ставшую уже классической работу А. И. Губанова, посвященную теории аморфных ферромагнетиков, ссылка на которую имеется в книге «Аморфные металлы». Поэтому широкий размах исследований аморфных металлических сплавов в СССР, во многом был подготовлен традиционным интересом ряда советских научных школ к метастабильным состояниям металлических систем, получаемых как при быстром охлаждении расплавов, так и при осаждении паров [24]*.

Как известно, методом закалки расплава аморфное состояние в металлических сплавах впервые было получено в 1960 г. (Дювез, Вилленс и Клемент). Однако широкое признание аморфных металлических материалов в науке и технике началось в начале 70-х годов, когда были разработаны высокоэффективные методы их получения в виде тонкой ленты или проволоки. Стало ясно, что понятие «металлическое тело» уже нельзя рассматривать как синоним понятия «кристаллическое тело», что с получением металлического вещества в новом (аморфном) состоянии необходимо рассматривать два существенно отличающихся по своей природе и свойствам класса металлических тел — кристаллические и аморфные.

Диаметрально противоположное атомное строение кристаллических и аморфных металлических веществ — в аморфном состоянии отсутствует дальний порядок в расположении атомов, а следовательно, кристаллическая анизотропия и дефекты кристаллического строения такие, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойники и дефекты упаковки — есть та первопричина, которая обуславливает не только «разительное» отличие свойств этих веществ, но и уникальное, не характерное для кристаллических тел, сочетание различных свойств в аморфных металлических материалах.

Для аморфного состояния, которое можно рассматривать как предельный

случай термодинамической неустойчивости для твердых металлических систем (на противоположном полюсе термодинамического состояния располагается бездефектный кристалл), присуща как идеальная атомно-структурная однородность, обусловленная отсутствием перечисленных выше дефектов с высоколокализованной избыточной энергией, так и идеальная фазовая (химическая) однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого аналогична атомной структуре переохлажденного расплава. Вследствие этого аморфные сплавы обладают высокой микро- и макрооднородностью — в них отсутствуют такие источники фазовой неоднородности, как избыточные фазы, ликвация, различного рода сегрегации, т. е. сильно отличающиеся по атомному строению и химическому составу объемы. Таким образом, аморфные металлические сплавы — это системы, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов и которые обладают идеальной атомно-структурной и фазовой однородностью. Именно эти особенности предопределяют характерный только для аморфных сплавов комплекс физических, механических и химических свойств.

Наиболее распространенным и имеющим наибольшее практическое значение методом получения аморфных материалов в большом количестве и в виде, пригодном для непосредственного использования в технике, например в виде ленты, является метод закалки расплава на поверхности быстро вращающегося цилиндра. Этот и другие методы, основанные на создании контакта струи расплава с массивным вращающимся теплоприемником, обеспечивают такую высокую скорость охлаждения ($\geq 10^6$ К/с), что для многих металлических сплавов удается предотвратить процессы кристаллизации и получить конечную продукцию в виде аморфной ленты определенной геометрии (толщиной 15–50 мкм и шириной от 1 до 100 мм и более).

Потребности в аморфных материалах (в равной степени и в мелкокристаллических) для развития электротехнической, электронной, приборостроительной и других отраслей промышленности столь возрасли, что фактически в последнее десятилетие в технически развитых странах создана или находится на стадии создания новая технология металлургического производства. Принципиальное отличие этой технологии от традиционной состоит в том, что конечный продукт получается непосредственно из расплава в процессе одной операции — непрерывной разливки, минуя многоступенчатый и трудоемкий технологический цикл, состоящий из десятков операций (в том числе, из таких энергоемких, какковка и прокатка). Экономическая целесообразность новой технологии во все большей степени будет проявляться по мере увеличения объема и номенклатуры продукции, а также совершенствования оборудования (в частности, в результате внедрения агрегатов высокой производительности — 1000 т и более в год). Следует также отметить, что технология получения конечного продукта непосредственно из расплава, по существу, имеет черты безотходной технологии.

Создание высокопроизводительных агрегатов по производству аморфных сплавов, насыщение спроса на эту продукцию приводит к непрерывному уменьшению ее стоимости. Так, по данным А. Хёнига, если цена 1 кг аморфного сплава в виде ленты в 1981 г. составляла в зависимости от объема производства и его состава 110–500 марок ФРГ, то, как показывают оценки, в 1990 г. она не превысит 10–130 марок. Выпуск аморфных сплавов на основе железа, применение которых перспективно в качестве электротехнических материалов для трансформаторов, прогнозируется на 1990 г. в объеме ~100 тыс. т в год. Причем предполагается, что к этому времени цена этого вида сплавов будет снижена до уровня, сравнимого с ценой кремнистой трансформаторной стали. Одновременно годовой выпуск аморфных сплавов на железоникелевой основе к этому времени может достигнуть ~10 тыс. т (цена 1 кг 15–30 марок), а высококобальтовых сплавов с близкой к нулю магнитострикцией — 1000 т (цена 1 кг 80–130 марок).

Сфера применения аморфных сплавов непрерывно расширяется. В книге «Аморфные металлы» этому вопросу уделено должное внимание. Аморфные сплавы — это материалы с высокой прочностью и коррозионной стойкостью; это и магнитомягкие материалы, у которых высокая проницаемость, отвечающая уровню проницаемости лучших пермаллоев, сочетается с высокой прочностью

* Здесь и в примечаниях редактора русского издания звездочкой обозначены литературные источники из дополнительного библиографического списка.

и износостойкостью и у которых потери на перемагничивание во много раз ниже, чем в соответствующих кристаллических аналогах; это и материалы с особыми электрическими свойствами (резистивные материалы) и сверхпроводники с высокой пластичностью; это и материалы с инварными и с особыми упругими и акустическими свойствами (элинвары, материалы с высоким коэффициентом магнитомеханической связи); это и материалы для припоев и т. д. Особо следует подчеркнуть, что аморфные сплавы следует рассматривать не только (и не столько) как заменители существующих материалов, сколько как материалы для нового поколения различных устройств, приборов и систем, создание которых было бы невозможно без материалов с таким комплексом свойств, как в аморфных сплавах. Для их эффективного применения в существующих системах требуются новые конструкторские решения, что также предопределяет дальнейшее развитие соответствующих отраслей техники.

В настоящее время приобретающая доля выпускаемых промышленностью аморфных сплавов используется как магнитномягкие материалы. При этом наибольший объем из них составляют сплавы на основе железа, применяемые в качестве сердечников трансформаторов. И это несмотря на то, что индукция насыщения этих аморфных сплавов не превышает 1,6—1,7 Тл, т. е. заметно ниже, чем железокремнистых сталей (2 Тл). Чем это вызвано? В понятие «качество» материала все более настоятельно вторгается экономический элемент. Особенно явственно он проявляется в отношении электротехнических материалов, поскольку в связи с повсеместным повышением цен на энергию потери на перемагничивание становятся существенным источником затрат. Стремление реализовать все более высокие рабочие индукции в силовых трансформаторах приводит к квадратичному увеличению потерь. При определенном уровне цен на энергию наступает момент, когда выигрыш за счет стремления использовать материалы с высокой индукцией (это приводит к снижению массы и габаритов трансформаторов на единицу мощности и соответственно массы материалов, необходимых для его изготовления) не будет компенсировать затраты, связанные с потерями на перемагничивание, так что понижение рабочей индукции становится экономической необходимостью.

Это объясняет, почему возник большой интерес к аморфным сплавам на основе железа — лучшие марки этих сплавов после оптимизирующих обработок имеют потери во много раз более низкие, чем потери в анизотропной трансформаторной стали. Применение аморфных сплавов в силовых и распределительных трансформаторах хотя и приводит к удорожанию их производства и увеличению габаритов, но экономический выигрыш в результате резкого снижения уровня потерь в условиях роста цен на энергоресурсы становится решающим фактором, определяющим целесообразность применения аморфных сплавов. Рассчитано, что замена в США обычных трансформаторов на трансформаторы, сердечники которых изготовлены из аморфных сплавов, приведет к ежегодной экономии 23 млрд. кВт·ч электроэнергии, что эквивалентно экономии ~6,3 млн. т нефти в год стоимостью ~1 млрд. долларов.

Можно выделить по крайней мере три основные причины, определяющие целесообразность применения в широких масштабах аморфных сплавов в современной промышленности:

- повышение качества традиционной продукции вследствие применения аморфных сплавов, обладающих более высокими служебными характеристиками, чем кристаллические материалы, и возможность создания устройств нового поколения, основанных на уникальном комплексе свойств, характерных только для этого класса материалов;
- замена кристаллических материалов на основе дефицитных металлов аморфными сплавами, состоящими из более доступных компонентов;
- переход от традиционной многоступенчатой, трудоемкой технологии получения конечного продукта (ленты, проволоки) к новой высокопроизводительной и материалоемкой и энергосберегающей технологии получения изделий непосредственно из расплава.

Таким образом, в настоящее время уже не вызывает сомнений, что аморфные металлические сплавы — это материалы новой техники, это те материалы, разработка, промышленное получение и внедрение которых в ближайшее десятилетие не в малой степени будет определять научно-технический прогресс в

ряде ключевых отраслей промышленности: электро- и радиотехнической, электронной и приборостроительной. В Комплексной программе научно-технического прогресса стран — членов СЭВ до 2000 г. как первоочередная рассматривается задача по разработке и созданию аморфных материалов, обладающих уникальным сочетанием механических, электротехнических, антикоррозионных и других свойств¹.

К настоящему времени в СССР опубликовано большое число обзоров по различным аспектам проблемы аморфных сплавов [3—14]*, а также изданы сборники трудов, во многом отражающие размах работ в СССР по этой проблеме [15—20]*. С начала 80-х годов вышли в свет ряд монографий [19—25, 31]* советских ученых, а также монография ученых ГДР [26]*. Переведены и изданы сборники трудов зарубежных исследователей [27—30]*.

Остановимся на характеристике содержания основных разделов книги, надеясь, что это будет бесполезно для читателя, особенно для тех, кто знакомится с изложенным материалом впервые.

Книга состоит из десяти глав, первая из которых представляет собой краткий исторический очерк, дающий наглядное представление о «динамике» развертывания исследований аморфных сплавов, а также об основных свойствах и направлениях их практического использования. Отметим здесь два момента. Во-первых, практически экспоненциальный рост в 70-х годах числа публикаций по проблематике, связанной с аморфными сплавами, сменился в 80-х годах уже некоторым спадом, что, очевидно, связано с наступлением стадии более глубокого осмысления проблемы, обобщений и поиска перспектив дальнейших исследований. Во-вторых, как видно из анализа тематики докладов, представленных на IV Международной конференции по быстрозакаленным металлам (1981 г., Сэндай, Япония), магнитным свойствам посвящено более 25% всех докладов. Это, несомненно, отражает научную и практическую значимость «магнитной» тематики, по крайней мере, для данного периода развития исследований аморфных сплавов. Далее, по значимости, рассматриваются стабильность, технология, структура. Такой порядок, вообще говоря, весьма точно отражает актуальность этих направлений исследования аморфных сплавов. Следует отметить небезынтересный факт, что из 416 докладов, зачитанных на этой конференции, почти половина представлена японскими исследователями.

Вторая глава книги посвящена фактически двум вопросам — описанию основных методов получения аморфных металлов и обсуждению роли различных факторов в образовании аморфной структуры при закалке из жидкого состояния. Методы охлаждения металлов из газовой фазы, как и методы электролитического осаждения, описаны весьма сжато, а основное внимание уделено методам закалки из жидкости, т. е. методам, которые позволяют получать аморфные металлы в промышленных масштабах (в виде ленты, проволоки, порошка). Особое внимание следует обратить на метод получения аморфной проволоки диаметром до 200 мкм путем охлаждения струи расплавленного металла в жидкости, удерживаемой центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана. Получение проволоки такого диаметра с прочностью и пластичностью, превышающей эти показатели для лучших сортов стальной проволоки, — один из впечатляющих успехов развития технологии получения аморфных сплавов за последние годы.

Отметим также другие методы получения изделий из аморфных сплавов, которые не нашли отражения в книге. Чтобы избежать операций штамповки (вырубки) при изготовлении деталей сложной формы (например, зубчатой — для статоров и роторов двигателей) применяют охлаждающий диск, состоящий из участков с высокой и низкой теплопроводностью (Либерманн, 1981 г.). Получаемая на таком диске лента резко неоднородна по хрупкости, что позволяет легко отделить пластичные аморфные участки заданной формы, пригодные для непосредственного использования в изделиях. Другой интересный способ — это получение изогнутых лент вместо прямых, чтобы избежать деформации при навивке магнитных лент в тороид, приводящей к деградации гистерезисных магнитных свойств. Замечено улучшение магнитных свойств в ряде случаев можно добиться с помощью закалки расплава в магнитном поле (сплавы с высокой

¹ «Правда», 19 декабря 1985 г.

точкой Кюри). Весьма перспективными являются также методы получения многослойных аморфных или аморфно-кристаллических композиционных изделий путем последовательного литья слоев один поверх другого [23]*.

Одной из наиболее актуальных является проблема создания промышленной технологии получения широких лент высокого качества, особенно при производстве аморфных магнитных материалов, применяемых для изготовления сердечников трансформаторов. Для выпуска таких лент используют сопла с длинным целевым отверстием, а для уменьшения турбулентности разливу проводят при пониженном давлении и очень близком расположении сопла от диска, чтобы расплавленный металл заполнял пространство между тиглем и диском. Например, фирма «Хитачи» для выпуска широкой ленты (ширина 100 мм, длина 300 м — это отвечает садке ~10 кг) разработала высокоточную контрольную систему производства и аппаратуру для поточной намотки. Закалку проводят на цилиндре диаметром 1,2 м.

Большой практический интерес представляют процессы поверхностной аморфизации, позволяющие создавать материалы со свойствами кристаллического состояния в объеме и с комплексом свойств аморфного состояния на поверхности — в первую очередь высоких коррозионной стойкости и износостойкости. Поверхностную аморфизацию можно реализовать с помощью лазерного облучения [33]* или методом ионной имплантации [23]*.

При обсуждении условий, способствующих образованию аморфной структуры, рассматривается роль различных факторов — технологических, кинетических и термодинамических. В частности, подчеркивается значение вязкости расплава и ее температурного коэффициента, соотношения между температурой плавления и стеклования, скрытой теплоты плавления. Формулируется связь между различными параметрами и критической скоростью при закалке R_c . Интерес представляют данные о склонности сплавов к аморфизации по критической толщине аморфного сплава, которая пропорциональна R_c .

Следует отметить, что вопрос о критериях, контролирующих склонность к образованию аморфного состояния, в гл. 2 освещен недостаточно полно: выделены лишь такие факторы, как «глубокая эвтектика» и «размерный фактор». Последний из них трактуется не только как фактор получения более плотной случайной упаковки или стабилизации атомных конфигураций типа Бернала, но и как фактор, обеспечивающий более выраженную химическую связь между атомами (последнюю черту обычно определяют как третий критерий — «разность электроотрицательностей»).

В последнее время все большее внимание уделяется роли кристаллохимического фактора, определяющего взаимосвязь между склонностью к аморфизации и типом стабильных и метастабильных фаз, характерных для тех или иных систем [6, 12, 13, 22]*. Здесь надо отметить, во-первых, что во многих системах легко аморфизирующиеся сплавы располагаются в области тех составов, которым отвечают соединения со сложной кристаллической структурой (σ -, μ - и θ -фазы или фазы Лавеса). Предполагается, что для таких сплавов процесс образования критических зародышей сильно затруднен из-за необходимости существенного перераспределения компонентов в расплаве. Но это только один аспект проблемы. Основываясь на данных об атомной структуре метастабильных фаз, которые являются последними в ряду кристаллических состояний, возникающих по мере увеличения скорости охлаждения, можно сформулировать следующий кристаллохимический критерий для определения сплавов с повышенной склонностью к аморфизации (Ю. А. Скаков): наибольшей склонностью обладают сплавы, которые при скоростях охлаждения, близких к критическим, кристаллизуются в структурах, имеющих атомную координацию, отвечающую упорядоченной о.ц.к. решетке (сверхструктура на основе о.ц.к. решетки). Эти данные позволяют представить, что в процессе охлаждения переохлажденного расплава не только протекают процессы релаксации атомной структуры, связанные с принципом эффективной упаковки атомов, но и усиливается дифференциация компонентов, так что в предельно переохлажденном расплаве достигается такая равновесная степень композиционного порядка, которая обуславливает или кристаллизацию упорядоченных метастабильных фаз, или при охлаждении со скоростью выше критической — аморфизацию расплава с координацией атомов в областях локального порядка, сходной с координацией атомов этих фаз.

Таким образом, атомная структура аморфного сплава в большей степени наследует структуру расплава в районе температур аморфизации (она, в свою очередь, зависит от скорости охлаждения), чем структуру жидкости, отвечающую температуре закалки (И. С. Мирошниченко, Ю. А. Скаков). Критерий, основанный на характере ближнего порядка расплава, по Соммеру формируется так: в случае, когда кластер имеет упорядочение по типу равновесной фазы, кристаллизация облегчается и, наоборот, если локальный состав отличается от стабильной фазы, склонность к аморфизации велика. Обычно при составах, отвечающих максимуму ближнего порядка, наблюдается наибольшая стабильность аморфного состояния.

Термодинамические критерии аморфизации металлических сплавов позволяют из самых общих предположений, без конкретизации атомного или электронного строения жидкой и кристаллических фаз, подойти к выявлению систем, сплавы которых обладают относительно повышенной или, наоборот, пониженной склонностью к аморфизации. В соответствии с одним из термодинамических критериев склонность к аморфизации зависит от характера изменения в зависимости от состава температуры T_0 , которая определяется как температура, при которой твердая и жидкая фазы имеют одну и ту же свободную энергию и при достижении которой возникает движущая сила для превращения расплава в твердый раствор того же состава (Бекер—Кан). Сплавы, для которых изоконцентрационный переход возможен, склонны к аморфизации.

Другой термодинамический критерий был сформулирован следующим образом (Д. К. Белащенко [13, с. 5]*): повышенную склонность к аморфизации должны проявлять те сплавы, у которых при температуре выше стеклования интегральная инергия Гиббса переохлажденного состояния расплава лежит ниже энергии Гиббса кристаллического пересыщенного твердого раствора. В этом случае изоконцентрационная кристаллизация запрещена термодинамически (предполагается, что двухфазная кристаллизация запрещена кинетически) и переохлажденный раствор должен перейти в аморфное состояние. При таком подходе термодинамические свойства аморфной фазы рассматриваются как продолжение термодинамических свойств жидкости, а аморфизация будет тем вероятнее, чем сильнее отрицательные отклонения от идеальности в жидкой фазе и положительные отклонения в твердых растворах. Следовательно, склонность к аморфизации усиливается с понижением эвтектической температуры и при снижении растворимости в граничных твердых растворах.

Нельзя не отметить критерий «свободного объема» и «электронный» критерий (Нагель — Тауц). Разбор последнего подробно проведен авторами в гл. 6.

Одной из основных является гл. 3, в которой обсуждается центральная проблема аморфного состояния — проблема атомной структуры этого класса веществ. Без преувеличения можно сказать, что какой бы вопрос, связанный с аморфными сплавами, не рассматривался, он в любом случае «закрывается» на проблеме атомной структуры. Авторы книги создали целостную картину успехов, достигнутых на пути познания закономерностей расположения атомов в аморфных металлических веществах, трудностей и даже противоречий, которые еще далеко не преодолены на этом пути.

В этой же главе рассмотрен процесс перехода переохлажденной жидкости в стекло, который, как процесс управляемый кинетическими факторами, не может рассматриваться как термодинамический фазовый переход. В зависимости от скорости охлаждения степень релаксации структуры предельно переохлажденной жидкости оказывается разной, что соответственно приводит к разному состоянию получаемого аморфного вещества (различие в параметрах ближнего порядка, величине избыточного свободного объема). Экспериментально подтверждено, что аморфное состояние существенно отличается от жидкого даже вблизи точки плавления.

Известно, что традиционный метод рентгеноструктурного анализа аморфных тел и метод описания их атомного строения с помощью функции радиального распределения (ФРР) или парной корреляционной функции позволяют получать информацию только о структуре, усредненной по большому объему. Поэтому важное значение для расшифровки деталей строения аморфных сплавов приобретают высокоразрешающие методы структурного анализа. Эти методы и результаты, полученные с их помощью, подробно описаны в гл. 3.

Наиболее важные выводы, которые следуют из данных, полученных на основе разделения парциальных интерференционных функций (метод изотопного замещения в нейтронной дифракции и рассеяния импульсных нейтронов, методы, основанные на комбинации различных типов излучения) и на основе высоко разрешающих методов (EXAFS, EDXD, рассеяние импульсных нейтронов в области малых длин волн), сводятся к следующему. Как для аморфных сплавов типа металл—металлоид, так и типа металл—металл характерны ближний композиционный порядок в расположении атомов, хотя для последних, где связь преимущественно металлического типа, он выражен более слабо. Выяснено, что в сплавах типа металл—металлоид соседние металлоидные атомы не могут находиться в позициях, когда они непосредственно примыкают друг к другу, как это и предполагается моделью Полка. Однако концентрационная зависимость параметров ФРП (как и ряда свойств: межатомного расстояния, плотности упаковки) не может быть понята в рамках этой модели. Эти закономерности могут быть лучше «увязаны» в рамках модели определенной локальной координации атомов.

Результаты ряда структурных исследований высокого разрешения, в самом деле, указывают на возможность того, что структура ближнего порядка аморфных сплавов металл—металлоид подобна структурной единице ближнему по составу химическому соединению (Fe_3B , Fe_3P , Pd_3Si в соответствующих системах сплавов), для которых характерно то, что металлические атомы расположены вокруг атомов металлоидов. На примере ряда сплавов (Ni—Ti , Cu—Ti) также можно заключить, что имеет место корреляция между атомами, подобная той, которая характерна для химических соединений той или иной системы (NiTi_2 и CuNi соответственно). Не может не вызвать интерес тот факт, что методы EXAFS и изотопного замещения в нейтронной дифракции приводят к разным результатам при разделении парных корреляций в аморфных сплавах систем Pd—Si и Cu—Zr . Однако в обоих сплавах обнаружено химическое упорядочение — в первом, наподобие сплавов типа металл—металлоид, атом Ge окружен атомами палладия, во втором атомы Zr преимущественно группируются вокруг атомов Cu.

Несмотря на значительное развитие высокоразрешающих методов исследования и на первые обнадеживающие результаты, достигнутые с их помощью, получить надежную информацию о структуре аморфных сплавов, в первую очередь из-за недостаточной точности этих методов, пока не удается. Поэтому широкое распространение в настоящее время получили методы моделирования атомной структуры аморфных систем с помощью ЭВМ. Статистико-геометрический анализ моделей, например на основе многогранников Вороного, позволяет составить представление о трехмерной геометрической картине распределения атомов. Важнейшими критериями адекватности модели строению реальной системы является степень совпадения расчетных и опытных данных по структуре (например, парной функции распределения) и плотности.

В основе большинства моделей аморфной структуры лежит представление о случайной плотной упаковке атомов (модель СПУ). Эти модели можно строить или путем насыпки шаров с последующим их сжатием (так называемые механические или лабораторные модели), или путем последовательного, по определенному алгоритму, присоединения новых шаров к исходному зародышу (секвенционный метод). Модели, полученные этим методом (модели жестких сфер), приводят к неоднородной по плотности структуре (в центре коэффициент упаковки и координационное число выше, чем на периферии), они также анизотропны.

Современные методы моделирования основываются на том, что составленная тем или иным способом аморфная глобула с СПУ-структурой подвергается процедуре статической релаксации, при которой с помощью подходящего парного потенциала последовательно вычисляются коллективные локальные смещения атомов по принципу энергетической минимизации (модель «мягких» сфер). Релаксационные модели обеспечивают повышенное значение коэффициента упаковки атомов и прекрасное соответствие характера синтезированной функции парного распределения экспериментально определенной. Следует особо отметить, что процедура статической релаксации существенно меняет локальную структуру

в исходной модели. Обнаружено, что характерной структурной единицей нередко становится икосаэдр.

Для моделирования структуры аморфных металлов и сплавов предложен также метод, в котором в качестве начального (до процедуры статической релаксации) состояния используется молекулярно-динамическая модель расплава [25, 34, 35]*. Преимущество этого способа состоит в том, что химическое упорядочение в аморфных сплавах, обусловленное особенностями межатомного взаимодействия, формируется «автоматически» уже на этапе построения модели исходной глобулы (равновесного расплава) и в дальнейшем наследуется структурой стеклообразного состояния. Отпадает необходимость постулировать характер химического упорядочения, как это делается в случае секвенционного построения исходной глобулы для сплавов типа металл—металлоид (Будро).

Важнейшая особенность метода молекулярной динамической релаксации [24, 25]* заключается в том, что модель содержит дополнительный параметр — температуру. Это позволяет выбрать из всех состояний наиболее равновесное для данной температуры. Кроме того, при моделировании этим методом исполняются периодические граничные условия, что позволяет избежать трудностей, связанных с влиянием на структуру и свойства конечной глобулы поверхностных эффектов, и достичь однородных свойств для всей системы (она по объему бесконечна). Молекулярно-динамические модели расплава могут быть «аморфизированы» путем процедуры резкого ступенчатого молекулярно-динамического охлаждения [34, 35]*. Таким способом получают гораздо более устойчивые системы, чем при использовании обычной двухстадийной техники — построение жесткосферной глобулы и проведение процедуры статической релаксации. Оказалось, что в полученных таким методом моделях практически отсутствуют крупные поры берналовского типа.

Альтернативой СПУ-модели является модель определенной локальной координации атомов (ОЛК-модель), которая находит свое экспериментальное основание в результатах, полученных методами высокого разрешения. Здесь локальное упорядочение имеет не геометрическую, а химическую причину, поскольку оно является отражением характера сил взаимодействия между атомами разного сорта. В качестве локальных структурных элементов, случайной упаковки которых строится структура, в ОЛК-моделях выступают тригональные призмы (Гэскал), искаженные тетраэдры, икосаэдры и др. Следует отметить, что после проведения релаксационной процедуры исходные определенные локальные координации атомов значительно искажаются, так что конечная структура мало зависит от типа выбранной в качестве базовой структурной единицы, а также от вида используемого парного потенциала. Все это уменьшает преимущества и «предпочтительность» ОЛК-моделей по отношению к СПУ-моделям. Кроме того, некоторые исходные предпосылки, заложенные в эту модель (постоянство отношения атомных радиусов металла и металлоида в пределах сплава данной системы), противоречат эксперименту.

Очевидно, заслуживают внимания также различные модификации кластерных моделей [12, 22]*, хотя имеются веские соображения [25]*, что модель микрогетерогенного строения расплава, предполагающая существование устойчивых кластеров (десятки атомов), противоречит его термодинамическим свойствам.

С помощью ЭВМ можно моделировать не только структуру, но и исследовать физические свойства созданных моделей. Весьма плодотворным, в частности, оказался анализ распределения локальных внутренних напряжений (Эгами, Сроловиц, Маеда), позволивший создать модель дефектов n - и r -типа (области разжатия и сжатия), а также t -типа (области сдвиговых напряжений). Моделировали процессы пластической деформации и радиационного повреждения (Ямато), свойства вакансий [36]*, активационные механизмы диффузии [37]*.

В гл. 3 приведены экспериментальные данные (Эгами) по изменению интерференционной функции при низкотемпературном отжиге. Эти изменения отражают атомные перестройки в процессе эволюции аморфной фазы. Показано также, что машинные эксперименты могут успешно применяться для моделирования процесса структурной релаксации и для расшифровки природы эффекта анизотропии.

Термическая стабильность аморфных сплавов обсуждается в гл. 4. Это свойство лежит в самой природе этого класса материалов, получаемого путем

принудительного замораживания расплава. Аморфные сплавы — это не только метастабильные по отношению к кристаллическому состоянию системы, но это системы, которые после закалки не находятся в состоянии метастабильного равновесия. Переход лабильной аморфной фазы в свое метастабильное равновесное состояние протекает через ряд превращений, реализующихся в изменении композиционного и топологического ближнего порядка (КБП и ТБП) и в уменьшении избыточного свободного объема, который обычно составляет ~0,5%. При достаточно высокой температуре нагрева начинается кристаллизация, величина температуры кристаллизации определяет степень термической стабильности аморфных сплавов разного состава.

В процессе структурной релаксации изменяются практически все свойства. В гл. 4 подробно рассмотрены закономерности изменения точки Кюри и пластичности. Топологическое упорядочение, которое тесно связано с выходом избыточного свободного объема, вызывает необратимое изменение всех свойств, но наиболее ярко проявляется в уменьшении плотности, диффузионной подвижности атомов и внутреннего трения, а также в потере пластичности. Характерной чертой КБП является обратимая зависимость степени упорядочения от температуры, что в свою очередь обуславливает обратимое изменение физических свойств, в частности точки Кюри. Обратимо изменяются также модуль Юнга, электросопротивление, теплоемкость, магнитные свойства. Таким образом, величина изменения всех этих свойств при отжиге содержит в себе две компоненты изменения — необратимую и обратимую.

Целесообразно рассматривать по пространственному диапазону три типа структурных флуктуаций, которые можно сопоставлять с соответствующими внутренними напряжениями: на атомном уровне ($\leq 10 \text{ \AA}$), субмикронном, или микроскопическом ($10^2 - 10^3 \text{ \AA}$), и макроскопическом ($> 1 \text{ мкм}$). Первые из них — дефекты n -, p - и t -типа; вторые — «квазидислокационные» диполи, введенных на основе экспериментов по изменению намагниченности вблизи насыщения (Кронмюллер); третьи — это закалочные напряжения, которые играют решающую роль в формировании доменной структуры и соответственно гистерезисных магнитных свойств аморфных ферромагнетиков. Все эти виды структурных флуктуаций (напряжений) отражают соответствующие флуктуации плотности в аморфной фазе. Процессы необратимой структурной релаксации включают в себя рекомбинацию n - p пар, уменьшение относительного числа дефектов n -типа (уменьшение свободного объема), релаксацию микро- и макро-напряжений. Все эти процессы уменьшают неравновесность аморфной фазы, делая ее более «гомогенной». На фоне развития этих процессов в аморфных сплавах могут также развиваться процессы кластеринга, которые существенно влияют на физико-механические свойства.

Одним из прямых методов изучения выхода избыточного свободного объема является дилатометрия. Недавно на примере высококобальтовых сплавов было выяснено [38]*, что выход избыточного свободного объема в заметной степени проявляется при температурах 200—250°C, так что ниже этой температуры релаксационные процессы (релаксация напряжений, направленное упорядочение) протекают при неизменной величине избыточного свободного объема, а выше — одновременно с его выходом. В последнем случае наблюдается, во-первых, увеличение наиболее вероятного значения энергии активации процесса релаксации напряжений и, во-вторых, резкое расширение спектра энергии активации этого процесса [39]*.

Для аморфных сплавов характерен ряд закономерностей структурной релаксации. Во-первых, эффект обратимости свойств, о которых шла речь выше. Во-вторых, часто изменение свойств при отжиге происходит по закону $\ln t$. В-третьих, в аморфных сплавах наблюдается так называемый кроссовер-эффект (crossover), суть которого состоит в том, что если свойство, например, возрастало в процессе выдержки при T_1 , то нагрев до температуры T_2 ($T_2 > T_1$) приводит сначала к быстрому уменьшению данного свойства, а только затем к увеличению. Причем кинетика увеличения свойства в этом случае будет значительно отличаться от той, которая была бы, если бы начальной температурой была T_2 . Кроссовер-эффект наблюдали при измерениях электросопротивления, модуля

Юнга, теплоемкости, теплового расширения. Теория, объясняющая в единой модели все три явления, основывается на представлении, что в аморфных металлах существует широкий спектр энергии активации релаксационных процессов (Гиббс).

Фундаментальным методом исследования процессов структурной релаксации является метод дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. На основе детального анализа данных, полученных этим методом, авторы работы [40]* пришли к выводу о существовании двух стадий обратимых и необратимых процессов структурной релаксации. На первой стадии в релаксации принимают участие металлические атомы (при их участии происходят локальные перегруппировки), на второй — основные и металлоидные атомы (перегруппировки при этом совершаются на большие расстояния).

Для исследования структурной релаксации широко используют также ряд других эффективных методов: мессбауэровскую спектроскопию, Оже-спектроскопию, ЯМР, метод электрон-позитронной аннигиляции и др. [9]*. В частности, показано, что ЯМР дает ценную информацию о направленном композиционном упорядочении (Иномата).

В гл. 4 подробно описаны превращения при кристаллизации и влияние на них химического состава. Отметим только, что изучение этих процессов представляет не только познавательный интерес, но имеет важное практическое значение. В первую очередь развитие этих процессов тесно связано с проблемой термической стабильности аморфных материалов. Кроме того, контролируемая частичная или полная кристаллизация обеспечивают формирование такой структуры, которая может быть полезной для практических целей (в частности, в первом случае удается повысить высокочастотные магнитные свойства, во втором — создать сверхчистые микрокристаллические материалы). Здесь же рассматривается вопрос о диффузионной подвижности атомов в аморфных сплавах. Поскольку этот вопрос в книге обсужден кратко, рекомендую ознакомиться с обзором [14]*.

Самой большой по объему является гл. 5, целиком посвященная магнитным аморфным материалам. Это и не удивительно, поскольку, как отмечалось выше, магнитным свойствам до сих пор уделялось первостепенное значение, как свойствам, интерес к которым предопределил во многом исключительный научный интерес к аморфным сплавам и вызвал к жизни новую металлургическую технологию. Магнитножесткие аморфные материалы в книге только упоминаются, хотя интерес к ним, несомненно, будет возрастать. Информация по этому вопросу может быть получена из обзора [8]*.

В первой части гл. 5 (ее можно назвать теоретической) описаны закономерности, связанные с магнитными константами (магнитный момент, точка Кюри, магнитострикция), процессы намагничивания, анизотропия, дано обоснование способов оптимизации гистерезисных магнитных свойств. Во второй части — рассматриваются основные группы магнитномягких и других материалов магнитной природы (инвары, сплавы с высокой магнитомеханической связью), а также области и перспективы их практического использования.

Остановимся на некоторых «трудных» проблемах магнитномягких аморфных материалов. Одной из таких проблем, как отмечают авторы книги, является временная нестабильность проницаемости. Эта проблема стоит особенно остро в отношении аморфных сплавов с $\lambda_s \approx 0$, где пиннинг границ доменов выражен весьма слабо, и поэтому стабилизация границ доменов вследствие направленного упорядочения по сути дела является лимитирующим фактором. В кристаллических материалах эта проблема решается сравнительно легко — путем снижения примесей внедрения углерода и азота. Ранее предполагали, что временная нестабильность проницаемости аморфных сплавов в районе климатических температур обусловлена атомами металлоидов [9]*. Однако исследование сплавов с $\lambda_s \approx 0$, но не содержащих металлоиды, показало [20 с. 49]*, что и в этих материалах нестабильность проницаемости выражена весьма сильно. По всей видимости, атомной структуре аморфных сплавов, не зависимо от того, содержат ли они атомы металлоидов или нет, присущи некоторые дефекты, перестройка которых в зависимости от направления вектора намагниченности обеспечивает стабилизацию границ доменов и наведение одноосной анизотропии.

Можно ли исключить такие дефекты из аморфной фазы или заставить их

не «работать»? На этот вопрос исчерпывающего ответа пока нет. Однако установлено, что большую роль в развитии процессов стабилизации играет величина точки Кюри сплавов [19, с. 167; 41]*. Когда точка Кюри не очень велика ($\sim 200^\circ\text{C}$), то она может оказывать сильное влияние на силы магнитного взаимодействия, обуславливающие локальную перестройку атомной структуры, тем самым уменьшая степень стабилизации границ доменов и временную нестабильность проницаемости. Нестабильность можно также уменьшить, увеличивая роль процессов вращения. Этого можно добиться, регулируя доменную структуру отжигом в поперечном магнитном поле [42]*. При этом, если режим обработки выбран удачно, возможно также увеличение проницаемости без перевода сплава в хрупкое состояние.

В сплавах с $\lambda_s \approx 0$ и имеющих $T_c < T_{кр}$ высокое значение проницаемости достигается после отжига при $T_a > T_c$ с последующим быстрым охлаждением (в воде), предотвращающим стабилизацию границ доменов вследствие направленного упорядочения. Такая термическая обработка не может считаться технологичной. В том случае, если сплавы с $\lambda_s \approx 0$ имеют сравнительно низкую точку Кюри ($\sim 200^\circ\text{C}$), медленное охлаждение не только не ухудшает свойства, но даже оказывается предпочтительным [19, 41]*.

Для оптимизации свойств аморфных сплавов важна температура отжига. Чем она выше, тем сильнее происходит релаксация закалочных напряжений σ_i , тем ниже магнитоупругая анизотропия ($\lambda_s \sigma_i$) и тем лучше гистерезисные свойства. Этот принцип оказался справедливым и для сплавов с $\lambda_s = 0$. Это указывает на то, что даже при очень низких значениях в них λ_s относительное влияние магнитоупругой энергии на магнитные свойства весьма существенно. Кроме того, в высококобальтовых сплавах, содержащих металлоиды, если судить по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, отсутствует кластеринг вплоть до начала развития процессов кристаллизации. Поэтому для максимального улучшения их магнитных свойств нагрев при отжиге целесообразно проводить до предельно высоких температур, достигая тем самым высокой структурной и, следовательно, магнитной однородности аморфной фазы, а не ограничиваться только условием $T_a > T_c$. Более того, для некоторых безметаллоидных сплавов на основе кобальта с $\lambda_s \approx 0$ условие $T_a > T_c$ может потерять всякий смысл, поскольку при «слепом» выполнении этого условия можно попасть в область сильно выраженного кластеринга и соответственно ухудшить их магнитные свойства (даже при быстром охлаждении) [20, с. 49]*.

В заключение отметим, что к настоящему времени в общих чертах уже созданы основы физических представлений о тех факторах, при помощи которых можно оптимизировать и регулировать в нужном направлении магнитные свойства аморфных сплавов. Однако каждый новый аморфный сплав того или иного типа и даже сплав известного состава, но полученный не в строго идентичных условиях может иметь свой «норов», что требует всякий раз проводить тщательное исследование для создания правильной картины о его свойствах.

Повышенный интерес у советского читателя должна вызвать гл. 6, в которой подробно, на высоком научно-теоретическом уровне описаны электронные свойства аморфных сплавов — энергетические состояния электронов и явления переноса. В отечественной монографической литературе до сих пор этому вопросу уделялось недостаточное внимание. Электронная структура металла (как аморфного, так и кристаллического) — это его визитная карточка. На основе изучения электронной структуры аморфных сплавов вырабатывается понимание не только особенностей физических свойств этого нового класса веществ (электросопротивления; теплоемкости и затухания звука при низких температурах; теплопроводности; зонного магнетизма и сверхпроводимости), но и понимание роли «электронного фактора» в формировании аморфного состояния и его стабильности.

В книге приведены и обсуждены данные расчетов плотности состояния (ПС) электронов, основанных на различных моделях СПУ. Эти данные позволяют сделать ряд предположений об особенностях электронной структуры аморфных сплавов. Так, подчеркнуто, что «количественный» беспорядок (непостоянство направлений межатомных связей и межатомных расстояний) имеет существенное влияние на ПС. Интересно и то, что ПС 3d-электронов железа, никеля и кобаль-

та, находящихся в аморфном и жидком состояниях, сильно отличаются, что отражает различие в атомных конфигурациях этих состояний.

Наибольший интерес представляют экспериментальные данные исследования электронной структуры аморфных сплавов, полученные с использованием спектроскопических методов. С помощью метода РФЭ было обнаружено, что плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ в аморфных сплавах Pd — Cu — Si и Pd — Si значительно ниже, чем $N(E_F)$ кристаллического Pd и что их РФС-спектры значительно отличаются, особенно в области E_F . Эти закономерности электронной структуры стали основой для формулирования известного критерия стабилизации аморфной структуры Нагеля-Тауца. Однако расчеты ПС электронов на основе моделей СПУ, как для чистых металлов, так и для сплавов (Fe — V) показали, что энергия Ферми E_F попадает в область максимума ПС. Детальный анализ парциальных плотностей состояний, отвечающих различным зонам, позволяет, по мнению авторов, сделать вывод, что данные спектроскопии (сплав Pd — Si) также не подтверждают электронный критерий стабилизации аморфной структуры, подразумевающий положение псевдощели в области E_F . Спектроскопические данные позволяют также предположить, что по крайней мере в сплавах Pd — Si перенос электронов от атомов Si к атомам Pd отсутствует, происходит перенос электронов только внутри атомов Pd.

Характерным признаком электронной структуры аморфных сплавов типа металл — металл является расщепление d-зоны, степень которого возрастает с увеличением числа d-электронов. Результаты исследования аморфного сплава $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ методом УФС указывают на то, что электронные состояния в нем и, следовательно, структура ближнего порядка близки к таковой в интерметаллиде $\text{Cu}_{52}\text{Zr}_{48}$. Важные результаты получены при изучении комптоновского рассеяния. Так, оказалось, что представления о переходе части валентных электронов металлоида в 3d-зону атомов переходных металлов не оправдываются для сплавов системы Fe — V ($V > 15\%$).

Чрезвычайно интересен приведенный в гл. 6 критический анализ информационных возможностей метода аннигиляции позитронов для изучения аморфных сплавов, из которого следует, что позитроны, по крайней мере в сплавах металл — металлоид, преимущественно аннигилируют на образованиях типа квазивакансий.

В завершающем разделе гл. 6 подробно описаны закономерности электросопротивления трех групп аморфных сплавов: простой металл — простой металл, переходный металл — металлоид и переходный металл — переходный металл. Эти закономерности осуждены в рамках основной и модифицированной теории Займана. Для всех аморфных сплавов характерны следующие общие черты: большая величина остаточного сопротивления, малая величина ТКС, которая в сплавах с $\rho > 150 \text{ мКОм} \cdot \text{см}$ часто приобретает отрицательное значение, наличие низкотемпературного минимума электросопротивления типа эффекта Коиндо. Его появление и выполнение закона $\ln T$ при температурах ниже минимума — результат совместного действия двух факторов: магнитной упорядоченности и атомной разупорядоченности.

Явление сверхпроводимости в аморфных сплавах в принципе можно было бы описать в гл. 6, но вследствие все возрастающего интереса к этому явлению, авторы вынесли его описание в отдельную гл. 7. Преимущество аморфных сверхпроводников в основном состоит в том, что они, во-первых, обладают высокими характеристиками прочности и пластичности и, во-вторых, могут быть получены с помощью сравнительно простой технологии в виде тонких лент и микропровода.

Характерные особенности аморфных сверхпроводников следующие: критическая температура T_c сравнительно мала (обычно не превышает 9 К, сплав $\text{Mo}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$) и слабо зависит от способа изготовления сплава; аморфные сплавы являются сверхпроводниками второго рода, т. е. в них пиннинг вихрей магнитного потока выражен слабо; на протяжении длины когерентности (3–10 нм) аморфные сплавы выступают как совершенно гомогенные материалы (в силу особенностей их атомного строения), что в свою очередь приводит к тому, что в поле H_{c1} критическая плотность тока резко уменьшается.

Для улучшения токонесущих характеристик аморфных сплавов создают смешанную аморфно-кристаллическую структуру, усиливающую пиннинг магнитного потока. И последнее, для аморфных сверхпроводников характерна высокая стойкость их сверхпроводящих и механических свойств по отношению к радиационным повреждениям. Более того, эти свойства могут даже улучшаться в результате облучения.

Исчерпывающее описание и обсуждение особенностей механических свойств аморфных сплавов дано авторами в гл. 8. Высокая прочность в сочетании с пластичностью, способность к формоизменению при холодной прокатке, повышенный предел усталости и стойкость к радиационным повреждениям — все это выделяет аморфные сплавы как перспективный класс материалов с широким спектром практического использования.

В первой части гл. 8 последовательно описаны закономерности упругих и прочностных свойств, а также процессы деформации и разрушения. Подчеркнута такая характерная черта аморфных сплавов, как высокая вязкость разрушения в сочетании с высокой прочностью. Рассмотрена также зависимость механических свойств от температуры и скорости деформирования. В аморфных сплавах ниже некоторой температуры T_p пластическая деформация протекает крайне неоднородно — она сосредоточена в полосах деформации, которые на стадии разрушения служат источником трещин. Выше T_p пластическая деформация становится однородной. На первом температурном участке прочность сравнительно слабо зависит от скорости деформирования, на втором эта зависимость выражена ярко. Темп уменьшения прочности с повышением температуры резко возрастает при $T > T_p$, а разрушение при этом происходит после образования шейки. Кривые ползучести аморфных сплавов имеют вид, идентичный кривым ползучести кристаллических металлов, но природа их специфического вида совершенно разная, поскольку дислокационный механизм развития ползучести для аморфных сплавов не приемлем. В частности, процесс установившейся ползучести в аморфных металлах связан с механизмом вязкого течения и осуществляется путем диффузии.

Механические свойства аморфных металлов обладают повышенной стойкостью по отношению к нейтронному облучению. Приведены также отдельные данные по ускоряющему влиянию электронного облучения на кристаллизацию. Следует отметить, что в общем случае облучение электронами высокой энергии может влиять как на скорость образования зародышей при кристаллизации, так и на их рост. В случае широко известного сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ облучение электронами не оказывает заметного влияния на кинетику кристаллизации, которая, очевидно, лимитируется диффузией по границам раздела, но приводит к увеличению скорости зарождения, которая в свою очередь определяется объемной диффузией.

Несомненный практический интерес представляют данные по влиянию атмосферы на развитие замедленного разрушения образцов, свернутых в спираль. Эти данные необходимо учитывать при длительной эксплуатации аморфных сплавов в принудительно деформированном состоянии. Оканчивается гл. 8 кратким, можно сказать, перечнем предложенных до настоящего времени механизмов пластической деформации. Более детально ознакомиться с моделями пластической деформации можно по обзору [10]*. К сожалению, в книге не нашли отражения важные с практической точки зрения вопросы, касающиеся изменения механических свойств в результате структурной релаксации.

Химические свойства аморфных сплавов описаны в гл. 9. Главное содержание этой главы — описание коррозионных свойств аморфных сплавов и обсуждение причин, обуславливающих уникальность этих свойств. Сразу же следует отметить, что необычайно высокая коррозионная стойкость аморфных сплавов наблюдается только в том случае, если они легированы хромом. Уровень стойкости к коррозии в этих сплавах значительно выше, чем у лучших коррозионно-стойких кристаллических материалов. Основная причина высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов заложена в их атомном и электронном строении. Основное внимание в книге уделяется первому аспекту проблемы.

Атомная неупорядоченность, идеальная атомно-структурная и фазовая однородность рассматриваются авторами как основные факторы, определяющие коррозионные свойства аморфных сплавов. В главе подробно описаны процессы

коррозии в различных средах сплавов типа металл — металлоид и металл — металл. Проанализирована роль легирующих элементов, в том числе металлоидов. Раскрыта благотворная роль фосфора в формировании коррозионных свойств аморфных сплавов на основе железа. Сплавы, содержащие фосфор, растворяются наиболее интенсивно, а это в свою очередь способствует накоплению хрома на поверхности и ускорению формирования пассивирующей пленки с большим содержанием хрома.

Авторы детально обсуждают механизмы формирования высокой стойкости аморфных сплавов к коррозии (образование пассивирующей пленки с высокой концентрацией гидратированного оксида — гидроксида хрома; активное растворение как условие для ускоренного формирования пассивирующей пленки; высокая структурная и фазовая однородность как фактор, определяющий устойчивость пассивирующей пленки). Здесь же рассмотрены и другие химические свойства аморфных сплавов в тесной связи с возможными областями использования этих свойств на практике. Особое внимание заслуживает вопрос об использовании аморфных сплавов в качестве абсорбатов водорода.

В заключение описания вопросов, изложенных в гл. 9, отметим следующее. Во-первых, как и в случае обсуждения механических свойств, авторы не уделили должного внимания влиянию структурной релаксации на коррозионную стойкость аморфных сплавов. А это влияние достаточно велико (см. например, [43]*). Во-вторых, развиваемая авторами концепция высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов не является общепризнанной. В частности, в СССР рядом авторов в развитие идей акад. Я. М. Колотыркина отстаивается точка зрения, что высокая коррозионная стойкость аморфных сплавов может быть обусловлена образованием на поверхности металла кластеров с сильно выраженными направленными связями [11, с. 43—45]*. Высокая химическая стойкость и особенности электронной структуры этих кластеров обеспечивают сравнительно легкую пассивацию и соответственно высокую коррозионную стойкость аморфных сплавов. Кластерная концепция позволяет понять значение углерода, в формировании коррозионных свойств аморфных сплавов и большую разницу в коррозионной стойкости сплавов $Fe-Cr-P$ и $Fe-Cr-P-C$ [47] (в предлагаемой книге углероду в этом плане отводится неоправданно скромная роль). Интересно отметить, что по данным работы [46]* в сплаве системы $Fe-Ni-Cr-P-V$ при фиксированных потенциалах пассивной области в растворе $NaCl$ на поверхности образуется пассивирующая пленка толщиной менее монослоя.

Последняя глава (гл. 10) целиком посвящена двум, тесно связанным вопросам: влиянию технологических факторов на свойства аморфных сплавов и перспективам применения этого нового класса материалов в промышленности. Влияние технологических параметров на свойства аморфных сплавов, как отмечают сами авторы, анализируется только в общих чертах. Подчеркивается, что вопрос о том, как изменяются свойства и стабильность аморфной фазы в зависимости от условий охлаждения является одним из центральных. При массовом производстве аморфных сплавов первостепенное значение приобретает обеспечение достаточно надежной регулировки условий охлаждения, исключающий влияние неконтролируемых факторов на качество конечной продукции.

Не менее важная проблема — это регулирование атомной структуры аморфной фазы в процессе структурной релаксации. Данная проблема сводится к выбору оптимальной термической обработки, которая обеспечивала бы достижение нужного уровня служебных свойств. При этом важно, чтобы это происходило без ущерба для других свойств, не являющихся служебными, но важных для практического использования аморфных сплавов. Так, высокотемпературный отжиг магнитомягких материалов может сопровождаться их охрупчиванием.

Следует подчеркнуть, что значение условий охлаждения в формировании структуры аморфных сплавов не всегда имеет определяющее значение в формировании некоторых их свойств, например магнитных, поскольку, во-первых, при оптимизирующем отжиге различия в свойствах, связанных с условиями охлаждения, во многом нивелируются и, во-вторых, как это наблюдается в сплавах с близкой к нулю магнитострикцией, условия охлаждения вообще сравнительно слабо сказываются на служебных параметрах даже свежезакаленных образцов (в этом случае вариации во внутренних напряжениях слабо проявляются из-за того, что $\lambda_s = 0$). Но по этой причине роль технологических факторов несколько

не уменьшается. Просто на первый план выдвигается проблема геометрического качества изделий из аморфных сплавов, в частности, ленточных (разнотолщинность, степень шероховатости, состояние кромки ленты и т. д.).

Необходимость разработки принципов прогнозирования составов сплавов с заранее заданными свойствами не требует обоснований. На основе приведенных в других главах данных авторы составили интересную таблицу (см. табл. 10.2), дающую представление о сравнительном влиянии различных металлоидов на те или иные свойства.

При обсуждении влияния пластической деформации на свойства подчеркнута обратимость этого влияния — при отжиге эффекты, вызванные деформацией (впрочем, как и при облучении), большей частью исчезают и происходит восстановление свойств до их первоначальных значений. В конце главы очерчиваются в общем виде наиболее перспективные области применения аморфных материалов. При этом выделяются следующие группы сплавов: высокопрочные, коррозионностойкие, магнитномягкие, инварные, а также сплавы с особыми упругими и электрическими свойствами. Наиболее подробно описаны свойства практически важных магнитных материалов. Среди них выделены такие сплавы с высокой индукцией, как метглас 2605S2 и 2605SC и сплавы с нулевой магнитострикцией типа $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$.

Отмечая недостатки аморфных сплавов, авторы в первую очередь назвали два из них — низкую термическую стабильность и недостаточную временную стабильность. Первый из них связан с развитием процессов кристаллизации и расслоения, второй — с релаксацией атомной структуры аморфной фазы. Негативное влияние временной нестабильности в первую очередь сказывается на таких служебных свойствах, как магнитные. При этом временная нестабильность магнитных свойств во многом является отражением развития в аморфной фазе процессов композиционного направленного упорядочения, приводящих к стабилизации границ доменов. Повышение термической и временной стабильности свойств технически важных аморфных сплавов — одна из важнейших задач, стоящих перед исследователями аморфных сплавов.

В заключение еще раз отметим, что книга «Аморфные металлы» поможет углубить понимание проблемы аморфных сплавов у специалистов разного профиля: металлургов и материаловедов, металлофизиков и химиков, а также у разработчиков аппаратуры и систем, созданных на основе аморфных сплавов. Кроме того, книга по ряду признаков может быть полезной для подготовки специалистов по разработке и применению этих сплавов.

Учитывая отмеченную особенность, можно с уверенностью сказать, что книга окажет также влияние на стимулирование интереса к проблеме аморфных сплавов у студентов соответствующих специальностей.

И. Б. Кекало.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1973 г. в некоторых научных журналах появился ряд статей, предсказывавших большое будущее аморфным металлам. Эти статьи можно было бы объединить под таким общим заголовком: «Лабораторной любознательности уже достаточно!». С тех пор прошло около десяти лет, а за это время аморфные металлы широко проникли во многие области науки и проявили себя как новые перспективные материалы с самыми разнообразными возможностями для практического использования. Столь быстрый прогресс — это и веление времени, и отражение тех надежд, которые всегда связаны с появлением новых материалов, обладающих, к тому же, уникальными свойствами. До недавних пор главный девиз науки о металлах звучал как «Металлы — это кристаллы», т. е. вещества, имеющие закономерно упорядоченную структуру. Поэтому не будет преувеличением сказать, что появление аморфных металлов, где расположение атомов не упорядоченно, внесло большой вклад в систему знаний о металлах вообще, существенно изменив наши представления о них. Неудивительно, что металлы, обладающие крайне беспорядочными атомными конфигурациями, разительно отличаются по своим свойствам от совершенных кристаллов, где действуют ограничения, вызванные существованием симметрии.

Сам я начал заниматься аморфными металлами тринадцать лет назад в лаборатории профессора Дювеза в Калифорнийском технологическом институте. Меня интересовала физическая природа явления и в особенности вопрос, почему аморфные металлы имеют столь высокую прочность? Нужно сказать, что в то время аморфные образцы для испытаний на прочность были очень маленькие с неопределенной, трудно предсказуемой формой. Тогда мы попытались получить образцы регламентированной формы. Вскоре мне действительно удалось получить ленточные образцы и, испытывая их, я обнаружил, что эти ленты не разрушаются при изгибе и их можно свободно перегибать. До сих пор вспоминается охватившее нас тогда волнение. Сейчас это можно назвать действительно важным открытием, повлиявшим на все дальнейшие технические разработки, связанные с аморфными металлами. С того момента я решил целиком посвятить себя изучению этих необычных металлов и пока не разочаровался в своем решении. В то время меня вдохновляли мои учителя и коллеги, завязались плодотворные творческие связи. Сегодня число ученых, занимающихся аморфными металлами все возрастает, а круг решаемых ими проблем все расширяется.

Около трех лет назад по предложению издательства «Омуся» я подготовил очерк, который назывался так: «Виден ли сегодня конец научным изысканиям?». Этот очерк в какой-то мере предвосхитил выход этой книги, но сам я никогда бы не решился написать такую книгу, как по причине недостатка времени, так и потому, что детальной систематизации знаний по аморфным металлам еще нет и одному человеку не под силу справиться со столь бурным потоком информации. Однако все настойчивее стали раздаваться

просьбы написать книгу, где были бы изложены основные представления об аморфных металлах, своего рода учебник. К счастью, долгие годы я имею удовольствие трудиться на научном поприще вместе с Кэндзи Судзуки, Хироясу Фудзимори и Кодзи Хасимото. Одним из результатов нашего сотрудничества и явилась эта книга.

В последние годы и в нашей стране, и за рубежом вышло несколько отдельных книг и сборников, посвященных аморфным металлам. Однако все они носят специальный характер. В этой же книге мы попытались в несколько упрощенной форме изложить то, что известно на сегодня, в частности, историю изучения аморфных металлов, методы их получения, свойства и возможности применения. При этом мы ориентировались главным образом на специалистов и студентов инженерно-технических факультетов. Я уже подчеркивал, что исследования аморфных металлов пока еще пребывают на своей начальной стадии и подробной системы знаний пока нет. Более того, некоторые вопросы вообще еще не ясны. Стиль изложения отдельных глав книги отражает индивидуальность авторов в большей степени, чем хотелось бы. Я не совсем удовлетворен этой книгой как законченным трудом и, будучи редактором, недостатки книги целиком отношу на счет своего недостаточно полного знания.

Мы охотно принимаем все критические замечания с Вашей стороны, уважаемые читатели. Мне будет очень приятно, если эта книга окажется полезной и для тех, кто занимается изучением и разработкой технологии аморфных металлов.

Я хотел бы выразить свою особую признательность и глубокую благодарность издательству «Омуся», вдохновившему нас на написание книги, проявлявшему постоянный интерес к ней на протяжении всей работы и осуществившему ее издание.

Ноябрь, 1982 г.

Цуёси Масумото

Глава 1

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛАХ

В последнее время об аморфных металлах много говорят как о совершенно новых материалах, причем это касается не только их уникальных свойств, но и возможностей для практического приложения этих свойств. Следует, однако, прежде всего подчеркнуть, что аморфные материалы вообще известны очень давно. С древнейших времен человечество использует силикатное стекло. Известны также многие органические аморфные соединения и полимеры. Изучение этих веществ в основном завершено. Почему же в последние годы так резко возрос интерес к аморфным материалам? Это объясняется главным образом появлением в 70-х годах нашего столетия двух новых классов материалов — аморфных полупроводников и аморфных металлов, вызванных к жизни самими потребностями современного технического прогресса.

Исследования аморфных полупроводников начались в 1968 г., когда Овшинский [1] впервые получил подобное вещество. Оказалось, и это вызвало серьезный интерес, что аморфные полупроводники могут с успехом заменить и даже превзойти обычный аморфный диоксид кремния в таких важных на сегодняшний день конструкциях, как солнечные батареи. Изучение же аморфных металлов интенсивно развивается с 1970 г., когда Масумото и Маддин [2] получили аморфную ленту из палладиевого сплава и обнаружили, что эта лента имеет высокие прочность и пластичность. Вскоре были обнаружены такие замечательные свойства аморфных металлов, как высокая коррозионная стойкость, высокая магнитная проницаемость и ряд других. На рис. 1.1 приведена диаграмма, иллюстрирующая рост числа научных публикаций, посвященных аморфным металлам.

То, что металлы могут существовать в аморфном состоянии — факт далеко не новый. Уже в 40-х годах было известно, что полученные при вакуумном низкотемпературном напылении пленки не имеют кристаллического строе-

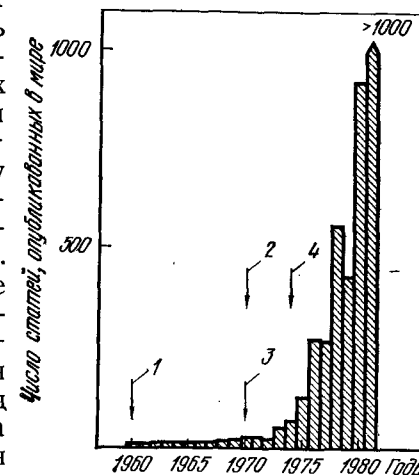


Рис. 1.1. Рост ежегодного числа научных публикаций, посвященных аморфным металлам:

1 — открытие сплавов золото — кремний; 2 — открытие высокой прочности и вязкости аморфных металлов; 3 — разработка технологии непрерывной закалки лент; 4 — открытие высокой коррозионной стойкости и высокой магнитной проницаемости аморфных металлов

ния. Здесь можно назвать полученные металлизацией пленки Ni—P и висмутовые пленки, полученные вакуумным напылением. В 1960 г. профессор Дювез с группой сотрудников Калифорнийского технологического института наблюдали аморфное состояние в закаленном из расплава эвтектическом сплаве Au—Si, что положило начало изучению аморфных металлов, получаемых по технологии закалки из жидкого состояния. Однако, как видно из рис. 1.1, в течение десяти лет здесь практически не было никакого прогресса. Это время в шутку иногда называют инкубационным периодом в исследовании аморфных металлов. А примерно в 1970 г. начался бум: число научных публикаций по этому вопросу стало расти по экспоненте. Косвенными причинами столь бурного развития исследований, с одной стороны, явилась сама новизна проблемы, а с другой — страстное стремление к получению новых материалов. Непосредственная же и основная причина состоит в разработке методов изготовления непрерывных тонких аморфных лент и в возможности применения этих методов ко многим системам сплавов, в частности, к уже реально используемым на практике сплавам на основе железа, кобальта и никеля.

Полученные в ходе многих успешных экспериментов характеристики свойств аморфных металлов обусловили повышенный интерес к практическому применению этих материалов. Это видно по табл. 1.1, где сделана попытка проследить историю развития исследований аморфных металлов. В 1970 г. появилась основная технология получения непрерывных аморфных металлических лент: методы центробежной закалки [2, 4] и закалки в валах (прокатки расплава) [5]. До этого удавалось получать лишь небольшие аморфные пластинки. Именно тогда, с появлением возможности изготовления лент, было установлено, что сплавы, хрупкие в кристаллическом состоянии, при аморфизации приобретают высокую пластичность и прочность [2, 6]. То, что до тех пор интересовало лишь экспериментаторов-одиночек, вдруг оказалось в центре всеобщего внимания. После 1970 г. появились многочисленные разработки аморфных сплавов, были открыты многие другие их интересные свойства. Так, в 1974 г. были обнаружены сверхвысокая коррозионная стойкость [7] и высокая магнитная проницаемость [8, 9] аморфных сплавов. Сегодня эти новые материалы из мечты превратились в реальность.

Нужно отметить, что исследования аморфных металлов вносят большой вклад в науку о металлах вообще. Сегодня уже оформилась своеобразная отрасль исследований — металлургия аморфных металлов. Это отражено на рис. 1.1, где видно, что с 1975 г. наблюдается значительный рост числа научных публикаций. Вначале эти исследования были сосредоточены в США и Японии, затем они распространились на Великобританию и другие страны Европы, Советский Союз, КНР, и в настоящее время практически во всех передовых странах энергично ведутся работы по изучению аморфных металлов. В августе 1981 г. в Японии (Сендай) проходила IV международная конференция по быстрозакаленным металлам, в

Таблица 1.1. История изучения аморфных металлов

Год	Основные сплавы	Метод получения	Результат исследований
1960	Au — Si	Металлизация, напыление, метод выстреливания	Теория аморфного магнетизма, высокое электропротивление
1962	—	Метод молота и наковальни	Теория аморфизации
1965	Pd — Si	—	Получение аморфных ферромагнитных сплавов Co — Au
1967	Fe — P — C	—	—
1968	(аморфные пленки AsTe) Cu — Zr, Nb — Ni	—	Аморфные полупроводники
1969	—	Центробежная закалка, прокатка расплава	Высокие прочность и вязкость, возможность деформирования
1971	(Fe, Co, Ni) — P — B	—	—
1972	Плазменное напыление CdCo	—	Пузырьковая доменная структура
1973	—	Высокоскоростное напыление	Материалы для демпфирования звуковых волн
1974	Metglas (P — B — Al, США), ширина 5 мм	Экструзия расплава, закалка на диске	Высокие коррозионная стойкость и магнитная проницаемость
1975	(Fe, Co, Ni) — Si — B	—	Сверхпроводимость, высокая магнитострикция
1977	Amomet (сплавы с Si и B, Япония), ширина 50 мм	Лазерная обработка поверхности, сварка взрывом	Инвары и элинвары
1978	(Fe, Co) — B; Fe — (Cr, Mo, W) — C	—	Устойчивость против облучения, низкие потери в сердечниках
1979	Mg — Zr; Ca — Mg	Вытягивание волокон из вращающегося барабана	—
1980	(Fe, Co, Ni) — Zr; (Fe, Co, Ni) — Hf	Метод кавитации (порошки)	Адсорбаты водорода, катализаторы

которой приняли участие ученые из 25 стран. Было сделано 416 докладов. Тематика этих докладов в процентном отношении приведена ниже, %:

Магнитные свойства	25,2
Стабильность и кристаллизация	18,5
Технология получения (14,9%)	14,9

Структура	13,0
Электрические свойства	8,2
Быстрозакаленные кристаллические фазы	7,2
Механические свойства	5,0
Абсорбция водорода	4,0
Химические свойства	4,0

Видно, что исследования аморфных металлов охватывают широкий круг проблем; структуру, механизмы образования, стабильность структуры, механизмы диффузии и кристаллизации, электрические, магнитные, механические, химические свойства, технологию получения и применение аморфных металлов.

В табл. 1.2 приведены области практического приложения тех свойств аморфных металлов, которые изучены уже достаточно подробно. Наибольшее внимание здесь привлекают магнитные сплавы как материалы для сердечников трансформаторов, магнитных головок, линий задержки, магнитных фильтров и т. д. Некоторые из этих материалов еще находятся в стадии разработки, другие уже активно используются.

Таблица 1.2. Свойства аморфных металлических материалов и их значение

Свойства	Применение
Высокая прочность, высокая вязкость	Армирующие, комбинированные материалы, пружины, режущий инструмент
Высокая коррозионная стойкость	Электромагнитные фильтры, электродные материалы
Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери	Сердечники трансформаторов
Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила	Магнитные головки и экраны
Высокая магнитострикция	Магнитострикционные вибраторы, линии задержки, датчики деформаций
Высокое электросопротивление, нулевой ТКС	Эталонное сопротивление
Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения	Инварные и элинварные материалы
Сверхпроводимость	Датчики уровня и термометры для гелиевых температур
Поверхностная активность	Катализаторы, абсорбционные материалы
Другие свойства	Абсорбаты водорода, фильтры

В последнее время вышло несколько специальных книг, посвященных аморфным металлам [10—15]. Наряду с ними предлагаемая книга будет способствовать более глубокому пониманию проблем, связанных с этой отраслью науки и техники.

Глава 2 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ СТРУКТУР

2.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время известно довольно большое число способов, позволяющих получать аморфные металлы и сплавы [1—5]. Основные процессы получения аморфного (стеклообразного) состояния металлов можно описать схемой, приведенной на рис. 2.1. Равновесные обратимые процессы изменения состояния металлов, а именно, газ \leftrightarrow жидкость, жидкость \leftrightarrow кристалл, газ \leftrightarrow кристалл показаны сплошными стрелками. Получение аморфного состояния связано с неравновесными процессами. Эти изменения состояния металлов даны на рисунке штриховыми стрелками. Таким образом методы получения аморфных структур могут быть отнесены к одной из следующих трех групп: 1) осаждение металла из газовой фазы; 2) затвердевание жидкого металла; 3) введение дефектов в металлический кристалл.

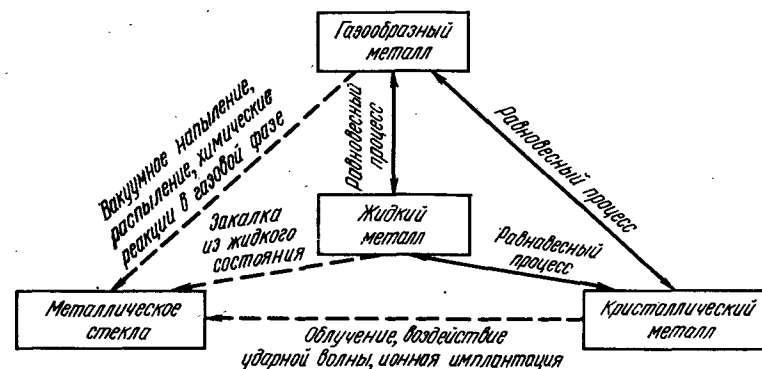


Рис. 2.1. Методы получения аморфных металлов

Например, в качестве методов, относимых к первой группе, можно назвать следующие: вакуумное 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, которые можно было бы с известными оговорками отнести к первой группе. Речь идет о методах электролитического осаждения аморфных пленок из растворов электролитов, главным образом водных растворов. Характеристики различных методов получения аморфных структур представлены в табл. 2.1. Ниже мы в общих чертах дадим описание этих методов.

Таблица 2.1. Методы получения аморфных металлов

Метод	Форма образца	Аморфизируемые составы
Газообразные металлы		
Вакуумное напыление	Сверхтонкая пленка (10^{-4} — 10^{-2} мкм)	Fe, Ni, Mo, W...
Ионное осаждение	Тонкая пленка (10^{-2} — 10^{-1} мкм)	Сплавы типа: РЗМ — металл, металл — металл, металл — металлоид
Распыление: с низкой скоростью с высокой скоростью (~1 мкм/мин)	То же Толстая пленка (несколько миллиметров)	То же. То же
Химические реакции в газовой фазе	То же	SiC, SiB, SiN, ...
Ионизированные металлы		
Металлизация (электролитическая и химическая)	Толстая пленка (несколько миллиметров)	Ni—P, Co—P, Fe—P, Ni—B, Co—W, Fe—W, Cr—W, Fe—Mo, ...
Жидкие металлы		
Закалка из расплава (метод выстреливания, метод молота и наковальни, экстракция расплава)	Тонкие пластинки (несколько сот миллиграмм)	Сплавы типа: металл — металлоид, металл — металл, РЗМ — металл
Центробежная закалка	Тонкая лента (ширина ~5 мм)	То же
Закалка на диске	Тонкая лента (ширина ~100 мм)	»
Прокатка расплава	Тонкая лента (ширина ~10 мм)	»
Распыление расплава (спрей-метод)	Порошок	»
Кавитационный метод	»	»
Распыление расплава вращающимся диском	»	»
Электроразряд в масле	»	»
Экструзия расплава	Тонкая проволока	»
Вытягивание волокон из вращающегося барабана	»	»
Вытягивание расплава в стеклянном капилляре	»	»

2.1.1. Метод вакуумного напыления

Метод вакуумного напыления [6] уже довольно давно используется для изготовления аморфных пленок простых металлов и некоторых сплавов. Суть метода состоит в следующем. Металл или сплав нагревают в вакууме (обычно 10^{-3} — 10^{-4} Па), при этом с

¹ Предпочтительнее является более глубокий вакуум (10^{-6} — 10^{-9} Па).
Прим. ред.

его поверхности испаряются (сублимируются) атомы, которые затем осаждаются на массивную охлаждаемую плиту-подложку. Для нагрева образца применяются печи сопротивления, высокочастотные индукционные печи, электронный луч, а в качестве подложки используют стекло или сапфир. Напыляемые атомы металла в вакууме движутся прямолинейно, сталкиваются с подложкой и «прилипают» к ней. При этом, однако, на подложку попадают и атомы газа (например, кислорода), которые неизбежно присутствуют в вакууме, в результате эти атомы будут присутствовать и в напыляемой пленке, поэтому ее свойства оказываются существенно зависящими от степени вакуумирования и наличия остаточного газа того или иного сорта.

При изготовлении аморфных пленок методом вакуумного напыления обычно необходимо поддерживать температуры ниже комнатных. В частности, в случае напыления чистых металлов подложка должна быть охлаждена до температур порядка температуры жидкого гелия. Если температура недостаточно низка и лежит выше температуры T_x напыляемого металла, получаемая пленка не аморфизируется. Например, в случае полупроводников — кремния и германия, у которых T_x выше комнатной температуры, можно использовать подложку и при комнатной температуре, а в случае таких переходных металлов, как железо, кобальт и никель, у которых T_x очень низкая (у железа 4 К, у кобальта 33 К и у никеля ~70 К) должна быть низкой и температура подложки¹.

При изготовлении пленок из сплавов обычно используется одновременное напыление нескольких элементов. В основе метода лежит различие в упругости паров элементов, входящих в состав сплава. Однако регулировать состав получаемой пленки довольно трудно. Поскольку обычно температура T_x у сплавов сравнительно высока, то легко добиться, чтобы температура подложки была ниже T_x , что и делают, например, в случае получения сплава железа с 10% (ат.) германия, у которого $T_x=130$ К. Все же для получения аморфных сплавов этот метод можно применять лишь ограниченно. В частности, при изготовлении аморфных сплавов, состоящих из элементов с сильно различающейся упругостью паров, необходимо тщательно регулировать скорость напыления разных элементов. При этом нужно поддерживать постоянство количественных соотношений между элементами, осаждаемыми на подложку. Здесь в последнее время начинают применяться методы машинного контроля. Скорость напыления определяется сортом элементов, уровнем вакуума, структурой подложки и обычно составляет 0,5—1,0 нм/с.

¹ Температура кристаллизации и, следовательно, термическая стабильность напыленных пленок существенно зависит от их толщины. Так, пленка железа толщиной 2,5 нм кристаллизуется при 50—60 К, а при толщине 15 нм — железо получить в аморфном состоянии вообще не удастся. Методом вакуумного напыления получают также аморфные пленки Mn, Cr, Te, Sb, Ga, As, Al, V, Pd, Zr, Hf, Re, Nb, Ta, W, Mo. Отметим, что марганец остается в аморфном состоянии вплоть до 400 К. Прим. ред.

Для аморфизации сплавов метод напыления более предпочтителен, чем для чистых металлов, ибо упрощается аппаратура и некоторые операции, в связи с тем, что при получении пленок сплавов не требуется глубокого охлаждения подложки. Однако, как уже указывалось, метод вакуумного напыления имеет ограничения по сортам атомов компонентов сплава. Кроме того, при использовании этого метода трудно регулировать состав сплава, поэтому для массового производства он не пригоден.

2.1.2. Метод распыления

Метод распыления [6] состоит в следующем¹. В газовую атмосферу с низким давлением помещаются два электрода, между которыми наводится разность потенциалов, в результате чего газ ионизируется. Ионы сталкиваются с электродом, выбивая атомы с его поверхности. При столкновении ионов газа с твердой поверхностью электрода происходят различные процессы, схематично показанные на рис. 2.2. В результате удара из металла выбиваются

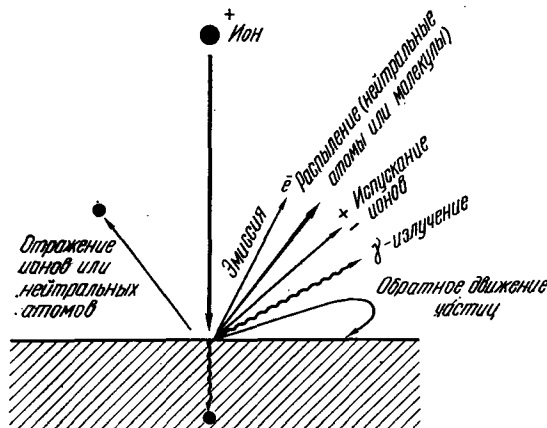


Рис. 2.2. Процессы, происходящие при соударении ионов с поверхностью твердого тела

нейтральные атомы или молекулы (широкая черная стрелка на рисунке), т. е. происходит явление распыления металла. Для объяснения этого предложен следующий механизм. Вблизи поверхности металла ионы нейтрализуются за счет электронов (e^-), испускаемых металлом под воздействием электрического поля².

Эти нейтральные атомы внедряются в твердое тело электрода, «выталкивая» атомы с его поверхности.

Число атомов, распыляемое при падении одного иона, называется коэффициентом распыления (атомов/ион). Этот коэффициент

¹ Описываемый метод известен также под названием метода катодного или ионного распыления. *Прим. ред.*

² За счет электронов, испускаемых металлом под действием электрического поля, нейтрализуется только небольшая часть ионов газа на начальной стадии процесса. В дальнейшем нейтрализация происходит главным образом за счет вторичной электронной эмиссии. *Прим. ред.*

изменяется с изменением энергии ионов E_i . При увеличении E_i до 150 эВ он возрастает как E_i^2 ; в интервале E_i от 150 до 400 эВ — растет пропорционально E_i , и далее до 5000 эВ — пропорционально $\sqrt{E_i}$, после чего практически не увеличивается. Когда E_i достигает ~ 10 кэВ, число ионов, внедряющихся в твердый электрод, становится очень большим. Это уже соответствует ионной имплантации¹.

В методе напыления, в котором используется нагрев металла, энергия движения атомов, осаждающихся на подложке, крайне мала и составляет не более чем $2 kT_m$ ($\sim 0,1$ эВ). В методе распыления энергия движения атомов, достигающих поверхности металла, из-за наличия напряжения в несколько сот и даже тысяч вольт, доходит до значений³ ~ 10 кэВ. Если электрическое поле приложить в косом направлении, величина этой энергии еще более возрастет⁴. Для процесса распыления характерно то, что атомы испускаются в широком интервале углов, а также то, что даже если компоненты сплава имеют различную упругость пара, все равно можно получить пленку почти такого же состава, каков он у катода, с хорошей плотностью прилегания к подложке⁵. С другой стороны, так как в методе распыления степень вакуума составляет 1,0—0,1 Па, в пленку попадает много остаточного газа. Кроме того, довольно сильно нагревается подложка. Поэтому этот метод пригоден только для получения сплавов с высокой температурой кристаллизации. Получить же чистые аморфные металлы этим методом практически невозможно.

Известно несколько разновидностей метода распыления: простой двухэлектродный (рис. 2.3), трех- или четырехэлектродный, магнетронный, высокочастотный, распыление со смещением⁶, асимметричное распыление на переменном токе и ряд других (табл. 2.2). Методы, в которых используются смеси химических активных газов, применяются для производства пленок химических соединений (оксидов, нитридов и т. п.).

Условия распыления и его характеристики различаются для разных методов, поэтому необходимо правильно выбирать метод в зависимости от требуемых свойств получаемых пленок.

¹ Ионная имплантация сама по себе является одним из методов аморфизации поверхности металла. *Прим. ред.*

² По обозначению автора T_m — температура плавления. Здесь лучше использовать не T_m , а температуру испарения, хотя оценочные значения энергии при такой замене существенно не изменятся. *Прим. ред.*

³ Такую высокую энергию могут иметь только те частицы газа, которые достигают поверхности в ионизированном состоянии. Такие частицы составляют не более нескольких процентов от общей массы газа. Нейтральные атомы газа имеют значительно меньшую энергию (~ 100 эВ). *Прим. ред.*

⁴ Этот рост энергии характерен для нейтральных атомов, составляющих основную массу бомбардирующих катод частиц газов. *Прим. ред.*

⁵ Первое связано с тепловым (импульсным) механизмом напыления, когда различие в упругости паров атомов не имеет значения, второе — с высокой энергией осаждаемых атомов, вследствие чего они внедряются в толщу подложки, обеспечивая тем самым высокую степень адгезии. *Прим. ред.*

⁶ На подложку подается небольшой отрицательный потенциал (потенциал смещения). *Прим. ред.*

Таблица 2.2. Характеристики различных методов распыления

Метод	Напряжение, ток	Давление аргона, Па	Особенности	Принципиальная схема
Двухэлектродный	Постоянный ток: 0,15—1,5 мА/см ² , 1—7 кВ; переменный ток: 0,3—10 кВт, 1—10 Вт/см ²	~1,3	Упрощенная схема. Можно получать однородные пленки на широкой подложке. Регулировка разрядного тока	
Плазменный (трех- и четырехэлектродный)	Постоянный ток: 0—2 кВ; переменный ток 0—1 кВт	0,07—0,13	Низкое напряжение электроразряда и возможность независимой регулировки разрядного тока и энергии соударения ионов с мишенью; низкое давление. Возможность автоматической регулировки тока на мишени. Возможно образование искр при переменном токе	
Магнетронный	0,2—1 кВ, 3—30 Вт/см ²	~0,13	Можно использовать для получения пленок из диэлектриков и металлов. Скорость распыления на меди 1,8 мкм/мин	
Высокочастотный	Переменный ток: 0,3—1 кВт, 0—2 кВ	~1,3	Использование магнетронного разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях	
Распыления со смещением	1—6 кВ, отрицательный потенциал от -100 до -200 В относительно катода-подложки	~1,3	Можно получать высококачественные пленки без примесей газов	

Продолжение табл. 2.2

Метод	Напряжение, ток	Давление аргона, Па	Особенности	Принципиальная схема
Асимметричного распыления на переменном токе	1—5 кВ, 0,1—0,2 мА/см ²	~1,3	Можно получать высококачественные пленки	

Обозначения: C — катод; S — подложка; T — мишень; G — сетка; A — анод; DC — постоянный ток; RF — переменный ток; M — контрольный измерительный прибор.

В двухэлектродном методе распыления (рис. 2.3), успешно используемом и в настоящее время, атомы испускаются мишенью (катодом), а пленка осаждается на подложке (анод). В качестве источника тока можно использовать как постоянный электрический ток, так и переменный ток высокой частоты. Разработана аппаратура для распыления со смещением, позволяющая уменьшить количество адсорбированного газа, и аппаратура для распыления с использованием асимметричного переменного тока. Эти методы применяются к сплавам типа РЗМ — переходный металл (Gd—Co, Cd—Fe и др.), имеющим пузырьковую доменную структуру. В последнее время их начали применять и для получения аморфных сплавов типа металл — металлоид и металл — металл.

Скорость осаждения при использовании метода распыления обычно составляет ~0,1 мкм/мин; т. е. на порядок выше, чем в методе напыления¹. В целях повышения производительности или получения толстых пленок разрабатывается аппаратура, позволяющая достигать еще больших скоростей. Так, в случае плазменных методов (трех- и четырехэлектродный) и магнетронного метода скорость осаждения достигает 1 мкм/мин. При использовании аппаратуры для плазменного распыления достигаются большие скорости распыления и имеется возможность получать пленки с малым количеством посторонних газов. Это является следствием то-

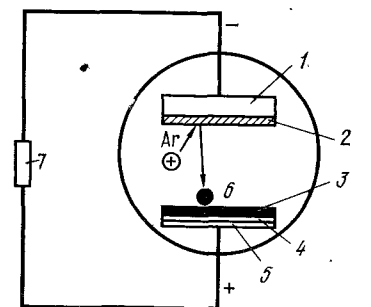


Рис. 2.3. Принципиальная схема двухэлектродного метода распыления:

1 — катод; 2 — мишень; 3 — образец; 4 — подложка; 5 — анод; 6 — атом; 7 — источник питания (постоянный ток или ток высокой частоты)

¹ Мнение о том, что эта скорость при вакуумном напылении почти на порядок меньше, чем при катодном, не является общепринятым. Прим. ред.

го, что напряжение на мишени и величина электрического тока, определяющие скорость распыления, регулируются независимо. Как показано на рис. 2.4, плазма образуется за счет разности потенциалов между тепловым катодом и анодом, а распыление происходит при столкновении ионов газа с катодом — мишенью, имеющим отрицательный потенциал. Ионизация газа и образование плазмы происходит за счет эмиссии электронов тепловым катодом, т. е. за счет тепловых электронов. Дополнительно вводится стабилизирующий электрод, поэтому данный метод является четырех-, а не трехэлектродным. Вакуум поддерживается в пределах 0,1 Па, поэтому количество газа в получаемой пленке мало. Метод обеспечивает достаточно высокую скорость распыления. Однако при этом нельзя избежать нагрева подложки, а охлаждать ее довольно трудно. Этого удастся избежать в методе магнетрона, где благодаря магнетронному разряду в перпендикулярных электрическом и магнитном полях достигаются значительные скорости распыления при малом нагреве подложки¹.

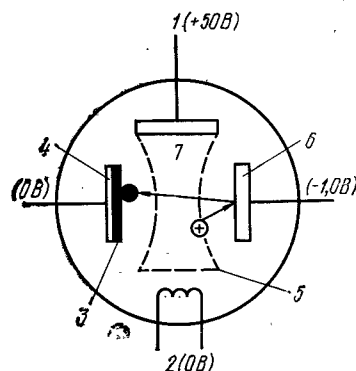


Рис. 2.4. Принципиальная схема четырехэлектродного метода распыления:

1 — анод; 2 — тепловой катод; 3 — образец; 4 — подложка; 5 — стабилизирующий электрод; 6 — мишень; 7 — плазма

Аппаратура для распыления позволяет реализовать большее число условий контроля, чем в случае метода напыления. Эти условия должны быть предварительно детально исследованы, так как они определяют в конечном итоге качество получаемой пленки.

2.1.3. Методы металлизации

Известны две разновидности метода металлизации [7, 8]: электролитическая и неэлектролитическая (химическая) металлизации. Последний метод называют также методом получения покрытий восстановлением.

Электролитическая металлизация

В основе метода лежит восстановление и осаждение на катоде 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 мета-

фосфорной (H_3PO_3) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот. Катодом обычно служит медь или графит. Электролиз проводится при температуре 50—90°C при плотности тока 0,5—4 А/см². В результате получают аморфные пленочные покрытия из никеля или кобальта, содержащие большие количества фосфора. В табл. 2.3 описываются условия получения различных аморфных пленок. 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 особенностью метода накладываются 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.

Таблица 2.3. Получение аморфных сплавов методами металлизации

Ni — P		Co — P	
Электролитический			
Содержание, г/л:		Содержание, г/л:	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	150	CoCl ₂ ·6H ₂ O	180
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45	H ₃ PO ₃	40
H ₃ PO ₃	50	H ₃ PO ₄	50
H ₃ PO ₄	50	Плотность тока, А/см ²	0,5—4,0
Плотность тока, А/см ²	0,5—4,0	Температура, °С	75—95
Температура, °С	75—95	pH	0,5—1,0
pH	1,0	Концентрация фосфора в пленке, % (ат.)	20—22
Концентрация фосфора в пленке, % (ат.)	22—8	Катод	Cu
Химический			
Содержание, г/л:		Содержание, г/л:	
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30	CoCl ₂ ·6H ₂ O	30
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	20
NH ₄ Cl	50	NH ₄ Cl	50
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	100	NaKC ₄ H ₄ O ₆	200
pH	8—10	pH	9—10
Скорость осаждения, мм/ч 0,005—0,008		Скорость осаждения, мм/ч	0,076

Химическая металлизация

Аморфные пленки типа Ni—P получают осаждением из водных растворов хлоридов металлов. Для этой цели используют ванны, представляющие собой смесь гипофосфитов и гидроксида бора. Подбирая соответствующим образом состав ванны, получают аморфные сплавы Co—P, Ni—B и Ni—Fe—B. Примеры приведены в табл. 2.3.

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 коли-

¹ За счет скрещенных электрических и магнитных полей, придающих электронам спиральное движение, происходит более эффективная ионизация газа, увеличивается плотность плазмы и, следовательно, возрастает ионный ток. Кроме того, скрещенность полей создает условия для бомбардировки катода под косыми углами, увеличивая тем самым коэффициент распыления. Прим. ред.

чество, регулируя концентрацию восстановителя. Метод позволяет получать сплавы на основе никеля и кобальта, содержащие фосфор и бор, но номенклатура сплавов крайне ограничена. Преимуществом метода является сравнительно простое получение пленок с большой площадью поверхности.

2.1.4. Методы, связанные с протеканием химических реакций в газовой фазе (CVD-методы)

При термическом разложении над нагреваемой массивной плитой паров летучих химических соединений (например, хлоридов) или газов, а также при проведении в такой атмосфере других химических реакций происходит осаждение элементов на подложке. Таким образом, проведение химических реакций в газовой фазе может служить методом осаждения веществ, возникающих в результате реакций. Этот метод называют CVD-методом (chemical vapor deposition — химическое осаждение пара) [9, 10].

Обычно для получения аморфных пленок этим методом используются соединения типа SiC , Si_3C_4 , BN , BC , а главным компонентом газовой атмосферы служит галогенид (например, SiCl_4). Важными условиями влияющими на качество получаемых пленок, являются состав сырья, концентрации, давление и расход газа, температура и материал подложки. Примеров аморфных сплавов, полученных таким образом, пока нет, но думается, что данный метод можно использовать для аморфизации металлов с высокой точкой плавления.

2.1.5. Методы закалки из жидкого состояния

Методы охлаждения расплавов металлов и сплавов с большими скоростями, позволяющими достигать больших степеней переохлаждения жидкости и в конечном счете «замораживать» жидкое состояние, объединяются под общим названием — методы закалки из жидкого состояния, или методы закалки из расплава (melt quenching) [1—5]. Эти методы применяются очень широко, так как позволяют получить металлические аморфные порошки, тонкие проволоку и ленту.

Методы закалки из жидкого состояния имеют несколько разновидностей (см. табл. 2.1). Методы выстреливания, молота и наковальни, а также экстракции расплава позволяют получать тонкие аморфные пластинки массой до нескольких сот миллиграммов. Методами, использующими закалку на центрифуге, закалку на диске, прокатку расплавленного металла, можно получить непрерывные тонкие ленты. Эти методы могут быть использованы для промышленного производства аморфных металлов. В настоящее время для производства порошков начинают применяться такие методы, как распыления расплава (в том числе и центробежное распыление), кавитации, электроэрозии. Для производства тонкой проволоки используются методы экструзии расплава, вытягивания

расплава в стеклянном капилляре и ряд других. Ниже будут описаны особенности различных методов закалки из жидкого состояния.

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 $10^9^\circ\text{C}/\text{с}$), что позволяет аморфизировать сплавы в широком диапазоне составов. Принципиальные схемы различных методов получения мелких пластинок показаны на рис. 2.5. Такие пластинки образуются при выстреливании

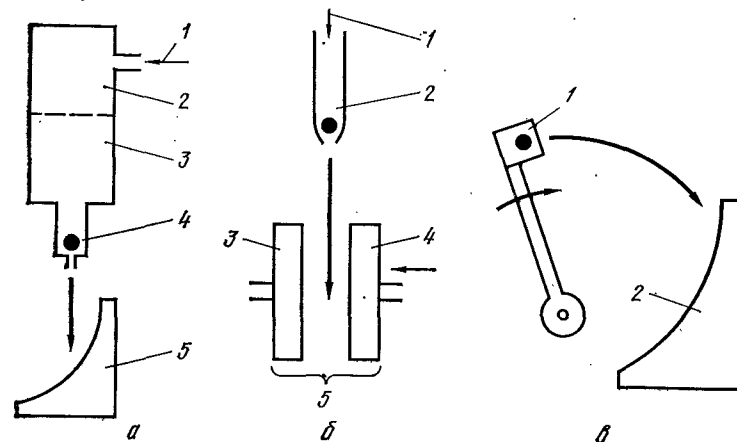


Рис. 2.5. Методы получения тонких пластинок:

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

небольших капель расплавленного металла и сплава либо при помощи газа под давлением, либо механическим путем на медную охлаждаемую плиту (холодильник).

Получение тонкой ленты

Тонкие непрерывные аморфные ленты необходимы не только для определения физических свойств аморфных металлов. Такие ленты с регламентированной формой имеют весьма разнообразные практические применения. Здесь можно выделить три основные

метода: центробежной закали, закали на диске и прокатки расплава между двумя валками. На рис. 2.6 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 закали и закали на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих

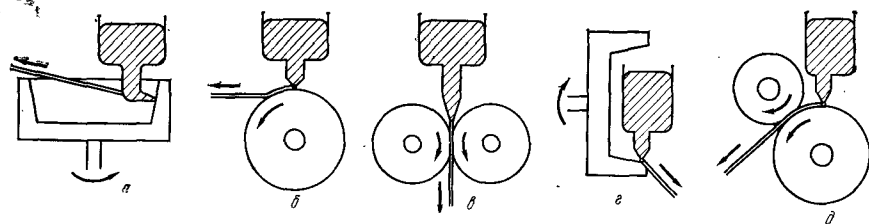


Рис. 2.6. Методы получения тонкой ленты путем закали из расплава: а — центробежная закали; б — закали на диске; в — прокатка расплава; г — центробежная закали; д — планетарная закали на диске

поверхностей ленты¹, так как они одновременно охлаждаются, но управлять процессом в этом случае довольно сложно. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратурном оформлении методов. Если при центробежной закатке ширина ленты составляет < 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод закали 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 10 мм, причем точность поддержания ширины может быть ± 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Во всех установках для закали из жидкого состояния (рис. 2.6) 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.

При сближении выстреливаемого из сопла расплава при температуре T_l с холодильником, имеющим температуру T_0 , процесс теплопередачи между расплавом толщиной t и холодильником можно, в зависимости от величины коэффициента теплопередачи h , отнести к одному из следующих трех типов [11].

а. Идеальное охлаждение: холодильник и расплав входят в идеальный тепловой контакт, сопротивление переносу тепла на границе между ними отсутствует и $h = \infty$.

б. Медленное (ньютоновское) охлаждение: сопротивление теплопередаче между расплавом и холодильником чрезвычайно велико — тепло не отводится от расплава и $h = 0$.

в. Промежуточный случай: теплопередача происходит при $0 < h < \infty$.

Кривые распределения температуры по сечению расплава и холодильника для этих трех случаев отведены на рис. 2.7.

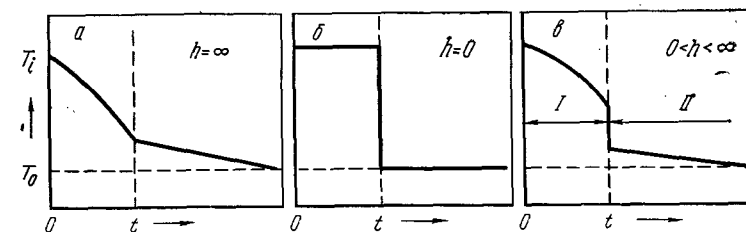


Рис. 2.7. Процесс теплопереноса: I — расплав; II — холодильник

Обычно считают, что реально происходит процесс, промежуточный между идеальным охлаждением и медленным, ньютоновским, охлаждением, поскольку имеется конечная величина сопротивления передаче тепла на границе между расплавом и холодильником. Скорость охлаждения может быть выражена как

$$R = h(T_l - T_0) / c_p \rho t, \quad (2.1)$$

где c_p — удельная теплоемкость расплава; ρ — удельная масса расплава; t — толщина расплава.

Когда расплав имеет постоянный состав, то T_l и T_0 постоянны, а скорость охлаждения пропорциональна h и обратно пропорциональна t . В двух из приведенных на рис. 2.6 методах — центробежной закатке и закатке на диске — жидкий расплав после плавления в тигле вытягивается из него, попадает на холодильник, перемещается по охлаждаемой поверхности холодильника, затвердевает и в виде ленты снимается с холодильника (рис. 2.8). Следовательно, процессы теплопередачи и распространения фронта затвердевания связаны между собой. При этом возможны два случая.

¹ Это особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи. Прим. ред.

1. Предпочтительно идет процесс передачи тепла (thermal transport): тепло отводится быстрее, чем движется расплав, и в результате вытягивается уже затвердевшая лента. Следовательно, фронт затвердевания в этом случае расположен в верхней части расплава на холодильнике.

2. Предпочтительно идет процесс распространения момента количества движения (momentum transport): расплав движется быстрее, чем происходит распространение тепла, а фронт затвердевания лежит вне холодильника.

Какой же процесс будет предпочтительным при изготовлении аморфных сплавов? Если температура расплава T_l и скорость пе-

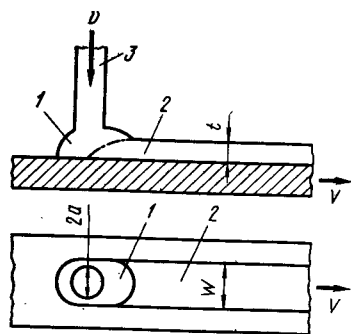


Рис. 2.8. Схема затвердевания расплава на движущемся холодильнике:

1 — жидкий расплав; 2 — затвердевший расплав; 3 — количество вытекающего расплава $Q = \pi a^2 v$; a — радиус струи расплава

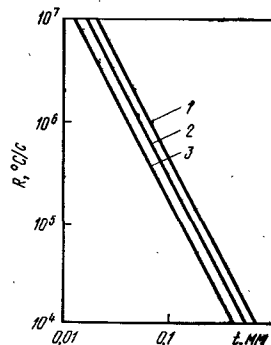


Рис. 2.9. Связь между толщиной ленты t и скоростью идеального охлаждения R при закалке сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ на дисках из меди (1), железа (2) и хрома (3); температура расплава 1000°C , диска 20°C

ремещения холодильника V постоянны, ответить на этот вопрос можно при рассмотрении критерия Прандтля:

$$\text{Pr} = c_p \eta / k, \quad (2.2)$$

где η — вязкость; k — коэффициент теплопроводности.

Если принять, что толщина расплава в процессе 1 равна t_T , а в процессе 2 — t_M , критерий Прандтля $\text{Pr} \approx (t_T/t_M)^{-2}$. Предполагается, что в случае аморфных сплавов величина t_T/t_M приблизительно составляет 3—4 [10], т. е. процесс передачи тепла становится предпочтительным.

В момент вытягивания из круглого отверстия радиусом a струи расплава толщиной t и шириной W , если реализуется процесс передачи тепла 1, выполняются соотношения

$$Q = W t V. \quad (2.3)$$

Как видно из схемы на рис. 2.8, Q — количество вытекающего расплава ($Q = \pi a^2 v$, где v — скорость истечения расплава), V — ско-

рость перемещения холодильника. Однако, поскольку предполагается, что реальный процесс затвердевания представляет собой промежуточный процесс между 1 и 2, соотношение (2.3) преобразуется в следующие два:

$$W = c Q^n / V^{1-n}, \quad t = Q^{1-n} / c V^n. \quad (2.4)$$

В работе Кавеша [12] для случая закалки сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ на медном холодильнике получено $c = 0,625$, $n = 0,83$. Хиллманном с сотрудниками установлена связь между t и V в виде $t \approx V^{0,8}$, что хорошо согласуется с результатом Кавеша $t \approx V^{0,83}$. Следовательно, можно считать, что скорость охлаждения R по (2.1) пропорциональна V^n . Таким образом, меняя число оборотов диска, можно регулировать скорость охлаждения и, как показано в следующем разделе, можно качественно оценить критическую толщину пленки.

Рис. 2.9 иллюстрирует связь между толщиной образцов аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и скоростью охлаждения при закалке на дисках из различных материалов [12]. Пригодность металла как материала для холодильника убывает в ряду Cu , Fe , Cr в соответствии с уменьшением коэффициента теплопередачи на границе расплава и диска. Логарифм скорости охлаждения R обратно пропорционален логарифму толщины лент. Например, в случае медного холодильника скорость охлаждения ленты толщиной 100 мкм составляет $7 \cdot 10^5^\circ\text{C}/\text{с}$. Этот пример показывает, что если критическая скорость охлаждения данного металла, необходимая для его аморфизации при закалке из расплава, меньше $7 \cdot 10^5^\circ\text{C}/\text{с}$, то возможно образование аморфной ленты толщиной 100 мкм.

Теперь понятно, что максимальная толщина аморфного металла зависит от его критической скорости охлаждения и возможностей установки для закалки. Если скорость охлаждения, реализуемая в установке, меньше критической, то аморфизации металла не произойдет.

Получение тонкой 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 [12] и метод вытягивания нити из вращающегося барабана [13, 14].

В первом методе (рис. 2.10, а) расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Во втором (рис. 2.10, б) — струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой на внутренней поверхности вращающегося барабана; затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. В экспериментах, описанных в работе [13], в качестве охлаждающих жидкостей использовали дис-

тиллированную воду и раствор поваренной соли, при этом скорость охлаждения составляла 10^4 — 10^5 °C/с. Поэтому получить этим методом тонкую проволоку из аморфных сплавов довольно трудно. Недавно, однако, Масумото с сотр. [14, 15] получили тонкую проволоку диаметром 100—150 мкм из аморфных сплавов на основе железа, никеля и кобальта при надлежащем подборе концентраций металлоидов. В будущем, по-видимому, будет возможно даже массовое производство аморфной проволоки этим методом.

Еще один метод, который известен довольно давно, состоит в получении аморфной проволоки путем вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рис. 2.10, в). Этот метод также называют методом Тейлора¹. Волокно получается при протягивании расплава од-

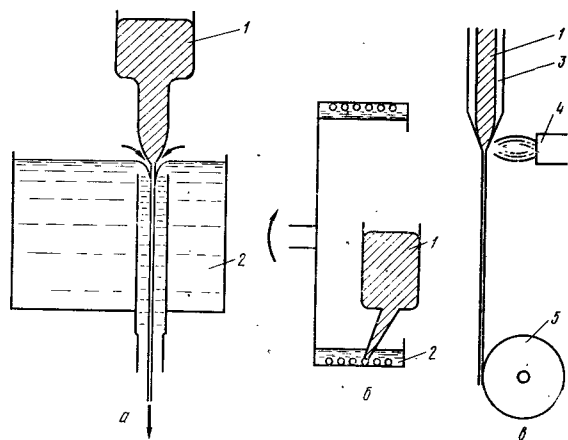


Рис. 2.10. Методы получения тонкой проволоки закалкой из расплава: а — протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); б — вытягивание нити из вращающегося барабана; в — вытягивание расплава в стеклянном капилляре; 1 — расплав; 2 — охлаждающая жидкость; 3 — стекло; 4 — форсунка; 5 — смотка проволоки

новременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2—5 мкм. Главная трудность здесь состоит в отделении волокна от покрывающего его стекла, что, естественно, ограничивает составы сплавов, аморфизируемых данным методом.

Получение порошков

Для производства порошков аморфных сплавов можно воспользоваться методами и оборудованием, применяемым для изготовления обычных металлических порошков. Например, можно использовать метод распыления расплава (спрей-метод) или его разновидность — метод электроразряда в масле. Однако для массового производства аморфных порошков последний метод не пригоден.

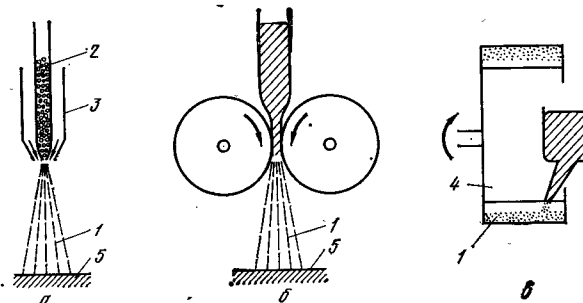
На рис. 2.11 схематично показано несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки. Среди них в первую очередь следует отметить хорошо зарекомендовавшие себя методы распыления. Однако использование этих методов ограничено, поскольку нельзя применять обычные окислительные печи.

¹ В отечественной литературе этот метод иногда называют методом Улитовского — Тейлора. Прим. ред.

В последнее время было опробовано производство аморфных порошков кавитационным методом, реализуемым прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рис. 2.11, 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. 2.11, в) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки,

Рис. 2.11. 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



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.

Так как в настоящее время области применения аморфных порошков еще четко не установлены, исследований методов получения порошков пока мало. Однако в будущем здесь можно ожидать определенного прогресса¹.

2.2. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ

Получение аморфного состояния возможно, как видно из рис. 2.1, при переходе из трех исходных состояний: газообразного, жидкого и кристаллического. Механизмы и условия аморфизации во всех этих случаях разные. К тому же имеется довольно сложная зависимость от способа получения аморфного состояния. Нужно сказать, что полного понимания механизмов и условий образования аморфных структур в настоящее время еще не достигнуто. Поэтому пока трудно надежно прогнозировать химические составы сплавов, поддающихся аморфизации. В настоящем разделе будут описаны некоторые условия аморфизации при различных методах закалки из жидкого состояния, более или менее надежно установленные к настоящему времени.

¹ Из аморфных порошков можно получать изделия путем компактирования под давлением или взрывом. Прим. ред.

2.2.1. Проблемы аморфизации жидкости

Наиболее распространенный способ получения аморфных веществ сводится к «замораживанию» структуры жидкости. Например, такое хорошо известное аморфное вещество, каким является стекло (главный структурный элемент SiO_2), получается при охлаждении расплава на воздухе. Точно также издавна получали и другие стекла, не только силикатные. Аморфное же состояние металлов и сплавов до недавнего времени реализовать не удавалось. Это связано с особенностями жидкого состояния металлов.

При охлаждении в течение достаточно продолжительного промежутка времени, так что становится возможным термодинамически равновесное состояние жидкости, расплав кристаллизуется при температуре затвердевания¹ T_m (рис. 2.12). Однако при большой скорости охлаждения жидкость не кристаллизуется даже при переохлаждении ниже T_m . Жидкость в таком состоянии называется переохлажденной. Далее, если скорость охлаждения поддерживается достаточно большой, то жидкость не превращается в кристалл, структура жидкости сохраняется до довольно низких температур, но в конце концов жидкость все же затвердевает. В этом случае

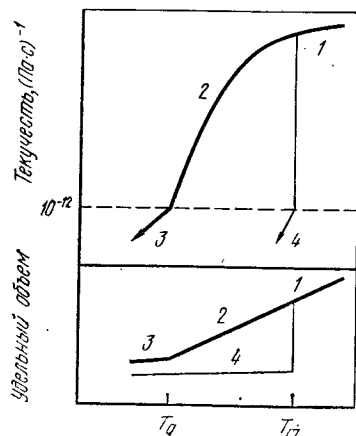


Рис. 2.12. Схема процессов охлаждения жидкости:

1 — жидкость (стабильное состояние); 2 — переохлажденная жидкость (метастабильное состояние); 3 — стекло (аморфное состояние); 4 — кристалл

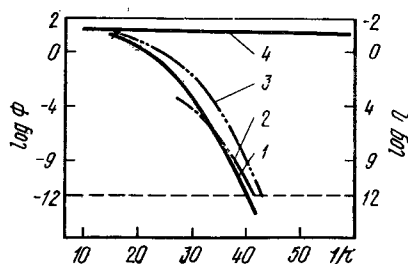


Рис. 2.13. Температурные зависимости текучести и вязкости легко аморфизирующихся веществ и металлов: 1 — силикатное стекло (SiO_2); 2, 3 — полимеры; 4 — металл

текучесть вещества Φ (величина, обратная кинематической вязкости η) непрерывно уменьшается с понижением температуры и затвердевание происходит при $\Phi = 10^{-12}$ ($\eta = 10^{12}$ Па·с). Такое состояние соответствует так называемому стеклообразному, или

¹ Имеется в виду термодинамически равновесная температура кристаллизации T_m . Прим. ред.

аморфному, состоянию, которое является структурно метастабильным и термодинамически неравновесным. Переохлажденная жидкость затвердевает при температуре, называемой температурой стеклования T_g . Изменение состояния вещества сопровождается изменением физических свойств. На рис. 2.12 схематично показано изменение удельного объема. Вследствие теплового движения атомов жидкость имеет довольно большой объем, который при снижении температуры уменьшается. Объем переохлажденной жидкости непрерывно уменьшается до температуры T_g , а объем затвердевшей жидкости (аморфного вещества) несколько больше, чем объем кристалла.

В принципе все вещества можно перевести в аморфное состояние путем переохлаждения жидкости, но во многих случаях это сделать весьма трудно. Из схемы на рис. 2.12 понятно, что если температурный интервал между T_m и T_g невелик, то такое вещество легко аморфизуется. Кроме того, если вязкость переохлажденной жидкости сильно зависит от температуры, то с понижением последней вязкость может резко возрасти. В этом случае также легко получить аморфное состояние. Те же металлы, вязкость расплава которых невелика и мал ее температурный коэффициент, аморфизируются с трудом¹. На рис. 2.13 показана схема температурных изменений вязкости η и текучести Φ . Здесь τ — приведенная температура, позволяющая сравнивать поведение различных веществ, $\tau = kT/h_v$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, h_v — молекулярная теплота испарения. Из рисунка видно, что для легко аморфизирующихся полимеров и жидкого силиката характерна сильная зависимость вязкости от температуры. Напротив, в случае металлов эта зависимость чрезвычайно слабая.

Такое различие в температурных зависимостях вязкости прямо связано с диффузионной подвижностью атомов или молекул данного вещества. Вязкость η и коэффициент диффузии D связаны между собой соотношением

$$\eta = 3\pi a D / kT, \quad (2.5)$$

где a — диаметр диффундирующих атомов.

Следовательно, вязкость обратно пропорциональна абсолютной температуре и прямо пропорциональна коэффициенту диффузии D . Коэффициент диффузии, выражающий подвижность атомов, разумеется, различен для разных веществ. В частности, если связь между атомами слабая, например у металлов, то коэффициент диффузии D велик, и наоборот, у тех веществ, для которых характерна сильная связь между атомами, коэффициент D мал. В веществах с ковалентной связью при понижении температуры в жидком состоянии межатомные взаимодействия становятся очень сильными. Поскольку в жидких металлах атомы могут сравнительно свободно перемещаться, то межатомные взаимодействия с понижением температуры остаются слабыми. В веществах с ковалентной связью

¹ Последнее условие имеет более существенное значение (оно обязательное), чем первое. Прим. ред.

при переохлаждении жидкости движение атомов резко затрудняется, вязкость круто возрастает, а в металлах, напротив, вязкость с температурой меняется мало.

При охлаждении переохлажденной жидкости в ней могут протекать процессы образования и роста зародышей кристаллизации (рис. 2.14). Эти процессы подробно описаны в главе 3. Здесь стоит только подчеркнуть, что с понижением температуры частота появления зародышей кристаллизации уменьшается, а скорость их роста возрастает. Можно построить так называемую С-образную

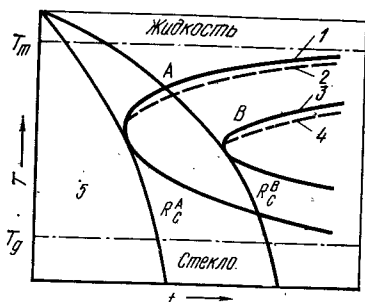


Рис. 2.14. Кристаллизация жидкости:

1, 3 — ТТТ-диаграммы начала кристаллизации; 2, 4 — ССТ-диаграммы; 5 — переохлажденная жидкость

На рис. 2.14 приведены ТТТ-диаграммы веществ А и В, которые, как видно, существенно различаются: линия, отвечающая началу кристаллизации вещества В, смещена в сторону больших времен. Для аморфизации обоих этих веществ требуются минимальные скорости охлаждения, определяемые по линиям, касающимся выступов диаграмм. При этих и больших скоростях охлаждения кристаллы не зарождаются и переохлажденная жидкость сохраняется вплоть до температуры T_g , при которой она превращается в стекло. Минимальную необходимую для аморфизации скорость охлаждения (критическую скорость охлаждения R_c) можно оценить по ТТТ-диаграммам. Так, на рисунке $R_c^A > R_c^B$ и, таким образом, вещество А характеризуется меньшей способностью к аморфизации, чем вещество В.

Способность данного вещества к аморфизации в принципе можно оценивать по критической скорости охлаждения. Однако необходимо учитывать, как это показано в главе 3, что на величину R_c оказывают влияние различные факторы, от которых зависят параметры ТТТ-диаграммы [см. формулу (3.10)]. Наиболее важные из этих факторов — температурная зависимость вязкости переохлажденной жидкости и скрытая теплота плавления ΔH_f^m . Значения критической скорости охлаждения R_c , рассчитанные для некоторых металлов и сплавов, приведены в табл. 3.1.

Способность металлов и сплавов к аморфизации зависит от их химического состава, но в любом случае R_c должна быть выше 10^2 — 10^3 К/с. Для силикатного стекла критическая скорость охлаждения составляет 10^{-2} — 10^{-4} К/с. Отсюда понятно, что для аморфизации металлов и сплавов необходимо осуществлять их быстрое охлаждение. Для чистых металлов R_c крайне велика (10^{10} — 10^{12} К/с), поэтому их аморфизация сильно затруднена.

2.2.2. Факторы, контролирующие способность металлов и сплавов к аморфизации

Способность металлических сплавов к аморфизации сильно различаются в первую очередь в зависимости от их химического состава. Следует отметить, что получить надежные оценки критической скорости охлаждения, определяющей способность к аморфизации, расчетным путем практически нельзя. Можно попытаться определить R_c экспериментально, но поскольку эксперименты сами по себе довольно сложны, примеров таких измерений пока мало. В табл. 2.4 приведены некоторые значения R_c , полученные в экспериментах [17, 18] и расчетом [19]. Для чистого никеля R_c составляет 10^{10} К/с, но для сплавов, содержащих металлоиды, R_c значительно ниже. Так, для сплавов благородных металлов¹ R_c составляет всего лишь 10^3 К/с. Для сплавов переходных металлов (Fe, Ni, Co) R_c довольно велика (10^5 — 10^6 К/с).

Таблица 2.4. Критическая скорость охлаждения R_c при аморфизации

Состав	R_c , К/с		Состав	R_c , К/с	
	эксперимент [14, 15]	расчет [16]		эксперимент [14, 15]	расчет [16]
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 ₁₈ B ₇	$10^{5,5}$	—
Pd ₇₈ Si ₁₆ Cu ₆	$10^{2,8}$	$10^{2,5}$	Fe ₈₀ B ₁₈ 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	—	$10^{5,5}$

Таким образом, если известна скорость охлаждения, реализуемая на той или иной установке, то, зная значения R_c для сплавов разного состава, можно заранее предсказать композиции, которые могут быть аморфизированы на данной установке. Однако, как указывалось, R_c довольно трудно определить экспериментальным или расчетным путем, поэтому во всех случаях необходимо проверять, действительно ли в результате закалки получено аморфное состояние. При этом нужно учитывать особенности конкретных составов.

¹ Под сплавами благородных металлов автор подразумевает также и сплавы, содержащие Pd (см. гл. 9). Прим. ред.

На рис. 2.15 показана область аморфизующихся составов в системе сплавов Au—Si. В этой двойной системе имеет место классическая эвтектическая реакция. Из рисунка видно, что область образования аморфной фазы лежит вблизи эвтектического состава. При этом предполагают, как уже указывалось в связи с рис. 2.12, что температурный интервал между T_m и T_g при подходе к сплавам, легко поддающимся аморфизации, суживается. Поэтому легирование элементами, понижающими T_m и повышающими T_g , благоприятно для аморфизации. Обычно температура T_g при легировании изменяется слабо, влияние легирования сводится в основном к снижению T_m . Следовательно, при наличии эвтектической реакции надо найти такие легирующие элементы, которые бы понижали эвтектическую температуру T_e в меньшей степени, чем T_m . Это положение может служить своего рода руководством, эмпирической закономерностью, эффективной, в частности, для сплавов типа металл-металлоид. Однако не всегда имеется строгая связь между величиной $(T_m - T_e)$ и критической скоростью охлаждения R_c . Примером могут служить данные, приведенные в табл. 2.5 и показывающие значения R_c и $\Delta T = T_m - T_e$ для двойных эвтектических сплавов переходных металлов с фосфором [20].

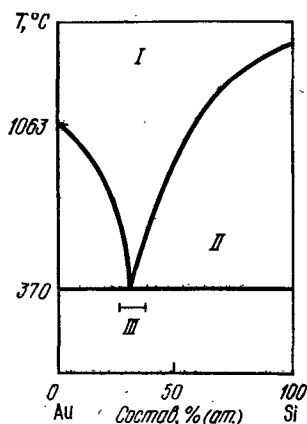


Рис. 2.15. Область аморфизующихся составов на диаграмме состояния Au—Si:

I — жидкость; II — температура эвтектического превращения; III — область составов, где возможно получение аморфного состояния

Таблица 2.5. Значения ΔT и R_c (расчетные) для двойных эвтектических сплавов типа металл — фосфор

Эвтектический состав*	R_c , К/с	ΔT , К
(A) $Mn_{86,9}P_{13,1}$	$2,0 \cdot 10^5$	284
(H) $Fe_{82,5}P_{17,5}$	$4,6 \cdot 10^6$	485
(A) $Co_{80,1}P_{19,9}$	$1,4 \cdot 10^7$	472
(H) $Ni_{81}P_{19}$	$6,3 \cdot 10^5$	573
(A) $Cu_{83,9}P_{16,1}$	$7,4 \cdot 10^7$	369
(H) $Pd_{81}P_{19}$	$5,3 \cdot 10^5$	764
(H) $Pt_{80}P_{20}$	$3,3 \cdot 10^5$	1184

* А — аморфизуется; Н — не аморфизуется.

Сплавы, у которых отношение $T_g/T_m > 0,5$

Установлено [19], что критическая скорость охлаждения R_c практически пропорциональна отношению T_g/T_m (см. рис. 3.5 в гл. 3). Это обстоятельство аналогично тому, что было сказано выше о величине $(T_m - T_e)$. Затруднение вызывает определение T_g . В сплавах, легко поддающихся аморфизации, при температурах ниже T_g протекает кристаллизация, поэтому измерения T_g довольно сложны. Температуру T_g

можно определить с использованием методов дифференциального термического анализа (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Ее оценивают по температуре эндотермической реакции при нагреве сплава¹.

Сплавы со значительным различием атомных радиусов элементов

Интересен вопрос об аморфизации сплавов, в состав которых входят элементы с сильно различающимися атомными радиусами. Например, сравнительно легко получить аморфный сплав переходного металла с металлоидами. Как видно из табл. 2.6, атомные радиусы в этом случае существенно различаются. Аморфизацию подобных сплавов объясняют тем, что в этом случае происходит стабилизация структуры за счет заполнения пор в аморфной структуре. При этом в аморфной фазе возникает довольно прочная связь между атомами металла и металлоида, что и обуславливает стабилизацию структуры.

Таблица 2.6. Ионные радиусы некоторых элементов

Переходные металлы		Металлоиды	
Элемент	Радиус, Å	Элемент	Радиус, Å
Mn	0,91	B	0,20
Fe	0,87	C	0,20
Co	0,82	Si	0,39
Ni	0,78	P	0,35
Cu	0,96	Ge	0,44

Важными термодинамическими характеристиками, определяющими способность сплава к аморфизации, являются температура затвердевания, вязкость, температура стеклования². На эти величины сложным образом влияют различные факторы и объяснить их изменения действием только одного какого-либо фактора нельзя. Выяснение роли этих факторов требует серьезных исследований.

2.2.3. Оценка способности к аморфизации по критической толщине

Как отмечалось в разд. 2.1.5, протяженность области существования аморфных сплавов изменяется в зависимости от способности сплавов к аморфизации и от скорости охлаждения, реализуе-

¹ Следует подчеркнуть, что методами ДТА и ДСК измеряют фактически не температуру стеклования — температуру аморфизации жидкости при высоких скоростях охлаждения, а температуру расстеклования при малой скорости нагрева (~ 10 К/мин). Ясно, что первая из этих температур значительно выше второй, но именно ее обычно принимают за температуру стеклования. Прим. ред.

² Если температура затвердевания (равновесная) является термодинамической характеристикой, то вязкость, и тем более температуру стеклования, скорее следует рассматривать как кинетические характеристики. Прим. ред.

мой в соответствующих установках. Скорость охлаждения зависит также и от такого параметра, как толщина аморфного материала, получающегося при использовании данной аппаратуры. В последнее время предложено оценивать способность сплавов к аморфизации по максимальной толщине аморфного сплава, которая пропорциональна критической скорости охлаждения [21].

Ранее указывалось, что когда расплавленный металл выбрасывается на движущийся со скоростью V холодильник, толщина получающейся ленты пропорциональна V^n и скорости охлаждения R^m . Следовательно, если установить связь между величинами V и t , R и t , то по толщине образца можно определить скорость охлаждения R . На рис. 2.16 показано, как связаны между собой t и R [11], t и V [12] в случае закаленного на медном диске сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Так как в обоих указанных работах эксперименты проводились в одинаковых условиях, приведенные данные позволяют определить R , t , V .

Ясно также, что, измеряя критическую толщину аморфного сплава, можно оценить влияние химического состава на способность сплава к аморфизации.

На рис. 2.17—2.21 приведены данные, полученные при закалке различных сплавов на медном диске диаметром 20 см. При этом имелась возможность контролировать температуру выдавливаемого расплава, давление, диаметр сопла, расстояние от сопла до поверхности диска, количество расплава. Можно было также изменять толщину расплава в пределах 20—400 мкм за счет изменения скорости вращения диска [20]. В результате была определена критическая толщина, т. е. наибольшая толщина, при которой еще происходит аморфизация сплава. На рис. 2.17 показано влияние металлоидов на критическую толщину сплавов $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{C}, \text{P})_{20}$. В двойных сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ критическая толщина составила соответственно лишь 40 и 20 мкм. При одновременном введении металлоидов двух сортов критическая толщина значительно увеличивается, т. е. аморфизация при этом облегчается. Так, при добавлении 5% (ат.) кремния в сплавы $\text{Fe}-\text{B}$ и 5% (ат.) углерода в сплавы $\text{Fe}-\text{P}$ критическая толщина возрастает соответственно до 155 и 200 мкм. В тройных сплавах $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{P})_{20}$, $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{C})_{20}$, $\text{Fe}_{80}(\text{P}, \text{Si})_{20}$ увеличение концентрации второго металлоида не приводит к заметным изменениям критической толщины.

Значения критической толщины сплавов $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$ приведены на рис. 2.18. Как видно из рисунка, максимальная критическая толщина практически соответствует центру области аморфизации и равна 250 мкм для сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Аналогичные данные для сплавов $\text{Co}-\text{Si}-\text{B}$ и $\text{Ni}-\text{Si}-\text{B}$ приведены на рис. 2.19 и 2.20. Для сплавов $\text{Co}-\text{Si}-\text{B}$ максимальная критическая толщина 160 мкм соответствует составу $\text{Co}_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$, в случае сплавов $\text{Ni}-\text{Si}-\text{B}$ максимальная критическая толщина 225 мкм соответствует составу $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{8}\text{B}_{17}$, причем оба состава также лежат практически в центре области аморфизации. На рис. 2.21 показано сравнение критической толщины сплавов системы $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{75}-(\text{Si}, \text{B})_{25}$.

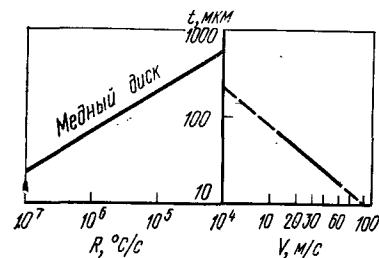


Рис. 2.16. Соотношение между толщиной ленты t , скоростью охлаждения R и скоростью вращения медного диска V при закалке сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$; температура расплава 1000°C , диска 20°C

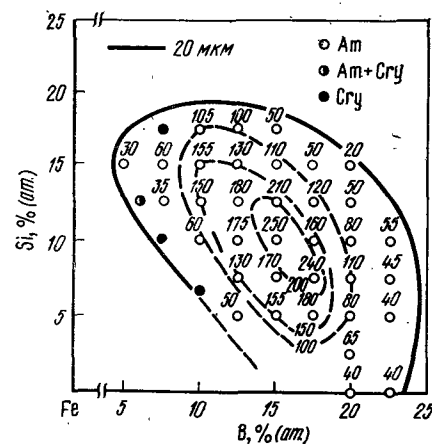


Рис. 2.18. Критическая толщина (цифры у точек, мкм) тройных сплавов $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$:

Am — аморфное состояние; Cry — кристаллическое состояние

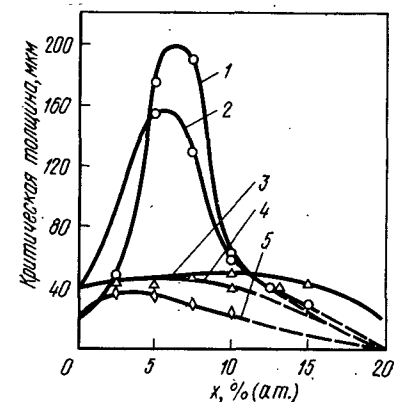
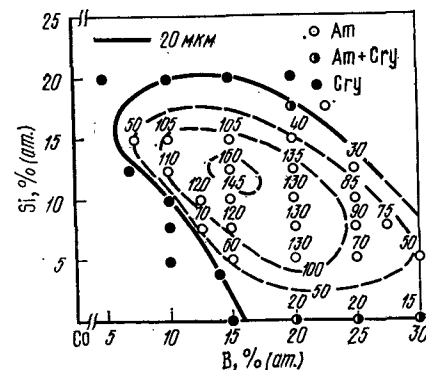


Рис. 2.17. Влияние металлоидов на критическую толщину аморфных сплавов на основе железа:

1 — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20-x}\text{C}_x$; 2 — $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$; 3 — $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$; 4 — $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$; 5 — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20-x}\text{Si}_x$

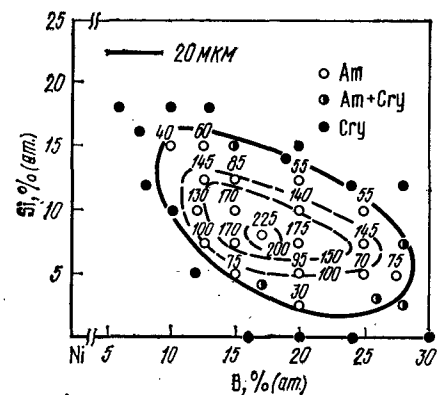


Рис. 2.19. Критическая толщина (цифры у точек, мкм) тройных сплавов $\text{Co}-\text{Si}-\text{B}$

Рис. 2.20. Критическая толщина (цифры у точек, мкм) тройных сплавов $\text{Ni}-\text{Si}-\text{B}$

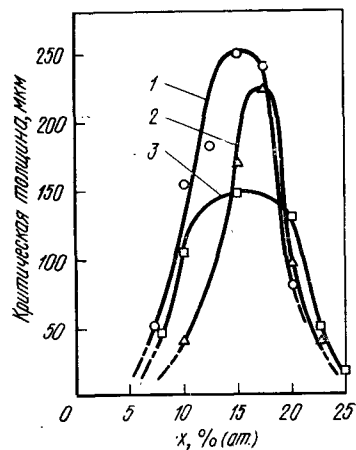


Рис. 2.21. Критическая толщина тройных сплавов $Fe_{75}Si_{25-x}B_x$ (1), $Ni_{75}Si_{25-x}B_x$ (2) и $Co_{75}Si_{25-x}B_x$ (3)

Эти результаты показывают, что по критической толщине образования аморфной фазы можно оценить способность данного сплава к аморфизации.

2.2.4. Классификация аморфных сплавов

Известные к настоящему времени аморфные сплавы обычно относят к одному из двух типов: металл-металлоид и металл-металл.

На рис. 2.22 показаны элементы в периодической системе, являющиеся компонентами сплавов, аморфизуемых методом закалки из жидкого состояния. Элементы, символы которых помещены в двойные рамки, входят в состав сплавов типа металл-металлоид, а элементы, символы которых заштрихованы, входят в состав сплавов типа металл-металл. Видно, что большая часть металли-

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; margin-right: 5px;"></div> Металл-металлоид </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background: repeating-linear-gradient(45deg, transparent, transparent 2px, black 2px, black 4px); width: 20px; height: 20px; margin-right: 5px;"></div> Металл-металл </div>															
IIa															IIIb IVb Vb VIb
Be															B C N O
Mg	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII		Ib	IIb	Al	Si	P	S		
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf			Mv			

Рис. 2.22. Элементы, входящие в составы сплавов, аморфизуемых с применением различных методов закалки из жидкого состояния

ческих элементов могут быть компонентами аморфизующихся сплавов.

Сплавы типа металл-металлоид почти без исключения аморфизуются при суммарном содержании металлоидов (B, C, Si, Ge, Al) 15–30% (ат.). Сплавы типа металл-металл, имеющие в

Таблица 2.7. Химические составы аморфных сплавов типа металл — металл

Система	Концентрация второго компонента % (ат.)	Система	Концентрация второго компонента, % (ат.)
Ca—Ag	12,5—42,5	La—Ni	22
Ca—Al	12,5—47,5	Mg—Ga	19
Ca—Cu	12,5—62,5	Mg—Zn	25—32
Ca—Ga	16	Nb—Ni	40—66
Ca—Mg	22,5—42,5	Nb—Rh	42—45
Ca—Zn	17,5—62,5	Nb ₄₈ Ni ₃₉ Al ₁₃	—
Co—Ti	21—23	Ni—Zr	10—11
Co—Zr	9—16	Sr—Al	18, 30
Cu—Cd	33—45	Sr—Ga	30
Cu—Hf	40	Sr—Mg	30
Cu—Mg	?	Sr—Zn	25
Cu—Ti	30—35	Ta—Ni	40—70
Cu—Zr	25—60	Ti—Be	37—41
Cu ₄₀ Hf ₃₀ Nb ₃₀	—	Ti—Ni	30—40
Cu ₄₀ Ti ₃₀ Nb ₃₀	—	Ti ₅₀ Be ₄₀ Zr ₁₀	—
Cu ₄₀ Zr ₃₀ Nb ₃₀	—	U—Co	20—40
Er—Fe	32	U—Cr	27
Fe—Th	28—80	U—Fe	20—40
Fe—Zr	9—11	U—Mn	20—35
Gd—Co	40—50	U—Ni	20—40
Gd—Fe	32—50	U—V	27
Hf—Co	22—91	Zr—Be	30—50
Hf—Ni	20—80	Zr—Co	22—90
La—Ag	25	Zr—Fe	33
La—Al	18—34	Zr—Ni	22—90
La—Au	18—26	Zr—Pb	20—35
La—Cu	30	Zr—Rh	18—26
La—Ga	16—28	ZrBe _x Nb _y	$x=20 \div 35$
La—Ge	17—22		$y=2,5 \div 20$

качестве компонентов переходные металлы IIIa, IVa, Va, VIb и Ib групп, аморфизуются в широкой области. Известны сплавы типа Юм-Розери: Mg—Zn, Ca—Mg, Ca—Zn, а также сплавы, содержащие РЗМ: Gd—Co, Gd—Fe, La—Ga. Представление об областях образования аморфных сплавов в некоторых системах металл—металл дано в табл. 2.7, где приведены составы наиболее важных из известных сейчас аморфных сплавов.

Глава 3. СТРУКТУРА И АТОМНЫЕ СМЕЩЕНИЯ

3.1. ПРОЦЕСС СТЕКЛОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ

3.1.1. Превращения при стекловании

Жидкость, достаточно медленно охлажденная до температуры затвердевания¹ T_m , превращается в кристалл. Однако хорошо известно, что при быстром охлаждении зарождение и рост кристал-

¹ Здесь T_m — температура фазового равновесия жидкость — кристалл.
Прим. ред.

лов подавляется и даже ниже T_m кристаллизации не происходит: образуется метастабильная переохлажденная жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии) и в конце концов движение атомов прекращается. В этом случае протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно — возникает твердое тело с таким же расположением атомов, как в переохлажденной жидкости. Такое неравновесное твердое состояние называют состоянием стекла, а температуру, при которой происходит затвердевание, называют температурой стеклования T_g . Температуру стеклования часто определяют как температуру, при которой вязкость переохлажденной жидкости достигает значения $\eta = 10^{12}$ Па·с.

Как видно из рис. 3.1, температурные зависимости удельного объема и энтальпии в точке T_m имеют скачок, тогда как в точке T_g только перегиб. Однако температурный коэффициент линейного расширения и удельная теплоемкость, являющиеся производными по температуре соответственно от объема и энтальпии, имеют скачок и в точке T_g , а их значения для аморфного состояния почти не

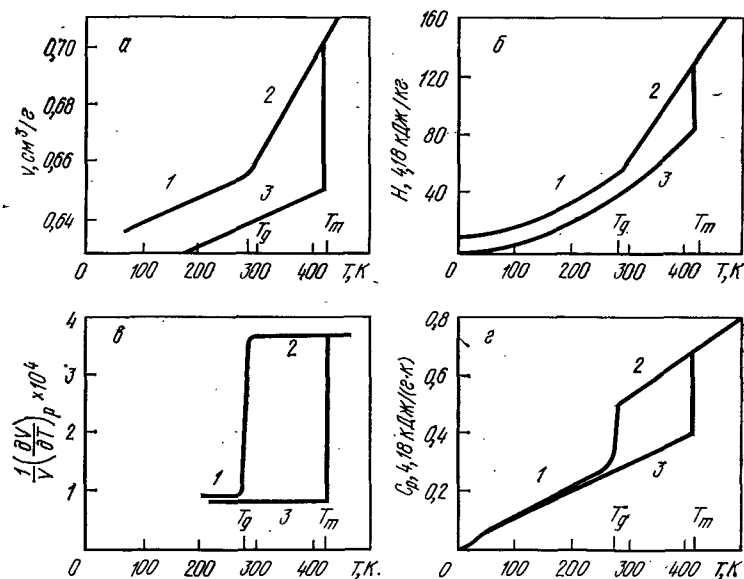


Рис. 3.1. Скачкообразные изменения термодинамических свойств в окрестности температур превращений [1]: а — удельный объем; б — энтальпия; в — температурный коэффициент линейного расширения; г — удельная теплоемкость; 1 — стеклообразное состояние; 2 — переохлажденная жидкость; 3 — кристаллическое состояние

отличаются от таковых для кристаллического состояния¹. Эти особенности могли бы позволить рассматривать переход в аморфное состояние как фазовое превращение второго рода. Однако температура T_g не является постоянной, а зависит от скорости охлаждения. И хотя интервал ее изменения узок, переход в аморфное состояние нельзя рассматривать как фазовое превращение типа термодинамический порядок — беспорядок².

На рис. 3.2 показаны температурные зависимости вязкости и постоянной времени структурной релаксации τ сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$. Сплошной линией показаны результаты измерений. По оси абсцисс отложена обратная гомологическая температура T_m/T . Величина τ означает время, необходимое для того, чтобы атомы сплава образовали новую конфигурацию, заняв позиции, близкие к равновесным. Это время рассчитывается из соотношения

$$\tau = \eta/\mu, \quad (3.1)$$

где η — вязкость; μ — модуль сдвига

В окрестности T_m вязкость жидкого металла составляет обычно 10^{-2} Па·с, а с повышением температуры она медленно уменьшается (сплошная линия L). В жидком состоянии энергия активации вязкого перемещения атомов почти всегда составляет $E \approx 3kT_m$ (при $T = 1000$ К величина $E \approx 0,3$ эВ). При кристаллизации жидкости вязкость при T_m возрастает очень сильно (в 10^{10} раз). Однако при температуре ниже T_m , в случае подавления кристаллизации, когда жидкость находится в переохлажденном состоянии, вязкость с уменьшением температуры возрастает непрерывно.

Изменение вязкости переохлажденной жидкости с температурой в диапазоне $\eta = 10^4 \div 10^{12}$ Па·с в хорошем приближении описывается выражением

$$\eta = \eta_0 \exp [B/(T - T_0)], \quad (3.2)$$

где η_0 и B — постоянные; T_0 — температура «идеального» стеклования, являющаяся характеристикой данного сплава. Формула (3.2) справедлива не только для жидких переохлажденных метал-

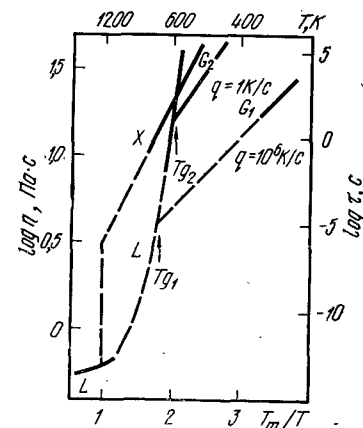


Рис. 3.2. Температурные зависимости вязкости η и постоянной времени структурной релаксации τ сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ [2]

¹ Для аморфных металлов подобные зависимости опытным путем получить крайне трудно. Поэтому можно лишь предполагать, основываясь на аналогии с неметаллическими стеклами, что они имеют такой же вид, как это показано на рис. 3.1. Прим. ред.

² И выше, и ниже T_g система находится в одном — разупорядоченном — состоянии. Прим. ред.

лов и неорганических оксидов, но и для органических соединений; ее часто называют эмпирической формулой Фогеля-Фулчера.

Зависимость вязкости переохлажденной жидкости от температуры может подчиняться закону Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp(A/T), \quad (3.3)$$

а отклонения от этой зависимости в сторону приближения Фогеля-Фулчера происходит из-за того, что при любой температуре возникает эффект многократного переформирования структуры, т. е. согласованное перемещение многих атомов переохлажденной жидкости, связанное со стремлением системы к внутреннему равновесному состоянию. Если же игнорировать изменения структуры переохлажденной жидкости, также как в случае кристаллов, то закон Аррениуса для вязкости должен быть более хорошим приближением.

Кроме того, поскольку при понижении температуры время τ^l необходимо для того, чтобы атомы переохлажденной жидкости образовали новую конфигурацию, становится больше или равным времени измерения t_{mea} , внутреннее равновесие, нарушаемое движением атомов, замораживается. В этом случае ($\tau^l \geq t_{mea}$), температура, ранее названная температурой стеклования T_g , — это температура, ниже которой вязкость отклоняется от равновесного значения и, соответственно, будет выполняться закон Аррениуса. В этом смысле превращение в стекло есть переход из состояния, когда реализуется равновесие переохлажденной жидкости, в неравновесное состояние, когда движение атомов замораживается. При этом зарождение кристаллов за счет теплового движения атомов при температуре ниже T_g подавляется, а свободный объем замораживается.

Теперь, если принять, что q — это скорость охлаждения сплава из жидкого состояния, т. е. скорость, с которой должно происходить замораживание жидкого состояния, то величину q можно связать с временем релаксации τ^l , которое отражает скорость атомных перемещений:

$$\tau^l \approx (k T_g^2 / E_a) q^{-1}. \quad (3.4)$$

Существует мнение, что E_a представляет собой энергию активации процесса структурной релаксации в переохлажденной жидкости. Поскольку для многих переохлажденных жидких металлов можно считать $E_a \approx 4 \text{ эВ}$, $T_g = 700 \text{ К}$, то $k T_g^2 / E_a \approx 10 \text{ К}$.

Как следует из рис. 3.2, расплавленный сплав $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ при охлаждении претерпевает превращение жидкость \rightarrow стекло при скорости охлаждения $q = 10^6 \text{ К/с}$. При этом время структурной релаксации $\tau^l \approx 10^{-5} \text{ с}$. Замороженное состояние на рисунке обозначено как G_1 . Стеклованию при таких условиях соответствует температура T_{g1} . При низкой скорости охлаждения $q \approx 1 \text{ К/с}$ время структурной релаксации $\tau^l \approx 1 \text{ с}$, температура стеклования смещается до T_{g2} , а состояние стекла соответствует обозначению G_2 . Таким образом, разным скоростям охлаждения отвечают разные состояния переохлажденной жидкости, и, соответственно, разные состояния получаемого стекла.

При изменении скорости охлаждения на шесть порядков (от 10^6 до 1 К/с), изменение T_g составляет всего лишь $\sim 100 \text{ К}$ (см. рис. 3.2). Зависимость q от величины $k T_g^2 / E_a$ в уравнении (3.4) довольно слабая, и поэтому T_g можно связать с q следующим образом [2]:

$$dT_g / d \ln q \approx k T_g^2 / E_a. \quad (3.5)$$

С помощью (3.5) можно хорошо объяснить экспериментальные результаты, полученные на сплаве $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ и приведенные на рис. 3.2.

3.1.2. Критическая скорость охлаждения

С теоретической точки зрения любая жидкость при достаточно большой скорости охлаждения может избежать кристаллизации и перейти в стеклообразное состояние. Для каждой жидкости существует критическая скорость охлаждения R_c , необходимая для ее стеклования¹. Для жидкости достаточно высокой степени чистоты R_c можно теоретически предсказать, основываясь на общей теории образования и роста зародышей. При температуре T имеется совершенно определенное количество кристаллов, для зарождения которых требуется некоторое время t . Процесс кристаллизации можно проследить при помощи так называемых ТТТ-диаграмм (temperature—time—transformation). Критическая скорость охлаждения R_c на ТТТ-диаграммах соответствует выступу на ТТТ-кривых, т. е. точке $N(t_N, T_N)$ (см. рис. 2.14).

Если принять, что частота появления критического зародыша равна I_v^{hom} , скорость его роста равна u , а по прошествии времени t объемная доля образовавшихся кристаллов составляет x , то, используя теорию Джонсона—Мэла—Аврами можно записать

$$x = (\pi/3) I_v^{hom} u^3 t^4, \quad (3.6)$$

где

$$I_v^{hom} = (D_n N_v / a_0) \exp(-\Delta G^* / RT); \quad (3.7)$$

$$u = \left(\frac{D_g f}{a_0} \right) \{1 - \exp(-\Delta T_v \Delta H_f^m / RT)\}, \quad (3.8)$$

где ΔG^* — энергия активации образования критического зародыша; a_0 — средний атомный диаметр; N_v — средняя атомная масса; D_n — коэффициент диффузии атомов через поверхность раздела зародыш—жидкость; D_g — коэффициент диффузии через границу кристалл—жидкость; f — вероятность присоединения атомов к внешней поверхности кристалла; ΔH_f^m — скрытая теплота плавления; $T_r = T / T_m$, $\Delta T_r = (T_m - T) / T_m$.

¹ Наряду с термином «стеклование» употребляется термин «аморфизация». Прим. ред.

В переохлажденном состоянии $\Delta T_r = 0,18$, $\Delta G^*/RT \approx 60$, $D_n = D_y = D$. Учитывая, что D и η связаны соотношением Эйнштейна—Стокса:

$$D = k T / 3 \pi a_0 \eta, \quad (3.9)$$

после подстановки (3.7), (3.8) и (3.9) в (3.6) можно получить

$$t \approx \frac{9,3 \eta}{kT} \left[\frac{x a_0^2}{f^3 N_v} \frac{\exp(1,07/T_r^3 \Delta T_r^2)}{\{1 - \exp(-\Delta H_f^* / \Delta T_r / RT)\}^3} \right]^{1/4} \quad (3.10)$$

Соотношением (3.10) выражается связь между параметрами ТТТ-диаграммы. На рис. 3.3 показаны расчетные ТТТ-диаграммы для сплавов Pd—16,5% (ат.) Si и Pd—6% (ат.) Cu—16,5% (ат.) Si при $x=10^{-6}$ [4].

Критическую скорость охлаждения можно оценить как

$$R_c \approx (T_m - T_N)/t_N. \quad (3.11)$$

Интересно, что значение t_N для сплава Pd—6% (ат.) Cu—16,5% (ат.) Si оказалось приблизительно на два порядка больше,

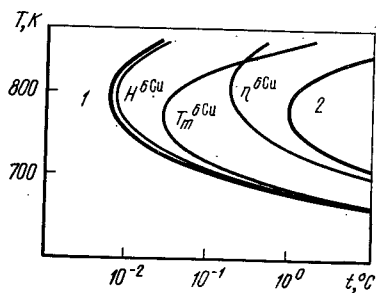


Рис. 3.3. ТТТ-диаграммы сплавов Pd—16,5% (ат.) Si (1) и Pd—6% (ат.) Cu—16,5% (ат.) Si (2) [4]

Pd—6% (ат.) Cu—16,5% (ат.) Si, которая составила соответственно $2,5 \cdot 10^2$ и $5 \cdot 10^4$ К/с. Из рис. 3.4 видно, что рассчитанные значения близки к экспериментальным [4].

Дэвис показал [5], что при ускоренном охлаждении аморфизующихся сплавов «классических» составов температуры плавления T_m , температура стеклования T_g , температура кристаллизации T_x , а также теоретически рассчитанная критическая скорость охлаждения некоторым образом взаимосвязаны, что видно из результатов, приведенных в табл. 3.1. При расчете R_c полагалось, что $x=10^{-6}$, а вязкость изменяется с температурой по зависимости Фогеля — Фулчера. Для сплавов, приведенных в табл. 3.1, значения T_g/T_m весьма близки, причем уменьшение T_g/T_m сопровождается довольно резким возрастанием R_c , что хорошо видно на рис.

* Объемная доля кристалликов $x=10^{-6}$ отвечает минимальной экспериментально определяемой степени кристаллизации, т. е. она отвечает условно рентгеновской аморфности тел. *Прим. ред.*

3.5. Существует эмпирическое правило, согласно которому для оксидов и органических соединений $T_g/T_m \approx 2/3$, а в случае аморфных металлических сплавов, для стеклования которых требуется сравнительно большая критическая скорость охлаждения, величина T_g/T_m меньше $2/3$.

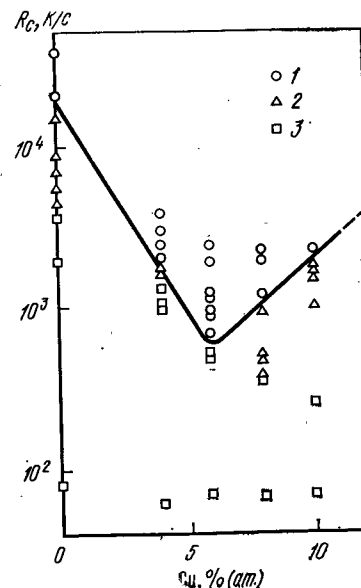


Рис. 3.4. Зависимость критической скорости охлаждения R_c от концентрации меди в сплавах Pd—Cu—16,5% (ат.) Si при аморфизации закалкой из жидкого состояния [4]:
1 — аморфная фаза; 2 — смесь аморфной и кристаллической фаз; 3 — кристаллическая фаза

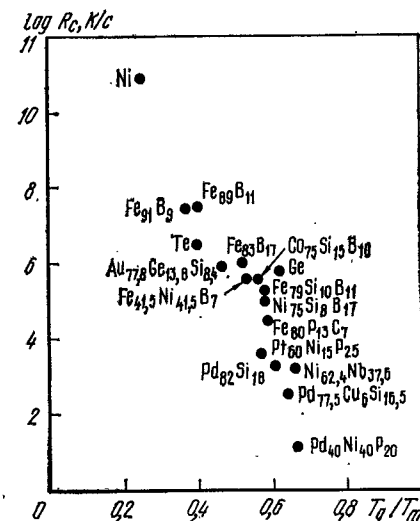


Рис. 3.5. Соотношения (корреляция) между критической скоростью охлаждения R_c и отношением T_g/T_m [5]

3.1.3. Изменения структуры при превращении жидкости в аморфное твердое тело

Весьма интересным является вопрос о том, какие изменения атомных конфигураций происходит в процессе стеклования, т. е. при превращении жидкости в аморфное твердое тело. Однако в случае расплавов чистых металлов, для которых требуется высокая скорость охлаждения ($q \approx 10^{12}$ К/с), явных доказательств аморфизации не получено, поскольку экспериментально процесс превращения жидкости в аморфное вещество проследить совершенно невозможно¹.

¹ Имеются сообщения о получении аморфного никеля путем закалки из жидкого состояния (см. [6]*). *Прим. ред.*

В результате проведенного исследования [6] с помощью ЭВМ построено изменение парной функции распределения $g(r)$ с температурой в процессе быстрого охлаждения жидкого аргона со скоростью 10^{12} — 10^{13} К/с (рис. 3.6). Физический смысл $g(r)$ состоит в том, что она описывает вероятность, с какой соседний атом Ag может находиться на расстоянии r от центрального атома Ag.

Вблизи температуры плавления ($T_m=83,75$ К) функция $g(r)$ аргона практически аналогична $g(r)$, наблюдаемой для обычного жидкого металла. Характерно, что

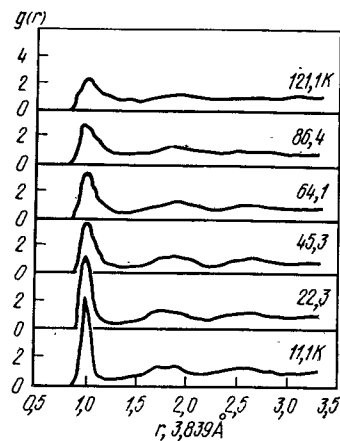


Рис. 3.6. Изменения парной функции распределения $g(r)$ в зависимости от температуры при охлаждении жидкого аргона со скоростями 10^{12} — 10^{13} К/с [6]

первый пик $g(r)$ острый и довольно высокий (2,5—3), а второй пик имеет заметную ширину. С понижением температуры положение пиков практически не изменяется, однако первый пик функции $g(r)$ все более заостряется, а второй начинает распадаться на два. При $T < 22,3$ К разделение второго пика $g(r)$ в аргоне, также как и в аморфных сплавах, можно обнаружить методами рентгеновской дифракции.

На рис. 3.7,б показано сравнение парных функций распределения $g(r)$ аморфной железной пленки, изготовленной напылением при сверхнизких температурах [7], и жидкого железа при температуре непосредственно над точкой плавления [8]. Положения первых пиков $g(r)$ аморфной пленки и жидкого металла практически одина-

ковы, однако в первом случае пик значительно острее. Кроме того, в отличие от жидкого железа, второй пик $g(r)$ аморфной пленки распадается на два, имеющих различную высоту. Что касается третьего и последующих пиков функции $g(r)$ аморф-

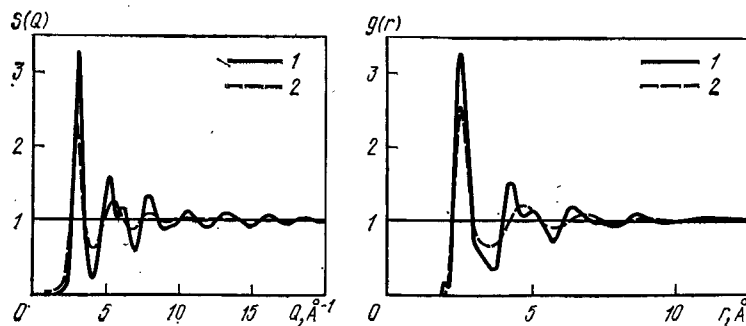


Рис. 3.7. Интерференционная функция $S(Q)$ и парная функция распределения $g(r)$ аморфной железной пленки (1) [7] и жидкого железа при 1560°C (2) [8]

ной пленки, то они значительно смещены в сторону больших значений r относительно пиков, соответствующих жидкому железу, а декремент затухания их осцилляций мал. По-видимому, представленная на рис. 3.7 функция $g(r)$ аморфной пленки не соответствует чистому аморфному железу, поскольку обычно в аморфных пленках, изготавливаемых напылением, присутствуют заметные количества примесей кислорода и азота. В случае же быстроохлажденного жидкого аргона значения $g(r)$, рассчитанные на ЭВМ, хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 3.6).

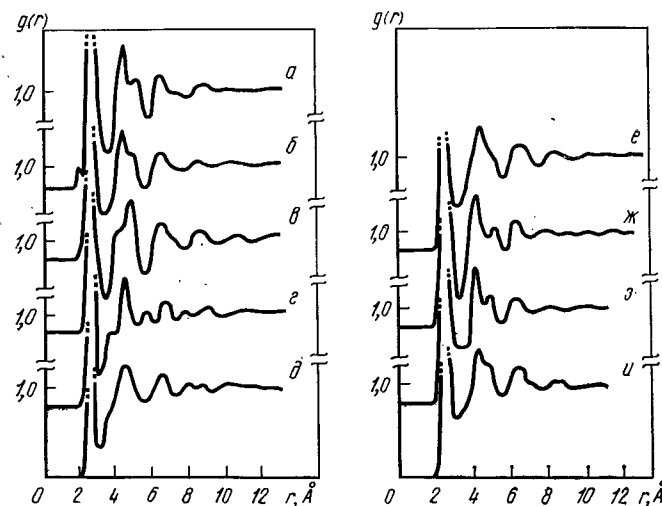


Рис. 3.8. Парная функция распределения $g(r)$ [9]:

а — аморфная железная пленка (эксперимент); б — никелевая аморфная пленка (эксперимент); в — о.ц.к.; г — г.ц.к.; д — г.п.; е — о.ц.т.; ж — А-15; з и и — СПУТС

Анализ координат пиков $g(r)$ показывает, что аморфное состояние существенно отличается от жидкого состояния даже вблизи точки плавления, не говоря уже о классических г.ц.к. и о.ц.к. кристаллах. На рис. 3.8 показано сравнение функций $g(r)$ для аморфных железных и никелевых пленок, полученных напылением, с $g(r)$ для различных кристаллических структур¹ [9]. В табл. 3.2 приведены значения координат всех пиков $g(r)$, начиная со второго, в отношении к координате первого пика r_n/r_1 (n — порядковый номер пика). Видно, что для аморфных структур характерно отношение $r_2/r_1=1,6 \div 1,7$.

¹ Следует обратить внимание читателей, что функция $g(r)$ для кристаллических структур — это не результат эксперимента, а расчетные данные, очевидно, полученные для моделей субмикроскопических частиц. Прим. ред.

Таблица 3.1. Температура плавления T_m , температура стеклования T_g , температура кристаллизации T_x и критическая скорость охлаждения R_c сплавов, аморфизируемых при закалке из жидкого состояния

Аморфный сплав	T_m , К	T_g , К	$T_m - T_g$, К	T_g/T_m	Коэффициенты уравнения Фогеля — Фулчера			R_c , К/с
					η_0 , кПа·с	B , К	T_0 , К	
Ni	1725	(425)	(1300)	0,25	2,0	4700	295	$3,0 \cdot 10^{10}$
Fe ₉₁ B ₉	1628	(600)	(1028)	0,37	14,1	4635	513	$2,6 \cdot 10^7$
Fe ₈₉ B ₁₁	1599	(640)	(959)	0,40	8,53	4625	515	$3,0 \cdot 10^7$
Te	723	(290)	(433)	0,40	0,13	3790	198	$3,2 \cdot 10^6$
Au _{77,8} Ge _{13,8} Si _{8,4}	629	293	366	0,47				$7,4 \cdot 10^5$
Fe ₈₃ B ₁₇	1448	760	688	0,52	3,3	4630	638	$1,0 \cdot 10^6$
Fe _{41,5} Ni _{41,5} B ₁₇	1352	720	632	0,53	3,78	4500	601	$3,5 \cdot 10^5$
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	1393	785	608	0,56	2,87	4190	675	$3,5 \cdot 10^5$
Ge	1210	(750)	(460)	0,62	18,3	1930	700	$5,0 \cdot 10^5$
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	1419	818	601	0,58	1,9	4505	701	$1,8 \cdot 10^5$
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	1340	782	558	0,58	2,53	4280	670	$1,1 \cdot 10^5$
Fe ₈₀ P ₁₉ C ₇	1258	736	522	0,59	2,25	4600	616	$2,8 \cdot 10^4$
Pt ₈₀ Ni ₁₅ P ₂₅	875	500	375	0,57	5,31	3560	405	$4 \cdot 10^3$
Pd ₈₂ Si ₁₈	1071	657	414	0,61	6,32	3730	557	$1,8 \cdot 10^3$
Ni _{62,4} Nb _{37,6}	1442	945	497	0,66	0,49	5380	810	$1,4 \cdot 10^3$
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	1015	653	362	0,64	2,57	3820	553	320
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	916	602	314	0,66	1,5	3600	509	120

Таблица 3.2. Координаты пиков r_n/r_1 парной функции распределения $g(r)$ для жидкого, аморфного и кристаллического состояний и коэффициент заполнения η

Показатели	r_2/r_1	r_3/r_1	r_4/r_1	η
Эксперимент:				
аморфная железная пленка (напыление, Итикава, 1973 г.)	1,67	1,96	2,51	—
жидкое железо (Васэда-Отани, 1974 г.)	1,85	—	2,73	—
Модели структуры СПУТС:				
Финнея (1970 г.)	1,73	2,00	2,65	0,637
Садока и др. (1973 г.)	1,66	2,00	2,60	0,52
Ямамото и др. (1979 г.)	1,66	1,97	2,48	0,66
Кристаллические структуры:				
г. ц. к.	1,41	1,73	2,00	0,74
о. ц. к.	1,15	1,63	1,91	0,68

3.2. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

3.2.1. Парная функция распределения и интерференционная функция

Парная функция распределения для жидкого и аморфного металла $g(r)$ может быть получена в экспериментах по дифракции рентгеновского, нейтронного или какого-либо другого излучения с

длиной волны порядка межатомного расстояния (см. 3.1.3). В этом случае интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов $I_{coh}(\vec{Q})$ на образце, содержащем N атомов, может быть выражена как

$$I_{coh}(\vec{Q}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp \{ i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \} \right\rangle, \quad (3.12)$$

где $\langle \dots \rangle$ — усреднение по времени; $b_i(b_j)$ и $\vec{r}_i(\vec{r}_j)$ — соответственно амплитуда рассеяния излучения и величина вектора, описывающего положение $i(j)$ -того атома; \vec{Q} — вектор рассеяния. При упругом рассеянии на изотропном образце жидкого или аморфного металла $|\vec{Q}| = Q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$.

Как видно из рис. 3.9, излучение с длиной волны λ и волновым числом $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ рассеивается под углом 2θ . Волновое число рассеянного излучения $|\vec{k}| \approx 2\pi/\lambda$ и изменение импульса при рассеянии $\hbar \vec{Q} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$ являются функциями \vec{Q} . Экспериментально величина \vec{Q} определяется через λ или 2θ . Если посредством монохроматизации обеспечивается постоянная длина волны излучения,

то $I_{coh}(\vec{Q})$ определяется как функция угла рассеяния 2θ . Другой способ, который в последнее время находит все большее применение для исследования жидких и аморфных веществ состоит в изменении длины волны λ , при этом учитывается энергия непрерывного белого излучения: при фиксированном угле 2θ изменяется λ и по спектру энергии можно судить об изменении \vec{Q} .

Для жидких и аморфных металлов, после усреднения величин \vec{Q} и $\vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{r}_{ij}$ по углам, выражение (3.12) можно упростить следующим образом.

$$I_{coh}(\vec{Q}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}}. \quad (3.13)$$

Здесь $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Выражение (3.13) известно как формула Дебая. Можно считать, что в образце, имеющем N атомов, амплитуда атомного рассеяния одинакова для всех атомов. Если считать, что $b_i = b_j = b$, то (3.13) преобразуется в

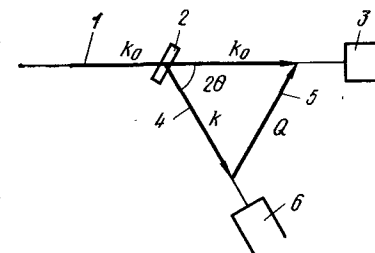


Рис. 3.9. Схема измерения $I_{coh}(Q)$ в экспериментах по дифракции:

1 — падающий луч; 2 — образец; 3 — регистратор падающего излучения; 4 — рассеянный луч; 5 — вектор рассеяния; 6 — счетчик

$$I_{coh}(Q) = Nb^2 \left(1 + \sum'_{i,j=1}^N \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}} \right). \quad (3.14)$$

Здесь под Σ' подразумевается суммирование по всем r_{ij} за исключением $r_{ij}=0$.

Теперь, если расстояние между данным атомом и начальной точкой r определить через функцию $g(r)$, то в (3.14) сумму можно заменить интегралом, и тогда

$$I_{coh}(Q) = Nb^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \frac{\sin Q r}{Q r} dr \right\} = \quad (3.15)$$

$$= Nb^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \left\{ g(r) - 1 \right\} \frac{\sin Q r}{Q r} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Q r}{Q r} dz \right]. \quad (3.16)$$

Поскольку объем образца много больше объема атома, то интеграл берется по всему образцу $(0, \infty)$. Здесь ρ_0 — средняя плотность. При $Q=0$ сомножитель в квадратных скобках превращается в функцию $\delta(Q)$, вклад которой в интенсивность экспериментально определить невозможно.

$I_{coh}(Q)$ — интенсивность рассеянного излучения, которую можно измерить экспериментально. Если определить интерференционную функцию $S(Q)$ как

$$S(Q) = I_{coh}(Q) / N b^2, \quad (3.17)$$

то из (3.16) можно получить

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \{g(r) - 1\} \frac{\sin Q r}{Q r} dr. \quad (3.18)$$

Равенство (3.18) является основной формулой, связывающей измеряемую непосредственно в дифракционных экспериментах интерференционную функцию $S(Q)$ с парной функцией распределения $g(r)$. Функцию $S(Q)$ часто также называют структурным фактором. Реально сначала определяют функцию $S(Q)$, по которой можно затем различным образом найти $g(r)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty \{S(Q) - 1\} Q \sin Q r dr. \quad (3.19)$$

Представим атом, находящийся в некоторой начальной точке, сферой радиусом r , ведя отсчет от ее геометрического центра. Распределение плотности атомов, находящихся на внешней поверхности этой сферы, определяется как функция радиального распределения (ФРР) и равно $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$.

При экспериментальном определении интенсивности рассеянного когерентного излучения используются многочисленные довольно сложные поправки. Кроме того, погрешность при определении $S(Q)$ накладывается на погрешность, связанную с некоторой неопределенностью области интегрирования по Q , что безусловно

влияет на ошибку определения $g(r)$. Требование высокой точности определения $g(r)$ отнюдь не означает, что эта точность легко достижима. Тем не менее определенный опыт проведения экспериментальных процедур уже накоплен.

3.2.2. Изучение локальной структуры аморфных сплавов путем определения парциальных функций рассеяния

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

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

$$S(Q) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \{ c_A^2 b_A^2 S_{AA}(Q) + 2 c_A c_B b_A b_B S_{AB}(Q) + c_B^2 b_B^2 S_{BB}(Q) \}, \quad (3.20)$$

где b_A и b_B — амплитуды когерентного рассеяния атомов A и B , c_A и c_B — атомные концентрации компонентов A и B ; $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$.

В выражении (3.20) определенная экспериментально интерференционная функция представлена как суперпозиция парциальных интерференционных функций $S_{AA}(Q)$, $S_{AB}(Q)$ и $S_{BB}(Q)$ по типам парных корреляций между компонентами: $A-A$, $A-B$ и $B-B$. Поэтому, если определить $S(Q)$ трех $A-B$ сплавов одинаковых составов, но с разными величинами b_A или b_B , то в принципе можно получить систему трех уравнений, решение которой даст значения парциальных структурных факторов.

Если говорить о рассеянии нейтронов, то здесь наиболее распространенным методом является метод изотопного замещения, посредством которого удается изменить b_A или b_B . В этом методе используется то обстоятельство, что соответствующие специальные изотопы (^7Li , ^{113}Cd , ^{157}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.

Различие в рассеивающей способности атомов может также использоваться и в случае рентгеновской дифракции¹. Величины b_A и b_B могут изменяться при изменении типа излучения. Поэтому

¹ В тексте оригинала сильные различия в рассеивающей способности атомов (т. е. величин b_A и b_B), обеспечиваемые изотопным замещением или изменением типа излучения, названы необычным (аномальным) рассеянием. *Прим. ред.*

использование комбинации либо рентгеновского, электронного и нейтронного рассеяния, либо рентгеновского, нейтронно-ядерного и нейтронно-магнитного рассеяния позволяет весьма надежно разделять парциальные интерференционные функции.

Рассмотрим некоторые примеры экспериментального разделения парциальных интерференционных функций в аморфных сплавах. Число таких экспериментов пока еще не велико. Методом изотопного замещения при рассеянии нейтронов изучены аморфные сплавы в системах Cu—Zr [12], Ge—Ni [13], Fe—B [14], Co—B и Ni—B [15]. В работе [12] использованы три различных изотопа ^{63}Cu , ^{65}Cu и $^{\text{н}}\text{Cu}$ (природный изотоп) в трех аморфных сплавах

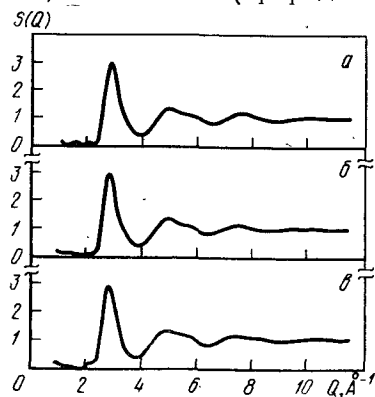


Рис. 3.10. Структурный фактор рассеяния нейтронов в быстрозакаленном аморфном сплаве $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, полученный методом замены изотопов ^{63}Cu , ^{65}Cu и $^{\text{н}}\text{Cu}$ [12]:

а — $^{65}\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$; б — $^{63}\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$; в — $^{\text{н}}\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$

кристаллических и аморфных сплавов систем металл-неметалл, а именно на то, что в аморфном состоянии, как и в кристаллическом, имеется химически упорядоченная структура, подобно тому, как это наблюдается в сплаве $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$.

В работе [13] отмечается, что, поскольку изотоп ^{60}Ni является составной частью природного $^{\text{н}}\text{Ni}$, в изготовленных методом напыления аморфных сплавах системы Ni—Ge парциальные интерференционные функции, соответствующие парам Ge—Ge, Ge—Ni, Ni—Ni, изменяются в зависимости от химического состава.

Таким образом, определение парциальных структурных факторов является эффективным способом выяснения особенностей и физической природы структуры аморфных сплавов. Однако, как можно судить из рис. 3.10, изменения $S(Q)$, вызванные изотопным замещением, во многих случаях оказываются весьма малыми, вследствие чего определение парциальных структурных факторов

$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, изготовленных в виде ленты быстрым охлаждением жидкости. Независимо измерены их интерференционные функции (рис. 3.10) $S(Q)$ и на основании этого рассчитаны парциальные интерференционные функции, соответствующие парным корреляциям Cu—Cu, Cu—Zr, Zr—Zr.

На рис. 3.11 показаны парциальные интерференционные функции и парциальные ФРР, полученные Фурье-преобразованием.

В табл. 3.3 представлены значения координационных чисел и межатомных расстояний в первой координационной сфере, рассчитанные из площади и координат центров тяжести первых пиков парциальных ФРР. Основываясь на этих данных, авторы [12] указывают на отличительную особенность

осложняется, а получаемые результаты неизбежно содержат изрядные погрешности. В этой связи в ряде работ [16—18] высказываются некоторые идеи и предположения, касающиеся способов и критериев определения парциальных структурных факторов, а поскольку выбор изотопа весьма ограничен, главный упор при этом делается на точность измерений $S(Q)$ и на ее повышение, насколько это возможно, ибо другого способа подчас найти нельзя.

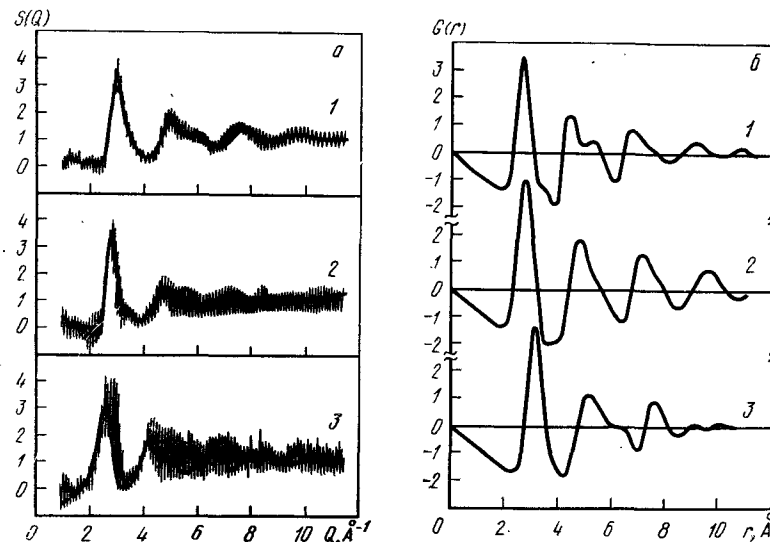


Рис. 3.11. Парные корреляции Cu—Cu (1), Cu—Zr (2) и Zr—Zr (3) в аморфном сплаве $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, полученные по данным, представленным на рис. 3.10 [12]:

а — парциальный структурный фактор $S(Q)$; б — парциальная ФРР, $G(r)$, полученная преобразованием Фурье

Определение парциальных структурных факторов, использующее аномальное рассеяние нейтронов, еще не проводилось, но осуществлена попытка выделения парциальных структурных факторов методом рассеяния поляризованных нейтронов в ферромагнитных аморфных сплавах Co—P [19]. Авторы [19] показали, что высота первого пика $S_{\text{PP}}(Q)$ больше высоты первых пиков $S_{\text{CoCo}}(Q)$ и $S_{\text{CoP}}(Q)$. Это говорит о том, что расстояние между атомами P велико вследствие их сильного отталкивания и соседние атомы P не могут находиться в таких положениях, когда они непосредственно соприкасаются друг с другом. Впоследствии авторами [20] проведено вычисление ближайшего атомного окружения по данным рентгеновского рассеяния и рассеяния поляризованных и неполяризованных нейтронов в аморфном сплаве Co—20% (ат.) P. Подобное разделение с использованием аномального рассеяния экспериментально проведено методами рентгеновской дифракции, описанными в [21], на аморфных сплавах Ni—P [22], Fe—P [61], Fe—B [23].

Таблица 3.3. Координационные числа и межатомные расстояния в первой координационной сфере атомов разных сортов в двойных аморфных сплавах

Состав сплава, % (ат.)	Атомная пара	Межатомное расстояние, Å	Координационное число	Методы разделения	Источник
Cu—43 Zr	Cu—Cu	2,65	5,4	^{63}Cu , ^{65}Cu , ^NCu Изотопное замещение. Нейтронная дифракция	[12]
	Cu—Zr	2,80	5,0 (6,7)		
	Zr—Zr	3,15	5,9		
Ge—10 Ni	Ge—Ge	2,48	3,4	^{60}Ni , ^NNi Изотопное замещение. Нейтронная дифракция	[13]
	Ge—Ni	2,41	0,5 (4,5)		
	Ni—Ni	3,87	0,4		
Ge—30 Ni	Ge—Ge	2,55	3,2	То же	[13]
	Ge—Ni	2,38	1,7 (4,1)		
	Ni—Ni	2,55	1,8		
Fe—25 P	Fe—Fe	2,61	10,4	Аномальное рассеяние. Рентгеновская дифракция	[72]
	Fe—P	2,38	2,6 (8,1)		
	P—P	3,40	3,5		
Co—20 P	Co—Co	2,55	10,1	Комбинация рентгеновского рассеяния и рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов	[20]
	Co—P	2,32	2,09 (8,9)		
	P—P	3,34			
Co—18,3 P	Co—Co	2,57	10,0	Рассеяние импульсных нейтронов. Большие Q	[35]
	Co—P	2,30	2,0 (8)		
	P—P				
Ni—20 P	Ni—Ni	2,55	10,7	Аномальное рассеяние. Рентгеновская дифракция	[73]
	Ni—P	2,35	2,2 (8,5)		
	P—P	3,30	3,6		
Pd—19,8 Si	Pd—Pd	2,85	10,2	Комбинация рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции	[18]
	Pd—Si	2,60	2,0 (8,1)		
	Si—Si	3,0 ~ 4,5	6,1		
Pd—19,8 Si	Pd—Pd	2,80	10,6	Рассеяние импульсных нейтронов. Большие Q	[28, 30]
	Pd—Si	2,42	1,64 (6,64)		
	Si—Si				
Si_3N_4	Si—Si	3,01	6,5	Комбинация рассеяния импульсных нейтронов при больших Q и рентгеновской дифракции	[27]
	Si—N	1,729	3,70 (2,78)		
	N—N	2,83	7,7		

Что касается определения парциальных структурных факторов с применением комбинаций различных излучений, то можно указать на работу [18], где на аморфном сплаве Pd—19,8% (ат.) Si было опробовано сочетание рентгеновского, электронного и нейтронного рассеяния. Полученные парциальные интерференционные функции и парные функции распределения приведены на рис. 3.12,

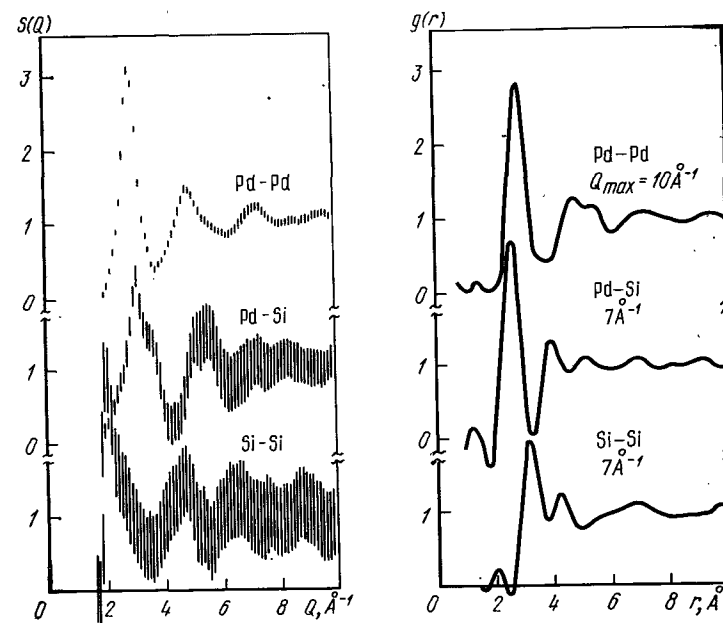


Рис. 3.12. Парциальные функции аморфного сплава Pd—19% (ат.) Si, полученные по данным рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции [18]:

a — структурный фактор; b — ФРП

а значения кратчайших межатомных расстояний и координационные числа занесены в табл. 3.3. Хорошо видно, что здесь также не существует таких положений, когда атомы Si соприкасаются друг с другом.

3.2.3. Определение парных функций распределения высокоразрешающими методами

Описанные в разделе 3.2.2 методы разделения парциальных структурных функций, использующие изотопное замещение и аномальное рассеяние, интенсивно разрабатываются, но их практическое воплощение применительно к изучению структуры аморфных сплавов в настоящее время тормозится вследствие низкой точности получаемых результатов. Для преодоления такого рода трудностей недавно разработаны два новых метода. Первый из них, так

называемый EXAFS, — это метод выборочного наблюдения структуры в локализованной области при вращении вокруг определенного атома. Суть его излагается в разделе 3.2.5. Другой метод состоит в определении $S(Q)$ в области малых длин волн надтепловых нейтронов, у которых векторы рассеяния Q характеризуются необычайно большими волновыми числами ($Q \geq 50 \text{ \AA}^{-1}$). Для определения функции $g(r)$ применяется Фурье-преобразование $S(Q)$. Метод позволяет заметно повысить разрешение в r -пространстве при распознавании ближайшего окружения [24]. В области $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda \geq 50 \text{ \AA}^{-1}$, где длина волны падающих нейтронов $\lambda \leq 0,25 \text{ \AA}$, не удастся получить достаточную интенсивность, поскольку в обычном атомном реакторе в надтепловой области интенсивность коротковолновых нейтронов довольно мала. Мисава с сотр. [25—27] удалось получить довольно высокую интенсивность в области $\lambda < 0,5 \text{ \AA}$ в спектре энергии импульсных нейтронов, полученном на мощном электронном ускорителе (300 МэВ), что позволяет сравнительно надежно определить структуры ближнего порядка в молекулярных растворах, жидких и аморфных полупроводниках,

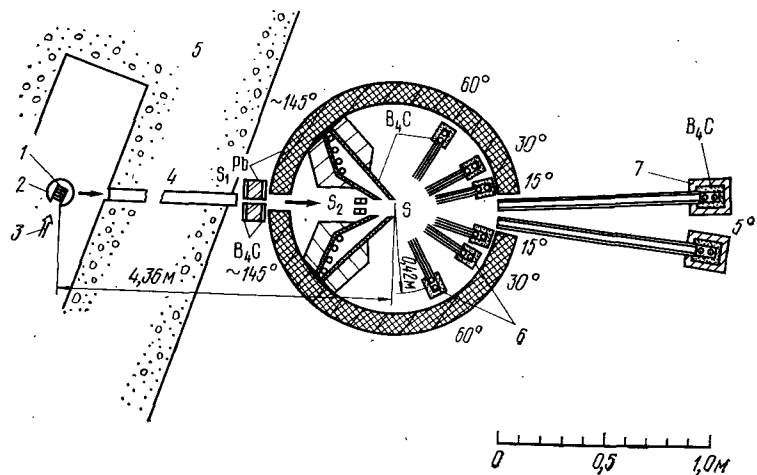


Рис. 3.13. Схема спектрометра для изучения упругого рассеяния импульсных нейтронов [25—27]:

S — образец; S_1 и S_2 — входные щели для падающего излучения; 1 — мишень; 2 — водяной замедлитель; 3 — электронный луч; 4 — проходная трубка; 5 — бетонная защита; 6 — He^3 — счетчик; 7 — полиэтилен

оксидных стекол, аморфной керамики и т. д. Получено сообщение о проведении успешных измерений $S(Q)$ в области высоких значений Q и достижении высокой точности при определении структуры ближнего порядка.

На рис. 3.13 приведена схема спектрометра, использованного Мисава для изучения рассеяния импульсных нейтронов. Посколь-

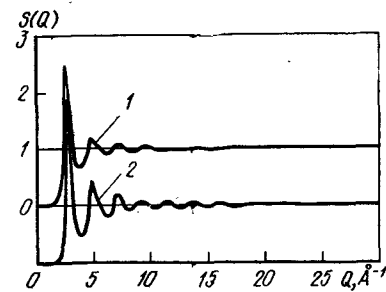
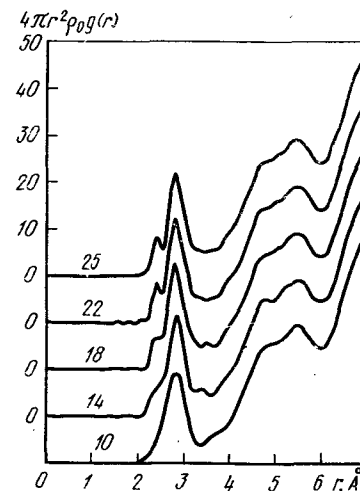


Рис. 3.14. Интерференционная функция нейтронов в жидком — 980°C (1) и аморфном (2) сплаве $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [28, 29]

Рис. 3.15. Функция радиального распределения аморфного сплава $\text{Pd}-19,8\%$ (ат.) Si , полученная Фурье-преобразованием $S(Q) \rightarrow g(r)$; (цифры у кривых — Q_{max} , \AA^{-1}) [28—30]



ку энергии рассеянного нейтрона определяется по времени его полета, применение такого спектрометра для проведения измерений на макроскопически изотропных образцах жидкостей и аморфных твердых тел довольно эффективно. Характеристики спектрометра, методические подробности эксперимента и машинной обработки данных можно найти в [25].

На рис. 3.14 сравниваются $S(Q)$ сплава $\text{Pd}-19,8\%$ (ат.) Si в жидком и аморфном, полученном быстрым охлаждением жидкости, состояниях [28, 29]. В аморфном состоянии до значений $Q \approx 25 \text{ \AA}^{-1}$ хорошо заметны осцилляции $S(Q)$, тогда как в жидком состоянии осцилляции практически затухают уже при $Q \approx 15 \text{ \AA}^{-1}$; ФРП определяется равенством (3.19), но в действительности интегрирование в (3.19) проводится до максимального значения Q_{max} . В соответствии с величиной Q_{max} появляются значительные изменения в характеристиках первого пика ФРП. Это видно на рис. 3.15 [28—30]. При $Q_{\text{max}} > 20 \text{ \AA}^{-1}$, когда разрешение в r -пространстве возрастает, первый пик ФРП, описывающий связь ближайших атомов $\text{Si}-\text{Pd}$ и $\text{Pd}-\text{Pd}$, обнаруживает два максимума. Кроме того, второй пик, соответствующий трем парным корреляциям $\text{Pd}-\text{Pd}$, $\text{Pd}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{Si}$, также оказывается расщепленным.

Авторы [29, 31] подробно проследили связь между концентрацией кремния в аморфном сплаве $\text{Pd}-\text{Si}$ и положением и площадью первого пика ФРП при высоком разрешении. Ими сделан вывод о том, что расстояния между атомами Pd и Si не постоянны и не соответствуют величине, отвечающей химическому соединению: $r_{\text{PdSi}} = 2,42 \text{ \AA}$, что отклонение расстояния $\text{Pd}-\text{Si}$ составляют

приблизительно половину от отклонений расстояния Pd—Pd. Интересна зависимость координационного числа от химического состава, показанная на рис. 3.16. Число атомов Pd, расположенных вокруг атома Pd (n_{PdPd}), при концентрации кремния до 20% (ат.) почти постоянная величина, а именно $n_{\text{PdPd}}=10,6$. Она разумеется, колеблется, но незначительно, приближаясь к таковой для кристалла Pd_3Si , имеющего структуру типа цементита. Число атомов Pd, расположенных вокруг атома Si, изменяется почти линейно с ростом концентрации Si, а именно от $n_{\text{SiPd}}=9$ при отсутствии Si до $n_{\text{SiPd}}=6$ в случае Pd_3Si .

Треугольная призма, образованная шестью атомами палладия, в центре которой находится атом кремния, является, по мнению Гаскелла [32] и Танипучи [33], основным элементом, формирующим структуру аморфных сплавов Pd—Si. Для описания этой структуры ими предложена модель определенной локальной координации. В то же время, в соответствии с моделью Полка [34] атомами металла формируется структура, состоящая из сравнительно больших полиэдров Бернала, в центре которого располагаются атомы неметалла. Однако такая модель не позволяет объяснить зависимости¹, приведенные на рис. 3.16.

По положению центра тяжести первого пика ФРП в аморфном сплаве Co—18,3% (ат.) Р можно разделить вклад корреляций Co—Co и Co—Р, определяя $S(Q)$ методом рассеяния импульсных нейтронов [35]. Поскольку амплитуда рассеяния атома фосфора гораздо больше амплитуды рассеяния

Рис. 3.16. Зависимость числа атомов n в первой координационной сфере от химического состава сплавов Pd—Si ($A \rightarrow B$ означает число атомов B, окружающих атом A) [31]:
1 — аморфные сплавы Pd—Si;
2 — кристаллы Pd_3Si

атома кобальта, роль атомов металлоида в аморфной структуре сплавов Co—Р может быть отчетливо выявлена.

3.2.4. Структура химического ближнего порядка

По сложившимся представлениям в аморфных сплавах металл — металлоид вокруг металлоидных атомов группируются атомы металла, причем эта группировка происходит аналогично той, которая имеет место в кристаллических структурах соответствующих химических соединений. Кроме того, полагают, что соседние металлоидные атомы не могут занимать положения взаимного соприкосновения. Все это говорит о том, что при рассмотрении струк-

туры ближнего порядка в аморфных сплавах металл — металлоид необходимо учитывать не только топологический ближний порядок, но и химические особенности компонентов. В этой связи химический ближний порядок становится существенным фактором формирования структуры аморфных сплавов.

Идентификацию структуры химического ближнего порядка в аморфных сплавах металл — металлоид можно эффективно осуществлять путем определения парной функции распределения высокоразрешающими методами (см. 3.2.3). Эффективность данной методики обусловливается тем удачным обстоятельством, что различия между атомами металла и металлоида достаточно велики, а колебания межатомных расстояний относительно малы вследствие наличия сильных ковалентных связей между атомами металла и металлоида.

Представляет интерес вопрос о том, существует ли в аморфных сплавах типа металл — металл, так же как в сплавах металл — неметалл, химический ближний порядок. Ведь в аморфных сплавах металл — металл размеры атомов, формирующих структуру, близки и, кроме того, связь между ними — металлическая. Все это может поставить под сомнение эффективность описанных в разделах 3.2.2 и 3.2.3 методов изучения структуры, поскольку непонятно, какова будет точность идентификации структуры ближнего порядка в этом случае. Однако используя некоторые особенности рассеяния нейтронов в сплавах металл — металл удается проследить колебания концентрации компонентов на атомном уровне. Ниже кратко рассмотрены результаты некоторых работ.

Бхатиа и Торнтон [36] указывают на то, что для выяснения связи между атомной структурой и термодинамическими параметрами жидкого металла экспериментально измеренные интерференционные функции $S(Q)$ можно разделить на составляющие: $S_{NN}(Q)$, связанную с колебаниями плотности, $S_{CC}(Q)$, связанную с колебаниями концентрации и обменную составляющую $S_{NC}(Q)$. Связь между атомами разного сорта выражается через $S_{ij}(Q)$ (i, j равно A или B). Если основываться на этих соображениях, то интерференционная функция бинарного аморфного сплава $S_{BT}(Q)$ и интенсивность когерентного рассеяния $I_{coh}(Q)$ должны быть следующим образом связаны между собой:

$$I_{coh}(Q) = N \langle b^2 \rangle S_{BT}(Q), \quad (3.21)$$

$$S_{BT}(Q) = \frac{1}{\langle b^2 \rangle} \left\{ \langle b \rangle^2 S_{NN}(Q) + 2\Delta b \langle b \rangle S_{NC}(Q) + (\Delta b)^2 S_{CC}(Q) \right\}, \quad (3.22)$$

где $\langle b^2 \rangle = c_A b_A^2 + c_B b_B^2$; $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$; $\Delta b = |b_A - b_B|$; c_A (c_B) и $b_A b_B$ — соответственно концентрация и амплитуда рассеяния атомов A (B). Если говорить о рассеянии нейтронов, то, имея, скажем для атомов A $b_A < 0$ и для атомов B $b_B > 0$, можно, подобрав подходящий химический состав, получить для некоторого сплава $\langle b \rangle = 0$. Для такого, «нулевого», сплава интерференционная функция Бхатиа — Торнтон $S_{BT}(Q)$, согласно (3.22), представляет собой только концентрационную составляющую $S_{CC}(Q)$.

¹ По модели Полка должна отсутствовать зависимость координационного числа от содержания атомов металлоидов. *Прим ред.*

Например, у атома Ti отрицательная амплитуда рассеяния нейтронов $b_{Ti} = -0,34 \cdot 10^{-12}$ см, и поэтому в таких сплавах, как Ni—Ti [37, 38] и Cu—Ti [38, 39] можно осуществить идентификацию структур химического ближнего порядка путем определения $S(Q)$.

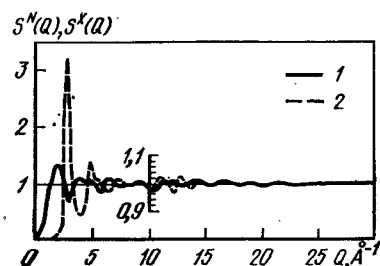


Рис. 3.17. Полная интерференционная функция аморфного сплава $Ni_{26}Ti_{74}$ («нулевой» сплав — см. текст) [38]:

1 — нейтронная дифракция; 2 — рентгеновская

На рис. 3.17 приведены полученные в работе [38] результаты измерений $S_{BT}(Q) = S_{CC}(Q)/c_{NiTi}$ для «нулевого» аморфного сплава $Ni_{26}Ti_{74}$. Если бы атомы Ni и Ti смешивались абсолютно беспорядочно, то $S_{BT}(Q)$ равнялась бы единице, однако на рис. 3.17 до значений $Q \approx 25 \text{ Å}^{-1}$ ясно можно различить осцилляции $S_{BT}(Q)$.

На рис. 3.18 показана концентрационная корреляционная функция, полученная Фурье-преобразованием $S_{CC}(Q)$:

$$G_{CC}(r) = 4\pi r \rho_{CC}(r) = \frac{2}{\pi c_A c_B} \int_0^\infty Q \{S_{CC}(Q) - c_A c_B\} \sin(rQ) dQ. \quad (3.23)$$

Видно, что появляющийся в аморфном сплаве $Ni_{26}Ti_{74}$ при $r = 2,564 \text{ Å}$ острый минимум может указывать на присутствие корреляции Ni—Ti, имеющей место в кристаллах химического соединения $NiTi_2$. Наблюдающийся в области $r = 3 \div 4 \text{ Å}$ максимум $G_{CC}(r)$, отражающий связь между атомами одного и того же элемента, указывает на появление такой же атомной координации, как и в химическом соединении $NiTi_2$ и соответствует вкладу от корреляций Ni—Ni и Ti—Ti. Таким образом, напрашивается вывод о том, что структура химического ближнего порядка в рассматриваемом аморфном сплаве крайне близка к структуре кристаллов химического соединения $NiTi_2$.

На рис. 3.19 показано сравнение $G_{BT}(r)$ аморфного сплава $Cu_{40}Ti_{60}$ и кристаллов химического соединения $CuTi$. Можно сделать аналогичный вывод, что структура химического ближнего порядка аморфного сплава $Cu_{40}Ti_{60}$ подобна кристаллической структуре химического соединения $CuTi$. Поскольку размеры атомов Ni и Cu почти одинаковы, то, если построить модель структуры из хаотического множества жестких сфер, можно ожидать, что структура аморфных сплавов систем Cu—Ti и Ni—Ti будет одинакова. Однако, как ясно из рис. 3.18 и 3.19, в системе Cu—Ti атомы Cu могут соприкасаться друг с другом, находясь в первой координационной сфере, а в системе Ni—Ti взаимное соприкосновение ато-

мов Ni невозможно. Таким образом, здесь как и в аморфных сплавах систем металл—металлоид, довольно хорошо сохраняется структура ближнего порядка, существующая в кристаллах соответствующих химических соединений.

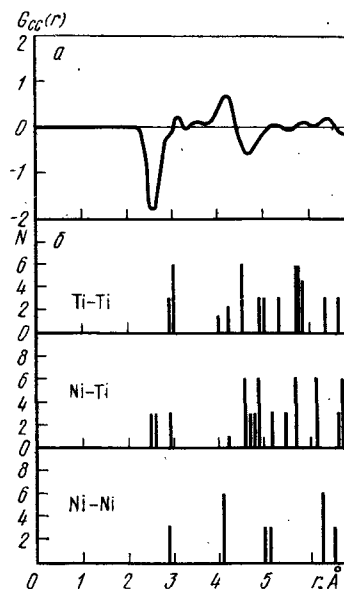


Рис. 3.18. Концентрационная корреляционная функция $G_{CC}(r)$ «нулевого» аморфного сплава $Ni_{26}Ti_{74}$ (a) и парные корреляции Ti—Ti, Ni—Ti, Ni—Ni в кристаллах химического соединения $NiTi_2$ (б) [38]

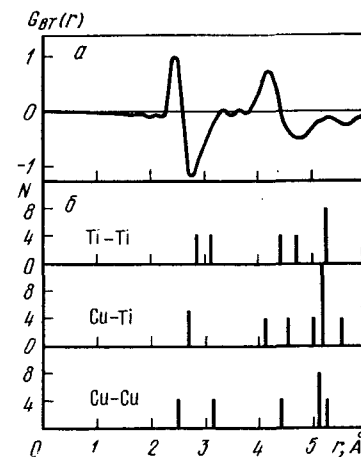


Рис. 3.19. Функция распределения $G_{BT}(r)$ аморфного сплава $Cu_{40}Ti_{60}$, полученная по данным дифракции нейтронов, (a) и парные корреляции Ti—Ti, Cu—Ti, Cu—Cu в кристаллах химического соединения $CuTi$ (б) [38]

3.2.5. Наблюдение локальной структуры ближнего порядка методом ТСРП

Термин EXAFS (сокращение от английских слов «extended X-ray absorption fine structure» протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения — ТСРП) описывает осциллирующие модуляции коэффициента поглощения рентгеновского излучения в области энергии выше края поглощения ($\sim 1 \text{ кэВ}$) атомов, присутствующих в данном веществе. Атом, у которого энергия края спектра поглощения меньше, чем энергия поглощаемого излучения, испускает фотоэлектрон. Этот электрон возвращается назад к испустившему его атому, будучи рассеянным соседними атомами. ТСРП появляется благодаря эффекту интерференции между испускаемым и рассеянным электроном.

Коэффициент поглощения рентгеновского излучения высокой энергии на краю спектра поглощения равен

$$\mu(k) = \mu_0(k) [1 + \chi(k)], \quad (3.24)$$

где $\mu_0(k)$ — коэффициент поглощения изолированного атома; $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$; E_0 — потенциальная энергия внутренней части атома¹. Величина $\mu_0(k)$ монотонно уменьшается с ростом волнового числа k фотоэлектрона, эмитированного под действием рентгеновского излучения с энергией E . В уравнении (3.24) $\chi(k)$ и есть ТСРП.

Если рассматривать приближение однократного рассеяния, то ТСРП, т. е. $\chi(k)$, изотропного образца со стороны К- или L_1 -края спектра поглощения излучения высокой энергии может быть представлена, как

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} \exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda}\right) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) t_j(2k) \sin(2kr_j + \delta_j(k)). \quad (3.25)$$

Здесь \sum_j означает суммирование по N_j атомам, располагающимся на расстояниях r_j от поглощающего излучение атома, который называют поглощающим, возбужденным или центральным атомом; λ — средняя длина свободного пробега фотоэлектрона; $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ соответствует так называемому фактору Дебая-Валлера, а входящая в него величина σ_j^2 — квадрат средней амплитуды атомных колебаний, т. е. квадрат средней амплитуды колебаний расстояния между центральным и j -тым атомами; $t_j(k)$ — фактор обратного рассеяния фотоэлектрона j -тым атомом; $\delta_j(k)$ — фазовый сдвиг. Используя особенности ТСРП, можно с хорошей точностью определить статические (структурные) и динамические (тепловые) отклонения атомов, располагающихся вокруг центрального поглощающего атома. Таким образом, ТСРП дает возможность определить не только положение атомов, выступающих в роли поглощающих центров, но и атомов, окружающих эти центры.

Поскольку сигнал ТСРП довольно слаб, для получения точных данных о структуре ближнего порядка следует использовать мощное рентгеновское излучение, подобное синхротронному. Однако в последнее время испытываются системы спектрометров, сочетающие высокоизбирательные оптические элементы с обычными источниками рентгеновского излучения и позволяющие получать довольно высокую точность измерений. Эксперименты с применением метода ТСРП проведены на аморфных сплавах (Fe, Ni)₈₀ (P, B)₂₀ [40], Nb₃Ge [41], RFe₂ (R — Tb, Dy) [42], Cu₃Zr₂ [43], Pd₈₀Ge₂₀ [44], FeZr [45], FeB [46] и др.

На рис. 3.20 показана определенная в работе [40] ТСРП К-края спектра поглощения Fe и Ni в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀B₂₀. Различить атомы Fe и Ni методами обычной рентгеновской дифракции крайне трудно, а в методе ТСРП от этих элементов получаются

совершенно различные сигналы. Авторы [40], на основании данных об изменениях межатомных расстояний в ближайшем окружении атомов Fe и Ni в аморфных сплавах Fe₄₀Ni₄₀B_{20-x}P_x, выяснили механизм охрупчивания, вызываемого отжигом ниже температуры стеклования.

Метод ТСРП эффективен также и при определении положений атомов, окружающих атомы металлоида в аморфных сплавах ме-

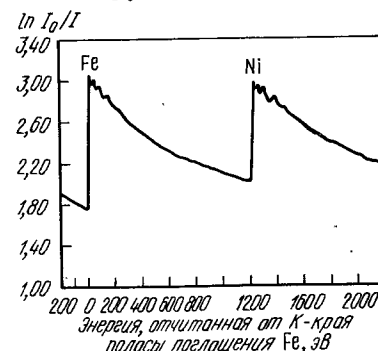


Рис. 3.20. ТСРП К-края полосы поглощения железа и никеля в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ при 77 К [40]

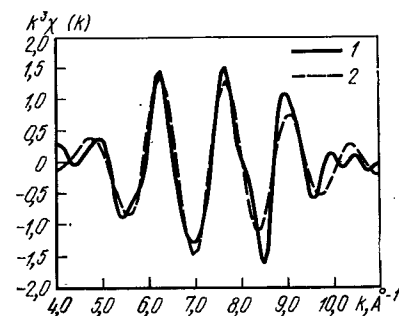


Рис. 3.21. ТСРП К-края полосы поглощения меди в аморфном сплаве Cu₃Zr₂ [43]:

1 — экспериментальные данные, полученные с применением Фурье-фильтра; 2 — результаты расчета по уравнению (3.25) с оптимизацией

талл-металлоид. Это следует из того, что наличие сильной химической связи между металлом и неметаллом должно отражаться на окружении атома металлоида. В работе [44] на основании измерений ТСРП К-края спектра поглощения атомов Ge в аморфном сплаве Pd₈₀Ge₂₀ показано, что вокруг атомов Ge располагается $8,6 \pm 0,5$ атомов Pd и что среднее межатомное расстояние Pd — Ge в первой координационной сфере составляет $2,49 \pm 0,1$ Å, а также, что не существует ближайших соседств типа Ge — Ge. Кроме того, не обнаружено существенного различия в координации атомов Pd вокруг атома Ge в аморфном сплаве Pd₈₀Ge₂₀, изготовленном напылением, и в сплаве Pd₇₈Ge₂₂, закаленном из жидкого состояния. Однако в работах [28, 29] на основании измерений $g(r)$ с высоким разрешением при рассеянии нейтронов в аморфном сплаве Pd₈₀Si₂₀ показано, что число атомов Pd, окружающих атом Si, составляет 6—7. На основании таких же экспериментов авторы [47] делают вывод о том, что в аморфных сплавах Pd — Ge число атомов Pd вокруг атома Ge составляет 5—6 и что атомы Pd образуют вокруг атома Ge многогранник, близкий к треугольной призме.

Интересно применение метода ТСРП для выяснения вопроса о наличии в аморфных сплавах металл-металл химической упорядоченности, подобной той, которая существует в аморфных сплавах металл-металлоид. Ямада с сотр. [43], определяя ТСРП К-края

¹ Величина E_0 по нашему мнению, определена недостаточно четко. Энергия E_0 представляет собой эффективный средний потенциал, действующий на возбуждаемый электрон. Ее часто называют пороговой энергией (см. статью Дж. Уонга в [31]*). Прим. ред.

спектра поглощения атомов Cu в сплаве Cu_3Zr_2 , закаленном из жидкого состояния, обнаружили преимущественную группировку атомов Zr вокруг атомов Cu . В этой работе проведено сравнение с результатами, полученными в [12] методами нейтронной дифракции.

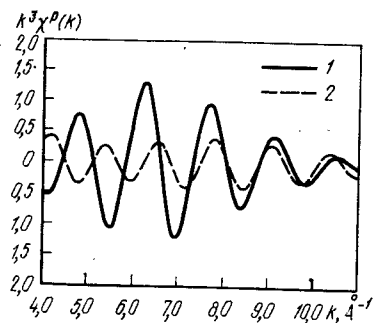


Рис. 3.22. Корреляции $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}$ (1) и $\text{Cu} \rightarrow \text{Zr}$ (2), полученные разделением ТСРП края полосы поглощения меди в аморфном сплаве Cu_3Zr_2 по уравнению (3.25) с оптимизацией

На рис. 3.21 показана зависимость величины $k^3\chi(k)$ от k . Штриховая линия на рисунке соответствует формуле (3.25), в которой в расчет принимаются только парные корреляции $\text{Cu}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{Zr}$ в первой координационной сфере. Получающиеся при таком подходе структурные параметры представлены в табл. 3.4. На рис. 3.22 показано разделение по парным корреляциям $\text{Cu}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{Zr}$. Величины фазового сдвига и фактора обратного рассеяния, использованные в расчетах, получены теоретически [48, 49]. Как видно из табл. 3.4, применение методов ТСРП и изотопного замещения в нейтронной дифракции приводит к разным результатам при разделении парных корреляций в аморфном сплаве Cu_3Zr_2 . В будущем важной задачей будет выяснение причин такого несовпадения при применении методов ТСРП и нейтронной дифракции, полученного на аморфных сплавах $\text{Pd}-\text{Ge}$ и $\text{Cu}-\text{Zr}$.

Таблица 3.4. Параметры структуры аморфного сплава Cu_3Zr_2 определенные методом ТСРП [43] и параметры структуры аморфного сплава $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, полученные нейтронной дифракцией с использованием изотопного замещения [12]

Параметр	ТСРП	Нейтронная дифракция ($\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$: Мидзогут и др.)
$\lambda, \text{\AA}$	4,42	—
$r_{\text{Cu}}, \text{\AA}$	$2,48 \pm 0,05$	2,65
$\sigma_{\text{Cu}}, \text{\AA}$	$0,14 \pm 0,05$	—
$r_{\text{Zr}}, \text{\AA}$	$2,73 \pm 0,05$	2,80
$\sigma_{\text{Zr}}, \text{\AA}$	$0,12 \pm 0,05$	—
$N_{\text{Cu}}/N_{\text{Zr}}$	$2,61 \pm 0,5$	$5,4/5,0 = 1,08 \pm 0,2$

3.3. МОДЕЛИ СТРУКТУР АМОРФНЫХ ТЕЛ

3.3.1. Анализ структур случайной плотной упаковки (СПУ)

Рассматривая характерные особенности структуры аморфных твердых тел (рис. 3.7 или табл. 3.2), нельзя не задаться вопросом о том, какие же атомные конфигурации возникают в аморфных ме-

таллах? Ответ на этот вопрос не может быть получен из дифракционных экспериментов из-за недостаточной точности определения функций $g(r)$. Даже эксперименты с привлечением метода ТСРП не позволяют дойти до трехмерной геометрической картины, давая только величину радиус-вектора атомов, окружающих данный конкретный атом.

Выходом из этого положения является построение и анализ различных моделей структуры аморфных металлов. Суть подхода состоит в том, что сначала составляется случайная плотная упаковка твердых сфер (СПУТС), затем определяется средняя плотность и парная функция распределения $g(r)$ такой СПУ-структуры, после чего с использованием подходящего парного потенциала или надлежащих геометрических условий, или и того, и другого вычисляются локальные смещения в атомных конфигурациях, в результате чего происходит стабилизация модели СПУ-структуры.

Модели СПУ-структур привлекались, в первую очередь Берналом [50], для изучения строения жидкостей. Бернал, а затем Финней [51] предложили способ построения моделей, заключающийся в том, что в резиновый мешочек плотно набиваются стальные шарiki и мешочек затем сжимается. Подобная геометрическая модель может просчитываться на ЭВМ по различным алгоритмам, чем создается многообразие СПУ-структур.

Бернал считал, что трехмерные связи в СПУ-структуре можно представить в виде различных многогранников. Он выяснил, каковы эти многогранники и в каких соотношениях они содержатся в СПУ-структурах. Если допустить, что колебания длины сторон полиэдров составляют до 15%, то СПУ-структура может быть составлена из пяти типов полиэдров (рис. 3.23). Поры в этих полиэдрах называются дырками Бернала. Размеры дырок Бернала в полиэдрах всех пяти типов и количественные соотношения между полиэдрами разных типов представлены в табл. 3.5. Правильные тетраэдр (рис. 3.23, а) и октаэдр (рис. 3.23, б) составляют структуру плотноупакованных о.ц.к., г.ц.к. и других кристаллов, а тригональная призма (рис. 3.23, в), архимедова антипризма (рис. 3.23, г) и тетрагональный додекаэдр (рис. 3.2, д) характерны для аморфных структур.

Финней построил модель структуры СПУ, составленной приблизительно из 8000 жестких шаров, и для объяснения особенностей полученной геометрической структуры провел анализ полиэдров Вороного. Полиэдр Вороного определяется как многогранник, построенный следующим образом: центр данного атома соединяется отрезками с центрами соседних соприкасающихся с ним атомов: перпендикулярно этим отрезкам в их середине проводятся плоскости. С помощью такого многогранника и описывается локальная геометрическая конфигурация атомов, расположенных вокруг цен-

¹ Это так называемые некристаллографические полиэдры (ячейки) Бернала.
Прим. ред.

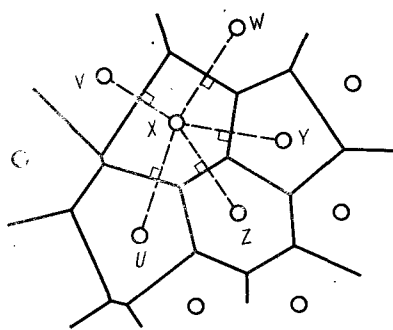
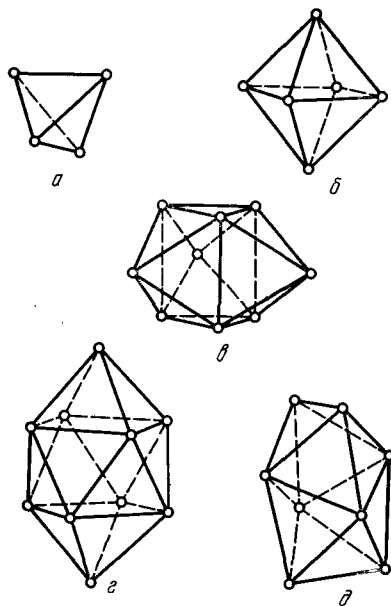


Рис. 3.24. Построение двумерного многоугольника Вороного вокруг атома X

Рис. 3.23. Пять типов полиэдров Бернала в модельных СПУ-структурах (см. текст) [50]

трального атома. В качестве примера на рис. 3.24 показано построение двумерного многоугольника Вороного. Полиэдры Вороного в правильных кристаллических структурах по своему физическому смыслу соответствуют ячейкам Вигнера — Зейтца. На рис. 3.25 показаны полиэдры Вороного для г.ц.к. и о.ц.к. кристаллов.

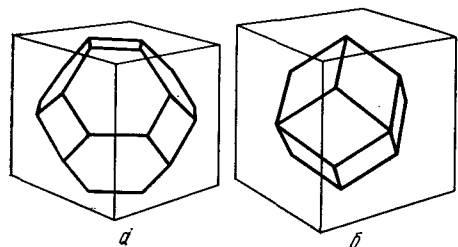


Рис. 3.25. Полиэдр Вороного для о.ц.к. структуры [0; 6; 0,8] (a) и г.ц.к. структуры [0; 12; 0] (б)

Отдельный полиэдр Вороного может быть описан совокупностью чисел n_i равных числу граней, имеющих i ребер: (n_3, n_4, n_5, \dots). Так, показанные на рис. 3.25 ячейки Вигнера — Зейтца для о.ц.к. и г.ц.к. кристаллов могут быть выражены соответственно, как (0,6,0,8) и (0,12,0). Финней показал, что среднее число граней полиэдров Вороного в моделях СПУ-структур составляет $\bar{N}_F = 14,251 \pm 0,015$. Эта величина отличается от значений \bar{N}_F для г.ц.к. и о.ц.к. структур в кристаллах, составляющих соответственно $\bar{N}_F = 12$ и $\bar{N}_F = 14$. На рис. 3.26 приведены результаты Финнея по

определению числа ребер граней полиэдров Вороного в модельных СПУ-структурах. Среднее число ребер составило $\bar{N}_{FF} = 5,158 \pm 0,003$. Получилось, что в полиэдрах преобладают пятиугольные грани, что не соответствует обычным кристаллическим структурам.



Рис. 3.26. Распределение числа ребер в одной грани полиэдра Вороного в моделях СПУ-структур:

a — СПУ-структура Финнея [51]; 1 — жесткие сферы Бернала; 2 — структура Бернала после релаксации; 3 — (L-J)-кристалл (при температуре плавления); б — СПУ-структура Ямамото [10, 54]; 1 — до релаксации; 2 — после релаксации; 3 — жидкость

Порядок укладки атомов, рассчитанный ЭВМ, если судить по парной функции распределения в модели СПУ-структуры, значительно изменяется в процессе релаксации, что следует из рис. 3.27. Видно, что высота плеча второго пика функции $g(r)$ в модели СПУ-структуры Финнея не очень хорошо воспроизводится экспериментально. Как указывается в работах [52, 53], высоты второго пика $g(r)$ и его плеча строго ограничены в своих изменениях (что показано экспериментально), а их координаты связаны соотношениями $r_2/r_1 = 1,67$ и $r_3/r_1 = 1,93$, поэтому важным элементом релаксированной СПУ-структуры может быть искаженный тетраэдр.

В связи с этим Ичикава при помощи ЭВМ построил модель¹ СПУ-структуры путем последовательного помещения жестких ша-

Таблица 3.5. Размеры центральных пор для различных типов полиэдров в модели СПУТС Бернала [50]

Параметр	Кратчайшее расстояние от центра поры до вершины полиэдра	Число полиэдров на 100 сфер модели
Правильный полиэдр	0,61	292,0
Правильный октаэдр	0,71	4,0
Тригональная призма	0,76	12,8
Архимедова антипризма	0,82	1,6
Тетрагональный додекаэдр	0,62	12,4

¹ Из всех позиций, отвечающих условию Ичикавы, выбирается та, которая находится ближе всего к центру начальной структурной единицы (так называемый глобальный критерий, обеспечивающий сферичность создаваемой глобулы). Отметим также, что условие $k=1$ отвечает идеальным, неискаженным тетраэдрам. Прим. ред.

ров в положения плотного контакта с тремя такими жесткими шарами диаметром σ , расстояния между которыми меньше $k\sigma$ (если назвать k параметром тетраэдра, то k может принимать значения $1 \leq k \leq 1$). Им была построена и проанализирована модель СПУ-структуры, которая получается повторением операции укладки жестких сфер в тетраэдры. Оказалось, что для того, чтобы расчетные параметры вторых пиков $g(r)$ были близки к полученным экспери-

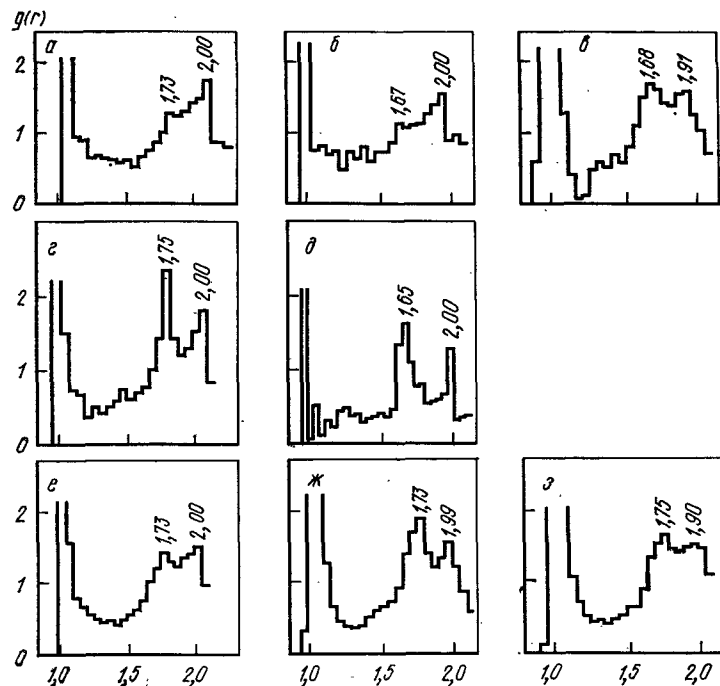


Рис. 3.27. Парная функция распределения для различных моделей СПУ-структур; цифрами указано положение плеча второго пика $g(r) - r_2/r_1$ и r_3/r_1 : а — модель Беннета (всеобщий глобальный, обобщенный) критерий; б — модель Беннета (локальный критерий); в — модель Беннета с релаксацией по потенциалу Морзе; г — высокоплотный кластер из жестких сфер; д — политетраэдрическая модель; е — модель Финнея; ж — модель Финнея с релаксацией по потенциалу Леннарда—Джонса; з — модель Финнея, построенная методом молекулярной динамики с использованием потенциала Леннарда—Джонса

ментально на напыленной аморфной железной пленке, необходимо ввести ограничение $k \leq 1.2$. Однако, если при таком ограничении укрупнить модель, доводя количество укладываемых сфер до тысячи, возникает большое число пор и средняя плотность структуры снижается до 70—80% от средней плотности при малом числе сфер.

Во избежание этого Ямамото с сотр. [10, 54] построили модель СПУ-структуры, аналогичную модели Ичикавы, с $k=2$, а затем

применили к этой модели релаксационную процедуру с использованием парного потенциала Пак-Дояма. При этом, как видно из рис. 3.28 и табл. 3.2, средняя плотность функции $g(r)$ и $S(Q)$ оказались близки к экспериментальным значениям. Результаты Ямамото и сотрудииков по анализу полиэдров Вороного в моделях СПУ-структуры приведены в табл. 3.6 и на рис. 3.26,б. Для срав-

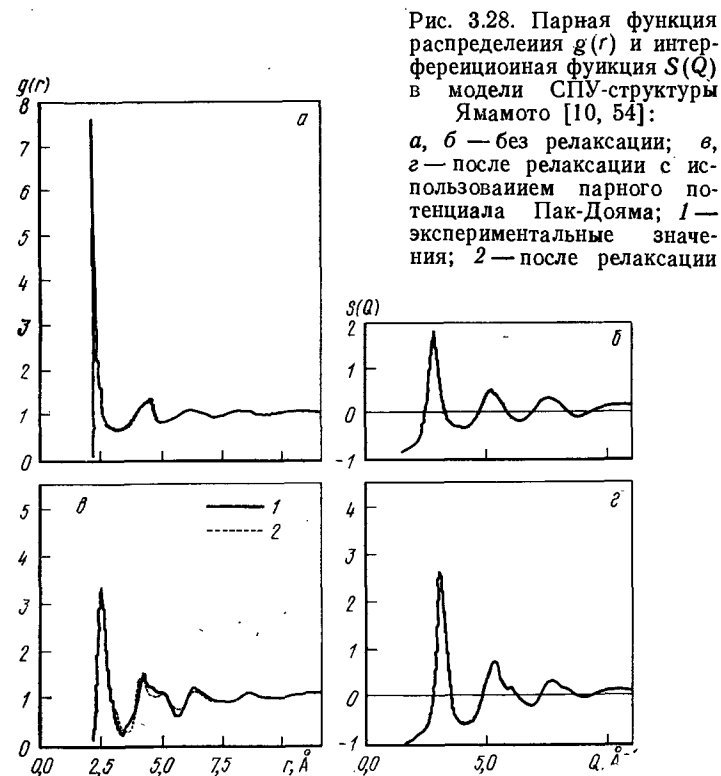


Рис. 3.28. Парная функция распределения $g(r)$ и интерференционная функция $S(Q)$ в модели СПУ-структуры Ямамото [10, 54]:

а, б — без релаксации; в, г — после релаксации с использованием парного потенциала Пак-Дояма; 1 — экспериментальные значения; 2 — после релаксации

нения на рис. 3.26,а показаны результаты анализа модели структуры СПУТС Финнея с релаксацией СПУ-структуры по потенциалу Леннарда — Джонса. Финней считает, что поскольку пятиугольные грани полиэдров Вороного в структурах аморфных тел встречаются наиболее часто, атомные конфигурации в таких структурах представляют собой несколько измененные икосаэдры из 13 атомов (рис. 3.29). Правильные 13-атомные икосаэдры могут быть описаны как (0,0,12), они имеют пятиугольные грани и сохраняют в структуре высокий коэффициент заполнения, близкий к таковому для г.ц.к. кристаллов. В работе [10] проведено моделирование структуры жидкого железа выше точки плавления, которая сравнивается со структурой аморфного твердого тела. Результаты работы [10] подтверждают высказанные выше соображения.

На рис. 3.30 представлены результаты анализа сечений поли-

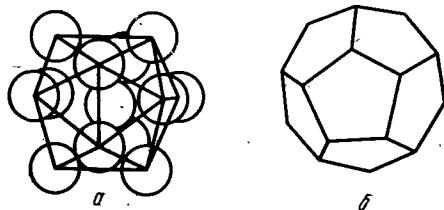


Рис. 3.29. Икосаэдр, составленный из тринадцати атомов (а) и полиэдр Вороного (б)

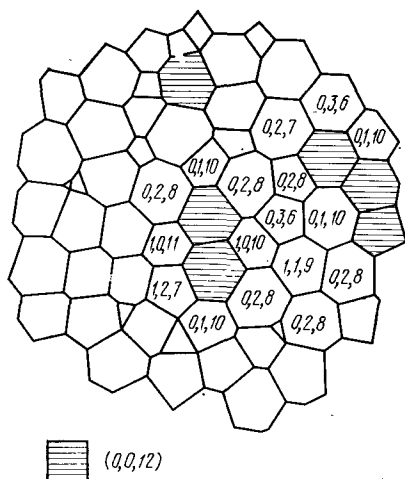


Рис. 3.30. Расположение полиэдров Вороного в модели СПУ-структуры [10]

эдров Вороного в модели релаксированной СПУ-структуры Ямамото. Из этого рисунка можно ясно представить себе вид межатомных связей в локальном геометрическом ближнем порядке в СПУ-структуре. На рисунке заштрихованные участки соответствуют полиэдрам Вороного (0,0,12) (13-атомным икосаэдрам), которые являются одними из возможных структурных элементов при плотной упаковке, образованной пятью различными берналовскими конфигурациями. Наличие именно таких структурных элементов характерно для структуры стекол. В аморфных структурах наблюдаются полиэдры Вороного (0,1,10), (0,2,8) и др. Обнаружены полиэдры Вороного (0,3,6), встречающихся в кристаллических структурах. Таким образом, аморфная структура представляет собой непрерывный ряд, мозаичный узор, составленный из чередующихся многогранников, характерных для кристаллических и некристаллических структур. В этом случае некристаллографические многогран-

ники, имеющие различную локальную плотность, взаимно связаны друг с другом¹.

3.3.2. Дислокационные модели

Нерегулярная структура аморфных металлов резко отличается от атомных конфигураций в газах. Плотность металлических стекол довольно высока и по своим значениям приближается к плотности кристаллов. Данное обстоятельство показывает, что межатомные взаимодействия в аморфных металлах почти такие же, как в кристаллах, и это находит надежные подтверждения. При этом, однако, как указывалось в разделе 3.3.1, геометрические структуры аморфных металлов содержат в себе атомные координации, не наблюдаемые в кристаллических состояниях. Дислокационные модели позволяют проверить механизм возникновения взаимной связи таких полиэдров, и, следовательно, проследить переход от кристаллической к аморфной структуре.

На рис. 3.31 показана известная схема дислокации, часто приводимая в учебниках металловедения. Дислокации являются линейными дефектами, они определяют пластичность кристаллов. Суще-

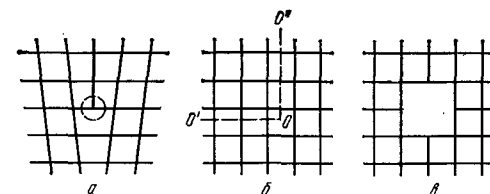


Рис. 3.31. Кристаллические решетки, содержащие дислокацию (а) и вакансию (в); совершенный кристалл (б)

ствует два типа дислокаций, различающиеся направлением смещений атомных рядов: краевая и винтовая дислокации. Из рис. 3.31 ясно, что с введением дислокации в совершенный кристалл дальний порядок в нем нарушается, но при этом ближний порядок сохраняется. Следовательно, если в кристалл вводить в беспорядке много дислокаций, то, как предполагают, может возникнуть такое расположение атомов, когда имеет место только ближний порядок, а дальний порядок отсутствует вообще. Интересно, что и при введении исчезающих вакансий ближний порядок сильно отличается от дальнего порядка.

Как указывалось выше, в кристаллических структурах наблюдаются правильные тетраэдры (рис. 3.23, а) и октаэдры (рис. 3.23, б). Например, в г.ц.к. кристаллах правильные тетраэдры и октаэдры содержатся в количественном отношении 2:1. Если предположить, что направление линии дислокации и направление атомной связи составляют угол, равный 60° (рис. 3.32), то правильный октаэдр становится деформированным тетрагональным додекаэдром, т. е. полиэдром Бёрнала, показанным на рис. 3.23, д [55, 56]. В ядре

¹ Имеется в виду, что при сочленении таких полиэдров не образуется поверхность раздела. Прим. ред.

Таблица 3.6. Вероятность появления полиэдров Вороного в модельных СПУ-структурах [10]

Параметр	Модель Бёрнала		Модель Ямамото и др.	
	до релаксации	после релаксации	до релаксации	после релаксации
Кристаллографические полиэдры Вороного:				
(0, 3, 6)	0,32	0,34	0,08	0,18
(0, 4, 4)	0,22	0,27	0,07	0,05
(0, 5, 2)	0,06	0,03	0,02	0,02
Некристаллографические полиэдры Вороного:				
(0, 0, 12)	0,02	0,04	0,02	0,08
(0, 1, 10)	0,08	0,11	0,03	0,17
(0, 2, 8)	0,14	0,17	0,08	0,24
Другие полиэдры	0,16	0,04	0,70	0,27

винтовой дислокации наблюдается часть тригональной призмы (рис. 3.23, в). Таким образом, и в обычной кристаллической структуре имеют место случаи появления некристаллографических полиэдров Бернала, характерных для структур, которые реализуются в ядрах дислокаций.

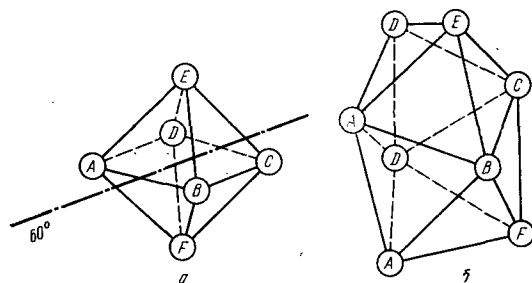


Рис. 3.32. Правильный октаэдр (а) и тетрагональный икосаэдр, получающийся при пересечении дислокаций под углом 60° правильного октаэдра (б)

Авторы [55] с применением потенциала Китинга проанализировали атомные конфигурации, возникающие в кристаллической структуре типа алмаза после введения туда дислокаций с плотностью 10^{14} см^{-2} . Результаты расчета они сопоставили с функцией $g(r)$, полученной для аморфного германия (рис. 3.33). Решетка типа алмаза может быть получена путем наложения двух г. ц. к. решеток. Если удалить атомы одной решетки и осуществить релаксацию с применением мягкого потенциала Морзе, то рассчитанную

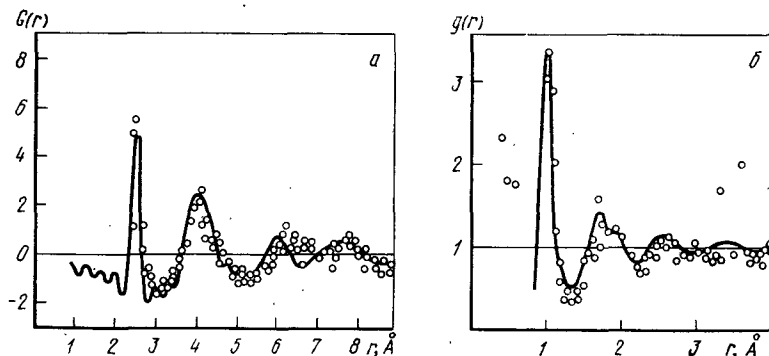


Рис. 3.33. Парные функции распределения, полученные в дислокационной модели:

а — Фурье-преобразование ФРР аморфного германия; б — парная функция распределения аморфного никеля

функцию $g(r)$ для такой структуры можно сравнить с функцией $g(r)$ для аморфной никелевой пленки, полученной напылением [56]. Как видно из рис. 3.33, совпадение обеих функций $g(r)$ и в этом случае довольно хорошее.

Ямамото и Дояма [10] изучили распределение дырок Бернала в структуре СПУ, построенной с помощью ЭВМ способом, описан-

ным в разделе 3.3.1., и уточнили вопрос о существовании полиэдров, наблюдавшихся Берналом в его модели СПУ-структуры. В СПУ-структуре Бернала тригональная призма и архимедова антипризма в чистом виде не существуют, а тетрагональные додекаэдры связаны с тригональными призмами и искаженными полуюктаэдрами. Такой набор полиэдров является характерной особенностью СПУ-структуры Бернала. Как указывает Ниномия, тетрагональный додекаэдр и тригональная призма являются полиэдрами, характерными для ядра дислокации. Ямамото и Дояма выяснили, какими гранями или ребрами связаны полиэдры этих двух типов. В качестве примера приведен рис. 3.34. Если считать, что сумма отрезков, связывающих полиэдры двух типов, равна длине дислокации, то плотность таких дислокаций составит $3,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Эта величина близка к полученной Коидзуми и Ниномия в их дислокационной модели аморфной никелевой пленки, изготовленной напылением.

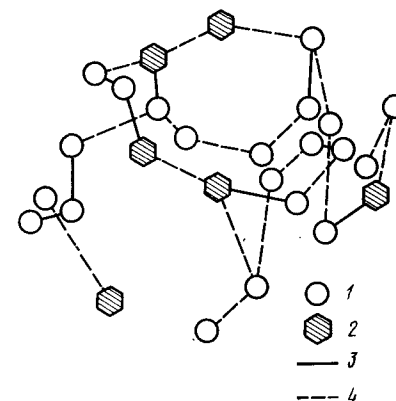


Рис. 3.34. Сочленение тетрагональных икосаэдров (1) и трехгранных призм (2) в модели СПУ-структуры [10]:

3 — сочленение по граням; 4 — сочленение по ребрам

3.3.3. Модели СПУ-структур бинарных аморфных сплавов

Если расширить приемы машинного моделирования СПУ-структур, описанные в разделе 3.3.1, на многокомпонентные системы, можно построить модели структуры аморфных сплавов. К настоящему времени разработаны модели для сплавов типа металл — металл, например $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ [57], и модели для сплавов типа металл — металлоид, например $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [29, 58], FeP [57, 59] и FeB [59], разработке которых уделяется пристальное внимание.

Авторы [29, 58], применив жесткие сферы двух типов с разными диаметрами, соответствующими $\sigma_{\text{Pd}} = 2,81 \text{ \AA}$ и $\sigma_{\text{Si}} = 2,03 \text{ \AA}$, и построив модель по алгоритму Ичикава [53] с релаксацией геометрической структуры, определили функции $g(r)$ и $S(Q)$ для аморфных сплавов системы Pd-Si . В этой модели принято дополнительное условие, что даже в том случае, когда атомы кремния, моделируемые жесткими шарами, могут сближаться более, чем на $3,8 \text{ \AA}$, они, тем не менее, не могут находиться в непосредственном контакте друг с другом (рис. 3.35, б). Полученные с помощью такой модели функции $g(r)$ и $S(Q)$ качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако, если строить модель структуры из шаров двух разных диаметров, ограничиваясь конеч-

ным объемом, и при этом принять условие, что $r_{\text{SiSi}} > 3,8 \text{ \AA}$, то оказывается, что получить химически однородную СПУ-структуру невозможно, — возникают кластеры из атомов кремния, представляемых шарами меньшего диаметра (рис. 3.35, а).

В работе [60] методом Беннета построена крупномасштабная модель СПУ-структуры из жестких сфер двух разных диаметров с релаксацией по потенциалу Леннарда—Джонса. На основе

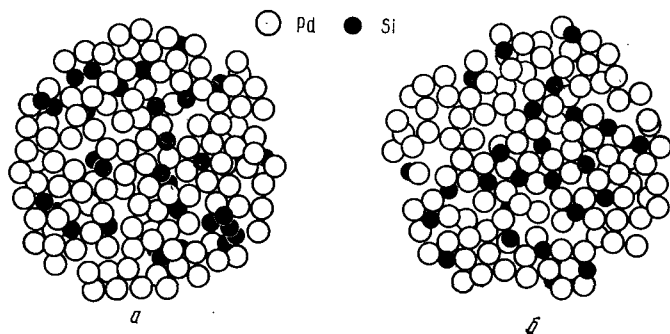


Рис. 3.35. Модель СПУ-структуры аморфного сплава Pd—20% (ат.) Si [29, 58]:

а — допускается соприкосновение атомов кремния друг с другом; б — наложено ограничение $r_{\text{SiSi}} > 3,8 \text{ \AA}$

этой структурной модели были определены функции $S(Q)$ и $g(r)$, которые в количественном отношении хорошо совпадают с данными Судзуки с сотрудниками, определявших $S(Q)$ и $g(r)$ методом дифракции импульсных нейтронов.

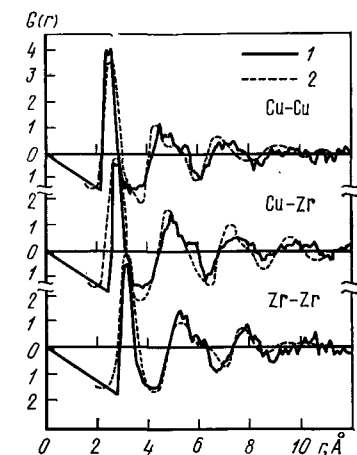


Рис. 3.36. Парные парциальные функции $G(r)$ аморфного сплава $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$:

1 — модель [57]; 2 — эксперимент [12]

Такую же методику Фудзивара и Исии [59] применили к аморфным сплавам систем Fe—P и Fe—B с использованием потенциала Морзе. Они указали на то интересное обстоятельство, что расщепление второго пика $g(r)$ в системе Fe—B является своего рода индикатором однородности химического состава, что связано с сильным различием атомных диаметров Fe и B.

В работе [57] построены модели СПУ-структур, где в качестве исходных были взяты различные состояния высокоплотного газа. Используя эту методику построения, Кобаяши с сотр. [57] разработали структурную модель сплавов металл—металл на

примере $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$. Релаксация проводилась с использованием потенциала Леннарда—Джонса. На рис. 3.36 показано сравнение полученных из модели и экспериментов парциальных парных функций распределения. Видно, что совпадение модели и эксперимента вполне удовлетворительное для всех трех парных корреляций. Результаты анализа полиэдров Вороного приведены на рис. 3.37. Важнейшая особенность этих результатов состоит в том, что и в случае системы Cu—Zr, как и в случае системы Fe—B, экспериментальные данные и модели одинаково хорошо соответствуют моделям СПУ-структур однокомпонентных систем, о которых шла речь выше.

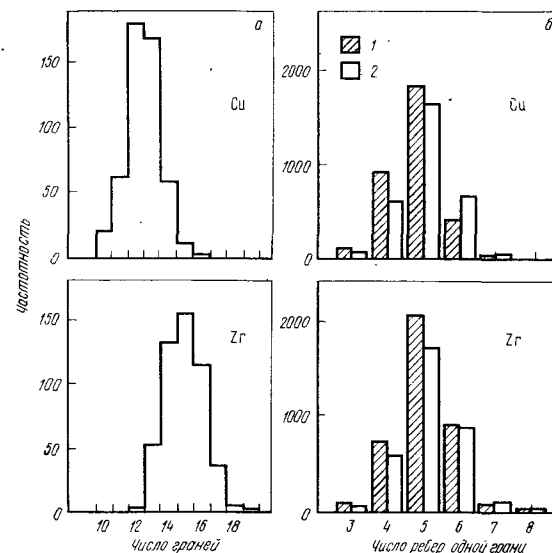


Рис. 3.37. Результаты анализа полиэдров Вороного в модели СПУ-структуры аморфного сплава $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ [57]:

а — распределение числа граней полиэдров Вороного, построенных атомами Cu и Zr; б — распределение числа ребер одной грани полиэдров Вороного, построенных атомами Cu (1) и Zr (2)

Таким образом, если проводить релаксационную процедуру, то нет больших различий в структурах, получающихся по разным моделям. Кроме того, сила, рассчитываемая в релаксационной процедуре, почти не зависит от типа используемого потенциала.

3.3.4. Модели структур ОЛК аморфных сплавов

Предполагается, что для стеклования чистых металлов необходимы сверхвысокие скорости охлаждения — выше 10^{10} K/c (см. 3.1.2). Однако экспериментально показано, что в жидких сплавах, содержащих ~20% легких элементов, таких как B, C, Si, P и др., или в эквивалентных сплавах, компоненты которых содержат около пяти d -электронов, стеклование возможно при реально достижимой скорости охлаждения порядка 10^4 — 10^6 K/c .

Исследуя аморфные сплавы типа металл—металлоид с концентрацией последнего ~20%, Полк [34] установил, что в СПУ-структуре Бернала сравнительно большие центральные поры в некристаллографических полиэдрах (см. рис. 3.23) заняты атомом

металлоида. Полк полагает, что химическая связь между атомами металла, расположенными в вершинах полиэдра и атомом металлоида, который окружен этими атомами, стабилизирует возникающую структуру Бернала.

Эта точка зрения подтверждается тем, что относительное содержание дырок Бернала в полиэдрах, приведенных на рис. 3.23, $v-d$, точно соответствует 20%-ной концентрации атомов металлоида (см. табл. 3.5), а также и тем, что сохраняется СПУ-структура атомов металла и не возникает существенного понижения плотности при легировании атомами металлоида. При этом налагается запрет на соприкосновение ближайших металлоидных атомов. Таким образом проявились некоторые характерные особенности аморфных сплавов металл — металлоид, а именно, что атомы металлоида оказываются, по мнению Полка, внедренными в центральные поры полиэдров из атомов металла в уже существующей СПУ-структуре.

Предполагается, что при введении в металлический расплав ~20% металлоида перед стеклованием возникают молекулярные кластеры, в которых атомы металла группируются вокруг центрального металлоидного атома. Эти кластеры возникают благодаря химической связи, отражающей особенности валентных электронных оболочек атомов металла и металлоида. Однако ввиду постоянного чередования актов возникновения и разрушения подобных связей кластеры существуют довольно непродолжительное время. Например, в случае упомянутого в разделе 3.1.1 сплава Pd—Cu—Si предполагается [2], что при температуре стеклования время жизни кластеров составляет 10^{-5} с. Вероятно, молекулярные кластеры имеют такое же геометрическое строение, как и в соответствующем стабильном химическом соединении: атомы металлоида располагаются в центре, а металлические атомы образуют правильные полиэдры вокруг него.

Судзуки и Фукунага [28], сравнив парные функции распределения $g(r)$, измеренные при высоком разрешении в жидком и аморфном сплаве Pd—19,8% (ат.) Si, показали, что эти функции хорошо совпадают для обоих состояний (рис. 3.38). В то же время структура ближнего порядка аморфного сплава Pd—19,8% Si близка к структуре химического соединения Pd_3Si цементитного типа, для которого характерно то, что атомы Pd расположены вокруг атомов Si.

Гаскелл [32] и Танигути [33] предложили модель определенной локальной координации (ОЛК), по которой конфигурация соприкасающихся металлических атомов в аморфных сплавах металл — металлоид характеризуется особой атомной координацией, а именно, в структуре имеются тригональные призмы и другие полиэдры, встречающиеся в соответствующих кристаллических химических соединениях. В аморфных сплавах металл — металлоид реализуется тот же механизм формирования структуры, что, например и в кварцевом стекле, где атомы кислорода образуют правильный тетраэдр (допускаются некоторые его искажения), в

центре которого находится атом кремния¹. В кварцевом стекле наблюдаются полиэдры, характерные для аморфных структур, и довольно просто проследить, по каким вершинам, ребрам или граням происходит их сочленение.

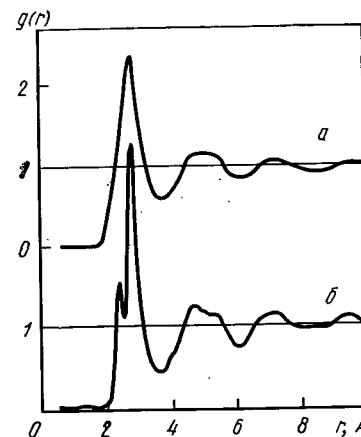


Рис. 3.38. Парные функции распределения с высоким разрешением для сплава $Pd_{80}Si_{20}$ в жидком состоянии при 980°C (а) и в аморфном состоянии (б) [29]

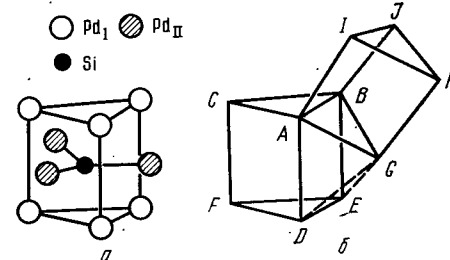


Рис. 3.39. Трехгранная призма, составленная из атомов палладия, окружающая атом кремния [$r_{Si-Pd_I} = 2,4 \text{ Å}$, $r_{Si-Pd_{II}} = 2,8 \text{ Å}$] (а) и трехгранные призмы с общим ребром в кристаллической структуре цементита Fe_3C (б)

Рассмотрим схему на рис. 3.39. Атом Si располагается в центре, в то время, как атомы Pd образуют тригональную призму ABCDEF. Возьмем ребро AB в качестве оси и вращением на угол $215,3^\circ$ перенесем вершину C в положение G. Далее повторим операцию вращения, но только вокруг ребра II. В результате повторения таких операций вращения получается структура цементитного типа². Гаскелл показал, что таким путем можно получить функцию $g(r)$ для аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$, поскольку имеется неопределенность в выборе оси, вокруг которой производится вращение. Такая функция $g(r)$ хорошо воспроизводима. Конечно, если говорить о реальных аморфных сплавах, то допустима некоторая деформация их полиэдров, но, по существу, сохраняется локальная координация атомов в пределах довольно строго определенных полиэдров³.

¹ Модель структуры кварцевого стекла описывается как хаотическая плотная упаковка локальных стехиометрических структурных единиц SiO_2 . *Прим. ред.*

² Подчеркнем, что локальный ближний порядок в модели Гаскелла определяется не геометрическими факторами, а имеет чисто химическую природу. *Прим. ред.*

³ Исходная призматическая координация атомов значительно искажается после проведения релаксационной процедуры. Кроме того, большие искажения хаотически упакованных тригональных призм, связанные с отличием радиуса атома металлоида от радиуса поры (0,528), очевидно, могут привести к такому размещению атомов, что модель ОЛК окажется физически и экспериментально неотличимой от модели СПУТС. *Прим. ред.*

Интересно, что тригональная призма и архимедова антипризма, как некристаллографические полиэдры, являются важными элементами, формирующими СПУ-структуру Бернала. На рис. 3.40,а приведена схема структуры аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ по модели ОЛК Гаскелла. Показаны только атомы Pd, при этом полагается, что атомы Si «вставлены» в центры тригональных призм, составленных из атомов Pd. Здесь представлены две из этих тригональных призм. Для сравнения на рис. 3.40,б показано расположение

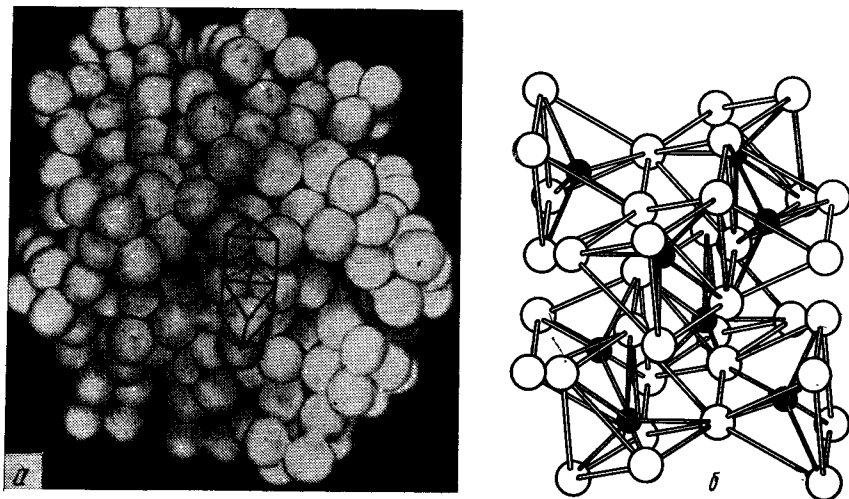


Рис. 3.40. Расположение атомов палладия в аморфном сплаве $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ по модели структуры ОЛК, составленной из трехгранных призм [32] (а) и кристаллическая структура химического соединения цементитного типа Pd_3Si (б)

атомов в химическом соединении Pd_3Si с кристаллической структурой цементитного типа. На рис. 3.41 дается сравнение экспериментальной функции $g(r)$ с $g(r)$ для структуры, приведенной на рис. 3.40,а.

Кобаяси с сотр. [57] построили модель структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{P}_{25}$, в которой релаксация бинарной СПУ-структуры проведена с использованием анизотропного потенциала Леннарда — Джонса¹. При этом в качестве основного элемента формирования структуры принималась симметричная тригональная призма, как в кристалле химического соединения Fe_3P .

В описанных выше моделях СПУ-структур релаксационная процедура осуществлялась с использованием изотропных потенциалов. Однако, по мнению Гаскелла и Танигути, использование изотропных потенциалов недостаточно при моделировании струк-

¹ Здесь, очевидно, неточность. Те же авторы в [48]* релаксацию структуры проводили с помощью потенциала, который представлял собой обычный потенциал Морзе, модифицированный сферически несимметричной функцией, учитывающей направленность связей. *Прим. ред.*

туры аморфных сплавов металл — металлоид, для которых характерно наличие полиэдров ОЛК, являющихся прямым отражением химической связи. Для сравнения на рис. 3.42 и 3.43 приведены результаты анализа полиэдров Вороного и парных функций распределения $g(r)$, полученные в работе [57].

Рис. 3.41. Парные функции распределения $g(r)$ с высоким разрешением для аморфного сплава Pd—20% (ат.) Si [32]: а — результаты эксперимента по упругому рассеянию импульсных нейтронов; б — модель трехгранных призм (8,6 Å); в — модель трехгранных призм (10 Å); г и д — модель деформированных призм (расстояние между атомами кремния и окружающими их атомами палладия постоянно и равно $r_{\text{Si} \rightarrow \text{Pd}} = 2,4 \text{ Å}$)

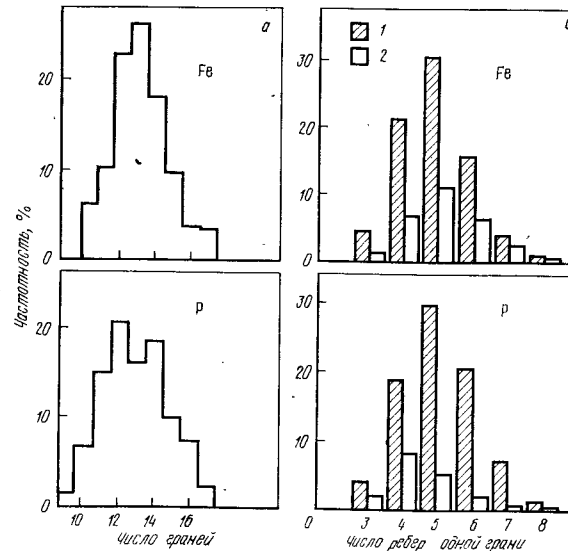
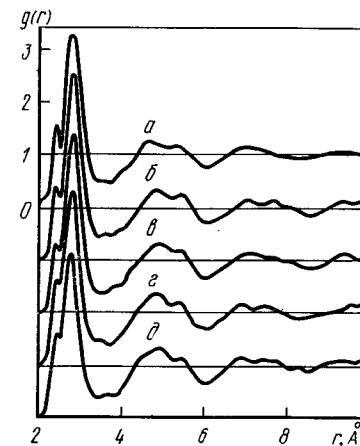


Рис. 3.42. Результаты анализа полиэдров Вороного в модели СПУ-структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{P}_{25}$ [57]:

а — распределение числа граней полиэдров Вороного, построенных атомами Fe и P; б — распределение числа ребер одной грани полиэдров Вороного, построенных атомами Fe (1) и P (2)

Авторами [61] установлена хорошая воспроизводимость особенностей парциальных парных функций распределения, полученных экспериментально с использованием аномального рентгеновского рассеяния.

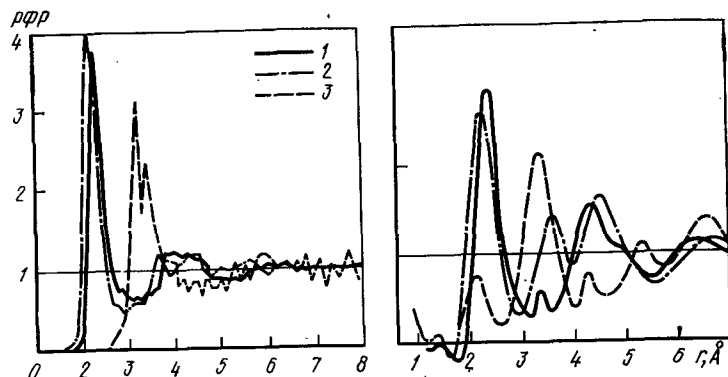


Рис. 3.43. Парциальные ФРР аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{P}_{25}$: а — модель СПУ-структуры с релаксацией по анизотропному потенциалу Морзе, построенная из трехгранных призм [57]; б — парциальные ФРР, определенные в экспериментах по рентгеновской дифракции с использованием аномального рассеяния [61]: 1 — Fe—Fe; 2 — Fe—P; 3 — P—P

3.4. РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.4.1. Изменения структуры при низкотемпературном отжиге

В аморфном металле, полученном закалкой из жидкого состояния, при нагреве с малой скоростью в области температур ниже температуры стеклования T_g возникают новые атомные конфигурации. В результате плотность повышается и металл переходит в более стабильное аморфное состояние. Этот процесс ($G_1 \rightarrow G_2$) показан на рис. 3.44. Поскольку вследствие структурной релаксации механические и магнитные свойства аморфного металла значительно изменяются, выяснение механизма перегруппировки атомов, происходящей в ходе релаксации, является чрезвычайно важной проблемой.

Фурье-образ ФРР, определенный методом ТСРП по формуле (3.25), может быть выражен как

$$\varphi(r) = (2\pi)^{-1/2} \int \chi(k) \exp(2ikr) dk = \frac{1}{2} \sum_j N_j \frac{\exp(-2r_j/\lambda)}{r_j^2 \sigma_j} T_j(2k) \times \exp\left\{-\frac{2(r-r_j)^2}{\sigma_j^2}\right\}, \quad (3.26)$$

где $\varphi(r)$ — интенсивность j -того пика, которая равна $N_j(r_j^2 \sigma_j)^{-1} \exp(-2r_j/\lambda) T_j(2k)$. Поэтому в области температур $< T_g$, если предположить, что r_j , N_j , λ и T_j слабо зависят от температуры, все сводится к температурной зависимости σ . Авторы [40], сравнив интенсивности первых пиков $\varphi(r)$ при 77 и 300 К и исходя из того, что

$$\Delta \sigma^2 / \sigma_{77}^2 K = \sigma_{300K}^2 / \sigma_{77}^2 K - 1 = M_{77}^2 K / M_{300K}^2 - 1, \quad (3.27)$$

определили относительные изменения колебаний расстояний между смежными атомами. Эти расстояния связаны с силами взаимодействия между атомами. В уравнение (3.27) величина $\Delta \sigma^2 = \sigma_{300K}^2 - \sigma_{77}^2$ и M_T — интенсивность первых пиков $\varphi(r)$ при температуре T .

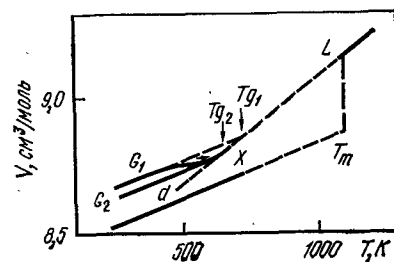


Рис. 3.44. Температурная зависимость удельного объема сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ в жидком (L), аморфном (G) и кристаллическом (X) состояниях (сплошная линия вдоль стрелки от G_1 и G_2 соответствует процессу структурной релаксации) [2]

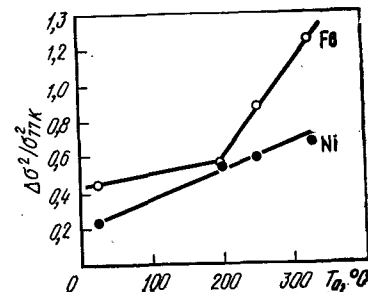


Рис. 3.45. Влияние температуры отжига T_a на величину расстояния между ближайшими атомами, окружающими атомы железа и никеля в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [40]. Показаны относительные изменения межатомных расстояний h

В работе [40] методом ТСРП было выяснено, как зависят от температуры отжига колебания межатомных расстояний в первых координационных сферах атомов Fe и Ni в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$. Эти результаты приведены на рис. 3.45. Видно, что колебания расстояний между атомами, окружающими атом Ni, слабо увеличиваются с температурой отжига, тогда как колебания расстояний между атомами в окружении атома Fe интенсивно возрастают при температурах отжига, больших 200°C . Отсюда предполагается, что хрупкость, вызываемая отжигом данного аморфного сплава при температурах $< T_g$, возникает главным образом вследствие изменения структуры окружения атомов Fe.

Кроме того, авторы [40] методом ТСРП показали, что колебания атомов, окружающих атом Fe, подавляются при замене некоторой части бора на фосфор в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$. Так, в аморфных сплавах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ атомы В проявляют большее химическое сродство с атомами Ni, а атомы P, как полагают, прочно закрепляются атомами Fe (рис. 3.46). Как видно из рисунка, метод ТСРП действительно является средством для качественной оценки локальных структурных изменений, а для количественного описания общих изменений структуры при релаксации необходимы дифракционные эксперименты высокой точности.

Эгами [62] провел детальное исследование структурных изменений, происходящих во время отжига в течение 30 мин при 350°C аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, значительно повысив статистиче-

скую точность эксперимента, применив рентгеновскую дифракцию с дисперсией по энергии¹. Как видно из данных, представленных на рис. 3.47, при структурной релаксации высота пиков интерференционной функции $S(Q)$ возрастает, провалы становятся более частыми, т. е. повышается степень правильности структуры ближнего порядка. При этом, однако, характерно то, что высота плеча второго пика, напротив, снижается.

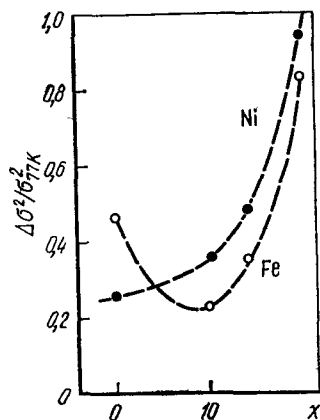


Рис. 3.46. Влияние концентрации бора и фосфора в аморфных сплавах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ на изменение расстояния между ближайшими атомами, окружающими атомы железа и никеля [40]

Фукунага и Судзуки [63] провели машинные эксперименты по изучению релаксации геометрической структуры в модели СПУТС для выяснения вопроса о том, что лежит в основе тенденции к повышению упорядоченности структуры. Релаксация геометрической структуры является процессом стабилизации аморфного металла, определяемым стремлением атомов занять положения как можно ближе к геометрическим центрам полиэдров. Такие атомные перемещения приводят к постепенному повышению степени локального ближнего порядка.

На рис. 3.48 показаны изменения парной функции распределения $g(r)$ и интерференционной функции $S(Q)$ в модели СПУТС в

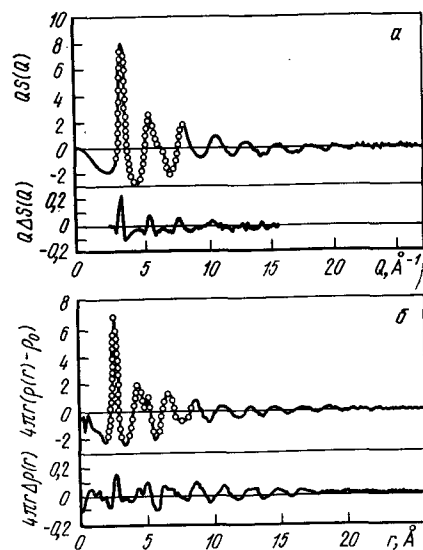


Рис. 3.47. Изменения структуры, возникающие в результате 30-мин отжига при 350°C быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [62]:

a — структурный фактор; $б$ — парная функция распределения

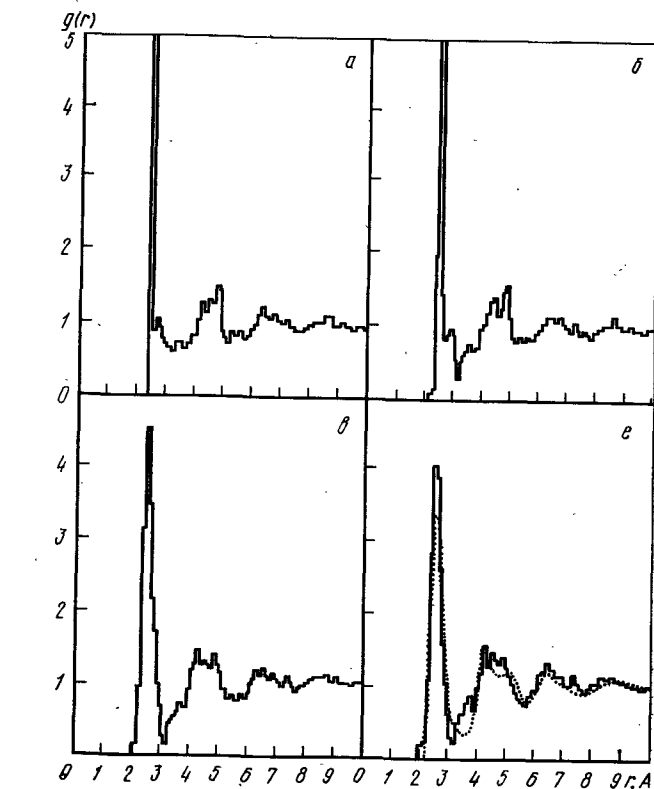


Рис. 3.48. Изменение парной функции распределения (a — $в$) и интерференционной функции ($д$ — $з$) модельной структуры СПУТС в ходе геометрической структурной релаксации [63]:

$a, д$ — до релаксации; $б, е$ — после одного цикла релаксации; $в, ж$ — после 10 циклов; $г, з$ — после 50 циклов

¹ См. статью Т. Эгами в [31]*. Прим: ред.

зависимости от числа циклов релаксации t . Во втором несимметричном максимуме исходной функции $g(r)$ с ростом числа циклов релаксации изменяется соотношение между основным пиком и его плечом, причем характер и величина этих изменений типичны для аморфной структуры вообще. Можно также видеть, что у второго пика $S(Q)$ появляется плечо. На рис. 3.48, г—з для сравнения показаны функции $g(r)$ и $S(Q)$ аморфной напыленной железной пленки. Видно хорошее совпадение реальных функций $g(r)$ и $S(Q)$ и модельных, полученных для $t=50$.

3.4.2. Кинетика структурной релаксации

Фурье-преобразованием представленной на рис. 3.48 функции $g(r)$ можно получить $S(Q)$. Если $S^0(Q)$ — структурный фактор исходного состояния (до релаксации), а $S^t(Q)$ — интерференционная функция после t циклов структурной релаксации, то разность между ними

$$\Delta^t S(Q) = S^t(Q) - S^0(Q). \quad (3.28)$$

На рис. 3.49 показаны изменения $\Delta^t S(Q)$ в диапазоне Q от начала первого до конца второго максимумов. Эти изменения аналогичны тем, которые наблюдал Эгами [62] при получасовом отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при 350°C (рис. 3.47).

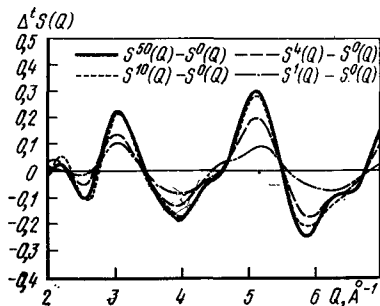


Рис. 3.49. Изменения формы первого и второго пиков структурного фактора $S(Q)$ при геометрической структурной релаксации СПУ-структуры [63]

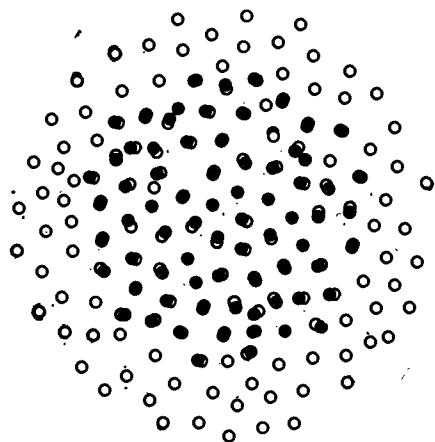


Рис. 3.50. Схема модели СПУ-структуры (О — положения атомов до релаксации; ● — положение атомов после 50 циклов геометрической релаксации) [63]

Сечение СПУ-структуры до и после прохождения 50 циклов структурной релаксации схематично приведено на рис. 3.50. Расстояния, на которые перемещаются атомы при релаксации, составляют всего лишь около $1/10$ от среднего межатомного расстояния, но положения почти всех атомов изменяются.

На рис. 3.51 представлена зависимость среднего смещения атомов $d(t)$ от числа циклов топологической структурной релаксации t . Если считать, что число циклов релаксации пропорционально времени отжига, то эта зависимость может быть описана как

$$\ln [d(t)] \approx t^{1/2} \quad (3.29)$$

с показателем $1/2$, что хорошо соответствует зависимости Джонсона — Мэла — Авраими.

Эгами [62] на основе данных об изменении площади под вторым максимумом $S(Q)$ при изотермическом отжиге аморфного

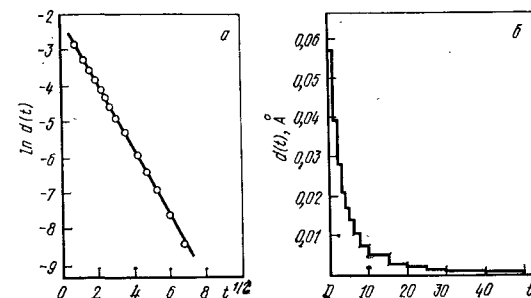


Рис. 3.51. Корреляция между числом циклов геометрической релаксации t и величиной смещения атомов $d(t)$ при атомном диаметре $\sigma = 2,5 \text{ \AA}$ в СПУ-структуре [63]

сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ предложил для описания кинетики структурной релаксации зависимость типа логарифмического насыщения¹

$$d(t) \approx \ln t. \quad (3.30)$$

Если говорить о связи между числом релаксационных циклов t и площадью $\Delta^t S(Q)$ в области значений Q , соответствующих первому и второму максимумам, то при малых t нет различия между (3.29) и (3.30), но при больших t зависимости Джонсона — Мэла — Авраими и логарифмического насыщения не совпадают. Поэтому, поскольку при больших t атомные перемещения все равно довольно малы, а при сравнительно низких Q проследить изменения площади первого и второго максимумов довольно трудно, механизм локальной перестройки атомных конфигураций путем структурной релаксации пока еще не прояснен в достаточной мере.

3.4.3. Расслоение и кристаллизация

При увеличении продолжительности релаксационного отжига аморфных сплавов в них начинается фазовое расслоение и кристаллизация. Протекание этих процессов зависит не только от химического состава, но и от скорости нагрева при отжиге. В большинстве случаев при достаточно быстром нагреве кристаллизация заканчивается еще до достижения T_g , но, например, в сплавах си-

¹ Из сопоставления формул (3.29) и (3.30) с ходом кривых, представленных на рис. 3. 51, видно, что имеет место несоответствие между этими формулами и кривыми. Если $d(t)$ есть среднее суммарное смещение атомов с момента начала релаксации, то формулы, а не графики, правильно отражают изменения $d(t)$. Если же $d(t)$ — среднее смещение атомов за один цикл, то наоборот, изменения $d(t)$ правильно отражают графики, а не формулы. Прим. ред.

стем Pd—Au—Si и Pt—Ni—P можно избежать кристаллизации исходной аморфной фазы; в них происходит фазовое расслоение с образованием стабильных аморфных фаз.

Основным методом изучения кристаллизации и фазового расслоения являются калориметрические измерения, описанные в разделе 4.3. Однако для детальных исследований структурных изменений, происходящих в процессе расслоения и кристаллизации на атомном уровне используются методы малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений. Пусть нормированная интенсивность малоуглового рассеяния равна $I_n(Q)$, тогда дисперсия среднего распределения колебаний плотности образца

$$\frac{\langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty Q I_n(Q) dQ, \quad (3.31)$$

где $\langle \rho \rangle$ — средняя плотность; $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$; 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны рентгеновского излучения или нейтронов.

Для оценки концентрационных условий на межфазных границах часто используется соотношение Порода

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} Q^3 I_n(Q) = K \bar{S} (\rho_1 - \rho_2), \quad (3.32)$$

где \bar{S} — общая площадь, приходящаяся на единицу массы молекулы разделяющейся фазы; ρ_1 и ρ_2 — плотности двух разделившихся фаз; K — коэффициент пропорциональности. Если пренебречь колебаниями плотностей ρ_1 и ρ_2 , а это можно сделать в случаях малой толщины межфазных границ, то, как видно из (3.32) в области больших Q величина $Q^3 I_n(Q)$ становится постоянной. Напротив, если межфазная граница имеет заметную толщину, величина $Q^3 I_n(Q)$, как и в случае спиноподобного распада, не сохраняется постоянной.

В работе [64] на основании изучения быстроохлажденного аморфного сплава Pd₇₄Au₈Si₁₈ методом рентгеновского малоуглового рассеяния при температуре непосредственно под точкой T_g (394°C) предлагается следующая схема фазовых превращений:

аморфный сплав Pd₇₄Au₈Si₁₈ $\xrightarrow{T_g}$ переохлажденная жидкость \rightarrow фазовое расслоение \rightarrow две жидкости \rightarrow два кристалла.

Обычно считают, что при фазовом расслоении действуют два механизма: спиноподобный распад и зарождение и рост зародышей. Однако Чоу и Тэрнбалл на основании проверки соотношения Порода методом малоуглового рентгеновского рассеяния и анализа временных колебаний электронной плотности полагают, что разделение фаз происходит только путем спиноподобного распада. На рис. 3.52 показаны зависимости параметра Порода $Q^3 I_n(Q)$ и колебаний электронной плотности от времени отжига аморфного сплава Pd₇₄Au₈Si₁₈ при 392°C, полученные Чоу и Тэрнбаллом [64] по интенсивности малоуглового рассеяния.

Что касается процессов кристаллизации аморфных сплавов, то их протекание значительно изменяется в зависимости от химиче-

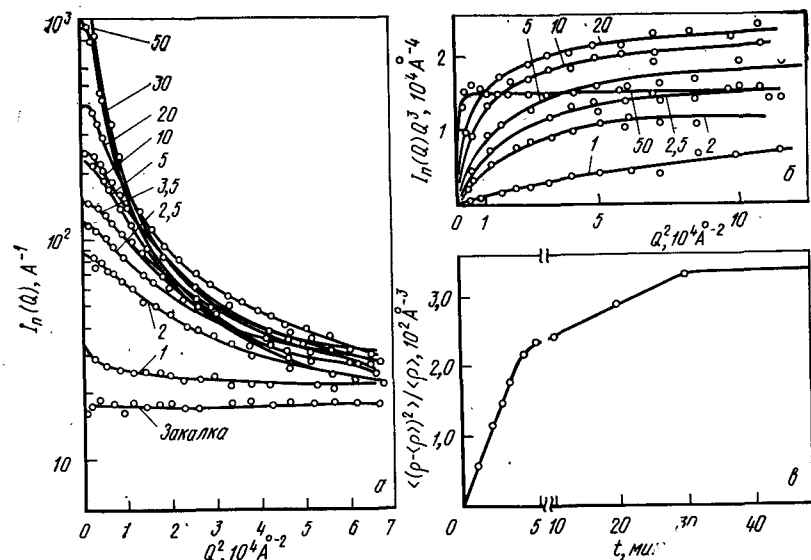


Рис. 3.52. Малоугловое рассеяние в аморфном сплаве Pd₇₄Au₈Si₁₈ ($T_g = 392^\circ\text{C}$; цифры у кривых — время отжига, мин) [64]:

а — закон Гинье для зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от времени отжига при 392°C ; б — закон Порода для интенсивности малоуглового рассеяния [см. уравнение (3.32)]; в — изменение электронной плотности при отжиге при 392°C [см. уравнение (3.31)]

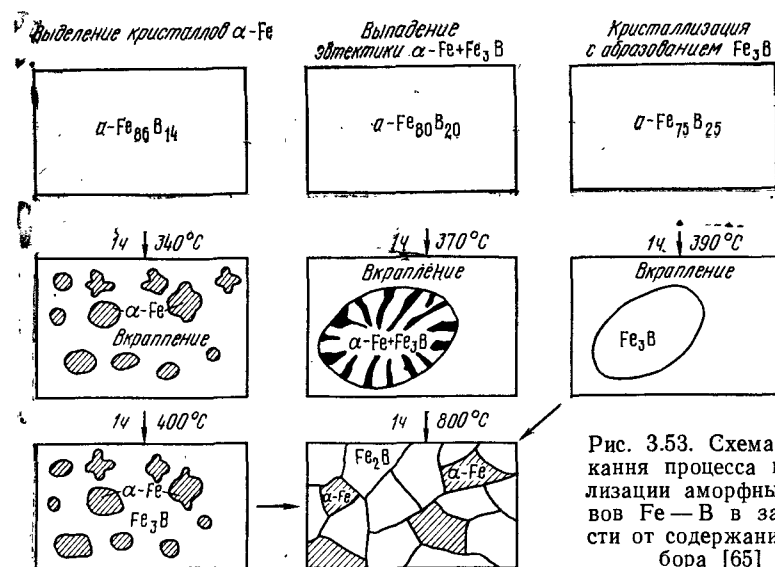


Рис. 3.53. Схема протекания процесса кристаллизации аморфных сплавов Fe—В в зависимости от содержания в них бора [65]

ского состава и наличия метастабильных кристаллических фаз. Экспериментально процессы кристаллизации в аморфных сплавах в системе Fe—В подробно обсуждались Геролдом и Кёстером [65]. Рис. 3.53 представляет собой схему типов реакций кристал-

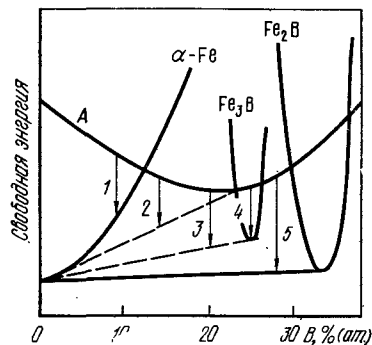


Рис. 3.54. Гипотетическая зависимость свободной энергии двойных сплавов Fe—В от содержания бора [65]:

1 — кристаллизация аморфной фазы с образованием только α -Fe (полиморфная кристаллизация); 2 — выпадение кристаллов α -Fe (первичная кристаллизация); 3 — выпадение эвтектики α -Fe+ Fe_3B (эвтектическая кристаллизация); 4 — кристаллизация аморфной фазы с образованием только Fe_3B (полиморфная кристаллизация); 5 — выпадение эвтектики $\text{Fe}_3\text{B}+\alpha$ -Fe (эвтектическая кристаллизация); А — область аморфных сплавов

лизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$, а рис. 3.54 — схему зависимости свободной энергии от концентрации бора.

Полиморфная кристаллизация (1) α -железа происходит в области концентраций $x \leq 12\%$ (ат.) В, когда аморфное состояние крайне нестабильно и его реализация чрезвычайно затруднена. В сплаве $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ происходит первичная кристаллизация α -железа (2), ее скорость, как правило, пропорциональна $t^{1/2}$, а энергия активации обычно мала. С ростом концентрации бора размер образующихся в результате кристаллизации зерен α -железа обычно уменьшается. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ происходит эвтектическая кристаллизация (3) с разделением кристаллов α -железа и Fe_3B . С дальнейшим повышением концентраций бора скорость этой реакции уменьшается. Кроме того, она ниже скорости полиморфной кристаллизации (4) аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$, идущей с образованием кристаллов Fe_3B . Скорость реакции полиморфной кристаллизации сплава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ крайне чувствительна к изменениям химического состава и при отклонении от указанного состава на 1% (ат.), например, в случае сплава $\text{Fe}_{74}\text{B}_{26}$, она изменяется приблизительно в 5 раз. Несмотря на это, аморфный сплав $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ является высоко стабильным. Предполагают, что скорость образования зародышей кристаллизации в нем исключительно низка.

3.4.4. Структура дальнего порядка и анизотропия

До сих пор при описании аморфных сплавов негласно предполагалось, что они представляют собой пространственно однородные вещества, имеющие изотропное атомное распределение. Однако, например, в ферромагнитных аморфных сплавах существует

магнитная анизотропия, на чем основано их применение в качестве элементов магнитной памяти. Доказано, что в аморфных сплавах не существует абсолютно однородной и изотропной структуры (как у газов). Различные виды анизотропии могут возникать из-за того, что в процессе затвердевания при быстром охлаждении жидкости движение атомов неоднородно. Поэтому характеристики атомного распределения в аморфном сплаве, его плотность, химический состав, внутренние напряжения и т. д. должны иметь локальные различия в зависимости от способа и условий производства. Указанные колебания свойств происходят в атомном масштабе, в пределах 100 \AA . Они сложно и запутанно влияют на процессы релаксации и различные тонкие эффекты, присущие аморфным сплавам.

Колебания плотности и химического состава аморфных сплавов в пределах субмикрорегионов, протяженностью $10\text{--}100 \text{ \AA}$, можно наблюдать методами малоуглового рассеяния, описанными в разделе 3.4.3. Так, в работе [66] сообщается, что по данным малоуглового рентгеновского рассеяния в аморфной пленке сплава $\text{Co}\text{--}22,5\%$ (ат.) Р, полученной гальваностегией и имевшей толщину $2000\text{--}3000 \text{ \AA}$, анизотропия неоднородностей химического состава имеет место в пределах областей размером $100\text{--}300 \text{ \AA}$ (рис. 3.55).

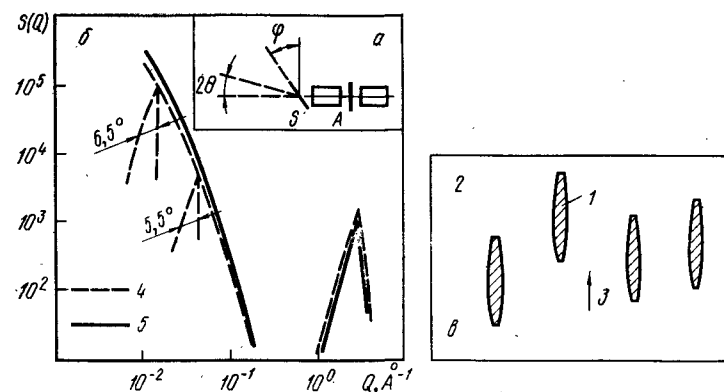


Рис. 3.55. Анизотропия малоуглового рассеяния в электролитически осажденном аморфном сплаве $\text{Co}\text{--}22\%$ (ат.) Р [66]:

а — схема съемки малоуглового рассеяния; S — образец; 2θ — угол рассеяния; φ — угол поворота образца; б — зависимость малоуглового рассеяния от величины вектора рассеяния и угла φ ; в — модель анизотропной микроструктуры; 1 — рассеивающие области; 2 — фон; 3 — направление, перпендикулярное поверхности ленты; 4 — до отжига; 5 — после отжига

Аналогично, в работе [67] указывается, что в полученной напылением в аргонной атмосфере пленке аморфного сплава $\text{Gd}\text{--}\text{Co}$ существует анизотропия колебаний химического состава, а также анизотропия, связанная с зарождением и ростом пор. Поэтому уже в пределах субмикрорегионов структура сильно анизотропна.

При исследовании аморфных лент, полученных быстрой закалкой жидкости во многих случаях не наблюдается высокая интенсивность малоуглового рассеяния. В недавно проведенном исследовании [68] аморфной ленты $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ толщиной 0,1 мм, полученной закалкой жидкости, методами малоуглового рассеяния показано, что существует значительная разница в интерференционных функциях $S(Q)$, начиная со второго пика и далее в области больших Q , для двух направлений векторов рассеяния Q , параллельных и перпендикулярных поверхности пленки (рис. 3.56). В аморфной ленте $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ в зависимости от направления вектора рассеяния различается также и степень правильности ближнего

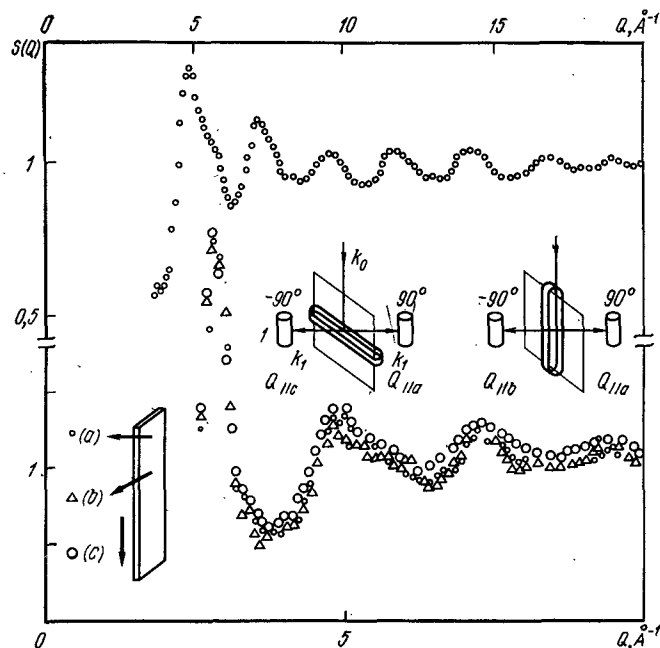


Рис. 3.56. Анизотропия $S(Q)$ быстрозакаленного аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [68]: 1 — счетчик с диапазоном измерения углов рассеяния 150°

порядка. Это, как полагают, следует из того, что ширина пиков при Q , параллельных поверхности ленты, но направленных вдоль ее ширины и длины, различается. В первом случае ширина пиков больше, чем во втором.

Авторы [60] построили модель ближнего порядка аморфного сплава $\text{Pd}-\text{Si}$, используя СПУ-структуру, составленную из жестких сфер двух разных диаметров, и показали, что анизотропия парциальной парной функции распределения, соответствующей связи $\text{Pd}-\text{Si}$, при структурной релаксации большей частью исчезает, и структура становится изотропной. Албен с сотр. [69], исходя из модели СПУ-структуры Беннета [70], в центральной части которой содержалось 890 атомов, рассчитали связь между интен-

сивностью рассеяния и координатой первого пика структурного фактора $S(Q)$ и показали наличие сильной зависимости интенсивности рассеяния от направления (рис. 3.57). Они считают, что анизотропия интенсивности рассеяния в СПУ-модели свидетельствует о наличии в структуре периодически повторяющихся атомных слоев. Эти слои показаны штриховыми линиями в модели СПУ-структуры на рис. 3.58 [71].

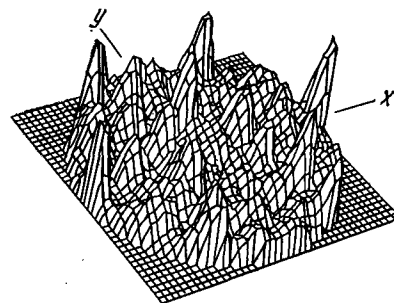


Рис. 3.57. Ориентационная зависимость интенсивности рассеяния, соответствующей первому максимуму интерференционной функции в модели СПУ-структуры [69]

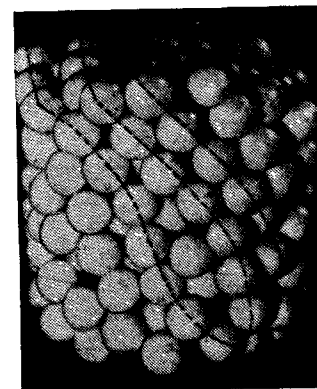


Рис. 3.58. Атомные конфигурации с дальним порядком (атомные слои) в модели структуры СПУТС [71]

Глава 4. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Структура аморфных сплавов вследствие принудительного «замораживания» жидкости является неравновесной, поэтому для того, чтобы использовать свойства этих металлов, необходимо знать, каким образом происходит процесс стабилизации аморфной структуры. Кроме того, надо достаточно хорошо понимать, как управлять этим процессом. Настоящая глава посвящена вопросам стабильности структуры аморфных фаз и стабильности свойств. Речь пойдет также о процессе кристаллизации.

4.1. ЯВЛЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ НАГРЕВЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Выясним, используя в качестве иллюстрации рис. 4.1, какие явления происходят при нагреве аморфных фаз. Как уже говорилось в гл. 2 и 3, переохлажденная жидкость, получаемая в ходе закалки из жидкого состояния, может представлять собой аморфное вещество, т. е. стекло. Однако при комнатной температуре в зависимо-

сти от скорости охлаждения закаленные фазы находятся в различных структурных состояниях, т. е. имеют разную структуру. Из рис. 4.1 видно, что возникающие в ходе быстрого и замедленного охлаждения, соответственно аморфные фазы G_F и G_S различаются по структуре. Первая имеет высокую температуру стеклования T_{g_F} и больший объем, а вторая — низкую температуру стеклования T_{g_S} и меньший объем. Полагают, что металлы и сплавы, которые в отличие от силикатных стекол типа SiO_2 , аморфизуются

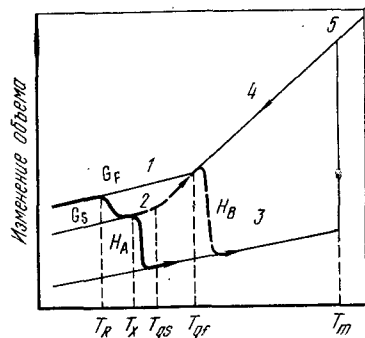


Рис. 4.1. Изменение объема при нагреве аморфной фазы: 1 — быстроохлажденная фаза; 2 — медленноохлажденная фаза; 3 — кристаллическая фаза; 4 — переохлажденная жидкость; 5 — жидкость

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. Существенно то, что структурная релаксация необратима. Отметим также, что смещения атомов в процессе структурной релаксации меньше межатомных расстояний и происходят они в локальных областях.

Кроме того, при достаточно высоком нагреве появляется возможность для перемещения атомов на большие расстояния (диффузия) и начинается процесс кристаллизации. На рис. 4.1 начало кристаллизации соответствует температуре T_x . Видно, что при этом объем резко уменьшается¹. В большинстве аморфных сплавов кристаллизация начинается ниже T_g (линия H_A), но аморфное состояние еще стабильно, так как кристаллизация заканчивается выше температуры T_g (линия H_B). Например, на рис. 4.2 показана зависимость удельной теплоемкости аморфного сплава $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ от температуры (скорость нагрева 20 K/c). При нагре-

¹ Величина этого уменьшения обычно не превышает нескольких процентов. Прим. ред.

при скоростях охлаждения выше 10^2 – 10^3 K/c, после закалки находятся в состоянии G_F . При увеличении скорости охлаждения температура стеклования T_g повышается. Выше этой температуры вещество находится в жидком состоянии (переохлажденная жидкость). Таким образом T_g является температурой превращения стекло \rightleftharpoons жидкость.

При нагреве происходит изменение фазы G_F так, как показано на рис. 4.1. Вначале, при температуре T_R , структура из состояния G_F переходит в стабильное состояние G_S . Это явление носит название структурной релаксации. Структурные изменения, происходящие в ходе этого процесса, подробно описаны выше (см. гл. 3). Говоря кратко, нестабильные атомные конфигурации,

ве закаленного сплава и достижении температуры ~ 380 K происходит эндотермическая реакция, а выше 560 K идет экзотермическая реакция¹. Первая температура является температурой стеклования, вторая — температурой кристаллизации.

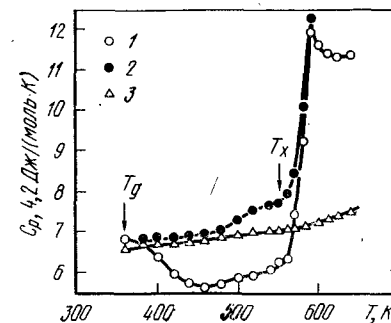


Рис. 4.2. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p аморфного сплава $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$: 1 — после быстрой закалки; 2 — отжига при 500°C; 3 — кристаллизации

Превращения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, можно грубо разделить на два типа: структурную релаксацию и кристаллизацию. Однако в реальных сплавах структурные изменения при нагреве весьма разнообразны и их нельзя свести к этим двум типам превращений. Эгами [1], рассматривая структурную релаксацию, предложил учитывать следующие три типа структурных изменений в аморфной фазе.

1. Значительное уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объема).
2. Геометрический (топологический) ближний порядок (ТБП).
3. Химический ближний порядок (ХБП).

Изменения, соответствующие типу 1, являются одним из процессов структурной релаксации. Полагают, что структурные изменения 2 и 3 предшествуют кристаллизации. Например, как показал Масумото [2], перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллические кластеры², соответствующие процессу типа 2, а фазовое расслоение, обнаруженное Ченом³ [3], как полагают, соответствует процессу типа 3.

Таким образом, поскольку, вероятно, процессы, происходящие при нагреве, сложным образом накладываются друг на друга, разделить их довольно трудно и в настоящее время еще нет ясного понимания всех явлений, связанных с нагревом аморфных металлов.

¹ Обычно графики, подобные показанным на рис. 4. 2, представляют в таком виде, чтобы при эндотермической реакции теплоемкость возрастала, а при экзотермической реакции — уменьшалась. Прим. ред.

² Очевидно, что лучше сказать «кристаллоподобные кластеры». Прим. ред.

³ Чен на основе данных калориметрического анализа сформулировал оригинальные модельные представления об обратимых перестройках в релаксированной (после предварительного отжига в районе T_g) аморфной фазе, предполагающие переход при нагреве «твердоподобных» объемов в «жидкоподобное» состояние. Важным элементом этой модели является концепция широкого распределения температур стеклования T_g (см. библиографию в [40]*). Прим. ред.

4.2. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПРИ НАГРЕВЕ

4.2.1. Параметр изменения структуры

Изменения аморфной структуры при нагреве уже описаны в гл. 3. Однако структурные процессы при нагреве сопровождаются соответствующими изменениями свойств, поэтому для возможно более полного понимания процессов необходима выработка единого количественного описания структуры ближнего порядка аморфных фаз.

Васеда [4] предлагает выражать степень аморфности числом 10 \AA , отражающим регулярность ближнего порядка. Если обратиться к рис. 4.3, то видно, что величина r_s соответствует прекращению осцилляций функции распределения $g(r)$. Предлагаемый параметр указывает, во сколько раз r_s больше кратчайшего межатомного расстояния r_1 :

$$\xi = r_s / r_1. \quad (4.1)$$

Величина r_s зависит от точности определения $g(r)$, которая в данном случае полагается равной $1 \pm 0,02$. Для кристаллического состояния ξ стремится к бесконечности; для газообразного — становится равной единице. Для различных сплавов в аморфном и жидком состояниях величина ξ принимает промежуточные значения. Так, для быстроохлажденных аморфных сплавов $\xi \approx 5,5 \pm 0,3$, что в 1,3 раза больше среднего значения ξ для жидкого состояния, равного 4,1.

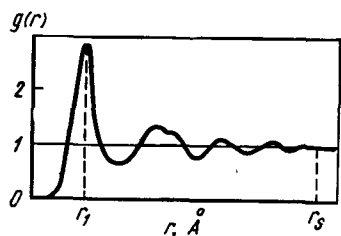


Рис. 4.3. Схема, поясняющая определение параметра ближнего порядка

Таким образом, области ближнего порядка в аморфных сплавах в 1,3 раза шире, чем в жидкостях. Определение параметра ξ по формуле (4.1), конечно, не является строгим, но оно дает эффективную возможность для сравнительных суждений о степени регулярности структуры ближнего порядка при общей макроскопической неупорядоченности сплава.

В качестве примера на рис. 4.4 [4] показана связь между степенью аморфности ξ сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и ТТТ-диаграммой.

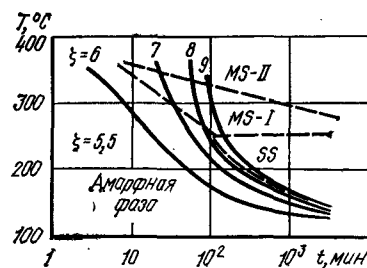


Рис. 4.4. Связь между изменениями параметра степени аморфности ξ и ТТТ-диаграммой аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$

но из рисунка, перед отжигом аморфного сплава $\xi = 5,5$ и во время отжига она плавно возрастает, приближаясь к линии, соответствующей началу кристаллизации, после чего внезапно резко увеличивается. Это говорит о том, что ξ возрастает вследствие протекания предкристаллизационных процессов. Изменение величины ξ при отжиге и соответствующие ему изменения свойств показаны на рис. 4.5 [4]. Спустя приблизительно 100 мин с начала отжига при 200°C ξ резко возрастает. Видно, что это сопровождается уменьшением внутреннего трения Q^{-1} и электросопротивления R при одновременном увеличении твердости H_V и плотности ρ . Изменения этих свойств могут быть объяснены увеличением степени регулярности ближнего порядка. Они отражают процессы, предшествующие кристаллизации и связанные с релаксацией и зарождением кластеров. Однако роль этих процессов в формировании свойств еще не ясна.

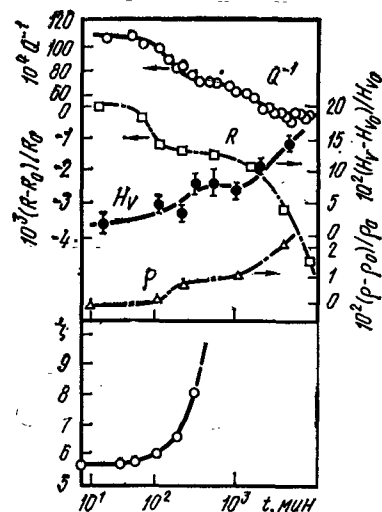


Рис. 4.5. Изменение параметра степени аморфности и свойств аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ в зависимости от продолжительности отжига при 200°C :

Q^{-1} — внутреннее трение; R — электросопротивление; H_V — твердость; ρ — плотность

4.2.2. Изменения свойств на стадиях, предшествующих кристаллизации

Хотя при обычных методах наблюдения структурные изменения, предшествующие кристаллизации, выявить довольно трудно¹, но о них можно судить по изменениям свойств. При этом наиболее значительно меняются магнитные и механические свойства, в частности, положение точки Кюри и пластичность.

Изменение температуры Кюри

При нагреве ферромагнитных аморфных сплавов до температур ниже температуры кристаллизации обнаруживается повышение точки Кюри. На рис. 4.6 показана зависимость изменения температуры Кюри ΔT_c аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{63}\text{P}_{14}\text{B}_6$ от температуры отжига продолжительностью 2—180 мин [5]. Точка Кюри постепенно повышается с ростом температуры отжига, начиная приблизительно от 100°C , и растет с увеличением продолжительности отжига. Например, при увеличении времени отжига до

¹ Имеются в виду дифракционные методы (см. 3. 3.). Прим. ред.

180 мин температура Кюри повышается почти на 20°C. Наиболее заметно повышение точки Кюри при отжиге при 230°C; выше этой температуры точка Кюри снова снижается и при 380°C величина ΔT_C становится равной $\Delta 10^\circ\text{C}$ при всех рассмотренных временах отжига. Как можно понять из этого рисунка, изменение точки Кюри является функцией времени отжига и эта зависимость наиболее сильно проявляется со стороны низких температур.

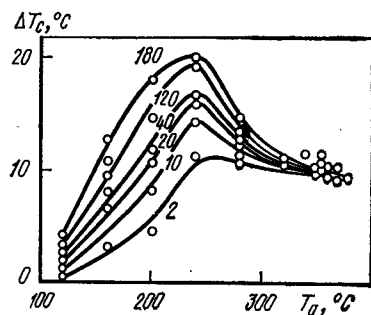


Рис. 4.6. Изменение температуры Кюри аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры T_a и времени отжига (цифры у кривых, мин)

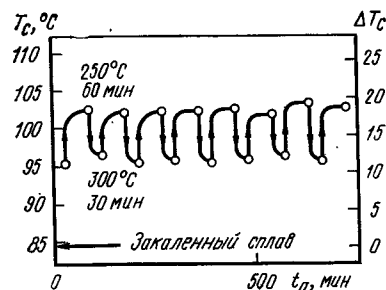


Рис. 4.7. Изменение температуры Кюри аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при термоциклировании по режиму: 250°C, 60 мин 300°C, 30 мин 250°C, 60 мин ...

Эгами [1] выдвинул предположение о том, что поскольку температура Кюри сплава существенно зависит от его химического состава, то ее изменения являются скорее следствием изменений в химическом ближнем порядке (ХБП), чем в топологическом ближнем порядке (ТБП), и они отражают процессы упорядочения атомов в пределах локальных областей. Эгами полагает, что изменения ХБП происходят при более низкой температуре, чем в случае ТБП. Кроме того, в связи с тем, что при высоких температурах отжига образование ТБП предпочтительнее, чем образование ХБП, уже сформировавшийся ранее ХБП изменяется мало и ΔT_C также становится малой. Весьма интересно, что изменения T_C происходят обратимо вслед за изменениями ХБП. Из рис. 4.7 видно, как при термоциклировании от 250°C до 300°C обратимо изменяется T_C [1]. Эффект обратимости T_C , по мнению Эгами, указывает на то, что ХБП проявляется аналогично тому, как проявляется структурная обратимость при циклировании около температуры T_C .

Величина изменений температуры Кюри при нагреве конкретных аморфных сплавов может быть существенно различна. Существуют сплавы, в которых ΔT_C очень мала, а также сплавы, в которых температура Кюри при нагреве понижается¹.

¹ К последним сплавам, в частности, относятся безметаллоидные сплавы на основе кобальта (например, $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{10}$) Прим. ред.

Изменения пластичности

Пластичность аморфных сплавов при нагреве уменьшается, причем это уменьшение в зависимости от химического состава может начинаться при достаточно низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации. Для выявления изменений пластичности обычно используют испытания на изгиб. Изгиб ленточных образцов определяется максимальной деформацией, необходимой для их разрушения. Образец толщиной t помещается между двумя параллельными пластинами, расстояние между которыми L . Деформация

$$\epsilon_f = t/(L - t). \quad (4.2)$$

При изгибе образцов с плотным прилеганием пластин друг к другу $\epsilon_f = 1$.

На рис. 4.8 приведено изменение величины ϵ_f при отжиге различных аморфных сплавов при 300°C [6]. Видно, что в сплавах железа разрушение наступает уже на ранних стадиях отжига, а в сплавах палладия, никеля и кобальта даже при $\epsilon_f = 1$ разрушения не происходит. Из сравнения ТТТ-диаграмм, приведенных на рис. 4.9—4.12, можно видеть, что в сплавах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ кристаллизация происходит уже при низких температурах и охрупчивание начинается при непродолжительном отжиге [6]. Напротив, в сплаве $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ охрупчивание наступает одновременно с образованием фазы MS-I, представляющей собой кристаллы кобальта, а сплав $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ охрупчивается при выделении фазы MS-II. Эти эффекты могут навести на мысль о том, что только в сплавах на основе железа охрупчивание предшествует кристаллизации¹.

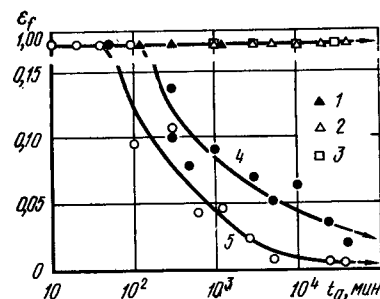


Рис. 4.8. Зависимость ϵ_f от времени отжига t_a при 300°C аморфных сплавов на основе Pd, Ni, Co, Fe: 1 — $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$; 2 — $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$; 3 — $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 4 — $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$; 5 — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$

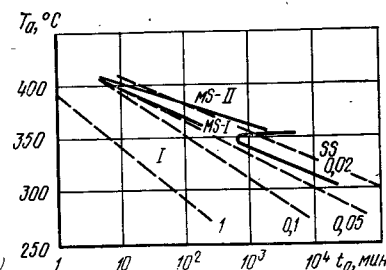


Рис. 4.9. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и зависимость ϵ_f (цифры у кривых) от температуры T_a и времени t_a отжига:

I — аморфная фаза; MS-I метастабильные кристаллы $\alpha\text{-Fe}$; MS-II — метастабильные кристаллы Fe_3C ; SS — метастабильная кристаллическая о. ц. к. фаза

¹ Высоким сопротивлением охрупчиванию обладают безметаллоидные аморфные сплавы, в частности, интересные в практическом отношении магнитномягкие сплавы с $\lambda_s \approx 0$ типа $\text{Co}_{80}\text{M}_{10}\text{Zr}_{10}$ (M — переходный металл). Прим. ред.

Явление охрупчивания аморфных сплавов впервые было обнаружено на сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и считалось, что оно вызвано наличием фосфора, так как было найдено, что поверхность разрушения обогащена фосфором [7]. Однако Масумото и Кимура [6] показали, что сплавы Fe-Si-B , не имеющие фосфора, также хрупкие. Охрупчивание является отличительным свойством аморфных сплавов на железной основе¹. Причиной охрупчивания является образование в аморфной фазе перед кристаллизацией зародышей с о. ц. к. структурой². Те же исследователи полагают, что внутри выделившейся в аморфной структуре о. ц. к. фазы имеются области плотной упаковки с г. ц. к. и г. п. структурой, которые частично повышают пластичность. Чен [8] и Нака [9], изучая зависимость охрупчивания от содержания неметаллических элементов в сплавах на основе железа, обнаружили, что явление охрупчивания свойственно железным сплавам, легированным как одним, так

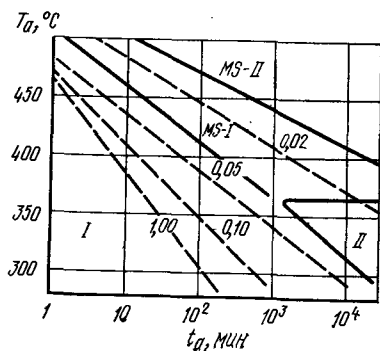


Рис. 4.10. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ и зависимость предельного удлинения (цифры у кривых) от температуры и времени отжига: I — аморфная фаза; II — кристаллическая о. ц. к. фаза; MS-I — $\alpha\text{-Fe}$; MS-II — $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{Si})$

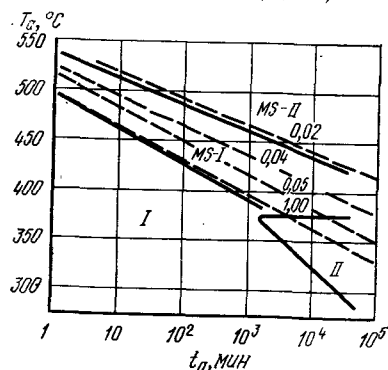


Рис. 4.11. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и зависимость ϵ_f (цифры у кривых) от температуры и времени отжига: I — аморфная фаза; MS-I — Co ; MS-II — $\text{Co}_3(\text{Si}, \text{B})$; II — кристаллическая г. п. фаза

и двумя металлоидами. На рис. 4.13 и 4.14 приведено сравнение температур хрупкости T_B и температур кристаллизации T_x сплавов $\text{Fe}_{80}(\text{P}, \text{M})_{20}$ и $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{M})_{20}$. Здесь T_B — температура, при которой после 6-мин отжига ϵ_f становится равной единице, T_x — температура, соответствующая началу кристаллизации при нагреве со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{с}$. Видно, что в двойных сплавах $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ температуры T_x и T_B почти одинаковы, но по мере добавления второго металлоида разница между этими температурами становится заметной, при этом T_B становится меньше T_x . Можно

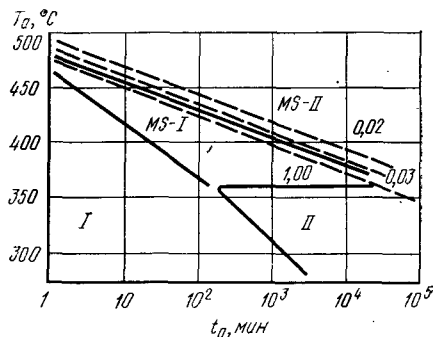


Рис. 4.12. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Ni}_{75}\text{Si}_3\text{B}_{17}$ и зависимость ϵ_f (цифры у кривых) от температуры и времени отжига: I — аморфная фаза; II — кристаллическая г. ц. к. фаза; MS-I — Ni ; MS-II — $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{B})$

предположить, что охрупчивание сплавов на основе железа, содержащих металлоиды двух сортов, обусловливается тем, что при нагреве этих сплавов легко происходит фазовое расслоение. Однако, основываясь только на этом предположении, нельзя объяснить почему не происходит охрупчивание сплавов Ni-Si-B и Co-Si-B .

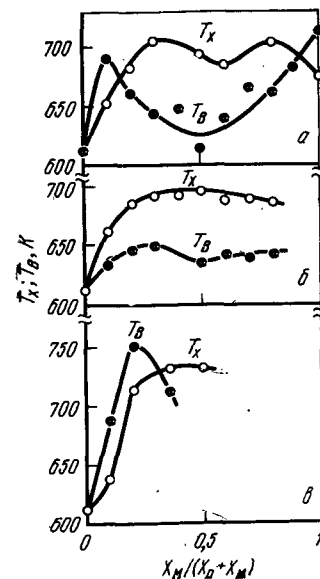


Рис. 4.13. Влияние металлоидов (M) на температуру кристаллизации T_x и температуру хрупкости T_B аморфных сплавов $\text{Fe}_{80}(\text{P}, \text{M})_{20}$: а — Fe-P-B ; б — Fe-P-Si ; в — Fe-P-Si ; X_M — концентрация металлоида M, % (ат.); X_P — концентрация фосфора, % (ат.)

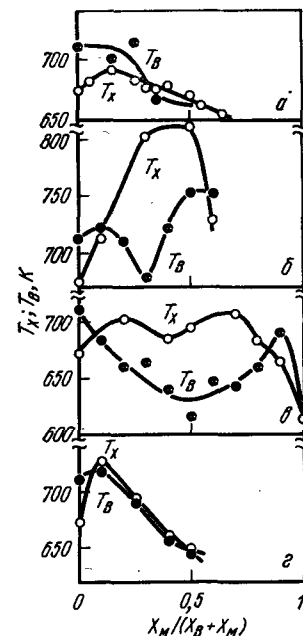


Рис. 4.14. Влияние металлоидов на температуру кристаллизации T_x и температуру хрупкости T_B аморфных сплавов $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{M})_{20}$: а — Fe-B-C ; б — Fe-B-Si ; в — Fe-B-P ; г — Fe-B-Ge ; X_M — концентрация металлоида M, % (ат.); X_B — концентрация бора, % (ат.)

предположить, что охрупчивание сплавов на основе железа, содержащих металлоиды двух сортов, обусловливается тем, что при нагреве этих сплавов легко происходит фазовое расслоение. Однако, основываясь только на этом предположении, нельзя объяснить почему не происходит охрупчивание сплавов Ni-Si-B и Co-Si-B .

¹ Имеются в виду сплавы, содержащие атомы металлоидов, типа $\text{Fe}_{80}(\text{B}, \text{Si}, \text{P})_{20}$. Прим. ред.

² По этому вопросу имеются другие точки зрения (см. например, [49]*). Прим. ред.

4.3. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При нагреве аморфные сплавы кристаллизуются при определенной температуре и (хотя в результате кристаллизации образуются равновесные фазы) процесс кристаллизации крайне сложен и, по всей вероятности, в ходе него происходит также выделение нескольких метастабильных фаз. Масумото с сотр. [10] на основе данных изучения кристаллизации нескольких аморфных сплавов предложили схему процесса кристаллизации, показанную на рис. 4.15. При нагреве закаленных аморфных сплавов протекают следующие процессы: сначала в аморфной фазе выделяется высокодисперсная метастабильная фаза MS-I, затем такая смешанная структура полностью переходит в кристаллическую метастабильную фазу MS-II, которая и превращается при высоких температурах в стабильную равновесную структуру. Фаза MS-I представляет собой мелкие кристаллы основного металла. Образующаяся из нее фаза MS-II вследствие неравномерности зарождения растет очень быстро, в результате чего аморфная матрица полностью исчезает. Структура этой фазы в случае низкой температуры образования однородна, а в случае высокой температуры представляет собой структуру типа эвтектоидной. Кроме того, при длительном отжиге при низких температурах образуется микрокристаллическая фаза SS, представляющая собой пересыщенный раствор металлоида в основном металле. На рис. 4.16 процесс кристаллизации показан на TTT-диаграмме. Согласно Масумото и Маддину [2], при отжиге ниже определенной температуры в аморфной фазе возникают в большом количестве мельчайшие кластеры (30—50 Å в поперечнике), затем они растут приблизительно до 100 Å,

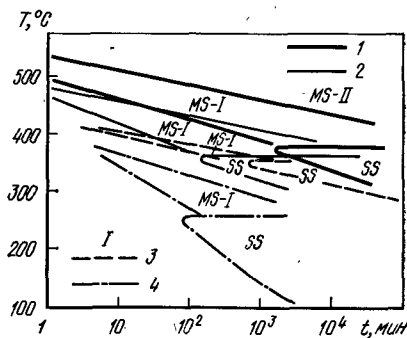
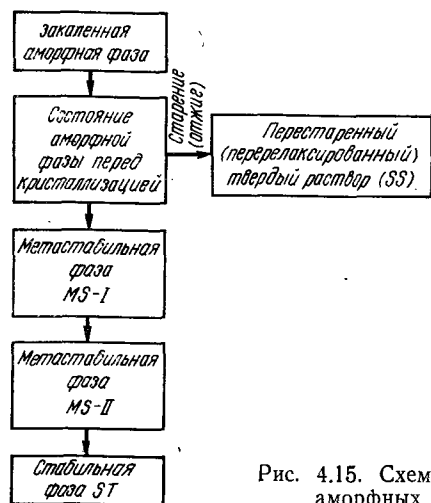


Рис. 4.16. TTT-диаграммы аморфных сплавов металл — металлоид: 1 — аморфная фаза; 2 — $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 3 — $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$; 4 — $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$

Рис. 4.15. Схема протекания процесса кристаллизации аморфных сплавов типа металл — металлоид

что подтверждено экспериментально методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

При низких температурах дальнейший рост выделившихся микрокристалликов основного металла не происходит вследствие их пересыщения атомами металлоида, которые при этих температурах еще не выделяются из твердого раствора. Далее, при продолжении отжига ниже определенной температуры, после того, как из аморфной фазы выделяется дисперсная кристаллическая фаза MS-I содержащая основной металл и почти не содержащая металлоидов, из оставшейся аморфной матрицы выделяется небольшое количество фазы MS-II, быстрый рост которой приводит к исчезновению аморфной фазы.

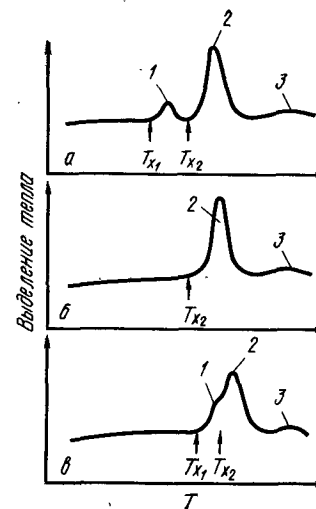


Рис. 4.17. Схема, поясняющая влияние металлоидов на вид кривых дифференциальной калориметрии, полученных на аморфных сплавах типа металл — металлоид, при суммарном содержании металлоидов, % (ат.): а — < 25; б — около 25; в — > 25; 1 — выделение фазы MS-I; 2 — выделение фазы MS-II; 3 — стабильная фаза

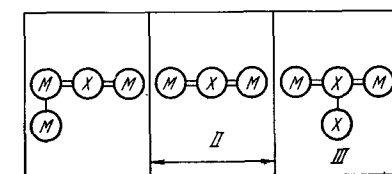
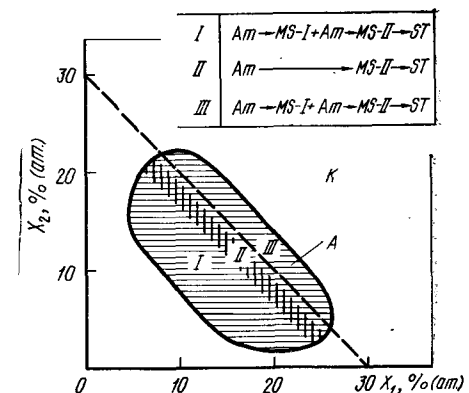


Рис. 4.18. Схема, иллюстрирующая влияние металлоидов на процесс кристаллизации аморфных сплавов металл — металлоид (M) — металлоид (X): K — кристаллическая фаза; A — аморфная фаза; I — высокое содержание металла; III — высокое содержание металлоида

Развитие процесса кристаллизации, как показало более позднее исследование [11], зависит от содержания металлоидов. Это видно из данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии и показанных на рис. 4.17. В области концентраций металлоида < 25% (ат.) обнаруживается расщепление экзотермического пика. При этом низкотемпературный макси-

мум соответствует выделению фазы MS-I, а высокотемпературный максимум — фазы MS-II. При повышении концентрации металлоида приблизительно до 25% (ат.) первый максимум исчезает и остается только один пик, соответствующий температуре выделения фазы MS-II. Таким образом, в сплаве со значительной концентрацией металлоида фазы MS-I и MS-II выделяются почти одновременно. Схематично это показано на рис. 4.18. В области I происходят превращения: $Am \rightarrow MS-I \rightarrow MS-II \rightarrow ST$, в области II: $Am \rightarrow MS-II \rightarrow ST$. При этом в области I фаза MS-I — однородная кристаллическая фаза, в области II фаза MS-I представляет со-

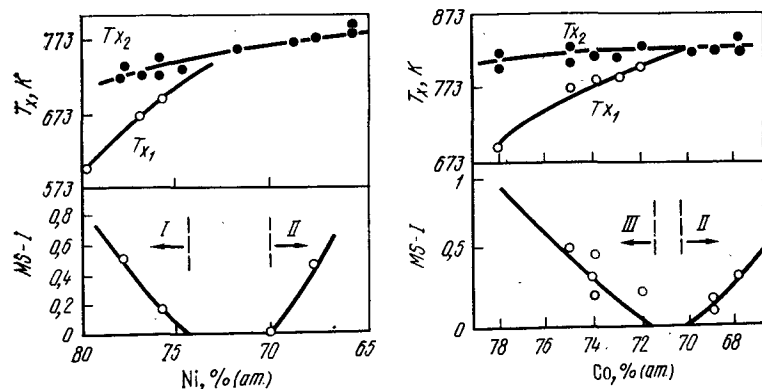


Рис. 4.19. Влияние концентрации Ni и Co на положение экзотермического пика (T_{x1} , T_{x2}) и относительное содержание фазы MS-I в аморфных сплавах Ni—Si—B и Co—Si—B (показано суммарное содержание металлоидов Si+B): I — г. ц. к. фаза; II — химическое соединение; III — г. п. фаза

бой химическое соединение. Последовательность протекания процессов кристаллизации в зависимости от концентрации металлоида показана на нижнем рисунке также в виде схемы. Соотношение количеств металла и металлоида в сплавах области II точно соответствует химическому составу фазы MS-II. Кристаллизация начинается с выделения фазы MS-II, а «лишний» металл выделяется в виде фазы MS-I. Кроме того, если в излишке остается металлоид, то также выделяется фаза MS-I, но уже в виде химического соединения. Вероятно, и фаза MS-II близка к химическим соединениям типа M_3X (M — металл, X — металлоид). В качестве примера такой кристаллизации приведен рис. 4.19. Видно, что при содержании никеля и кобальта в количествах 70—75% (ат.) фаза MS-I не обнаруживается, при более высокой концентрации выпадают кристаллические никель и кобальт, а при более низкой их концентрации выделяется химическое соединение. В области концентраций 70—75% (ат.) из аморфной фазы непосредственно выделяется фаза MS-II, имеющая состав, несколько отличный от состава сплава. Например, в двойных сплавах Fe—B первый максимум на кривых дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии (T_{x1}) обнаруживается до концентраций $\sim 17\%$ (ат.); выше этой концентрации остается только пик T_{x2} . Согласно Кёстеру [12] (см. гл. 3, рис. 3.53), при содержании бора 20% (ат.) фаза MS-II представляет собой эвтектоидную смесь, состоящую из кристаллов α -Fe и Fe_3B , а при 25% (ат.) бора в фазе MS-II остаются только кристаллы Fe_3B (подробности хорошо описаны в [13]).

Процесс кристаллизации изучался на многих сплавах, однако основные закономерности удалось установить только для сплавов металл-металлоид. Данные для сплавов металл-металл еще только систематизируются. Процессы кристаллизации в них оказываются несколько сложнее.

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе по многочисленным данным составляет 145—250 кДж/моль. Поскольку энергия активации самодиффузии металлических атомов в кристалле равна ~ 250 кДж/моль, а энергия активации диффузии такого металлоида, как углерод, равна 125—145 кДж/моль, предполагается, что энергия активации диффузии атомов аморфной фазы несколько меньше, чем кристаллической². Недавние измерения показали, что скорость диффузии атомов Cu в сплавах Pd—Si меньше, чем скорость самодиффузии атомов Pd в кристаллах Pd, но больше скорости зернограничной диффузии. Поэтому, можно считать, что фазы при низких температурах обладают достаточной стабильностью.

4.4. СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СПЛАВОВ

С точки зрения практического использования аморфных сплавов наиболее важным обстоятельством является неравновесность аморфной фазы. В связи с этим необходимо изыскивать методы повышения стабильности структуры. Наиболее действенным способом является повышение температуры T_x путем подбора соответствующего состава сплава.

На рис. 4.20 показано влияние металлоидов на температуру кристаллизации аморфных сплавов. Наиболее эффективной заме-

¹ В этом случае лучше говорить не о фазе MS-II, а о структурной составляющей MS-II. Прим. ред.

² Диффузионные подвижности атомов металлов и металлоидов в аморфных сплавах отличаются между собой значительно меньше, чем в кристаллических аналогах. При этом, если металлы диффундируют при одних и тех же температурах намного быстрее, чем в кристаллах, то металлоиды, наоборот, — медленнее. Энергия активации диффузии металлов в аморфных сплавах обычно в 2—3 раза меньше по сравнению с таковой в кристаллах. Однако в случае атомов металлоидов она или одного уровня, или даже выше, чем в кристаллических аналогах. Для процесса диффузии металлов в аморфных сплавах весьма характерным является низкое значение предэкспоненциального множителя (на 6—10 порядков меньше, чем в кристаллах). Отметим также, что диффузионная подвижность атомов в аморфной фазе сильно зависит от степени развития структурной релаксации, что, очевидно, является одной из причин наблюдающегося отклонения коэффициента диффузии от закона Аррениуса, когда эксперименты проводятся на исходных закаленных образцах (см. [14]*). Прим. ред.

ной бора в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ является кремний, а германий фосфор и углерод не дают заметного эффекта. У сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ температура T_x довольно низка и легирование другими металлоидами повышает T_x . Наиболее значительно этот эффект выражен при легировании кремнием. Таким образом, в сплавах на основе железа кремний наиболее существенно повышает стабильность структуры. Это обстоятельство очень важно для разработки промышленных сплавов.

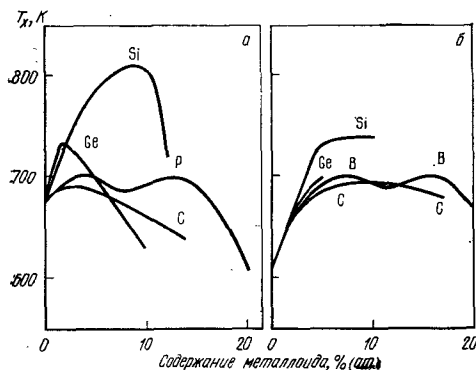


Рис. 4.20. Зависимость температуры кристаллизации аморфных сплавов на основе железа $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ (а) и $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20-x}\text{M}_x$ (б) от типа и концентрации металлоидов M

Изменение T_x в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ при замене железа на другие металлы (Cu, Ni, Co, Cr, Mn, V, Ti) показано на рис. 4.21 [15]. Как видно из рисунка, элементы, стоящие правее железа в перио-

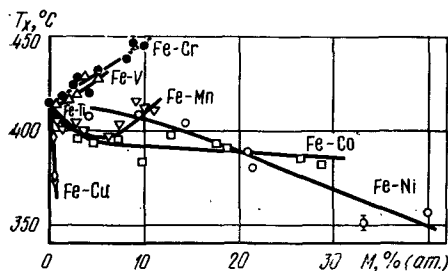


Рис. 4.21. Влияние металлов M на температуру кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$

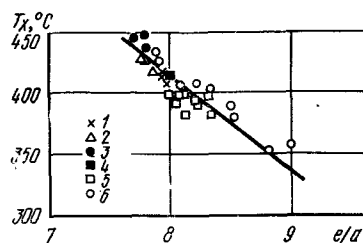


Рис. 4.22. Корреляция между температурой кристаллизации и средним числом валентных электронов (e/a) аморфных сплавов $\text{Fe}_{80-x}\text{M}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$:
1 — Fe—Ti—P—C; 2 — Fe—V—P—C; 3 — Fe—Cr—P—C; 4 — Fe—P—C; 5 — Fe—Co—P—C; 6 — Fe—Ni—P—C

дической таблице Менделеева, понижают величину T_x , а элементы, расположенные левее, повышают ее. Следовательно, T_x сильно зависит от среднего числа внешних электронов, определяющих связь между атомами металла в сплаве (рис. 4.22 [15]). Если путем ле-

гирования ввести вакантные состояния, которые увеличивают концентрацию s - и d -электронов, дающих вклад в связь атомов металла, T_x повысится. При этом усиливается связь между атомами металла и металлоида (P, C).

Таким образом, увеличение силы межатомной связи приводит к снижению подвижности атомов (т. е. к ослаблению диффузии), что, в свою очередь выражается в повышении температуры кристаллизации сплава.

Глава 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе описываются магнитномягкие аморфные сплавы, получаемые при закалке из жидкого состояния в виде тонких лент толщиной ~ 30 мкм.

Магнитные материалы наряду с полупроводниками и диэлектриками жизненно важны для электронной промышленности, поэтому они заслуживают особого рассмотрения. До недавнего времени круг магнитных материалов ограничивался кристаллическими металлическими сплавами, интерметаллидами и оксидами (ферриты и т. п.). Однако в последнее время интенсивно исследуется магнетизм аморфных металлов и сплавов и уже отчетливо просматриваются некоторые направления практического использования аморфных магнетиков. В настоящее время находят применение магнитномягкие ленточные аморфные ферро- и ферримагнетики, представляющие собой сплавы переходных металлов с металлоидами. Научная проблема получения таких материалов путем быстрого охлаждения из жидкого состояния сегодня становится важной прикладной отраслью техники. Можно утверждать, что вслед за эрой кристаллических магнитных материалов наступит эра новых магнитных металлических материалов, каковыми являются аморфные сплавы.

В первых разделах этой главы в общих чертах описываются основные магнитные свойства аморфных металлических материалов. Далее упор будет сделан на аморфных ферромагнитных материалах, обладающих одним важным отличительным свойством — высокой магнитной проницаемостью, т. е. на магнитномягких аморфных сплавах. Поскольку существенную роль здесь играют процессы намагничивания, особое внимание будет уделено рассмотрению доменной структуры аморфных металлов, явлениям магнитоstriction и магнитной анизотропии. Наконец, будет дан краткий анализ магнитных свойств с точки зрения практического использования аморфных металлических материалов.

Исследование магнетизма аморфных металлов в последнее время развивается весьма интенсивно, однако в этой области есть

еще много нерешенных проблем, в частности до сих пор не выработана общая теория магнетизма аморфных металлов. Магнитные явления, протекающие в аморфных металлах, пока еще трудно объяснить с единой точки зрения. В настоящей главе мы кратко остановимся только на вопросах, касающихся высокой магнитной мягкости аморфных металлов и покажем возможности разработки сплавов и способов их термической обработки, основываясь на физике явлений, присущих этим материалам, а также практического их использования.

5.2. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как хорошо известно, в основе действия постоянных магнитов и магнитных сердечников, изготовленных из кристаллических металлических сплавов и химических соединений, лежит явление ферромагнетизма. Прежде всего необходимо отметить, что источником магнетизма является наличие магнитного момента, возникающего благодаря собственному спиновому моменту импульса электрона. Вещества, способные к сильному намагничиванию, именуемые в дальнейшем магнетиками, можно подразделить на так называемые ферромагнетики и ферримагнетики. В ферромагнетиках все магнитные моменты атомов параллельны друг другу¹, в ферримагнетиках магнитные моменты атомов антипараллельны и имеют различную величину, так что суммарный момент отличен от нуля. Основной причиной возникновения ферромагнитного состояния спонтанного намагничивания в таких веществах является внутренняя структура их атомов².

Ферромагнетизм наблюдается в 3d-переходных металлах (железе, кобальте, никеле), в гадолинии и некоторых других редкоземельных металлах³, а также в сплавах на их основе и интерметаллидах. Ферримагнетики — это сложные оксиды, содержащие ферромагнитные элементы. Так как все перечисленные вещества являются кристаллическими, можно было бы предположить, что для параллельного упорядочения магнитных моментов необходимо наличие регулярного расположения атомов. Однако в 1947 г. Бреннер [1] наблюдал явление ферромагнетизма в полученной электролитическим осаждением аморфной пленке Co — P. Позже Губанов [2] теоретически показал, что для упорядоченности магнитных моментов регулярность и симметрия атомных конфигураций необяза-

¹ Это относится к случаю так называемого коллинеарного магнитного порядка, характерного для 3d-металлов. В ферромагнитных РЗМ наблюдается более сложное, неколлинеарное, магнитное упорядочение магнитных моментов (например, типа геликоидальной структуры, как в Ho или Er). *Прим. ред.*

² Это необходимое условие (атомы должны иметь внутреннюю нестроеноую 3d- или 4f-оболочку), но не достаточное. Второе условие появления ферромагнетизма — это характер обменного взаимодействия между спинами, при котором обменный интеграл должен быть положительным. *Прим. ред.*

³ В, Tb, Dy, Ho, Er и Tm (атомные номера от 65 до 69). В отличие от ферромагнитных 3d-металлов температуры Кюри перечисленных РЗМ значительно ниже комнатной температуры (например, у Dy $T_C \approx 85$ K). *Прим. ред.*

тельны. Тем самым было обосновано, что ферромагнетизм может проявляться не только в кристаллах, но и в жидкостях и аморфных твердых телах.

На рис. 5.1 показан наиболее простой случай ферромагнитного состояния: магнитные атомы неупорядоченно расположены в пространстве, но все магнитные моменты выстраиваются взаимно параллельно. Характерно, что в этом случае вектор магнитной поляризации¹ имеет строго фиксированное направление, спонтанная

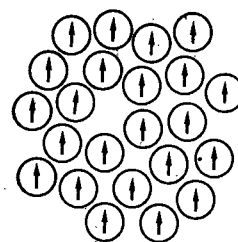


Рис. 5.1. Простой аморфный ферромагнетик

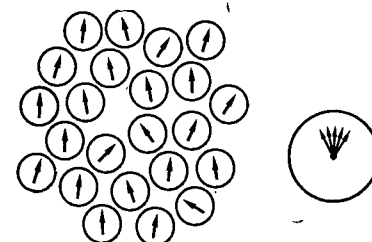


Рис. 5.2. Неупорядоченный аморфный ферромагнетик

намагниченность стремится к насыщению. При этом благодаря особенностям обменного взаимодействия между магнитными моментами могут проявляться и взаимодействия других типов, отличные от ферромагнитного². Другой случай представлен на рис. 5.2. Здесь магнитные моменты стремятся взаимно уменьшить друг друга, при этом ферромагнитное состояние совершенно не насыщено. Однако, поскольку угол между магнитными моментами не равен 180° , возникает возможность для появления спонтанного намагничивания. Такое состояние, как полагают, действительно может иметь место в соединениях типа DyNi, относимых к неупорядоченным ферромагнетикам, или сперомагнетикам [3]. Предполагают, что подобное магнитное состояние возникает, когда наряду с относительно слабым обменным взаимодействием существует локальная магнитная анизотропия, вследствие которой возникает неупорядоченность в расположении магнитных моментов атомов. Например, в соединениях РЗМ магнитная анизотропия возникает за счет того, что из-за сильных нормальных³ спиновых взаимодействий магнитные моменты ионов отклоняются в разные стороны. 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 нарушать-

¹ Другими словами, намагниченность. *Прим. ред.*

² Например, антиферромагнитное взаимодействие, когда обменный интеграл меньше нуля. *Прим. ред.*

³ Т. е. магнитных взаимодействий. *Прим. ред.*

ся и в результате конкуренции процессов упорядочения и разупорядочения могут возникать спиновые конфигурации¹, подобные тем, что показаны на рис. 5.2. Наличие локальной магнитной анизотропии слабо сказывается на величине спонтанной намагниченности, а температура Кюри при этом понижается [4, 5].

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 , взаимодействия $AA - BB$ положительны, а взаимодействия $A - B$ отрицательны², то возникает состояние, в котором магнит-

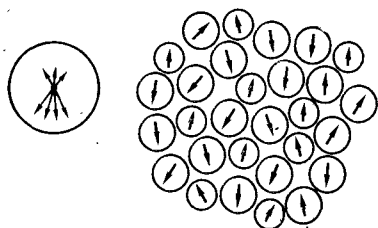


Рис. 5.3. Аморфный ферримагнетик

ные моменты A и магнитные моменты B противоположны друг другу (рис. 5.3). Когда магнитный момент B больше магнитного момента A , или наоборот, возникает спонтанный магнетизм, который определяется как ферримагнетизм. На рис. 5.3 магнитные моменты A и B антипараллельны, но магнитные моменты атомов одного сорта могут быть разориентированы на малые углы и поэтому так же, как и в случае, показанном на рис. 5.2, может возникнуть влияние локальной магнитной анизотропии. Таким образом, в зависимости от локальных колебаний направления магнитного момента ферримагнетика, как и ферромагнетика, можно назвать неупорядоченными ферримагнетиками или спериферримагнетиками [3]. В качестве примера аморфных ферримагнетиков можно указать на аморфные пленочные сплавы на основе РЗМ с Fe и Co [6, 7], весьма перспективные для применения в устройствах магнитной записи. В магнитном поведении таких сплавов проявляется так называемый компенсационный эффект, характерный для ферримагнетиков вообще [8, 9].

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 которых 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 маг-

нитными моментами A и B имеются существенные различия, то может возникнуть сильная наведенная магнитная анизотропия¹. Важным обстоятельством при этом является формирование пузырьковой (bubble) доменной структуры в аморфных магнитных тонких пленках².

Из сказанного ясно, что в аморфном состоянии, характеризующимся отсутствием упорядоченности в расположении атомов, может иметь место упорядоченное магнитное состояние, в котором магнитные моменты расположены более или менее параллельно. Это служит причиной возникновения в аморфном состоянии сильного спонтанного намагничивания, т. е. ферро- и ферримагнетизма.

5.3. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ (Fe, Co, Ni) — МЕТАЛЛОИД

В предыдущем разделе было показано, что в аморфных веществах, так же как и в кристаллических, существует ферро- и ферримагнетизм. Магнитномягкие аморфные сплавы, составляющие предмет настоящей главы, представляют собой сплавы железа, кобальта или никеля с другим металлом или металлоидом. Предполагается, что они являются простыми ферромагнетиками, типа показанного на рис. 5.1. Данный раздел посвящен рассмотрению спонтанного магнетизма как основного проявления магнетизма в этих веществах. Мы остановимся также на обсуждении температуры Кюри и некоторых других магнитных параметров.

Измеряя намагниченность вдоль оси в направлении длины аморфной ленты (в дальнейшем для краткости будем говорить просто «ось ленты»), можно наблюдать явление магнитного насыщения и петлю гистерезиса, точно такие же, как и в обычных кристаллических ферромагнетиках. Отсюда следует, что в аморфных металлических лентах внутренняя намагниченность разбита на части — магнитные домены. Предполагают, что намагничивание аморфных металлов происходит путем перемещения границ магнитных доменов и вращения вектора спонтанной намагниченности.

В начале процесса намагничивания величина намагниченности растет пропорционально напряженности внешнего магнитного поля, однако с увеличением поля намагниченность асимптотически стремится к некоторому предельному значению, так что и для аморфных ферромагнетиков выполняется асимптотический закон приближения к насыщению. Для магнитномягких аморфных металлических лент намагниченность насыщения достигается при весьма высоких значениях напряженности внешнего магнитного поля [во многих случаях эти значения составляют $(8 \div 80) \cdot 10^3$ А/м]. Величина спонтанной намагниченности уменьшается с ростом температуры и в точке Кюри (T_c) становится равной нулю. При разработке магнитных материалов необходимо находить такие, у ко-

¹ Ферромагнетики с подобными магнитными структурами определяют также, как неколлинеарные неупорядоченные ферромагнетики. Прим. ред.

² Имеется в виду электростатическое взаимодействие обменного типа, энергия которого зависит от пространственной ориентации взаимодействующих спинов. Прим. ред.

¹ Ось этой анизотропии перпендикулярна поверхности ленты. Прим. ред.

² Эти материалы с так называемыми цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД). Прим. ред.

торых при высокой температуре Кюри величина спонтанной намагниченности M_s в области от 0 К до комнатных температур была бы довольно большой. При этом наиболее важным является вопрос о влиянии химического состава на значения магнитных характеристик (M_s , T_C и др.).

5.3.1. Магнитный момент

Величина спонтанной намагниченности при 0 К (M_{s0}) связана со средним магнитным моментом атома (измеренным в единицах μ_B) следующим образом:

$$M_{s0} = \tilde{\mu} N_A d \beta / A, \quad (5.1)$$

где N_A — число Авогадро; d — плотность; β — постоянная; A — средняя атомная масса для данного состава.

В аморфных сплавах носителями магнетизма являются атомы переходных металлов — железа, кобальта, никеля или хрома, марганца и др., а атомы, стабилизирующие аморфное состояние (металлоиды типа фосфора, бора, углерода, кремния, германия), являются немагнитными. Поэтому μ определяется только величиной магнитного момента магнитных атомов металлов $\tilde{\mu}_f$ и их концентрацией c в сплаве:

$$\tilde{\mu} = c \tilde{\mu}_f + (1 - c) \tilde{\mu}_n = c \tilde{\mu}_f, \quad (5.2)$$

где $\tilde{\mu}_n$ имеет смысл магнитного момента металлоидного атома, его величина принимается равной нулю.

На рис. 5.4 показаны величины магнитных моментов атомов железа и кобальта в аморфных сплавах различного состава [11—17]. На этом же рисунке показаны значения μ_f кристаллических

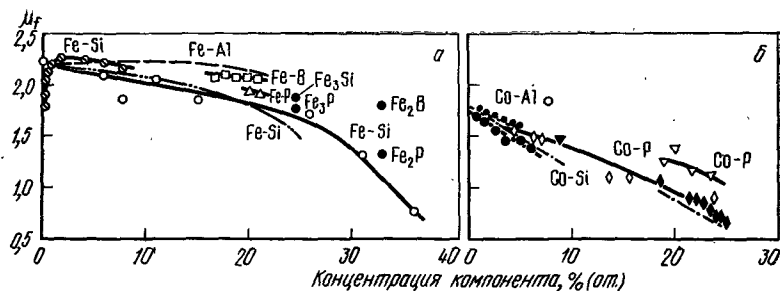


Рис. 5.4. Магнитный момент аморфных сплавов на основе железа (а) и кобальта (б):

а — кристаллические сплавы: Fe—Al, Fe—Si [11, 12] (значения показаны штриховыми линиями); аморфные сплавы: Fe—B [13], Fe—P [13], Fe—Si [14]; химические соединения: Fe₃Si [17], Fe₃P [17], Fe₂B [17], Fe₂P [17]; б — кристаллические сплавы: Co—Al, Co—Si [11] (значения показаны точками); аморфные сплавы: Co—P [15, 16]; химические соединения: Co₃B, Co₂B [17]

твердых растворов на основе РЗМ и химических соединений. Из сравнения величины μ_f этих веществ видно, что:

1) в сплаве на основе железа и кобальта μ_f уменьшается с увеличением концентрации металлоидов; ферромагнетизм не проявляется в аморфных сплавах никеля с металлоидами;

2) в кобальтовых сплавах μ_f сравнительно гладко изменяется с концентрацией металлоида; магнитный момент этих сплавов слабо зависит от характера атомных конфигураций и практически одинаков для кристаллических твердых растворов, химических соединений и аморфных структур; μ_f сплавов железа, напротив, сильно различается для аморфного и кристаллического состояния, причем эта интересная особенность характерна для многих сплавов на основе железа.

Таким образом, в сплавах железа μ_f имеет наибольшую величину, поэтому эти сплавы как магнитные материалы особенно важны, и в этой связи понятен интерес, проявляемый к их детальному изучению. На рис. 5.5 представлены зависимости μ_f аморфных сплавов Fe₈₀(B_{1-x}X_x)₂₀ от концент-

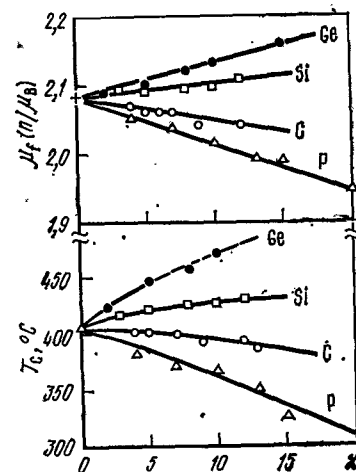


Рис. 5.5. Магнитный момент и температура Кюри аморфных сплавов Fe₈₀(B_{1-x}X_x)₂₀ (X—Ge, Si, C, P) [18]

Рис. 5.6. Зависимость магнитного момента от концентрации железа, кобальта и никеля в сплавах (магнитный момент показан как число магнетонов Бора на один атом железа, кобальта или никеля); концентрации сплавов приведены в относительных единицах:

1 — (FeNi)₈₀P₁₀B₁₀ [19]; 2 — (FeNi)₈₀B₂₀ [20, 21]; 3 — (FeNi)₈₀P₂₀ [22]; 4 — (FeNi)₈₀P₂₀ [22]; 5 — (FeCo)₈₀P₁₀B₁₀ [19]; 6 — (FeCo)₈₀B₂₀ [23]; 7 — (FeCo)₈₀P₂₀ [22]; 8 — (CoNi)₇₈P₁₄B₈ [24]; 9 — (CoNi)₇₈Si₁₀B₁₂ [25]; 10 — (CoNi)₈₀P₂₀ [22]; 11 — кристаллические Fe—Co, Co—Ni, Fe—Ni

рации x металлоида. Германий и кремний повышают μ_f , а углерод и фосфор, напротив, снижают μ_f .

Понятно, что аморфные сплавы Fe—B—Si могут быть перспективными для использования их в качестве сердечников трансфор-

маторов, поскольку эти сплавы имеют высокие значения $\tilde{\mu}_f$ и T_c и сравнительно большую индукцию насыщения ($\sim 1,7$ Тл).

Представление о характере изменений магнитного момента $\tilde{\mu}_f$ в сплавах на основе железа, кобальта и никеля дает рис. 5.6. На рисунке по оси абсцисс отложены относительные концентрации Fe, Co, Ni; в одинаковом масштабе для сплавов Fe—Co, Co—Ni (верхняя ось абсцисс); на нижней оси абсцисс отложены концентрации никеля для сплавов Fe—Ni в удвоенном масштабе. На построенной таким образом диаграмме представлены зависимости $\tilde{\mu}_f$ для квазибинарных сплавов трех типов. Интересно было бы провести сравнение этих кривых с кривой Слэтера — Полинга, показывающей зависимость $\tilde{\mu}_f$ от среднего числа валентных электронов. В настоящее время пока трудно оценить влияние металлоидов на количество валентных электронов в металлах, входящих в состав аморфных сплавов, здесь много неясного, однако установлено, что имеется прямая связь между количеством валентных электронов и концентрацией металлоидов. Кроме того, кривая Слэтера — Полинга указывает на то, что $\tilde{\mu}_f$ зависит не только от концентрации, но и от сорта металлоидных атомов.

Есть еще одно интересное обстоятельство. В кристаллических сплавах с о.д.к. и г.д.к. решеткой число внешних электронов приблизительно равно восьми, но при переходе от о.д.к. к г.д.к. структуре $\tilde{\mu}_f$ изменяется довольно резко. В аморфных же сплавах, где структура атомных конфигураций определяется главным образом химическим составом, величина $\tilde{\mu}_f$ изменяется довольно гладко на

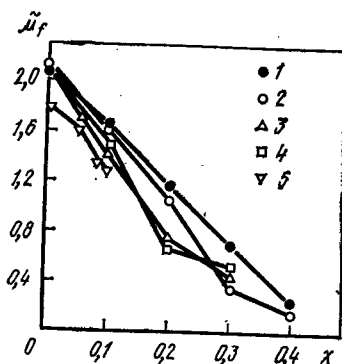


Рис. 5.7. Зависимость магнитного момента аморфных сплавов на основе железа от концентрации Mn, Cr, V [128]:
1 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ [26];
2 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ [19];
3 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ [19];
4 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ [19];
5 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [27]

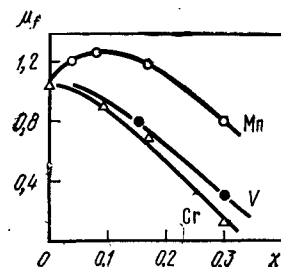


Рис. 5.8. Зависимость магнитного момента аморфных сплавов на основе кобальта от концентрации Mn, Cr, V [19]:
1 — $\text{Co}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$; 2 — $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$;
3 — $(\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$;
4 — $(\text{Co}_{1-x}\text{V}_x)_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$

протяжении всей области составов. В этом проявляется существенная разница между кристаллическими и аморфными твердыми телами [19]. Кроме того, в кристаллических сплавах Fe—Co величина μ_f максимальна для состава примерно $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, а в аморфных сплавах ее максимум сильно сдвинут в сторону железа.

Наконец, в заключение этого краткого очерка необходимо рассмотреть характер изменения $\tilde{\mu}_f$ при легировании сплава переходными неферромагнитными металлами такими, как марганец, хром, ванадий и др. Примеры для сплавов на основе железа показаны на рис. 5.7 [19, 26, 27], а для сплавов на основе кобальта — на рис. 5.8 и 5.9. При замене железа марганцем, хромом или ванадием в аморфных сплавах железо — металлоид $\tilde{\mu}_f$ уменьшается практически линейно с ростом концентрации легирующего элемента. Влияние легирующих элементов на величину $\tilde{\mu}_f$ усиливается в ряду Mn, V, Cr, что отличает их от кристаллических сплавов Fe—(Mn, Cr, V) подобных составов. Можно сказать, что в аморфных металлах происходит своего рода «разбавление» ферромагнетизма атомами марганца, хрома и ванадия. В сплавах на основе кобальта $\tilde{\mu}_f$ монотонно уменьшается при легировании хромом и ванадием, но при введении марганца $\tilde{\mu}_f$ вначале увеличивается и начинает уменьшаться, лишь когда концентрация марганца превысит 0,1.

Аналогичным образом изменяется $\tilde{\mu}_f$ и в сплавах Ni—Mn. Такая аналогия позволяет сделать некоторые предположения относительно возникновения аморфного ферромагнетизма. Очень важным для понимания механизма возникновения аморфного ферромагнетизма является описанное выше аномальное поведение сплавов на основе железа. Однако вопрос о природе аморфного ферромагнетизма пока еще является спорным и выходит за рамки данной книги. Отметим только, что сплавы Co—Mn, по сравнению с другими кобальтовыми сплавами, проявляют довольно сильный магнетизм, что важно с точки зрения их практического применения.

5.3.2. Температура Кюри

Кроме магнитного момента необходимо рассмотреть еще одну важную характеристику аморфных магнитных сплавов — температуру Кюри. На рис. 5.10 и 5.11 приведены зависимости темпера-

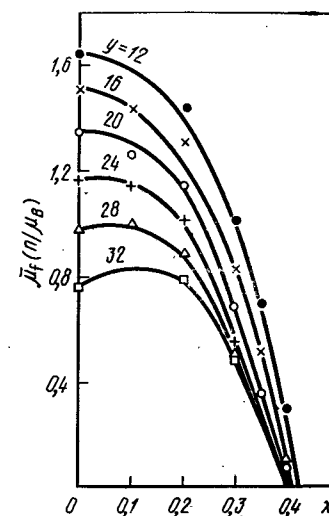


Рис. 5.9. Зависимость магнитного момента аморфных сплавов на основе кобальта $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{100-y}\text{B}_y$ от концентрации Mn(x) и V(y)

туры Кюри, с одной стороны, от концентраций металлоидов в сплавах и, с другой, от содержания в сплаве железа, кобальта и никеля при постоянной концентрации металлоидов. Как видно из рис. 5.10, T_C сплавов на основе кобальта монотонно понижается с ростом концентрации металлоидов, при этом не заметно особых

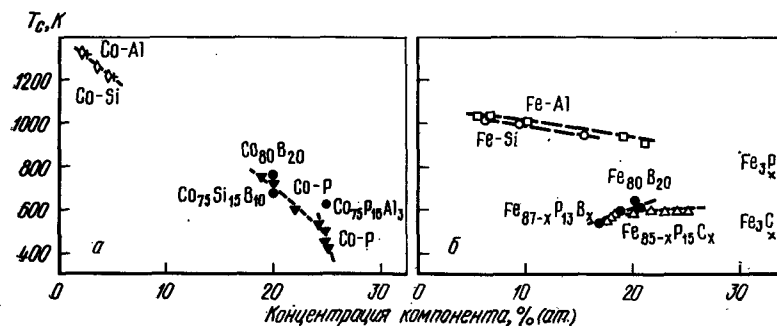


Рис. 5.10. Зависимость температуры Кюри аморфных сплавов на основе кобальта (а) и железа (б) от содержания металлоидов:

а — аморфные сплавы: $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ [30], $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [32], CoP [16], $\text{Co}_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [33]; кристаллические сплавы: Co—Al , Co—Si [11];
б — аморфные сплавы: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ [30], $\text{Fe}_{87-x}\text{P}_{13}\text{B}_x$ [31]; кристаллические сплавы: Fe—Al , Fe—Si [11]; химические соединения: Fe_3P , Fe_3C [31]

различий между аморфным и кристаллическим состояниями. Такое монотонное изменение T_C в зависимости от химического состава сходно с соответствующим изменением μ_f . В отличие от этих сплавов, точка Кюри T_C сплавов на основе железа сильно различается для аморфного и кристаллического состояний.

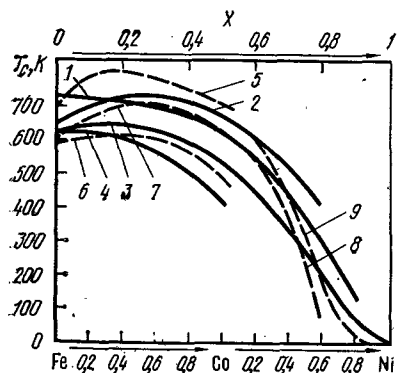


Рис. 5.11. Зависимость температуры Кюри аморфных сплавов от содержания железа, кобальта и никеля:

- 1 — $(\text{FeNi})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ [34];
- 2 — $(\text{FeNi})_{80}\text{B}_{20}$ [20, 21];
- 3 — $(\text{FeNi})_{78}\text{P}_{13}\text{B}_8$ [35];
- 4 — $(\text{FeNi})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [36];
- 5 — $(\text{FeCo})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ [25];
- 6 — $(\text{FeCo})_{75}\text{P}_{22}\text{Al}_3$ [37];
- 7 — $(\text{FeCo})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [33];
- 8 — $(\text{CoNi})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ [33];
- 9 — $(\text{CoNi})_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$ [13]

Интересно, что температура Кюри несколько снижается с увеличением концентрации железа в сплаве. Можно насчитать лишь несколько работ, посвященных исследованию этого явления [38]. В этой связи высказана точка зрения [40], что сплавы железа¹,

¹ Имеются в виду твердые растворы замещения, образованные элементами, которые стабилизируют г. ц. к. структуру железа (Cr, Ni, Mn). Прим. ред.

обладающие г.ц.к. и г.п. структурой, антиферромагнитны. Эти структуры характеризуются высокими значениями координационных чисел в первой координационной сфере, которые выше, чем таковые для о.ц.к. структуры. Аморфные структуры также характеризуются большими координационными числами в первой координационной сфере. В этом отношении наиболее важным предположением может быть то, что ферромагнетизм, связанный с атомами железа в плотноупакованных структурах с высокими координационными числами, имеет тенденцию исчезать¹. Однако это предположение нуждается еще в солидной экспериментальной проверке и должно быть подтверждено теоретически.

На рис. 5.11 приведено изменение величины T_C в зависимости от содержания железа, кобальта и никеля в сплавах при фиксированной концентрации металлоидов. Ось абсцисс здесь построена так же, как и на рис. 5.6. В сплавах Fe—Co и Fe—Ni различия в температуре Кюри могут достигать до 100°C в зависимости от сорта и концентрации атомов металлоида, но сама T_C довольно высока. Это отражает характер обменных взаимодействий между магнитными моментами атомов, которые сильнее между атомами разных сортов, чем между атомами одного сорта. Наиболее сильное обменное взаимодействие — между атомами железа и кобальта. Краткое обобщение сведений о температуре Кюри аморфных сплавов сводится к следующему.

1. Сплавы Fe—Co имеют высокую температуру Кюри.
2. При малом содержании кобальта в сплавах Ni—Co величина T_C лежит в области климатических температур.
3. При большом содержании железа в сплавах Fe—Co наряду с ростом магнитного момента наблюдается некоторое снижение температуры Кюри.

5.3.3. Температурная зависимость намагниченности

Так как магнитные материалы используются главным образом при климатических температурах, важным параметром является намагниченность при этих температурах. Хорошо известно, что величина спонтанной намагниченности в ферромагнетиках уменьшается с повышением температуры. Это падение намагниченности, слабое при относительно низких температурах, резко возрастает с приближением к точке Кюри. Температурные изменения намагниченности сопровождаются так называемыми кооперативными эффектами. Слабые изменения намагниченности в области низких температур, вероятно, связаны с механизмом спиновых волновых возбуждений, когда намагниченность пропорциональна $T^{3/2}$. В ре-

¹ Это может быть обусловлено усилением антиферромагнитного взаимодействия между атомами железа. Прим. ред.

² В отличие от кристаллических ферромагнетиков, закон « $3/2$ » в аморфных сплавах соблюдается до сравнительно высоких температур, составляющих $\sim 0,5 T_C$. Прим. ред.

зультате исследования температурной зависимости намагниченности многих аморфных сплавов в целом установлено, что:

1) низкотемпературные изменения намагниченности могут быть описаны в спиновом волновом приближении [27, 38, 41];

2) изменения намагниченности при высоких температурах происходят слабее, чем по функции Бриллюэна [42—44].

Последнее, вероятно, происходит из-за наличия локальной анизотропии и дисперсии обменных взаимодействий [4, 45—47].

На рис. 5.12, а и б приведены температурные изменения спонтанной намагниченности некоторых аморфных сплавов. Видно, что

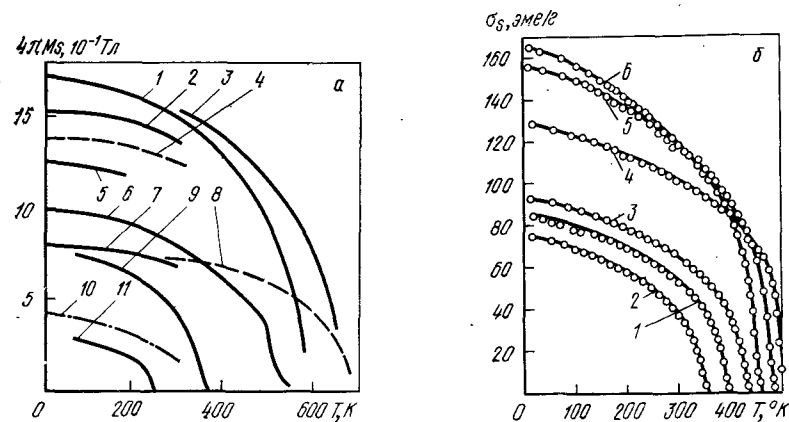


Рис. 5.12. Температурные зависимости спонтанной намагниченности [125] (а) и намагниченности насыщения [48] (б) аморфных сплавов:

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$ (1); $\text{Fe}_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (2); $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (3); $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (4); $(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (5); $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (6); $\text{Co}_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (7); $(\text{Fe}_{0,07}\text{Co}_{0,93})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (8); $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ (9); $(\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (10); $\text{Ni}_{75}\text{P}_{16}\text{B}_8\text{Al}_3$ (11); б — сплавы: $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (1); $\text{Fe}_{4,7}\text{Co}_{70,3}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (2); $\text{Fe}_{11,2}\text{Co}_{63,8}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (3); $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{40}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (4); $\text{Fe}_{67}\text{Co}_8\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (5); $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (6)

в зависимости от химического состава, могут быть следующие случаи:

1) при высокой намагниченности при низких температурах может быть низкая температура Кюри;

2) при малых значениях намагниченности при низких температурах, наоборот, температура Кюри может быть высокой;

3) при высокой намагниченности при обычных температурах может наблюдаться и высокая температура Кюри.

Показано, что большой намагниченностью при комнатной температуре обладают не сплавы железа, а сплавы железа с кобальтом.

5.4. ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

В этом разделе рассматривается поведение аморфных металлических лент при намагничивании. Для понимания такого свойства аморфных магнитных материалов, как высокая магнитная проницаемость (что является темой настоящей главы), очень важно изучить основные закономерности процессов намагничивания.

В аморфной структуре на рис. 5.1 все магнитные моменты расположены параллельно друг другу и направление суммарного магнитного момента в этом случае совпадает с направлением каждого магнитного момента. Это идеальный случай, когда не учитываются ни локальные изменения ближнего порядка, плотности или химического состава, ни какие-либо деформации. При этом отсутствует какая-либо магнитная анизотропия. Такая ситуация никогда не реализуется в кристаллическом состоянии. Кроме того, поскольку неупорядоченная аморфная структура макроскопически однородна во всем объеме образца, свойства также должны быть однородными. Однородность структуры проявляется, в частности, в том, что в аморфном состоянии отсутствуют такие дефекты, препятствующие перемещению границ доменов (толщина которых обычно $\sim 10^2 \text{ \AA}$), как границы зерен, поры, включения и т. д. Можно ожидать, что именно благодаря этим своим особенностям аморфные ферромагнетики имеют чрезвычайно высокую магнитную проницаемость. В так называемых нулевых ферромагнетиках, обладающих идеальной магнитной анизотропией, 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. 5.13, в этом случае направление вращения магнитного момента в некоторых частях образца одинаково, в результате чего может возникнуть так называемая круговая доменная структура.

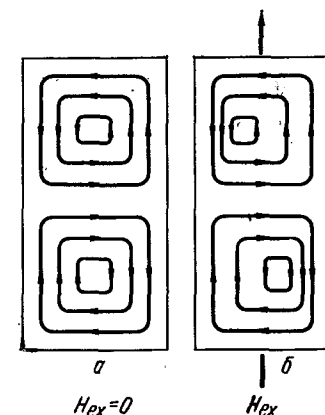


Рис. 5.13. Схема распределения намагниченности в полностью изотропном ферромагнетике [49]

В кристаллических веществах, где направления магнитного момента и оси легкого намагничивания в различных доменах отличаются, ситуация существенно иная. В свое время Киттель указывал, что в веществах, в которых магнитная анизотропия стремится к нулю, ширина доменных стенок существенно увеличивается, что может привести к образованию доменной структуры, подобной круговой. Действительно, круговая доменная структура наблюдается, например, в пермаллоях, но она, как ус-

тановлено методом электронной микроскопии, весьма локальна и имеет характерную тонкую структуру [50]. При этом, поскольку процесс намагничивания происходит не посредством движения круговых доменов, а границы доменов не перемещаются на сколько-нибудь значительные расстояния, 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.

Таким образом, аморфные металлы как магнитномягкие материалы весьма привлекательны. Свойство высокой магнитной проницаемости аморфных металлов является наиболее очевидным и первоначально именно этому свойству уделяли основное внимание. Например, можно сослаться на работу [51] как одну из наиболее ранних (1967 г.), где изучалось намагничивание переменным током сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{12,5}\text{C}_{7,5}$. Здесь, однако, коэрцитивная сила составила ~ 240 А/м, поэтому данный сплав трудно квалифицировать как магнитномягкий материал. В более поздних исследованиях на лентах из аморфных сплавов на основе железа, никеля и кобальта, полученных закалкой из жидкости, были определены характеристики процесса статического намагничивания: в 1974 г. на сплаве $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [52], и затем в 1975 г. на сплавах $(\text{Fe}-\text{Ni})-\text{P}-\text{B}$ [53]. В этих материалах при индукции насыщения 1,0—1,3 Тл коэрцитивная сила составила 8—0,8 А/м, поэтому они оказались перспективными как магнитномягкие материалы. После этого в 1975—76 гг. еще лучшие характеристики получены на сплавах $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [54—56] и CoFePB [57, 58], обладающих к тому же практически нулевой магнитострикцией. С тех пор исследования в этой области развиваются очень интенсивно (см. гл. 10).

5.4.1. Петля гистерезиса

Аморфные сплавы, изготовленные по методу закалки из жидкого состояния, как правило, представляют собой тонкие ленты толщиной 20—60 мкм и шириной от одного до нескольких десятков миллиметров. При изучении процессов намагничивания таких лент можно пользоваться одним из способов, показанных на рис. 5.14. В первом способе используется цилиндрический соленоид, в который вставляется аморфная лента (диаметр соленоида составляет 1—3 см, а длина его — около 15 см). Во втором способе лента, свернутая в спираль, помещается внутрь тороидальной обмотки. Наконец, в третьем способе из широкой ленты вырезаются кольца, которые также помещаются внутрь тороидальной обмотки. При таких схемах можно получить обычные петли гистерезиса в координатах $B-H$, при этом несмотря на малую толщину ленты получается довольно высокая чувствительность измерений.

Протекание процесса намагничивания зависит от таких факторов, как форма образца, химический состав, способ изготовления, скорость закалки, термообработка, прокатка, степень растяжения

и т. д. Соответствующим образом изменяются и характеристики кривых намагничивания. Рассмотрим, например, кривую намагничивания, полученную при наложении поля вдоль оси аморфной

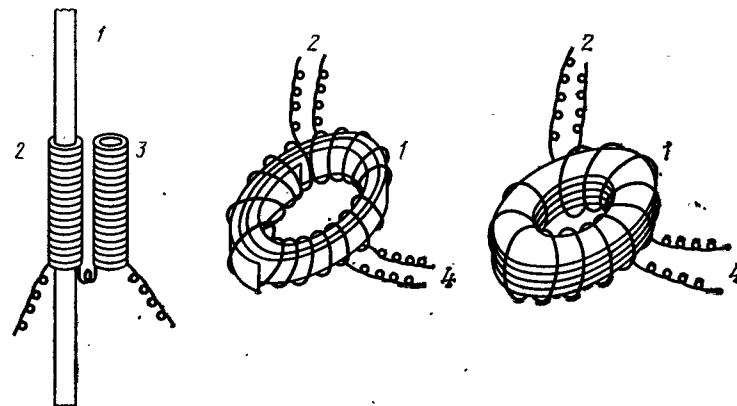


Рис. 5.14. Различные виды образцов и схемы измерения намагниченности быстрозакаленных аморфных лент в слабых магнитных полях:

а — прямая лента; б — тороидальный сердечник; в — кольцевой сердечник; 1 — аморфная лента; 2 — измерительная обмотка (возбуждения); 3 — компенсирующая обмотка; 4 — намагничивающая обмотка

ленты $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, закаленной на центрифуге (рис. 5.15). Анализ этой кривой позволяет сделать следующее заключение:

1) в области слабых магнитных полей образуется петля гистерезиса, в сильных магнитных полях происходит насыщение, намагничивание аморфной ленты происходит так же, как и кристаллических ферромагнетиков, что обусловлено тем, что намагничивание в обоих случаях происходит путем легко достижимого смещения границ доменов и обратимого вращения вектора спонтанной намагниченности M_s ;

2) коэрцитивная сила имеет величину ~ 8 А/м, что соответствует средним значениям коэрцитивной силы для магнитно-мягких материалов;

3) для насыщения необходимы сильные магнитные поля, при этом коэрцитивная сила достигает значений в тысячу раз меньших этих полей, остаточная намагниченность мала;

4) с увеличением напряженности магнитного поля намагниченность изменяется прерывисто (скачки Баркгаузена).

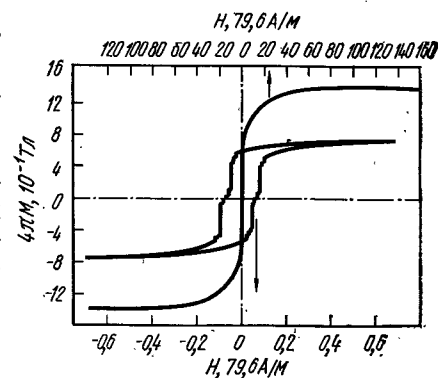


Рис. 5.15. Кривая намагниченности аморфной ленты из сплава $\text{Fe}-13\text{P}-7\text{C}$ после закалки на центрифугу [52]

Ранее предполагалось, что поскольку аморфные сплавы имеют изотропную и однородную в магнитном отношении структуру, они должны легко намагничиваться. Подтверждением этому может служить то, что коэрцитивная сила не превышает 8 А/м. Однако видно, что аморфные ферромагнетики, согласно 3 и 4, могут проявлять анизотропию при намагничивании, т. е. доменные стенки при своем перемещении преодолевают потенциальный барьер. Это указывает на то, что аморфные металлические ленты не всегда находятся в идеально однородном магнитном состоянии. Магнитная анизотропия аморфных сплавов как следствие неоднородности их магнитного состояния, хотя полностью не разрушается при термообработке, но все же, за счет протекания процессов структурной релаксации значительно уменьшается, вследствие чего аморфные сплавы становятся гораздо более магнитномягкими. Возможность улучшения магнитных свойств аморфных сплавов является сейчас стимулом для разработки новых химических составов, совершенствования способов изготовления и режимов термической обработки. При этом сам поиск оптимальных составов и режимов улучшения магнитных свойств способствует в конечном итоге лучшему пониманию физики процессов намагничивания аморфных ферромагнетиков.

5.4.2. Доменная структура

Для более полного понимания процесса намагничивания и причин появления гистерезиса в аморфных ферромагнетиках (рис. 5.15) необходимо рассмотреть их доменную структуру. На рис. 5.16 показана структура аморфной ленты из сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$. В работе [59] установили связь между такой доменной структурой и особенностями кривой намагничивания. Основные выводы, сделанные в [59], следующие.

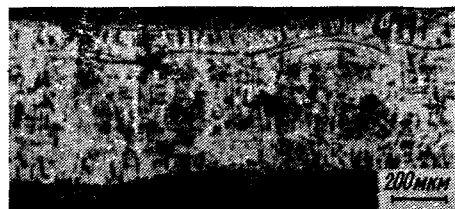


Рис. 5.16. Доменная структура образца, кривая намагничивания которого приведена на рис. 5.15. (в состоянии остаточной намагниченности) [59, 60]. Данные получены методом Биттера

1. На концах ленты часто наблюдается характерный узор, ориентированный вдоль оси ленты. Этот узор соответствует образованию доменов, разделенных 180° -ными границами (коэрцитивная сила составляет ~ 8 А/м); в слабых магнитных полях эти границы перемещаются параллельно оси ленты. Образование петли гистерезиса происходит, когда возможно перемещение этих 180° -ных доменных границ.

2. Наблюдаются длинные извилистые линии, проходящие от

концов ленты к ее центральной части, которые изгибаются и пересекают ось ленты. С наличием этих линий связаны, вероятно, большие значения коэрцитивной силы (800 А/м и выше). Не ясен, однако, характер перемещения этих линий в центральной части ленты. Тем не менее, отсюда следует, что в центральных частях ленты контролирующим фактором является вращение вектора намагниченности.

3. Наблюдаются причудливо изгибающиеся 180° -ные границы доменов, окружающие тонкие зигзагообразные (лабиринтные) группы доменов. На рис. 5.17 видно, что такая структура стремится к расширению. В отсутствии магнитного поля (рис. 5.17, а) структура выражена нечетко, но с увеличением напряженности магнитного поля доменные стенки перемещаются в плоскости ленты перпендикулярно направлению поля и лабиринтная структура становится более отчетливой (рис. 5.17 б и в). При перемене на-

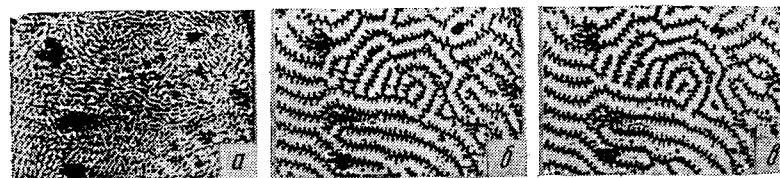


Рис. 5.17. Увеличенное изображение доменной структуры, показанной на рис. 5.16 [59]:

а — в состоянии остаточной намагниченности; б — в магнитном поле, перпендикулярном плоскости ленты; в — в магнитном поле, антипараллельном магнитному полю на рис. 5.17, б

правления магнитного поля узор лабиринтной структуры также изменяется, при этом белые участки становятся черными, и наоборот. При сильном магнитном поле лабиринтная структура исчезает [59]. Предполагают, что такая лабиринтная структура отражает образование основных доменов¹. Простейшая схема основных доменов приведена на рис. 5.18. Приложение сильного магнитного поля вдоль оси ленты приводит к вращению векторов M_s основных доменов и к исчезновению лабиринтной доменной структуры. Критическое поле для такого вращения составляет $(8 \div 12) \cdot 10^3$ А/м, что практически соответствует насыщению кривой намагничивания на рис. 5.15.

В лентах из других аморфных сплавов, полученных закалкой на диске, например $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [61], FeNiPB [62], CoSiB [60], FeCoSiB [60], также обнаружены домены, разделенные 180° -ными границами, и основные домены (лабиринтной структуры, см. сноску) [70]. Разумеется, размеры и характер расположения основных доменов

¹ Очевидно, лучше назвать эти домены «основными доменами лабиринтной структуры», поскольку часто основными доменами называют те домены, смещением 180° -ных границ которых обеспечивается намагничивание в малых полях. Прим. ред.

различаются в зависимости от химического состава и способа получения сплава, и, хотя это сравнительно мало влияет на величину коэрцитивной силы (она по-прежнему остается небольшой), поле, необходимое для намагничивания до насыщения (см. рис. 5.15),

может отличаться от нее более, чем в 1000 раз.

Появление доменов с 180° -ными границами соответствует «мягкому» намагничиванию, а основных доменов — «жесткому» намагничиванию. Далее, наличие на кривой намагничивания скачков Баркгаузена соответствует торможению 180° -ных границ доменов в одной или нескольких точках. Таким образом, неоднородность магнитной структуры становится очевидной. Причины этого мы попытаемся выяснить ниже.

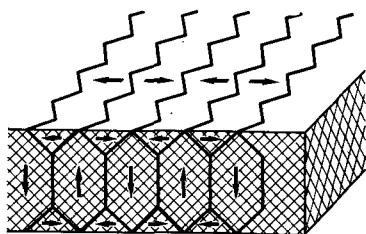


Рис. 5.18. Схема возникновения и расположения основных магнитных доменов [59, 60].

5.4.3. Магнитострикция

Хорошо известно, что важным фактором, влияющим на процесс намагничивания ферромагнетиков, является эффект магнитострикции. Она возникает вследствие магнитоупругого эффекта, который появляется из-за наличия самопроизвольной деформации в ферромагнетике. Явление магнитострикции приводит к тому, что для намагничивания необходима некоторая избыточная энергии. Это, в свою очередь, затрудняет процесс намагничивания [63]. Одноосная однородная самопроизвольная деформация приводит к возникновению напряжений, отличающихся вдоль и перпендикулярно оси ленты. Магнитострикция насыщения λ_s вдоль направления спонтанной намагниченности M_s в условиях действия напряжений σ определяет величину магнитоупругой энергии

$$E_\sigma = -3/2 \lambda_s \cos^2 \theta, \quad (5.3)$$

где θ — угол между направлением действия растягивающих напряжений¹ и вектором спонтанной намагниченности M_s . Если λ_s положительна, то величина E_σ максимальна, когда M_s и растягивающее напряжение перпендикулярны друг другу. Минимальное значение E_σ достигается тогда, когда M_s и растягивающее напряжение параллельны друг другу, если λ_s отрицательна, то, наоборот, максимальное значение E_σ достигается при условии, что направление растяжения совпадает с M_s . Величина E_σ служит мерой одноосной магнитной анизотропии, связанной с упругими напряжениями. Однако при изменении направления действия внутренних напряжений E_σ может изменяться таким образом, что эти напряжения будут препятствовать движению границ доменов,

¹ Внутренних или внешних. Прим. ред.

т. е. вызывать снижение магнитной проницаемости и рост коэрцитивной силы. Иными словами, действие неоднородных внутренних напряжений увеличивает магнитную неоднородность ферромагнетика.

Конкретные модельные расчеты проведены Керстеном. Результаты этих расчетов кратко рассматриваются в работе Тикадзуми [63]. В расчетах полагается для простоты, что внутренние напряжения σ_i задаются только одномерной гармонической функцией вдоль оси x :

$$\sigma_i = \sigma_0 \cos(2\pi x/l), \quad (5.4)$$

где l — длина волны; σ_0 — амплитуда внутренних напряжений. В этих расчетах рассматривается только доменная структура, содержащая домены с 180° -ными границами, и считается, что доменные границы перемещаются при намагничивании только вдоль оси x . В расчетах вводится гармонический потенциал¹ $\gamma(x)$, определяющий начальную магнитную проницаемость μ_0 и коэрцитивную силу H_c . С уменьшением l ширина доменных стенок δ и μ_0 также уменьшаются, а H_c возрастает. Экстремумы этих величин приблизительно могут быть выражены как²

$$\mu_{0 \min} = 2 l_s^2 / \pi \lambda \sigma_0, \quad (5.5)$$

$$H_{c \max} = \pi \lambda \sigma_0 / l_s. \quad (5.6)$$

Явление магнитострикции имеет место также и в аморфных ферромагнетиках. Причиной магнитострикции является дипольное взаимодействие между магнитными моментами электронов, которое зависит от межатомного расстояния и в аморфных структурах определяется неупорядоченными атомными конфигурациями. Магнитоупругий эффект в аморфных ферромагнетиках является причиной появления магнитной анизотропии и соответствующей ей коэрцитивной силы.

Кратко рассмотрим методы экспериментального определения магнитострикции и покажем, как формулы (5.3), (5.5) и (5.6) можно применить к аморфным металлам. При измерениях магнитострикции аморфных металлических лент, полученных закалкой из жидкого состояния, пользуются dilatометрическим методом, методом чувствительного элемента дифференциального трансформатора, методами измерения деформаций с помощью тензодатчиков. Хорошо зарекомендовал себя метод «трехэлектродной емкости», позволяющий с высокой точностью определять изменения электростатической емкости. Подробное описание экспериментов по определению магнитострикции последним из перечисленных методов, выполненных на аморфной ленте толщиной 30 мкм, можно

¹ Он имеет смысл энергии границы домена, зависящей от координаты x . Прим. ред.

² Эти формулы получены из условия, что длина волны внутренних напряжений l примерно равна ширине границы домена. Следует также отметить, что μ_0 зависит от суммарной площади границ доменов, что необходимо учитывать при анализе влияния различных факторов на эту величину. Прим. ред.

найти в работе [64]. На рис. 5.19 показана зависимость магнитострикции ($\lambda = \Delta l/l$) аморфной ленты из сплава $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{15}\text{P}_{13}\text{C}_7$ от величины магнитного поля, полученная по трехэлектродной схеме [56]. Образец в этом эксперименте представлял собой пакет из 10 кусочков ленты размером 1×2 мм. Магнитострикцию можно было измерить при намагничивании в направлениях длины, ширины и

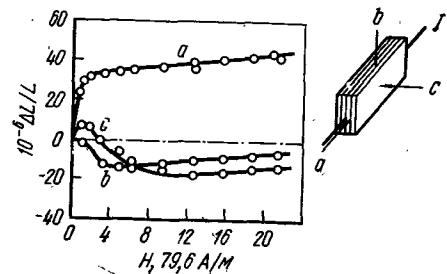


Рис. 5.19. Зависимость магнитострикции аморфной ленты $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{15}\text{P}_{13}\text{C}_7$ от напряженности магнитного поля: a, b, c — направления внешнего магнитного поля; H — направление измерения

толщины ленты (см. схему на рис. 5.19). Выражение для магнитострикции

$$\lambda = 2(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})/3 \quad (5.7)$$

справедливо для поликристаллических ферромагнетиков. Предполагается, что оно должно выполняться и для аморфных ферромагнетиков. Величины λ_{\parallel} и λ_{\perp} представляют собой магнитострикцию, т. е. изменения длины (дилатацию, $\Delta l/l$), соответственно, вдоль направления вектора намагниченности и перпендикулярно ему. В случае, если характер доменной структуры таков, что вектора спонтанной намагниченности распределяются полностью изотропно, то λ_{\parallel} и λ_{\perp} находятся в отношении 2:1.

Если теперь обратиться к рис. 5.19, то видно, что когда магнитное поле становится большим и достигается магнитное насыщение, кривые λ_{\parallel} и λ_{\perp} изменяются параллельно друг другу. Насыщение λ происходит вместе с насыщением намагниченности. Такая величина магнитострикции называется магнитострикцией насыщения — λ_s . Как видно из рис. 5.19, в аморфной ленте, использованной в этом эксперименте, несмотря на то, что дилатация в направлениях длины, ширины и толщины ленты различается по величине и знаку, магнитное поле, необходимое для насыщения λ , во всех случаях практически одинаково¹.

Однако, если после насыщения увеличивать напряженность внешнего магнитного поля, то величины λ_{\parallel} и λ_{\perp} будут изменяться вследствие проявления так называемой вынужденной объемной магнитострикции². Ее средняя величина может быть выражена через изменение λ_{\parallel} или λ_{\perp} :

$$\Delta \omega / \Delta H = 3 \Delta \lambda_{\parallel} / \Delta H = 3 \Delta \lambda_{\perp} / \Delta H. \quad (5.8)$$

¹ По нашему мнению, данными, приведенными на рис. 5.19, последнее утверждение иллюстрируется недостаточно четко. Прим. ред.

² По определению, вынужденная объемная магнитострикция $\Delta \omega / \Delta H = (1/V)(\partial V / \partial H)$. Прим. ред.

Величины λ_s и $\Delta \omega / \Delta H$, определяемые таким образом, были измерены для многих аморфных сплавов¹. В качестве одного из результатов, полученных при изучении магнитной анизотропии и причин возникновения коэрцитивной силы, приведем данные, представленные на рис. 5.20, отражающие зависимость λ_s от концентрации кобальта (x) в сплавах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SiB}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{PC}$. При большом содержании железа в этих сплавах магнитострикция насыщения λ_s положительна и довольно велика по абсолютному значению², но с ростом концентрации кобальта λ_s снижается и при $x=0,94$ становится равной нулю. В отсутствие железа λ_s отрицательна (примерно -4×10^{-6}). Поскольку для разных наборов металлоидов (PC или SiB) магнитострикция насыщения при прочих равных условиях практически одинакова, можно предположить, что тип металлоидных атомов не оказывает заметного влияния на ее величину³ [66]. Однако введение аморфизирующих элементов типа циркония в сплавы с большим содержанием кобальта приводит к тому, что λ_s становится положительной [67].

Таким образом, становится ясно, что величина магнитострикции насыщения зависит от химического состава сплава, поэтому далее необходимо рассмотреть, как в таком случае изменяются доменная структура и параметры процесса намагничивания.

На рис. 5.21 дано представление о строении доменной структуры аморфных лент, полученных закалкой из жидкого состояния и имеющих $\lambda_s > 0$ (FePC), $\lambda_s \approx 0$ (CoFeSiB) и $\lambda_s < 0$ ($\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$) [60]. В сплавах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ и CoSiB отчетливо видна структура, состоящая из основных доменов (см. сноску на с. 137) и доменов, разделенных 180° -ными границами. Однако при нулевой магнито-

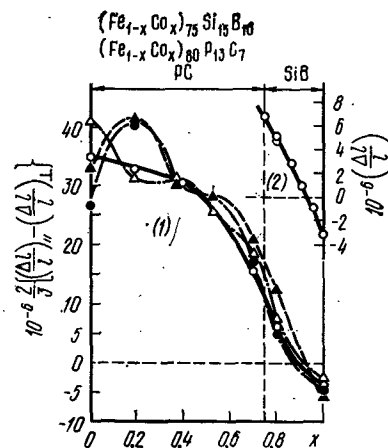


Рис. 5.20. Зависимость магнитострикции насыщения аморфных сплавов Fe—Co от концентрации железа и кобальта [55, 56]

¹ В богатых железом аморфных сплавах положительные значения $\Delta \omega / \Delta H$ примерно на порядок выше, чем в кристаллическом железе и сплавах на его основе. Это является основной причиной инвариантной аномалии температурного коэффициента линейного расширения в этих аморфных сплавах (см. 5. 7. 2). Прим. ред.

² Напомним, что у кристаллического железа λ_s отрицательна (примерно $-4,5 \cdot 10^{-6}$). Прим. ред.

³ Это предположение в первом приближении оправдывается для высококобальтовых аморфных сплавов, но не для сплавов на основе железа. Это видно даже из рис. 5. 20. В частности, было показано, что в результате варьирования отношения (% P)/(% B) от 4 до 2,3 λ_s в этих сплавах изменяется от $26 \cdot 10^{-6}$ до $16 \cdot 10^{-6}$. Прим. ред.

стрикции насыщения (сплав $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$) подобной отчетливой доменной структуры нет. Такое заметное отличие в доменной структуре этих сплавов наводит на мысль о том, что магнитострикция является причиной появления магнитной анизотропии.

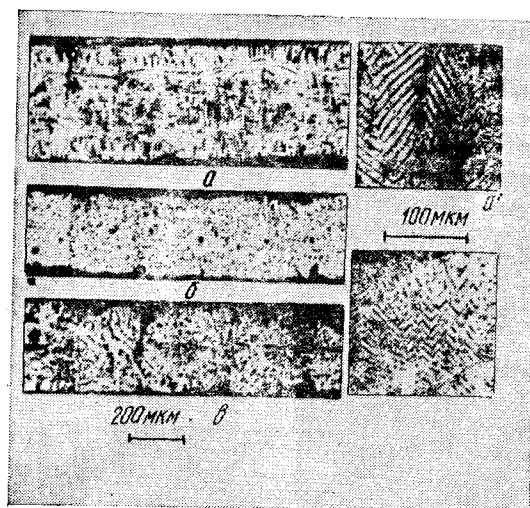


Рис. 5.21. Доменная структура в аморфных сплавах с различной магнитострикцией (данные получены методом Биттера):

а — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ ($\lambda > 0$); б — $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\lambda \approx 0$); в — $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($\lambda < 0$)

Для выяснения этого обратимся к рис. 5.22 [60], где показано, как основные домены связаны с концентрацией кобальта x . Здесь H_a — величина магнитного поля, которое необходимо приложить для уничтожения основных доменов¹, M_s — намагниченность насыщения. Величина $H_a M_s / 2$ представляет собой энергию магнитной анизотропии, связанной с основными доменами. Как видно из рисунка, изменение величины $H_a M_s$ с увеличением x носит тот же характер, что и изменение λ_s , но с минимумом, отвечающим случаю, когда $\lambda_s = 0$. Такую взаимосвязь между $H_a M_s$ и λ_s можно объяснить, исходя из магнитоупругого эффекта. Если предположить, что внутренние напряжения σ_i постоянны и не изменяются в зависимости от химического состава, тогда из (5.3) следует, что магнитная анизотропия ($H_a M_s$) пропорциональна магнитострикции.

Эти соображения, в общем, поясняют, как связаны между собой явление магнитострикции и существование основных доменов. Остается открытым, однако, вопрос о механизме возникновения составляющей внутреннего напряжения, перпендикулярной оси ленты.

Рассмотрим схему на рис. 5.23. В процессе закалки расплав в момент соприкосновения с поверхностью вала захватывает воздух. По этой и по ряду других причин появляется возможность возникновения неодинаковой по сечению ленты скорости затвердевания. Внутренняя часть расплава, находящаяся в контакте с вал-

ком, из-за вращения при затвердевании испытывает сжатие, тогда как внешняя часть расплава, контактирующая с атмосферой, при затвердевании, наоборот, растягивается. Так как толщина затвердевшей части составляет всего около 30 мкм, что значительно меньше других размеров ленты, то сжимающие и растягивающие

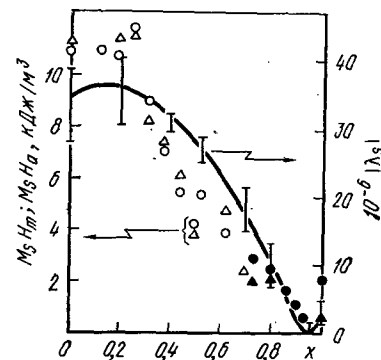


Рис. 5.22. Зависимость величины критического магнитного поля H_m , отвечающего исчезновению основных доменов в аморфных лентах из сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80}\text{P}_{13}\text{C}_{17}$, а также магнитострикции насыщения от концентрации кобальта x , значения H_m близки к значениям H_a , необходимым для достижения намагниченности насыщения [60]

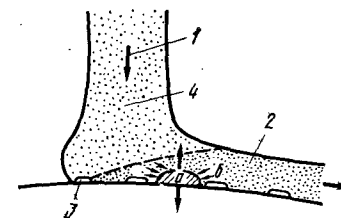


Рис. 5.23. Схема возникновения внутренних напряжений, связанных с захватом расплавом воздуха при его затвердевании в процессе закалки на вращающемся валке [68]:

а — зона растяжения (растягивающих напряжений); б — зона сжатия (сжимающих напряжений); 1 — расплав; 2 — аморфное твердое тело; 3 — воздух; 4 — пузырьки

напряжения возникают практически на поверхности ленты и направлены радиально. Появляется составляющая напряжения в направлении, перпендикулярном поверхности ленты [69]. В лентах с положительной магнитострикцией ось легкого намагничивания расположена перпендикулярно поверхности ленты и совпадает с направлением растягивающей компоненты напряжения. В лентах с отрицательной магнитострикцией ось легкого намагничивания также может быть перпендикулярна поверхности ленты в областях, где растягивающая компонента параллельна поверхности. В любом случае основные домены образуются за счет перпендикулярной составляющей напряжения¹, приводящей к появлению магнитной анизотропии в направлении толщины ленты.

Вернемся к рис. 5.21. Видно, что основные домены занимают лишь часть поверхности ленты, а отнюдь не всю поверхность. Следовательно, в этом случае магнитная анизотропия в направлении, перпендикулярном поверхности ленты, имеет значение только для части материала.

¹ Растягивающей или сжимающей, в зависимости от знака магнитострикции. Прим. ред.

¹ Другими словами, для уничтожения лабиринтной доменной структуры. Прим. ред.

Снаружи область основных доменов окружена доменами с 180° -ными границами. Это, как отмечалось выше, является причиной появления гистерезиса намагничивания и коэрцитивной силы, которые сильно зависят от магнитострикции.

На рис. 5.24 графически показана связь между H_c и λ_s/M_s , описываемая формулой (5.6). При больших концентрациях железа

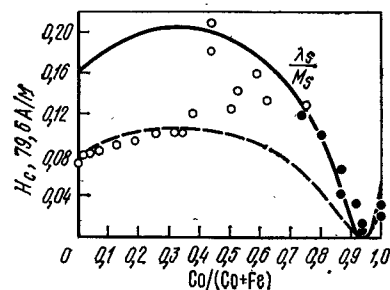


Рис. 5.24. Коэрцитивная сила аморфных сплавов Fe—Co [55] (составы сплавов те же, что и на рис. 5.20)

или кобальта связь между H_c и λ_s/M_s выполняется хорошо. Она довольно сложная: при большой λ_s значение H_c также велико; при λ_s , равной нулю, H_c имеет острый минимум. Отсюда ясно, что H_c существенным образом зависит от λ_s . Следовательно, если в ленте имеются неупорядоченные внутренние напряжения с малой длиной волны, магнитострикция оказывает сильное воздействие на процесс намагничивания¹. В заключение этого раздела хотелось бы отметить уникальность того обстоятельства, что, подбирая соответствующим образом химический состав сплава, можно добиться нулевой магнитострикции².

5.4.4. Другие факторы, оказывающие влияние на процесс намагничивания

Как было показано, коэрцитивная сила возникает благодаря явлению магнитострикции, однако в сплавах с таким химическим составом, когда магнитострикция стремится к нулю, коэрцитивная сила все равно остается конечной величиной. Несмотря на то, что содержание металлоидов в сплаве почти не влияет на величину магнитострикции, увеличение суммарной концентрации металлоидов приводит к росту коэрцитивной силы даже при отсутствии заметной магнитострикции. Кроме того, как мы увидим ниже, термическая обработка устраняет внутренние напряжения, но коэр-

цитивность и магнитная анизотропия при этом не исчезает полностью. Причины этого окончательно пока не ясны. Некоторая неопределенность существует и в отношении магнитострикции. В качестве иллюстрации сказанному рассмотрим рис. 5.25. Здесь показана область аморфизирующихся сплавов в системе Fe—Si—B и линии равных значений μ_m . Видно, что коэрцитивность в середине аморфной области стремится к некоторому минимальному для дан-

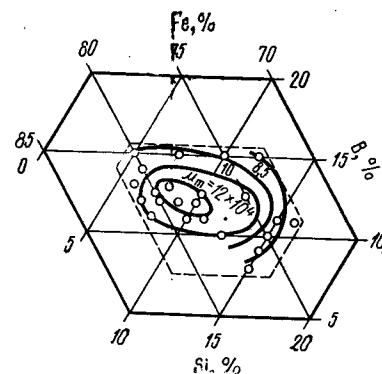


Рис. 5.25. Зависимость максимальной проницаемости μ_m от химического состава сплавов FeSiB. Пунктирной линией показана граница области аморфизирующихся сплавов [27, 71]

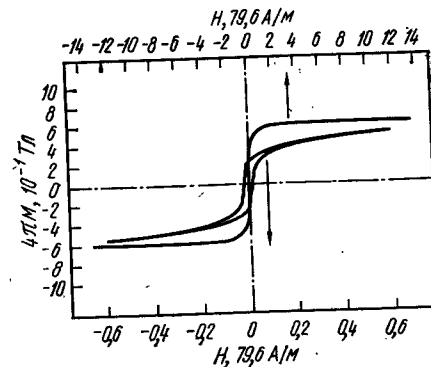


Рис. 5.26. Петля гистерезиса быстрого закаленного аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ с нулевой магнитострикцией [55]

ной системы значению, но при приближении к границе аморфной области и в области кристаллических сплавов она сильно и быстро возрастает.

Из рис. 5.26 можно видеть, что в случае сплава с низкой магнитострикцией на кривой намагничивания появляются скачки Баркгаузена, отражающие закрепление доменных границ. Для объяснения этих фактов предложены различные модели. Некоторые из них кратко описаны ниже.

Влияние мелких кристаллов

В том случае, когда технология закалки при производстве аморфных лент недостаточно совершенна и концентрация металлоидов выбрана не совсем правильно, в аморфной ленте могут образовываться мелкие кристаллы, что приводит к существенному возрастанию коэрцитивной силы. Можно предположить, что и рост коэрцитивности в случае, показанном на рис. 5.25, происходит из-за наличия мелких кристаллов, вкрапленных в аморфную структуру. В ряде работ Такахаси [72—76] предложена модель, согласно которой присутствие в аморфной структуре мелких кристаллов размеров ~ 10 нм, не выявляемое методами рентгеновской дифракции, сильно влияет на величину коэрцитивной силы и магнитную анизотропию.

¹ Имеется в виду процесс намагничивания в малых полях, когда это воздействие обусловлено задержкой 180° -ных границ доменов, параллельных оси ленты (по классификации автора). Прим. ред.

² Следует обратить внимание на то, что в случае сплавов систем типа $Fe_{1-x}Co_xM$ ($M=B, P, C, V-Si$) изменение знака λ_s происходит при таком же отношении $Co/Fe(0,93)$, как и в случае кристаллических сплавов системы $Co-Fe$. Составы тройных аморфных сплавов системы $(Fe_xNi_{1-x}Co_z)_{78}Si_{12}B_{10}$, отвечающие по основным компонентам нулевым значениям λ_s , также близки к таким составам для кристаллических сплавов тройной системы $Fe-Co-Ni$. Прим. ред.

В системе Fe—P—C кристаллы устойчивого химического соединения — Fe_3P , имеют сильно выраженную магнитную анизотропию порядка 100 кДж/м^3 . Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в быстрозакаленных аморфных лентах из сплавов этой системы имеется сильно выраженная одноосная магнитная анизотропия ($\sim 1 \text{ кДж/м}^3$), возникающая, вероятно, вследствие того, что, хотя объемная доля кристаллов Fe_3P в таких лентах составляет всего лишь 0,01, но они имеют четкую ориентацию. Такие кристаллы и являются причиной повышения коэрцитивной силы. В работе [77] показано, что размер кристаллитов Fe_3P должен быть $\sim 100 \text{ нм}$, чтобы коэрцитивная сила соответствовала экспериментально определенной величине, равной 8 А/м . Эти данные хорошо согласуются с результатами Такахаси.

Влияние свободной поверхности

Предполагают, что на свободной поверхности быстрозакаленной ленты всегда имеются небольшие неровности. На рис. 5.27 показаны фотографии поверхности аморфных лент, полученные при помощи оптического микроскопа. Глубина неровностей может достигать $\sim 1 \text{ мкм}$. Такая шероховатость поверхности аморфных лент также является причиной повышения их коэрцитивной силы. В работе [79] рассчитана величина коэрцитивной силы с учетом упрощенной



Рис. 5.27. Оптические микрофотографии поверхности быстрозакаленных аморфных лент [78]:

а — на воздухе (стрелкой показано направление движения расплава); б — в атмосфере аргона; в — в атмосфере гелия; г — в вакууме; д — лента Metglas

клиновидной формы поверхностных неровностей. Эти оценки дают величину коэрцитивной силы $\sim 0,08 \text{ А/м}$. Такое значение соответствует наименьшей величине коэрцитивной силы, наблюдаемой ныне на аморфных лентах. Следовательно, улучшение качества поверхности аморфной ленты при ее изготовлении очень важно с точки зрения снижения коэрцитивной силы и улучшения магнитных свойств аморфных магнитномягких материалов.

Влияние анизотропного распределения атомных пар

Авторы работы [80] провели электронно-микроскопическое исследование доменной структуры и установили, что на концах быстрозакаленной ленты домены с 180° -ными стенками весьма причудливо изгибаются¹. Образующийся при этом узор отражает течение расплавленного металла в процессе получения аморфной ленты. Когда расплав, соприкасаясь с поверхностью быстровращающегося охлаждаемого валка, затвердевает с очень большой скоростью, происходит изменение температуры и одновременно возникают сдвиговые напряжения. Это служит причиной того, что первоначально неупорядоченные атомные конфигурации становятся направленными вдоль течения расплава — возникает одноосная анизотропия. Для объяснения появления такой магнитной анизотропии выдвинуто предположение о существовании анизотропии, обусловленной анизотропным распределением атомных пар. В центральных частях аморфной ленты, как показывают результаты измерений крутящего момента [81, 82], также имеет место существенная магнитная анизотропия ($0,1—1,0 \text{ кДж/м}^3$). Этот факт тоже можно объяснить анизотропным распределением атомных пар.

5.5. СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ МАГНИТНО-МЯГКИХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как было показано ранее, в быстрозакаленных аморфных металлических лентах существенную роль играют закрепление границ доменов и магнитная анизотропия. Ясно, что если устранить причины этих явлений, то можно добиться улучшения магнитных свойств. В этом разделе будут рассмотрены некоторые возможности повышения магнитных свойств аморфных металлов, в частности, путем проведения термической обработки и приложения растягивающей нагрузки.

5.5.1. Структурная релаксация

Естественно предположить, что поскольку термическая обработка приводит к релаксации аморфной структуры, при которой имевшиеся ранее в аморфном материале внутренние напряжения могут

¹ В работе [80] исследовали высококобальтовый сплав с «нулевой» магнитострикцией, что позволило изучить особенности доменной структуры, не усложненные влиянием магнитоупругой энергии E . Характер доменной структуры в этом сплаве воспроизведен в обзоре [9]*, где также подробно обсужден механизм образования рассматриваемого вида магнитной анизотропии. *Прим. ред.*

исчезнуть, то в результате магнитная анизотропия и закрепление границ доменов в значительной степени будут устраняться. Рис. 5.28 показывает, как изменяется коэрцитивная сила H_c и параметр релаксации напряжений r_s/r_a в зависимости от температуры термической обработки. Видно, что параметр r_s/r_a увеличивается с ростом температуры, а H_c уменьшается. Увеличивается также остаточная намагниченность [83]. Параметр релаксации определяется следующим образом. Аморфная лента плотно обматывается вокруг кварцевого кольца радиусом r_s , закрепляется и в таком виде подвергается термической обработке. Затем лента освобождается и измеряется радиус свободного изгиба r_a . Отношение r_s/r_a выражает не что иное, как степень уменьшения внутренних напряжений при релаксаций¹. Таким образом, возвращаясь к рис. 5.28, можно сказать,

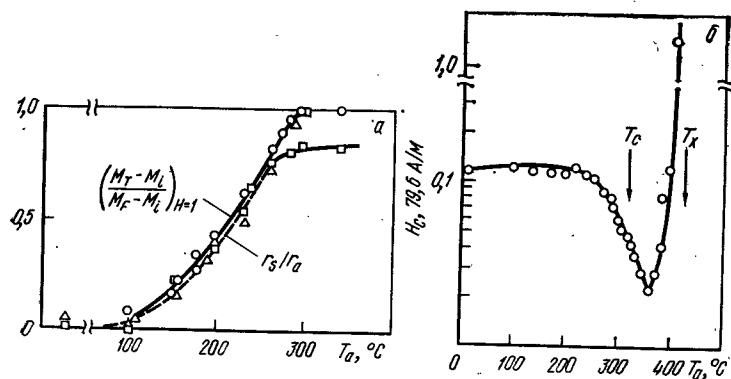


Рис. 5.28. Повышение магнитных свойств быстрозакаленных аморфных лент при отжиге:

а — релаксация напряжений (r_s/r_a) и коэффициент $(M_T - M_i)/(M_F - M_i)$, характеризующий повышение остаточной намагниченности аморфного сплава $Ni_{40}Fe_{40}P_{14}B_6$ [83]; б — изменение коэрцитивной силы при отжиге сплава $Fe_{80}P_{13}C_7$ (время отжига — 10 мин) [84]

что уменьшение H_c обусловлено релаксацией внутренних напряжений.

Аналогично ведут себя ленты из аморфных сплавов других химических составов. Можно считать, что релаксация напряжений при термической обработке является эффективным средством улучшения магнитных свойств. Однако при превышении температуры термической обработки выше определенного значения наблюдается сильный рост H_c (см. рис. 5.28). Это резкое повышение H_c происходит вблизи температуры кристаллизации аморфного сплава, по-

¹ Это не совсем точно. Параметр r_s/r_a в первую очередь отражает степень релаксации напряжений, создаваемых при свивке ленты в кольцо радиусом r_s . Только в том случае, если принять, что релаксация этих напряжений и напряжений, возникающих при закалке из жидкости, протекает одинаково, заключение автора будет обоснованным. В этой связи интерес могут представлять работы [19, 50]*, где обсуждается связь между релаксацией напряжений и изменением магнитных свойств аморфных сплавов разного состава. *Прим. ред.*

этому наиболее вероятной причиной закрепления границ доменов здесь является появление кристаллов. Подробное исследование, выполненное в работе [61], показало, что при этом коэрцитивная сила возрастает до величин $\sim 8 \cdot 10^3$ А/м. Таким образом, кристаллизация вредна для магнитномягких аморфных материалов, но, наоборот, полезна для магнитножестких и с этой точки зрения заслуживает серьезного изучения. Предполагают, что на начальной стадии кристаллизации появляются мельчайшие кристаллиты размером ~ 10 нм, поэтому возникает возможность для образования однодоменного магнитного материала¹. Недавно получено сообщение о том, что в аморфных сплавах системы Fe—В, содержащих РЗМ, в подобных условиях получена коэрцитивная сила $5,6 \cdot 10^5$ А/м [85].

5.5.2. Влияние отжига в магнитном поле

Рис. 5.28 является классическим примером того, как термическая обработка улучшает свойства магнитномягких аморфных материалов. Однако не для всех аморфных магнитных сплавов этот способ является достаточно эффективным. Иногда термическая

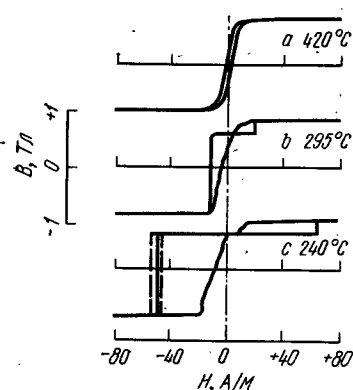


Рис. 5.29. Петли гистерезиса сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ ($\lambda_s \approx 0$) после отжига при различных температурах [87]

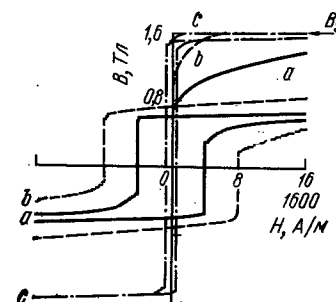


Рис. 5.30. Петли гистерезиса сплава $Fe_{73}Co_8Si_{15}B_{10}$ ($\lambda_s \gg 0$, $T_x = 460^\circ C < T_c$) [86]: а — закаленное состояние; б — после отжига при $400^\circ C$; в — после охлаждения в магнитном поле

обработка приводит даже к ухудшению магнитных свойств. На рис. 5.29 и 5.30 представлены как раз такие случаи для сплавов на основе кобальта и железа. После проведения отжига петля гистерезиса расширяется и коэрцитивная сила увеличивается по сравнению с закаленным состоянием. Зависимость коэрцитивной силы

¹ Очевидно, имеется в виду магнитный материал, коэрцитивная сила которого определяется механизмом перемагничивания мелких однодоменных частиц кристаллической фазы. *Прим. ред.*

сплавов на основе кобальта от температуры отжига приведена на рис. 5.31. Заметен рост H_c в области температур от 200 до 300°C. После этого H_c снижается, но при высоких температурах отжига снова возрастает. Этот повторный рост H_c при температурах отжига, близких к температуре кристаллизации T_{cry} , уже рассматривался ранее.

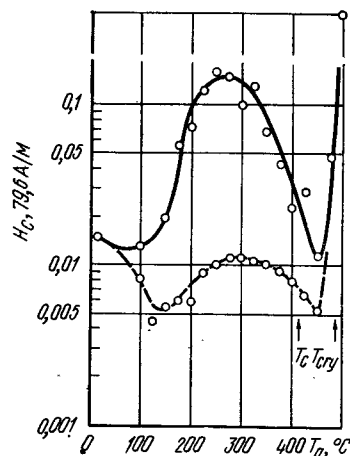


Рис. 5.31. Зависимость коэрцитивной силы, измеренной при комнатной температуре, от температуры отжига T_a (штриховая линия соответствует отжигу в магнитном поле) [55]

Таким образом, обычный отжиг для релаксации напряжений не предотвращает увеличения коэрцитивной силы при 200—300°C. Следовательно, необходимо изыскать другой способ ее снижения. В первую очередь здесь имеет смысл обратить внимание на такую операцию, как проведение отжига в магнитном поле. На рис. 5.30 и 5.31 показано, как изменяется петля гистерезиса и величина коэрцитивной силы при отжиге в магнитном поле. Представляет несомненный интерес вопрос о выяснении причин того, почему отжиг в магнитном поле столь эффективно предотвращает рост H_c . Ниже мы попытаемся дать ответ на этот вопрос.

5.5.3. Магнитная анизотропия, наведенная отжигом в магнитном поле

Хорошо известно, что отжиг кристаллических магнитных материалов (или их охлаждение) в магнитном поле как в случае магнитномягких, так и магнитножестких материалов приближает форму петли гистерезиса к прямоугольной и поэтому является эффективным способом улучшения магнитных свойств¹. Кроме того, известно также, что это происходит из-за появления наведенной магнитным полем одноосной магнитной анизотропии.

Проведены исследования этого вида магнитной анизотропии в аморфных сплавах [84, 89—92], в результате чего физическая сторона вопроса все более проясняется.

На рис. 5.32 приведены две схемы измерения энергии наведенной магнитной анизотропии в быстрозакаленных аморфных металлических лентах. Они основаны на том, что наведенная магнитная анизотропия является одноосной. Способ, показанный на рис. 5.32, а, состоит в том, что отжиг и охлаждение проводятся в магнитном поле, совпадающем по направлению с осью ленты, после чего изме-

ряется намагниченность в направлении оси ленты (кривая намагничивания 1). Кроме того, проводится отжиг в магнитном поле, приложенном в направлении, перпендикулярном оси ленты, и также снимается кривая намагничивания вдоль оси ленты (кривая намагничивания 2). Разность между энергиями намагничивания, полученными по этим двум кривым, дает энергию наведенной магнитной анизотропии¹ E_u :

$$\Delta S = \int_0^{M_s} H d(M_1 - M_2), \quad (5.9)$$

где ΔS — площадь, заключенная между кривыми намагничивания M_1 и M_2 ; M_s — намагниченность насыщения; H — напряженность магнитного поля.

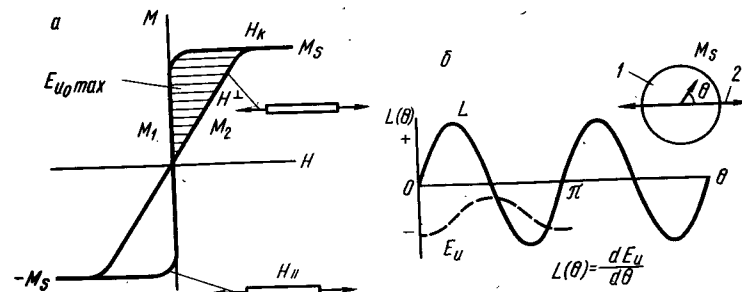


Рис. 5.32. Методы измерения энергии магнитной анизотропии, наведенной магнитным полем:

а — измерение намагниченности; E_{u0max} — энергия наведенной магнитной анизотропии; H_{\perp} — охлаждение в поперечном магнитном поле в плоскости ленты; H_{\parallel} — охлаждение в продольном магнитном поле;

б — измерение крутящего момента; E_u — минимум энергии; 1 — дисковый образец; 2 — направление приложения магнитного поля при охлаждении

Метод, представленный на рис. 5.32, б, носит название метода крутящего момента. Диск, вырезанный из аморфной ленты, отжигается и охлаждается в магнитном поле. Измеряется крутящий момент L при повороте такого диска по направлению магнитного поля. В случае одноосной анизотропии L можно выразить как²

$$L = 2 K_u \sin 2\theta. \quad (5.10)$$

Кроме того, так как L есть производная от энергии анизотропии E_u , $L(\theta) = dE_u/d\theta$, то

$$E_u(\theta) = -K_u \cos^2 \theta. \quad (5.11)$$

Величина, равная половине максимальной амплитуды L_m крутяще-

¹ В данном случае она представляет собой константу наведенной одноосной магнитной анизотропии K_u . Прим. ред.

² θ — угол между наведенной при отжиге в магнитном поле осью легкого намагничивания и направлением вектора M_s , задаваемым внешним магнитным полем (см. рис. 5.32, б). Прим. ред.

¹ Механизм влияния отжига в магнитном поле для этих типов материалов различен. Ниже речь будет идти только о механизме этого влияния в магнитномягких сплавах. Прим. ред.

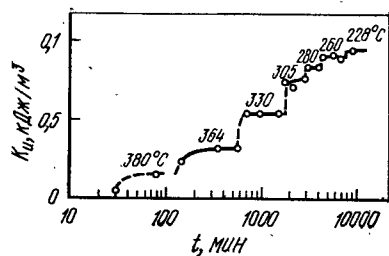


Рис. 5.33. Зависимость константы наведенной магнитной анизотропии K_u от температуры и времени t отжига аморфного сплава $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_{70}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{27.5}$ ($T_c = 410^\circ\text{C}$) [93]

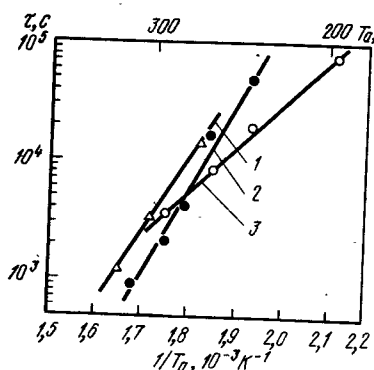


Рис. 5.35. Закон Аррениуса для магнитной анизотропии, наведенной магнитным полем в сплаве $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_{70}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{27.5}$ (τ — среднее время релаксации при температурах отжига T_a). Закон Аррениуса наблюдается также для энергии магнитного гистерезиса W_h и магнитной проницаемости μ_e [87]:

1 — $W_h: 1,2 \text{ эВ}, 1,3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; 2 — $K_u: 1,4 \text{ эВ}, 1,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; 3 — $\mu_e: 0,75 \text{ эВ}, 1,1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$

На рис. 5.33 показано, как зависит константа одноосной магнитной анизотропии K_u от температуры отжига и его продолжительности. Основываясь на этих данных, можно заключить, что: K_u появляется только при температурах ниже точки Кюри; при высоких температурах K_u легко (т. е. за небольшое время) достигает насыщения, но при низких температурах, когда время релаксации большое, насыщения не происходит; с понижением температуры

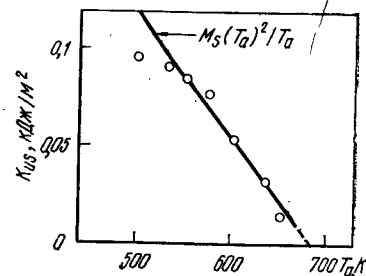


Рис. 5.34. Зависимость константы наведенной магнитной анизотропии K_{us} аморфного сплава $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_{70}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{27.5}$ от температуры отжига T_a в магнитном поле [87]

го момента, выражаемого формулой (5.10), дает значение константы одноосной магнитной анизотропии K_u . Константа K_u представляет собой энергию, необходимую для поворота вектора намагниченности от оси наиболее легкого к оси наиболее трудного намагничивания.

В практике определения K_u аморфных ферромагнитных сплавов используются оба эти метода. В зависимости от продолжительности и температуры отжига, скорости охлаждения, химического состава сплава измерения дают значения K_u в интервале от 0,01 до 1,0 кДж/м³.

Одноосную анизотропию, характеризующую определенным значением K_u , можно устранить нагревом до температур выше точки Кюри. Однако, если после этого провести повторную термическую обработку в магнитном поле с другим направлением, возникает новая ось легкого намагничивания и отвечающая ей одноосная анизотропия с тем же значением K_u .

значение K_{us} , соответствующее насыщению, увеличивается [93]. Зависимость величины K_{us} от температуры отжига T_a приведена на рис. 5.34. Видно, что появление анизотропии при температурах ниже точки Кюри связано с термически активируемыми процессами. Причиной этого является диффузия¹.

Из рис. 5.35 следует, что K_u подчиняется закону Аррениуса. Здесь же приведены значения энергий активации, определенные через среднее время релаксации. Полученные значения составляют $\sim 1 \text{ эВ}$, что довольно мало по сравнению с энергией активации возникновения анизотропии K_u в кристаллических магнитных сплавах (твердых растворах), для которых получены величины 2—3 эВ. На рис. 5.36 приведены зависимости K_u от концентрации магнитных атомов в сплавах². Приведенные значения K_u получены либо при изотермическом отжиге в магнитном поле, либо при очень медленном охлаждении в магнитном поле. Видно, что K_u изменяется по кривой с максимумом, причем при $x=0$ или $x=1$ значения K_u малы; а максимум лежит в области составов $x \approx 0,5$.

Неель и Танигути [94, 95] предложили теоретическую модель наведения одноосной магнитной анизотропии K_u для кристаллических твердых растворов. Мы попытаемся применить эту модель к аморфным сплавам. В основе модели Нееля — Танигути лежат следующие предположки. В ферромагнитных сплавах величина квазидипольного взаимодействия между парами магнитных атомов зависит от сорта атомов, образующих эти пары³. При высокой темпера-

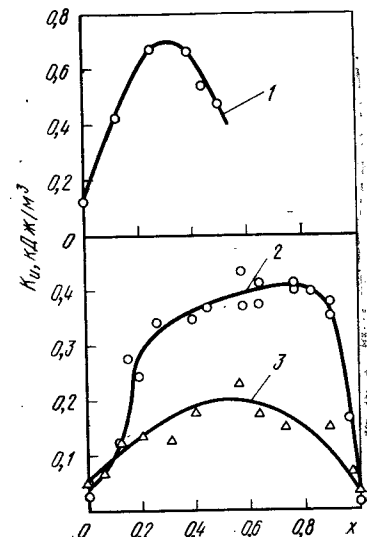


Рис. 5.36. Зависимость константы наведенной магнитной анизотропии K_u от концентрации x в аморфных сплавах [90, 91]:

1 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$; 2 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$; 3 — $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$

¹ Учитывая атомное строение аморфных сплавов, очевидно, лучше говорить не о диффузии как о процессе, связанном не с переносом массы, а о взаимных смещениях атомов на расстояния, не превышающие диаметра атома. Прим. ред.

² В отношении состава сплава 2, очевидно, допущена ошибка — в первоисточнике [91] приведен состав $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$. Прим. ред.

³ В случае квазидипольных взаимодействий, в отличие от «классических» дипольных взаимодействий, рассматривается преимущественно взаимодействие между ближайшими магнитными атомами, причем величина и знак этого взаимодействия отличается для пар атомов разного сорта. Если взаимодействие между однотипными атомами сильнее, чем взаимодействие между разнородными атомами, как это принято в модели Нееля — Танигути, то эффект наведения одноосной магнитной анизотропии связывают именно с парами однотипных магнитных атомов. Прим. ред.

туре вследствие диффузии, проходящей во внешнем магнитном поле, энергия системы диполей стремится к минимуму, в результате чего возникает новая анизотропная конфигурация атомных пар¹. Число анизотропных конфигураций атомных пар разных сортов определяется законом распределения Больцмана. С понижением температуры такое упорядоченное состояние все в большей мере фиксируется (замораживается). Таким образом возникает одноосная магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания, совпадающей с направлением магнитного поля при термической обработке.

Расчетами [63] показано, что предельная энергия магнитной анизотропии E_u в случае, когда кристаллическая структура в возможно большей степени переходит в упорядоченное состояние, равна

$$E_u = -(\alpha/k T_a) (M_{sT}/M_{s0})^2 (M_{sT_a}/M_{s0})^2 x^2 (1-x^2) \cos^2 \theta, \quad (5.12)$$

где k — постоянная Больцмана; α — постоянная квазидипольного взаимодействия атомных пар, M_{sT} , M_{sT_a} и M_{s0} — величины намагниченности насыщения соответственно при температуре измерения, температуре отжига и при абсолютном нуле; x — объемная доля одного из компонентов бинарного сплава; θ — угол между вектором намагниченности M_{sT} при температуре измерения и направлением магнитного поля при отжиге. Константа одноосной магнитной анизотропии K_u равна множителю² при $\cos^2 \theta$.

Возможность применения равенства (5.12) к аморфным сплавам следует из сравнения расчетов с данными экспериментов. Во-первых, ось легкого намагничивания, по данным экспериментов, обычно совпадает с направлением магнитного поля при отжиге. В то же время согласно (5.12), энергия E_u становится минимальной при $\theta = 0$. Во-вторых, ясно, что для сплава данного состава

$$K_u \sim [(M_{sT}/M_{s0})^2 (M_{sT_a}/M_{s0})^2] / T_a. \quad (5.13)$$

Если теперь вернуться к рис. 5.34, где связь между экспериментально определенными величинами, входящими в (5.13), показана прямой линией, то можно увидеть, что и в этом случае согласие с экспериментом довольно хорошее.

В третьих, при постоянной температуре отжига связь между K_u и составом сплава должна описываться выражением

$$K_u / [(M_{sT}/M_{s0})^2 (M_{sT_a}/M_{s0})^2] \sim x^2 (1-x)^2. \quad (5.14)$$

Обратившись к экспериментальным результатам, приведенным на

рис. 5.36, можно отметить хорошее их совпадение¹ с (5.14). Это теоретическое рассмотрение согласуется также с данными работы [92], полученными методом крутящего момента.

Из вышесказанного понятно, что появление в аморфных сплавах магнитной анизотропии, наведенной магнитным полем, в общих чертах можно довольно хорошо объяснить, исходя из представлений об анизотропии, обусловленной анизотропным распределением атомных пар. В кристаллах для образования новых атомных пар, как видно из рис. 5.37, а, необходимо, чтобы соседние атомы обменялись местами. В аморфных же металлах, как показано на рис. 5.37, б, новые анизотропные конфигурации атомных пар могут образовываться

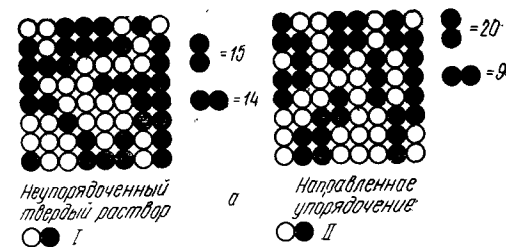
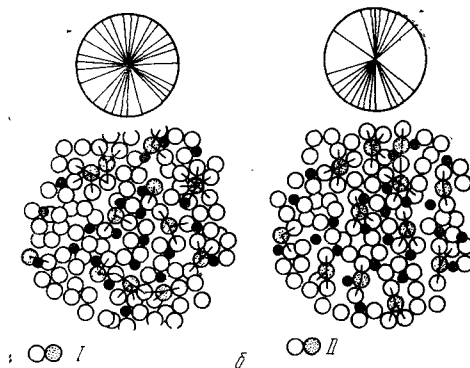


Рис. 5.37. Модели анизотропных конфигураций атомных пар:

а — кристаллические сплавы [96]; б — аморфные сплавы [91]; I — изотропные конфигурации; II — анизотропные



ваться при смещении атомов относительно средних положений. Естественно предположить наличие анизотропии структуры целых групп атомов. Если в результате движения атомов (своего рода диффузии) аморфная структура сохраняется, то K_u может обратимо возникать и уничтожаться, что и наблюдалось экспериментально. Таким образом, основываясь на теоретической модели Нееля — Танигути о том, что дипольное взаимодействие является движущей силой возникновения анизотропии в распределении атомных пар,

¹ В отношении сплавов системы $(Fe_{1-x}Co_x)_{78}Si_{10}B_{12}$ это не совсем так. Сами авторы [91] отмечали, что экспериментальные данные хорошо совпадают с кривой $x^2(1-x)^2$ только в узком интервале концентраций $0 < x < 0,3$. Вне этого интервала расхождение между теорией и экспериментом велико. Кроме того, при $x=0$ и $x=1$ значения K_u не равны нулю. Это указывает на то, что помимо парного упорядочения, вклад в K_u дает также моноатомное упорядочение (подробнее см. [90], а также обзор [9]*). Прим. ред.

¹ Описанный процесс перестройки атомов получил название направленного упорядочения, в отличие от изотропного упорядочения, связанного с химическим взаимодействием. В данном случае речь идет о парном направленном упорядочении. Прим. ред.

² Имеется в виду $K_{u\infty}$, т. е. предельное значение K_u . Прим. ред.

можно объяснить некоторые закономерности появления в аморфных структурах магнитной анизотропии, наведенной магнитным полем, и некоторые свойства константы K_u , связанной с этой анизотропией.

5.5.4. Стабилизация доменов

Теперь нужно вернуться назад к вопросу, оставшемуся невыясненным в разделе 5.5.2, а именно, почему при отжиге без приложения магнитного поля происходит ухудшение свойств магнитно-мягких аморфных металлов? Прежде всего необходимо подчеркнуть следующие закономерности.

1. После такого отжига на петле гистерезиса заметны значительные скачки Баркгаузена, а коэрцитивная сила при этом довольно велика (см. рис. 5.29 и 5.30).

2. При закалке в воду от температур, лежащих выше точки Кюри, скачки Баркгаузена исчезают, а коэрцитивная сила уменьшается. Другими словами, явления, отмеченные в п. 1, проявляются только при отжиге ниже температуры Кюри (или при медленном охлаждении после отжига выше температуры Кюри).

3. Отжиг и охлаждение в магнитном поле повышает B_r и снижает H_c .

4. Повышение B_r и понижение H_c происходит обратимо по отношению к отжигу выше или ниже температуры Кюри или же по отношению к отжигу в отсутствие или с приложением магнитного поля.

Как видно, здесь много общего с тем, что мы отмечали в связи с возникновением магнитной одноосной анизотропии, наведенной отжигом в магнитном поле. Для объяснения такого поведения аморфных металлов при отжиге выдвигается предположение о закреплении границ¹ магнитных доменов [91]. В работе [98] сделана попытка интерпретировать некоторые магнитные эффекты² в аморфных сплавах систем Fe—N и Fe—C на основе общих представлений, развитых в дальнейшем Танигути [97] для объяснения сходных эф-

¹ В тексте оригинала автор пользуется двумя сходными по смыслу терминами для обозначения понятия «закрепление границ доменов». В первом случае это английское слово *pinning*, во втором — это японское слово, допускающее определенную произвольность русской трактовки. При переводе показалось целесообразным разделить эти два термина, учитывая суть вопроса. Там, где речь идет о закреплении границ доменов разного рода дефектами, использованы термины «закрепление» или «пиннинг». Там, где речь идет о закреплении границ доменов вследствие направленного упорядочения, использован термин «стабилизация границ доменов» или «стабилизация доменов», как это принято в отечественной литературе (см. например, [9]*). *Прим. ред.*

² Эти эффекты получили название эффектов магнитного последствия. К ним относятся: обратимый временной спад начальной проницаемости, образование перетянутых петель гистерезиса (змеевидные петли), постоянство магнитной проницаемости в малых полях и др. Все они обусловлены одним механизмом — стабилизацией границ доменов вследствие направленного упорядочения. *Прим. ред.*

фектов в перминварах¹ — сплавах, для которых характерны змеевидные петли B — H гистерезиса и постоянная магнитная проницаемость. В основе этих представлений лежит положение о том, что в ферромагнетиках даже в том случае, когда внешнее магнитное поле равно нулю, появляются анизотропные конфигурации атомных пар. Их появление происходит за счет диффузии, описанной в предыдущем разделе, движущей силой которой является внутреннее магнитное поле. Это поле связано с доменной структурой и поэтому существует даже тогда, когда внешнее магнитное поле отсутствует. Поскольку направление внутреннего магнитного поля (спонтанной намагниченности) для разных доменов неодинаково, то возникает соответствующее распределение атомных пар в разных доменах. Следуя этому положению, можно сказать, что существуют условия, когда одноосная магнитная анизотропия имеет направление, характерное для каждого домена, иными словами, в образце можно создать магнитную анизотропию, локально различающуюся по направлению².

Кроме того, внутри самих границ доменов новые атомные конфигурации также стабилизируются в соответствии с направлением векторов магнитных моментов атомов в граничном слое. Вследствие этого потенциальная энергия границ доменов понижается и они тем самым стабилизируются в своих положениях. Стабилизация границ доменов представляет собой не что иное, как повышение коэрцитивности. Вот почему при отжиге в отсутствие магнитного поля свойства магнитномягких материалов ухудшаются. С привлечением этих же представлений можно объяснить все четыре вышеуказанные характерные особенности поведения аморфных ферромагнитных металлов [99].

Таким образом, можно сказать, что повышение коэрцитивной силы происходит только при отжиге ниже температуры Кюри, так как причиной этого является наличие квазидипольного магнитного взаимодействия. Отжиг в магнитном поле ограничивает рост коэрцитивной силы, поскольку в этом случае никаких границ доменов не существует и, следовательно, не может происходить их стабилизация.

В качестве иллюстрации этому приведем рис. 5.38 и 5.39, где показано, как изменяется величина коэрцитивной силы и потери на гистерезис в зависимости от температуры отжига и состава сплава. Если закрепление доменных стенок, связанное с уменьшением их потенциальной энергии, происходит за счет локальной наведенной магнитной анизотропии, то изменение коэрцитивной силы должно быть связано с K_u следующим образом:

$$H_c \approx K_u / M_s. \quad (5.15)$$

Из сопоставления рисунков 5.38 и 5.39 можно заметить, что потери на гистерезис W_h тесно связаны с K_u : как W_h , так и K_u оди-

¹ Кристаллические сплавы системы Fe—Ni (65% Ni—35% Fe) и Fe—Co—Ni (например, 47% Ni—23% Co—30% Fe). *Прим. ред.*

² В доменах с антипараллельным направлением векторов M_s , естественно, локальная магнитная анизотропия имеет одно и то же направление. *Прим. ред.*

наково зависят от температуры отжига и химического состава. Такое сходство, безусловно, подтверждает правильность предположения о стабилизации границ доменов, вследствие наведения локальной магнитной анизотропии в собственном магнитном поле.

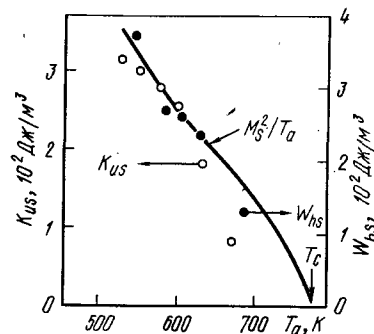


Рис. 5.38. Зависимость потерь на магнитный гистерезис W_h и константы наведенной магнитной анизотропии и от температуры отжига аморфного сплава $Fe_{35}Co_{40}Si_{15}B_{10}$ [91].

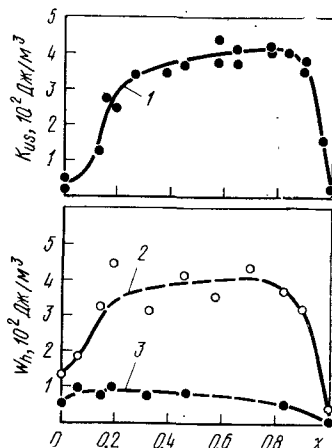


Рис. 5.39. Зависимость величины константы наведенной магнитной анизотропии K_{us} и потерь на гистерезис W_h от концентрации кобальта x в сплаве $(Fe_{1-x}Co_x)_{78}Si_{10}B_{12}$ (отжиг в продольном магнитном поле ($H_{||}$) приводит к тому, что величина W_h становится крайне низкой — кривая 3) [91]:

1 — отжиг при $380^\circ C$, охлаждение в магнитном поле $H_{||}$ и H_{\perp} со скоростью $1,6^\circ C/мин$; 2 — $H=0$

5.5.5. Влияние растяжения

Растяжение также является эффективным средством улучшения свойств магнитномягких аморфных материалов. Так как магнитоупругая энергия, например, у лент с положительной магнитострикцией, в направлении растяжения снижается, намагничивание в этом направлении осуществляется легко. Следовательно, при приложении растягивающей нагрузки форма петли гистерезиса более приближена к прямоугольной. На рис. 5.40 показано изменение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности при растяжении аморфного сплава на основе железа с магнитострикцией, равной $(30 \div 40) \cdot 10^{-6}$. Влияние растяжения на магнитные свойства кристаллических веществ известно давно. Для аморфных сплавов характерно то, что эффект растяжения может проявляться вплоть до довольно больших значений нагрузки. Связано это с тем, что предел упругости аморфных лент в несколько раз больше предела упругости кристаллов [100], поэтому закрепление границ доменов,

возникающее при пластической деформации, здесь не происходит даже при больших растягивающих усилиях.

Возникающие при кручении сдвиговые напряжения также влияют на магнитные характеристики [84]. Так, в результате кручения вокруг оси ленты B_r уменьшается, а коэрцитивная сила возрастает. Интересно, что здесь закрепление границ доменов при больших сдвиговых напряжениях приводит к повышению коэрцитивной силы, а вращение вектора намагниченности происходит в сторону, противоположную кручению. Используя это обстоятельство, можно, подбирая подходящее сочетание нормальных растягивающих и касательных напряжений, получить большие значения B_r и практически свести коэрцитивную силу к 0.

5.5.6. Влияние прокатки

Авторы работ [81, 101] установили, что при прокатке аморфной ленты может появиться одноосная магнитная анизотропия, не совпадающая с направлением прокатки, а перпендикулярная ему (рис. 5.41). Причины возникновения такой магнитной анизотропии можно связать с появлением в аморфной структуре при прокатке своего рода полос скольжения [103], но детали механизма остаются пока не ясными¹. Изменения магнитных характеристик при прокатке аморфных сплавов исследовались, например, Люборским [102] и некоторыми другими авторами.

5.6. ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ МАГНИТНО-МЯГКИХ МАТЕРИАЛОВ

До сих пор мы рассматривали только теоретические основы магнитномягких аморфных металлических материалов. Кроме того, поскольку магнитные характеристики реальных быстрозакаленных аморфных лент далеко не всегда близки к идеальным, были рас-

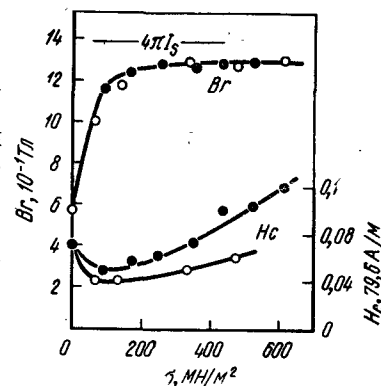


Рис. 5.40. Влияние растягивающего напряжения σ на остаточную намагниченность B_r и коэрцитивную силу быстрозакаленной аморфной ленты $Fe_{80}P_{13}C_7$ [84]

¹ Наиболее распространенная точка зрения на природу магнитной анизотропии, наводимой при прокатке, состоит в том, что этот вид анизотропии представляет собой как бы разновидность структурной анизотропии (см. 5.4.4), но возникающей не под действием сдвиговых напряжений при аморфизации расплава на диске, а в результате формирования анизотропного распределения групп атомов (или атомных пар) при распространении деформации вдоль полос деформации. Полосы деформации располагаются перпендикулярно направлению прокатки, т. е. совпадают с индуцируемой осью легкого намагничивания. Концентрационная зависимость анизотропии прокатки не коррелирует с изменением λ_s и M_s , слабо зависит от температуры отжига (см. [9]*). Прим. ред.

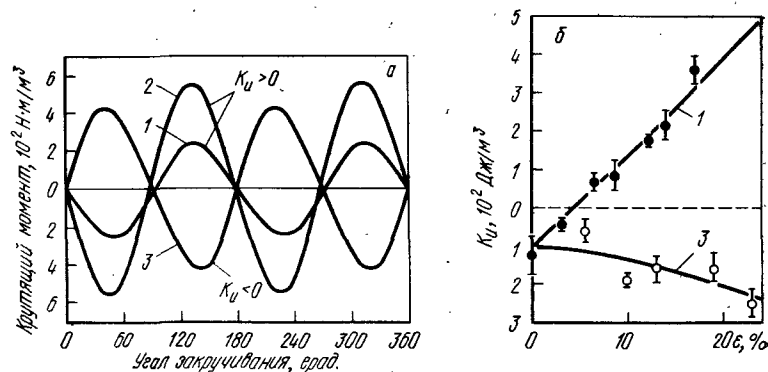


Рис. 5.41. Анизотропия, наведенная прокаткой быстрозакаленной аморфной ленты $\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [81, 101]

а — кривые показывают величину крутящего момента, исходное направление которого совпадает с осью ленты; $K_u > 0$ соответствует тому, что ось легкого намагничивания параллельна оси ленты, $K_u < 0$ — ось легкого намагничивания перпендикулярна оси ленты в плоскости ленты; б — влияние степени обжатия в толщину ленты при прокатке на константу наведенной магнитной анизотропии K_u : 1 — закаленное состояние; 2 — прокатка в направлении ширины ленты; 3 — прокатка в направлении длины ленты

смотрены способы повышения их магнитных свойств. В этом разделе с позиций практического использования описываются аморфные сплавы конкретного химического состава, режимы их термической обработки, уровень получаемых магнитных характеристик и т. д.

О магнитных свойствах аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля в настоящее время известно следующее:

1) сплавы на основе железа имеют высокие значения остаточной индукции¹ и низкие потери на перемагничивание;

2) сплавы Fe—Co—Ni с большим содержанием железа характеризуются высокими значениями магнитострикции и магнитной проницаемости;

3) сплавы Fe—Co—Ni с большим содержанием кобальта имеют близкую к нулю магнитострикцию и очень высокую магнитную проницаемость;

4) сплавы Fe—Co—Ni с большим содержанием никеля имеют низкую температуру Кюри и высокую магнитную проницаемость;

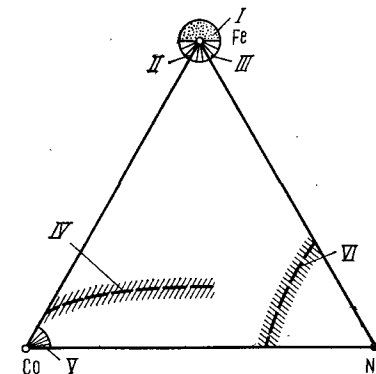
5) сплавы на основе железа, содержащие хром и ванадий, имеют высокие значения остаточной индукции и высокую магнитную проницаемость.

Сказанное иллюстрируется рис. 5.42. Особенно перспективными являются сплавы, указанные в пп. 1 и 3, и сейчас все больше исследователей сосредоточивает на них свое внимание. Сплавы п. 1

¹ Высокое значение B_r этих сплавов отражает основную их особенность — высокую индукцию насыщения B_s . Прим. ред.

Рис. 5.42. Важнейшие аморфные магнитные материалы:

I — Fe—(Cr, Nb)—(Si, B); высокая B_s , высокая μ для высокочастотных трансформаторов; II — Fe—(B, Si, C); низкие потери, высокая B_s для трансформаторов повышенной мощности; III — Fe—Co—(B, Si, P, C); высокая λ_s , высокая μ , магнитострикционные материалы; IV — Co—(Fe, Ni, Mn)—(Si, B или Zr, Nb, Ti); низкая λ_s , высокая μ , для магнитных головок, трансформаторов; V — Co—Ni—(Si, B, Nb); $\lambda_s < 0$, высокая μ , для динамических датчиков; VI — Ni, Co—(Fe, Cr, Mo); высокая μ , T_c вблизи комнатных температур, для тепловых датчиков



могут применяться в качестве материалов для сердечников трансформаторов (низкие потери), а сплавы п. 3 предполагается довольно широко использовать на замену пермаллоям в различных высокочастотных приборах (см. гл. 10).

5.6.1. Сплавы с высокой магнитной проницаемостью и нулевой магнитострикцией

Как уже указывалось в разделе 5.4.3, аморфные металлические материалы с нулевой магнитострикцией характеризуются высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой. Впервые близкая к нулю магнитострикция наблюдалась на аморфных сплавах в системах (Co—Fe)(Si—B) и (Co—Fe)(P—B) при содержании железа ~5% (см. рис. 5.20). Затем нулевая магнитострикция была обнаружена и в сплавах, легированных никелем [104], что отмечено на рис. 5.42. Кроме того, магнитострикция приближается к нулю при замене железа на марганец [105, 106]. Недавно нулевая магнитострикция обнаружена в аморфных сплавах на кобальтовой основе с цирконием в качестве аморфизующего элемента [107]. Эти сплавы ведут себя аналогично сплавам кобальта с металлоидами. Если в сплавы с цирконием вместо железа и (или) марганца ввести молибден или хром, то свойства сплавов резко меняются. При такой замене компонентов у сплавов кобальта с металлоидами магнитострикция отрицательна, а у сплавов с цирконием она оказывается положительной. Другие аморфные сплавы на основе кобальта, например Co—Ta [108] и Co—Nb [109], также имеют отрицательную магнитострикцию, поэтому, добавляя туда железо, можно получить сплавы, имеющие нулевую магнитострикцию, что действительно наблюдается, например, в сплавах Co—Fe—Nb [110].

Теперь важно выяснить, какая термическая обработка необходима для сплавов с нулевой магнитострикцией, чтобы обеспечить их высокую магнитную проницаемость. При проведении отжига

здесь в первую очередь важно не допустить стабилизации границ магнитных доменов (см. 5.5.4) и кристаллизации. Первоначально для этих целей предполагалось использовать отжиг и охлаждение в магнитном поле. При такой процедуре действительно удается избежать стабилизации доменов, при этом наводится значительная одноосная магнитная анизотропия и петля гистерезиса ($B-H$) становится прямоугольной. Недостатком такой обработки является то, что при высокой максимальной проницаемости начальная проницаемость оказывается низкой¹. Следовательно, необходимы такие режимы термической обработки, которые устраняли бы стабилизацию границ доменов и не приводили бы к появлению одноосной магнитной анизотропии. Один из способов такой термообработки, как было в свое время предложено, заключается в проведении отжига выше температуры Кюри с последующим быстрым охлаждением² (например, закалкой в воду). Однако температура Кюри может лежать выше температуры кристаллизации данного сплава, поэтому во многих случаях такой отжиг становится невозможным. Поэтому необходимо подобрать такой состав сплава, чтобы выполнялось условие $T_C \ll T_x$ (при этом, разумеется, состав сплава должен быть таким, чтобы магнитоотрицательная равнялась нулю). Совместная реализация этих двух условий — довольно трудная задача и единственный пока возможный путь, приводящий, правда, к снижению наряду с T_C и намагниченности насыщения, состоит в увеличении концентрации металлоидов в сплаве.

В табл. 5.1 приведены характеристики аморфных сплавов на основе кобальта с нулевой магнитоотрицательностью, для которых выполняются оба вышеуказанные условия. Для сравнения приведены характеристики сплавов $Fe_{4,7}Co_{70,3}Si_{15}B_{10}$ и $Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$, в которых впервые среди аморфных металлов была обнаружена нулевая магнитоотрицательность.

В других сплавах, кроме выполнения вышеуказанных условий, реализуется дополнительные способы улучшения свойств: регулируется количество кремния и бора; проводится легирование никелем, молибденом и ниобием; в ряде сплавов железо частично заменяется марганцем; вводятся аморфизующие элементы типа циркония.

Ленты из этих аморфных сплавов имеют приемлемую намагниченность насыщения и высокую магнитную проницаемость и используются как материалы для высокочастотных устройств. Важными характеристиками для этих материалов являются эффективное значение магнитной проницаемости при высокой частоте μ_e и индукция насыщения B_s . Из таблицы видно, что μ_e сплавов улуч-

Таблица 5.1. Магнитные свойства аморфных сплавов (закалка из жидкого состояния) с высокой магнитной проницаемостью и низкой магнитоотрицательностью

Химический состав сплава, % (ат.)	B_s , Тл	T_C , °C	T_x , °C	ρ , мкОм·см	Термическая обработка**	H_C , А/м	μ_e (1 кГц)	Источник
$Co_{70,3}Fe_{4,7}Si_{15}B_{10}$	0,80	440	490	134	FC	0,48	8500	[55]
$Co_{72}Fe_3P_{16}B_6Al_3$	0,63	370	480		FC	1,04		[33]
$Co_{75,3}Fe_{4,7}Si_4B_{18}$	1,10		420		FC (R)	1,20	20000	[111]
$Co_{65,7}Fe_{4,3}Si_{17}B_{13}$	0,53	147	530		WQ	0,48	55000	[112]
$Co_{61,6}Fe_{4,2}Ni_{4,2}Si_{10}B_{20}$	0,54	210	600		WQ	0,16	120000	[104]
$Co_{69,6}Fe_{4,6}Mo_{1,8}Si_8B_{16}$	0,63	450	517	144	A		~ 10000	[113]
$Co_{66,8}Fe_{4,5}Ni_{1,5}Nb_{2,2}$	0,71	420			A	0,4	~ 10000	[114]
$Si_{10}B_{15}$								
$Co_{74,3}Fe_{2,6}Mn_{3,1}Si_4B_{18}$	110*	650	420		FC (R)		8000	[115]
$Co_{70}Mn_8B_{24}$	0,95	434	466		WQ	0,4	26000	[116]
$Co_{81,5}Mo_{9,5}Zr_{9,0}$	0,73	498	570	125	WQ	0,24	21000	[107]

* В электромагнитных единицах на грамм.

** FC — охлаждение в магнитном поле; FC(R) — охлаждение во вращающемся магнитном поле; WQ — закалка в воду от высоких температур; A — обычный отжиг.

шенных составов всегда выше 10000, а максимальное значение достигает 120000.

На рис. 5.43 приведены данные о величине μ_e при высоких частотах¹, из которых видно, что μ_e аморфных сплавов значительно превосходит μ_e пермаллоев — широко используемых в настоящее время кристаллических металлических сплавов с высокой магнитной проницаемостью. Кроме того, эти аморфные сплавы, наряду с высокой магнитной проницаемостью, обладают также высоким пределом упругости и высокой износостойкостью, что также дает им существенные преимущества перед пермаллоями. Хорошим примером практического использования аморфных сплавов этого типа является применение их для изготовления магнитных головок.

В настоящее время ведутся интенсивные работы, направленные на улучшение в целом техники магнитной записи, в частности, разработаны металлические магнитные ленты, позволяющие получить запись с высокой плотностью и высокой чувствительностью. Так как эти ленты имеют большую коэрцитивную силу, то намагниченность магнитных головок должна быть высокой. Этому требованию отвечают сплавы, содержащие марганец (см. табл. 5.1). Проектируются сплавы с еще более высокой намагниченностью насыщения

¹ При высокой прямоугольности петли гистерезиса проницаемость всегда мала. Это главным образом связано со сравнительно малой площадью границ доменов в материалах с высокой прямоугольностью. Прим. ред.

² В сплавах с $\lambda_s \approx 0$, но с низкой точкой Кюри ($\sim 200^\circ\text{C}$), высокие значения проницаемости можно получить при медленном охлаждении после высокотемпературного отжига [19, с. 167; 41]*. Прим. ред.

¹ К сожалению, автор не указал, в каком магнитном поле определялась эффективная проницаемость μ_e . Ориентируясь на некоторые из цитируемых работ, можно предположить, что в большинстве случаев это поле меньше или равно 0,8 А/м. Прим. ред.

В_s. При легировании марганцем сплавов на основе кобальта их температура Кюри непрерывно уменьшается с ростом концентрации марганца, а магнитный момент после начального повышения также снижается (см. рис. 5.8 и 5.9). При этом температура кри-

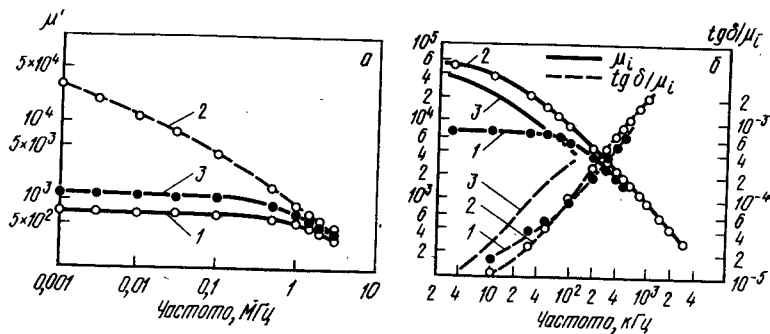


Рис. 5.43. Зависимость магнитной проницаемости сплавов Co—Fe—Si—B с низкой магнитострикцией от частоты:

а — особенности влияния охлаждения во вращающемся магнитном поле сплава $\text{Fe}_{4,7}\text{Co}_{75,3}\text{Si}_{14}\text{B}_{18}$ с высокой температурой Кюри [113]; 1 — после отжига при 400°C, 5 мин; 2 — после отжига при 400°C, 40 мин (новый метод термообработки); 3 — состояние непосредственно после изготовления ленты; б — влияние отжига при температурах выше точки Кюри с последующей закалкой в воду на магнитную проницаемость аморфного сплава $\text{Co}_{87}\text{Fe}_4\text{Si}_{19}\text{B}_{10}$ с низкой T_c ; 1 — после закалки; 2 — после отжига при 450°C; 3 — пермаллой [55]

сталлизации повышается. Следовательно, для аморфных сплавов Co—Mn при высокой B_s может удовлетворяться условие $T_c < T_x$. Тогда становится возможной термическая обработка, о которой шла речь выше, устраняющая стабилизацию границ доменов. В результате при высокой B_s можно получить высокую магнитную проницаемость [106].

Однако для расширения сортамента сплавов с высокой магнитной проницаемостью и высокой B_s необходимы и другие способы, позволяющие устранить стабилизацию границ доменов. Один из таких способов, на котором хотелось бы остановиться, состоит в охлаждении сплава во вращающемся магнитном поле.

5.6.2. Охлаждение во вращающемся магнитном поле

Ранее уже говорилось о том, что если проводить термическую обработку в магнитном поле ниже температуры Кюри, то магнитные домены не существуют и, следовательно, стабилизации границ доменов не происходит. Однако, поскольку обычно магнитное поле в этом случае имеет постоянное направление, то возникает одноосная магнитная анизотропия, и в результате максимальная проницаемость получается большая, а начальная магнитная проницаемость не улучшается, на что мы уже обращали внимание. Для устранения этого недостатка предложен специальный метод термической обработки, в котором направление магнитного поля постоян-

но меняется, а именно отжиг и охлаждение во вращающемся магнитном поле. Этот метод, с одной стороны, позволяет предотвратить появление магнитных доменов и, с другой стороны, устраняет появление одноосной магнитной анизотропии. Он особенно эффективен для сплавов, у которых $T_x < T_c$ и используется для получения аморфных материалов с высокой B_s и высокой магнитной проницаемостью.

На рис. 5.44 приведены результаты¹, полученные авторами [117] при охлаждении образцов аморфного сплава $\text{Co}_{72,9}\text{Fe}_{5,1}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ во вращающемся магнитном поле. Быстрозакаленная аморфная лента из этого сплава, имеющего $T_x < T_c$, после обычного отжига характеризуется сильными скачками Баркгаузена. Охлаждение в магнитном поле, приложенном в направлении оси ленты, приводит к тому, что петля гистерезиса в большей степени приближается к прямоугольной, но скачки сохраняются. При охлаждении же во вращающемся магнитном поле скачки исчезают, петля становится

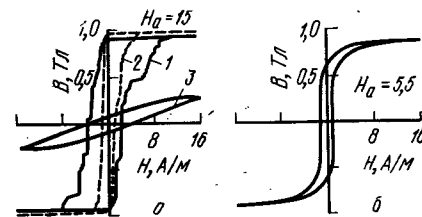


Рис. 5.44. Улучшение характеристик намагничивания при отжиге во вращающемся магнитном поле аморфного сплава $\text{Co}_{72,9}\text{Fe}_{5,1}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ ($B_s = 1,0$ Тл, $T_x = 440^\circ\text{C}$, $T_c = 510^\circ\text{C}$ [117]): а — петля гистерезиса материала, не подвергнутого термообработке (1), после отжига в продольном (2) и поперечном (3) магнитном поле; б — после отжига во вращающемся магнитном поле

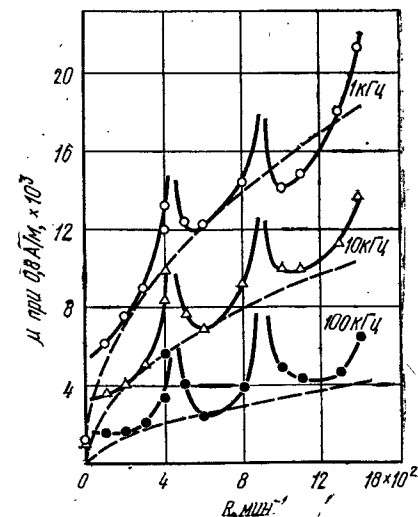


Рис. 5.45. Улучшение магнитной проницаемости при охлаждении во вращающемся магнитном поле [111] аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{75}\text{Si}_4\text{B}_{16}$ ($T_a = 370^\circ\text{C}$, $t_a = 10$ мин, $H = 190$ кА/м):

— — — теоретический расчет;
 $\mu \sim (2\pi\tau_0 R / |\sin 2\pi\tau_0 R|)^{1/2} / (K_1^\infty)^{1/2}$

гладкой и начальная магнитная проницаемость существенно возрастает. В сплаве с $T_x = 440^\circ\text{C}$, $T_c \approx 510^\circ\text{C}$, $B_s = 1,1$ Тл описываемая термическая обработка дает высокие значения эффективной магнитной проницаемости $\mu_e = 12000$ (1 кГц, 0,24 А/м). Применение этого способа к другим сплавам также весьма эффективно. Авторы работы [111] выяснили, что период вращения магнитного поля и

¹ Автор не дает расшифровки кривой 3. По характеру кривой можно предположить, что имеется в виду отжиг в поперечном поле. Прим. ред.

величина магнитной проницаемости связаны между собой: чем больше частота вращения R магнитного поля по сравнению со скоростью возникновения и уничтожения наведенной магнитной анизотропии (временем релаксации τ), тем выше магнитная проницаемость. На рис. 5.45 приведены результаты экспериментов и расчетов, полученных в работе [111]. В целом магнитная проницаемость увеличивается пропорционально $R^{1/2}$. Однако интересно, что рассеяние магнитной проницаемости за один период $\sin(2\pi tR)$ также увеличивается с ростом R .

5.6.3. Изменение магнитной проницаемости во времени и явление дезаккомодации

Аморфные сплавы на основе кобальта с нулевой магнитострикцией, имеющие тщательно подобранный химический состав и подвергнутые оптимальной термической обработке по соответствующему режиму, как магнитномягкие материалы превосходят пермаллои по таким параметрам, как B_s и μ_e . Однако и для этих материалов стоит проблема поддержания постоянной магнитной проницаемости в течение всего срока службы устройства, в котором они используются. В частности, это касается и применения аморфных сплавов для изготовления магнитных головок. Это серьезная физическая проблема и решение ее надо искать в самой природе сплавов.

На рис. 5.46 приведены результаты работы [118], показывающие, как изменяется во времени величина μ_e сплава типа CoFeSiB

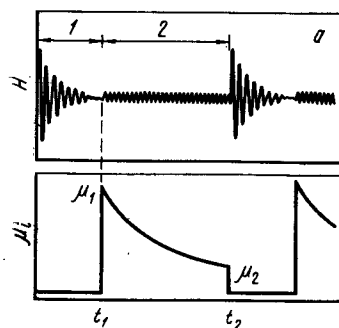
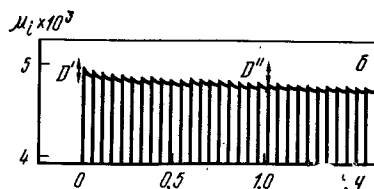


Рис. 5.46. Изменения магнитной проницаемости аморфного сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{20}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ во времени [118]: а — принципиальная схема измерений; б — результаты измерений (см. текст); 1 — размагничивание; 2 — измерение



после размагничивания переменным током. Размагничивание переменным током проводили с повторением через равные промежутки времени. По результатам эксперимента можно видеть, что есть два типа временных изменений μ_e . В одном случае μ_e быстро уменьшается после размагничивания, в другом случае — μ_e изменяется более медленно. Первый тип изменений μ_e происходит с одинаковой скоростью во всем временном промежутке при отсутствии воздействия размагничивающего переменного поля. В этом случае наблюда-

ется обратимость μ_e по отношению к размагничиванию. Второй тип изменения μ_e является необратимым по отношению к размагничиванию переменным током, но обратимым по отношению к термической обработке (иными словами, проведение повторной термической обработки¹, даже по происшествии длительного времени, приводит к тому, что μ_e возвращается к исходному значению). Авторы [118] назвали первый тип изменений μ_e дезаккомодацией I рода², а второй — дезаккомодацией II рода и определили их зависимость от температуры. Величина дезаккомодации, %,

$$D = [(\mu_1 - \mu_2) / \mu_1] 100, \quad (5.16)$$

где μ_1 и μ_2 — магнитная проницаемость, соответствующая моментам времени t_1 (сразу после размагничивания) и t_2 , в течение которого производятся измерения. На рис. 5.47 показано влияние температуры на величину D . Дезаккомодация I рода соответствует появлению пика D при низких температурах, дезаккомодация II ро-

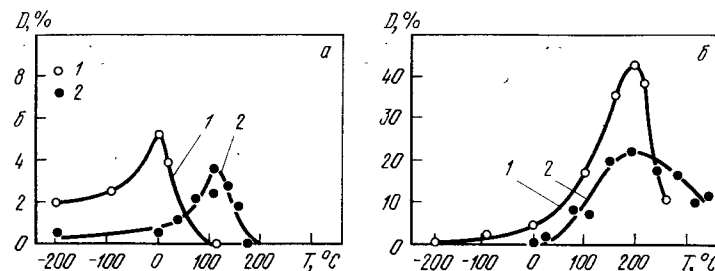


Рис. 5.47. Температурные зависимости дезаккомодации D в аморфном сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{20}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ [118]:

а — дезаккомодация I рода (магнитная проницаемость восстанавливается в результате размагничивания переменным током); б — дезаккомодация II рода (магнитная проницаемость не восстанавливается); 1 — после закалки; 2 — после отжига

да — появлению пика D при более высоких температурах³. Кроме того, видно, что после термической обработки величина D в обоих случаях снижается⁴.

¹ Имеется в виду термическая обработка, заключающаяся в нагреве выше точки Кюри с последующим быстрым охлаждением, предотвращающим стабилизацию границ доменов. Прим. ред.

² Дезаккомодация I рода отвечает всем признакам, характерным для эффектов магнитного последствия (см. примечание на с. 156). Прим. ред.

³ Величина и температурные интервалы проявления дезаккомодации II рода зависят от способа размагничивания [51, 52]* и от характера доменной структуры, регулируемого отжигом в магнитном поле [42]*. Оба типа дезаккомодации обратимы по отношению к отжигу во вращающемся магнитном поле [53]*. Прим. ред.

⁴ Известны случаи (сплавы с $\lambda_s \approx 0$), когда величина D в результате высокотемпературного отжига с последующим быстрым охлаждением увеличивается [54]*. Обычно те термические обработки (без магнитного поля), которые увеличивают μ_e , приводят одновременно к росту D . Прим. ред.

Известно, что в ферритах и в железе с примесью углерода причиной дезаккомодации является локальная магнитная анизотропия, возникающая в результате перемещения ионов основы или атомов углерода, соответственно¹. Возникает вопрос, действует ли такой же механизм дезаккомодации и в аморфных сплавах, где также имеет место стабилизация границ доменов? Недавно авторы [39] экспериментально показали, что температурно-временные закономерности дезаккомодации аналогичны температурно-временным изменениям магнитной анизотропии, наведенной магнитным полем. Этот экспериментальный факт подтверждает существование стабилизации границ доменов при дезаккомодации. Можно предположить, что те сплавы, в которых магнитная одноосная анизотропия наводится с трудом, должны обладать низкой дезаккомодацией и, соответственно, повышенной временной стабильностью магнитной проницаемости².

Как следует из раздела 5.5.3, сплавы с малой наведенной магнитной анизотропией должны иметь низкую температуру Кюри и не должны содержать атомные пары разных сортов³. К таким сплавам относятся, например, сплавы системы Co—Si—B и ряд других. Хотя при низкой температуре Кюри сплавы Co—Si—B имеют сравнительно невысокую B_s и отличную от нуля магнитострикцию, они все же представляют интерес, как материалы с высокой и стабильной магнитной проницаемостью.

Существо проблемы стабильности магнитной проницаемости сводится к тому, что в аморфных структурах перемещение атомов происходит сравнительно легко. В настоящее время ведутся интенсивные фундаментальные исследования физических механизмов диффузии, обуславливающих релаксацию аморфной структуры. Вероятно, решением проблемы стабильности магнитной проницаемости во времени будет отыскание такой обработки, которая могла бы привести к затруднению перемещений атомов в аморфных металлах.

5.6.4. Сплавы с низкими потерями и высокой намагниченностью

Высокой индукцией насыщения, как видно из рис. 5.42, обладают сплавы на основе железа. Изучение магнитно-мягких аморфных сплавов подобного типа постоянно привлекает к себе большое внимание. Так, сравнительно недавно Люборский [125] указал на то, что аморфные сплавы на основе железа можно успешно использо-

вать как материалы для сердечников трансформаторов. Он обосновал это следующими соображениями:

1) потери на гистерезис и потери на вихревые токи у аморфных сплавов на основе железа примерно на порядок ниже, чем у листовых кремнистых сталей;

2) благодаря аморфной структуре коэрцитивная сила у этих сплавов мала, а максимальная эффективная магнитная индукция B_m довольно велика — до 1,5 Тл, вследствие чего и по этим параметрам аморфные сплавы на основе железа не уступают листовым кремнистым сталям;

3) аморфные материалы можно получать сравнительно простыми и дешевыми способами.

За сравнительно короткое время, прошедшее после выхода в свет этой работы, использование аморфных сплавов в качестве трансформаторных материалов повсеместно признано целесообразным. В настоящее время разработки, проводимые в этом направлении, надежно обеспечены фундаментальными исследованиями. Поэтому необходимо в общих чертах рассмотреть некоторые принципиальные вопросы, касающиеся аморфных трансформаторных материалов.

Говоря о трансформаторах, нужно помнить, что они бывают самыми разнообразными: от мощных крупногабаритных трансформаторов, работающих на частоте 50—60 Гц, до слаботочных микротрансформаторов, рассчитанных на частоты порядка 10 кГц и применяемых в приборостроении. Основные требования, предъявляемые к материалам для сердечников, сводятся к следующему: 1) высокая магнитная индукция; 2) высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила; 3) низкие потери на перемагничивание; 4) низкая магнитострикция; 5) высокое электросопротивление; 6) постоянство толщины листа; 7) стабильность работы в течение нескольких десятков лет; 8) дешевизна и простота массового поточного производства.

Как указывалось в разделе 5.3, индукция насыщения B_s аморфных сплавов на основе железа мала по сравнению с индукцией насыщения у кремнистых сталей (Fe—3% Si). Это в основном связано с тем, что суммарный магнитный момент аморфных сплавов вследствие присутствия металлоидов сравнительно мал, а также с тем, что их температура Кюри довольно низка. До сих пор до конца не выяснено, каким образом магнитный момент и температура Кюри зависят от типа и количества металлоидов в сплаве. Детально изучается также влияние температуры на намагниченность. Здесь подробно рассматриваются главным образом четверные сплавы системы Fe—(B, Si, C). Основные особенности этих сплавов состоят в следующем.

1. Величина B_s максимальна при содержании железа в сплаве ~80% (если концентрация железа >80%, то B_s в присутствии металлоидов снижается в большей степени, чем точка Кюри).

2. При фиксированном содержании железа в сплаве (~80%) введение углерода увеличивает магнитный момент. Если одновре-

¹ Эти перемещения атомов, обуславливающие направленное упорядочение, происходят под действием внутреннего магнитного поля. *Прим. ред.*

² Отжиг в поперечном магнитном поле, проводимый по определенному температурно-временному режиму, может не только увеличить μ_s , но и снизить ее временную нестабильность [42, 55]*. *Прим. ред.*

³ Вопрос усложняется тем, что атомы металлоидов также могут упорядочиваться под действием внешних и внутренних полей. *Прим. ред.*

менно увеличить и содержание бора, то кривая зависимости намагниченности от температуры становится более выпуклой и при этом B_s повышается.

На рис. 5.48 приведена зависимость B_s сплава $Fe_{81}(B, C, Si)_{19}$ от концентраций бора, углерода и кремния [119]. Максимальная $B_s=1.69$ Тл ($\sigma_s=182$ эме/г) получается для состава $Fe_{18}B_{13}Si_6$ (табл. 5.2).

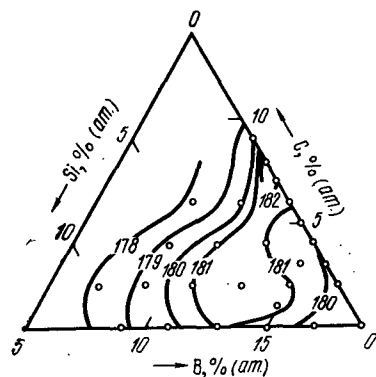


Рис. 5.48. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации металлоидов в сплавах $Fe_{81}-(Si, B, C)_{19}$ для трансформаторов повышенной мощности (цифры у кривых — σ при 20°C, эме/г) [119]

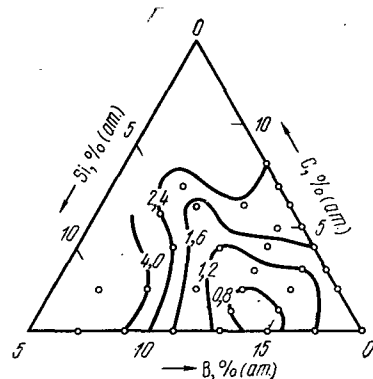


Рис. 5.49. Коэрцитивная сила H_c (цифры у кривых, А/м) аморфных сплавов $Fe_{81}-(Si, B, C)_{19}$ после охлаждения в магнитном поле [119]

Таблица 5.2. Магнитные характеристики аморфных материалов для сердечников трансформаторов [88]

Сплав	Индукция насыщения, B_s , Тл	Потери W/f , мВт·с/кг	Стабильность $\Delta W/f$	Предельная толщина, мкм
$Fe_{81}B_{13}C_6$	1,68	3,1 (1,4 Тл, 50 Гц)	0,4	~40
$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$	1,68	1,2 (1,4 Тл, 50 Гц)	0,1	~150
$Fe_{81}B_{13}Si_6$	1,67	1,5 (1,4 Тл, 50 Гц)	<0,1	~150
$Fe_{78}B_{14}Si_{10}$	1,59	1,1 (1,4 Тл, 50 Гц)	<0,1	~250
$Fe_{88}B_7C_7$	1,78	8,5 (1,5 Тл, 50 Гц)	—	—
Трансформаторная сталь (0,3 мм)	2,00	25 (1,3 Тл, 60 Гц)	—	—

В работе [119] исследовали также характер изменений коэрцитивной силы H_c в сплавах $Fe-(Si, B, C)$. Существенную роль в повышении магнитных свойств этих сплавов играет термическая обработка. На рис. 5.49 показана концентрационная зависимость коэрцитивной силы (линии равной H_c) сплавов после охлаждения в магнитном поле от 300°C. Точками отмечены области появления аморфных структур. Вблизи границ этих областей H_c велика, но в

середине области аформизации она имеет минимум. Это снижение H_c обуславливается тем, что сплавы, отвечающие составам, лежащим в центре области аморфизации, сравнительно легко получать в виде аморфной ленты с хорошей однородностью структуры. Из результатов, приведенных на рис. 5.48 и 5.49 видно, что, например, сплав $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ имеет высокую B_s и низкую H_c .

На рис. 5.50 дано сравнение характеристик потерь в этом и других аморфных сплавах с характеристиками потерь в кремнистой стали. Видно, что потери в аморфных сплавах составляют примерно 1/10—1/3 от потерь в трансформаторной стали. На основании этого, следуя за Люборским, можно довольно определенно сказать, что аморфные сплавы, характеризующиеся низкими потерями энергии при

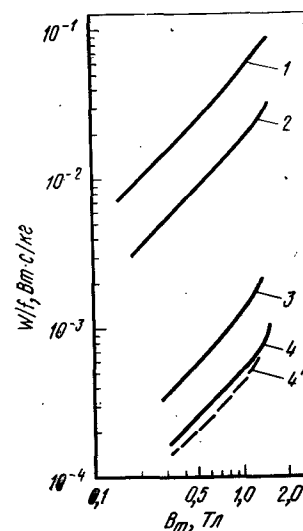


Рис. 5.50. Потери в сердечниках трансформаторов из быстрозакаленных аморфных сплавов и кремнистой стали при 50 Гц [99]: 1 — трансформаторная сталь, толщина листа 300 мкм; 2 — трансформаторная сталь, толщина листа 25 мкм; 3 — аморфный сплав $Fe_{82}B_{10}Si_8$; толщина ленты 30 мкм; 4 — аморфный сплав $Fe_{81}B_{13}C_2Si_4$; толщина ленты 30 мкм; 4 — то же, после отжига с охлаждением в косом магнитном поле

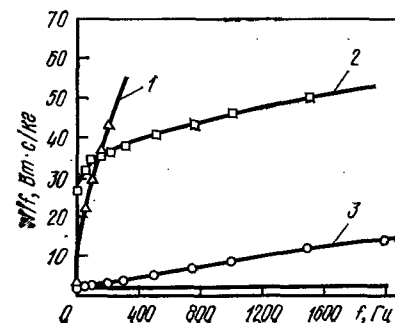


Рис. 5.51. Частотозависимые потери (потери на вихревые токи) в аморфных сплавах и кремнистой стали [120]:

1 — $Fe-3\% Si$, $d=0,28$ мм, $B_m=1,7$ Тл; 2 — $Fe-3\% Si$, $d=0,050$ мм, $B_m=1,4$ Тл, $\rho=45$ мк Ом·см; 3 — $Fe_{72}Co_8Si_5B_{15}$, $d=0,022$ мм, $B_m=1,5$ Тл, $\rho=130$ мк Ом·см

перемагничиванию, являются перспективными материалами для сердечников трансформаторов.

Теперь необходимо выяснить причины того, почему аморфные сплавы имеют низкие потери. Рассмотрим для примера, основываясь на работе [120], зависимость потерь (W/f) в сплаве $Fe_{72}Co_8Si_5B_{15}$ от частоты f (рис. 5.51). В этом материале, обрабо-

танном обычным способом (отжиг с охлаждением в магнитном поле), наводится магнитная анизотропия ($\sim 1,5 \cdot 10^2$ Дж/м³); H_c составляет $\sim 0,64$ мА/м, $B_r/B_s = 95\%$, т. е. петля гистерезиса близка к прямоугольной. Из рисунка видно, что W/f увеличивается с ростом f (вначале довольно интенсивно, а затем медленнее). На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для кремнистой стали (листы толщиной 0,3 мм и 50 мкм). Видно также, что для аморфного сплава во всей области частот W/f меньше, чем для кремнистой стали, причем разница тем больше, чем больше толщина стального листа.

Хорошо известно, что потери в сердечнике трансформатора равны сумме потерь на магнитный гистерезис W_h и вихревые токи W_e :

$$W/f = W_h + W_e/f, \quad (5.17)$$

где W_h — потери энергии за один цикл перемагничивания (не зависят от частоты f); W_e — джоулево тепло, выделяющееся при прохождении вихревых токов, индуцируемых в направлении, противоположном направлению изменения намагниченности (эти потери связаны с перемещением границ доменов и они зависят от частоты). Учитывая эту классификацию, можно легко объяснить различия в величине суммарных потерь в аморфных сплавах и кремнистой стали. В аморфных сплавах W_h крайне мало. Поэтому при высокой частоте общие суммарные потери в них гораздо меньше, чем в кремнистой стали. Основная причина того, что величина W_h для аморфных сплавов мала, состоит в том, что в магнитном отношении они гораздо более однородны.

Что касается частотнозависимых потерь на вихревые токи, то в аморфном сплаве они ниже, чем в листах трансформаторной стали толщиной 0,3 мм, но сравнимы с потерями в листах стали, имеющих толщину 50 мкм. Реальных путей снижения этих потерь в аморфных сплавах пока не видно, ибо наиболее вероятной причиной возникновения частотнозависимых потерь являются смещения границ доменов, а эти смещения происходят как в аморфных сплавах, так и в трансформаторных сталях. В результате того, что в этих материалах имеется одноосная магнитная анизотропия¹, доменная структура состоит из доменов в форме стержней разделенных 180°-ными границами, как показано на рис. 5.52, а [120]. Прай и Бин получили следующую связь между величиной W_e и параметрами такой доменной структуры:

$$W_e = R(2L/d, B_m/B_s) W_c, \quad (5.18)$$

$$W_c = (\pi B_m f d)^2 / 6 \rho, \quad (5.19)$$

где R — функция от переменных B_m/B_s и $2L/d$; $2L$ — ширина домена; d — толщина образца; B_m — максимальная индукция намагничивания; B_s — индукция насыщения.

Величина W_c , называемая классическими потерями на вихре-

вые токи, пропорциональна квадрату частоты f^2 и обратно пропорциональна удельному электросопротивлению ρ . При $2L/d = 0$ функция R становится равной единице и тогда $W_e = W_c$. Другими словами, если ширина доменов стремится к нулю, то потери W_e стремятся к минимальной величине W_c . Увеличение ширины доменов приводит к тому, что W_e растет. Если в уравнения (5.18) и (5.19) подставить экспериментальные значения величин, то потери W_e для аморфного сплава и для трансформаторной стали получаются одного порядка. Так для аморфного сплава $\rho = 130$ мкОм·см, $d = 30$ мкм, а для

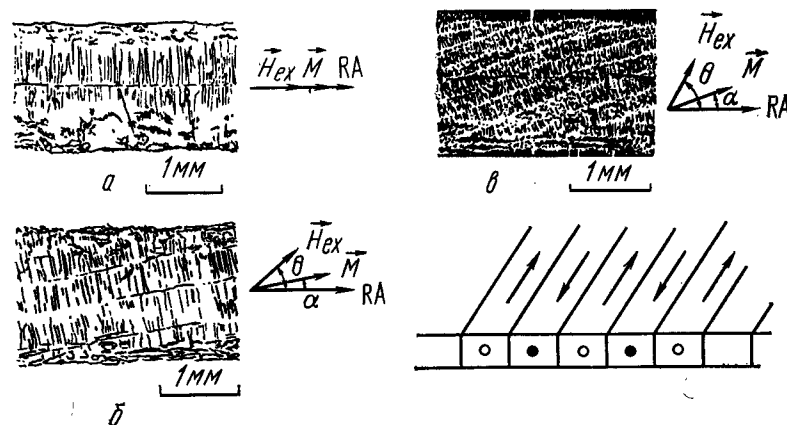


Рис. 5.52. Доменная структура аморфной ленты $Fe_{72}Co_8Si_5B_{15}$ для сердечников трансформаторов (стержневая доменная структура) [120]:

а — охлаждение в магнитном поле, приложенном вдоль оси ленты; б — то же, под углом 45° к оси ленты; в — то же, под углом 60° к оси ленты

кремнистой стали $\rho = 45$ мкОм·см, $d = 50$ мкм и, таким образом, величина W_e в обоих случаях получается практически одинаковой, если учесть, что ширина доменов в аморфном сплаве хоть и несколько меньше, но все же сравнима с шириной доменов в кремнистой стали. Появление значительных потерь на вихревые токи в аморфных сплавах связано также и с тем, что в них доменные стенки перемещаются при перемагничивании на большие расстояния¹. В результате получается, что величина W_e в аморфных сплавах даже несколько выше, чем в кремнистой стали. При этом особенно заметны потери при высоких частотах, несмотря на малые значения W_h .

Для снижения потерь на вихревые токи предлагается проводить охлаждение в косом магнитном поле² с целью получения доменов с

¹ Эти расстояния ограничены в случае трансформаторной стали величиной зерна, а в случае аморфных сплавов — шириной ленты. Прим. ред.

² Т. е. в поле, приложенном под некоторым углом к оси ленты. Сведения о влиянии такого вида обработки на магнитные свойства можно найти в обзоре [3]*. Прим. ред.

приведены на рис. 5.50 и 5.52. Такая термическая обработка, вероятно, может быть довольно эффективной в том плане, что с ее помощью удастся получить на аморфных сплавах лучшие по сравнению с трансформаторной сталью характеристики потерь. Особенно успешным ее применение может оказаться в случае аморфных материалов, используемых для сердечников высокочастотных трансформаторов.

5.7. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ДРУГИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

До сих пор мы обсуждали только те аморфные сплавы, которые могут быть использованы как магнитномягкие материалы. Однако, с точки зрения других функциональных магнитных свойств аморфные сплавы имеют, вероятно, также очень большие возможности, которые, правда, подробно пока не изучены. Упомянутое выше применение аморфных сплавов, полученных напылением, для производства лент магнитной записи указывает на одно из направлений практического использования особенностей этих материалов. Другими перспективными направлениями может служить использование быстрозакаленных аморфных лент в качестве магнитоотрицательных вибраторов и элементов в линиях задержки, а также в качестве инварных материалов, что и будет кратко рассмотрено ниже.

5.7.1. Магнитоотрицательные характеристики

Как уже указывалось, явление магнитоотрицательности имеет место и в том случае, когда ферромагнетик находится в аморфном состоянии. Для магнитномягких материалов важно было рассмотреть условия создания нулевой магнитоотрицательности. Однако наличие большой магнитоотрицательности можно использовать и как функциональное свойство с крайне интересной практической реализацией². Особенно интересной является возможность появления в аморфных сплавах большой магнитоотрицательности в слабых магнитных полях. Впервые на

¹ Уменьшение размеров доменов связано с действием размагничивающего фактора. *Прим. ред.*

² Важной областью практического применения аморфных сплавов с большой магнитоотрицательностью являются устройства, получившие название ультразвуковых линий задержки (УЛЗ). Из магнитоотрицательных материалов изготавливают сердцевинный элемент этих устройств — звукопровод, при помощи которого электрические сигналы преобразуются в акустический сигнал и наоборот. Распространение акустических сигналов в звукопроводе происходит со значительно меньшей скоростью, чем электрических сигналов по элементам схемы. В результате происходит задержка сигналов во времени. Одним из преимуществ аморфных сплавов является то, что они одновременно могут обладать инварными и эдинварными свойствами, что обеспечивает очень низкий температурный коэффициент времени задержки. УЛЗ широко используют в радиотехнике, в частности, в радиолокации, цветном телевидении, для преобразования и обработки (кодирование и декодирование) сигналов, а также в электронно-вычислительной технике. *Прим. ред.*

это указывалось в работе [121]. В этой работе аморфная лента $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ подвергалась термической обработке при сравнительно высоких температурах ($\sim 450^\circ\text{C}$). Затем эта лента была использована в качестве магнитоотрицательного вибратора. Коэффициент электромагнитической связи¹ k при этом составил $\sim 0,75$, т. е. оказался довольно высоким по сравнению с кристаллическими материалами, которые используются в качестве магнитоотрицательных вибраторов: металлический никель ($k=0,25$), сплав $\text{Ni}-4,5\% \text{Co}$ ($k=0,51$), сплав $\text{Fe}-13\% \text{Al}$ ($k=0,33$), феррит $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Co}$ ($k=0,27$). Коэффициент k может быть выражен через величину магнитоупругой энергии. Если величина k большая, то возникают интенсивные механические колебания, например ультразвуковые волны. Для того, чтобы материал давал большие значения k , необходимо, чтобы он обладал высокой магнитоотрицательностью насыщения λ_s , высокими значениями намагниченности и магнитной проницаемости. Кроме описанного выше сплава получены, например, химические соединения с редкоземельными элементами, в частности $(\text{Tb}_{0,26}\text{Dy}_{0,74})\text{Fe}$, с большой λ_s , для которых $k=0,6$. Однако химические соединения не обладают достаточной механической прочностью и поэтому не могут быть использованы для генерирования мощных ультразвуковых волн. В этом смысле аморфные сплавы гораздо перспективнее, так как они имеют высокий предел упругости. Применение косоугольного магнитного поля позволяет существенно повысить величину коэффициента k и изменять резонансную частоту магнитоотрицательного вибратора. Таким образом, появляется привлекательная возможность создания магнитоотрицательных вибраторов с изменяемой частотой. На рис. 5.53 показан пример зависимости коэффициента k от напряженности косоугольного магнитного поля.

5.7.2. Инварные характеристики

Инварами называют металлические материалы, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) которых крайне мал². В основе инварного поведения сплавов лежат магнитные явления. Известно, что инварными свойствами обладают аустенитные сплавы железа: 3NiFe , 24PtFe , $37\text{Fe}54\text{Co}9\text{Cr}$ и др. Они используются как прецизионные материалы с малым ТКЛР.

В ходе исследований магнетизма аморфных металлов инварный эффект обнаружили в сплавах на основе железа. На рис. 5.54 показаны типичные кривые ТКЛР аморфных сплавов на основе железа. Эти кривые отличаются от обычных дилатометрических кривых тем, что в диапазоне температур вплоть до точки Кюри температурный коэффициент линейного расширения очень мал.

Особенности проявления ферромагнетизма при крайне низком

¹ Коэффициент k также называют коэффициентом электромагнитической связи. *Прим. ред.*

² Величина ТКЛР инваров в районе климатических температур составляет $\sim 10^{-6}$ и ниже, что более чем на порядок меньше ТКЛР, например, железа. *Прим. ред.*

ТКЛР называют инварным эффектом. Видно, что аморфные сплавы на основе железа ведут себя аналогично кристаллическим инварным сплавам. При этом, как следует из рис. 5.54, с ростом концентрации железа аномальность ТКЛР усиливается, как и в случае аустенитных сплавов железа. Поэтому можно предположить, что в основе инварного эффекта в аморфных сплавах лежат те же причины, что и в кристаллических аустенитных сплавах.

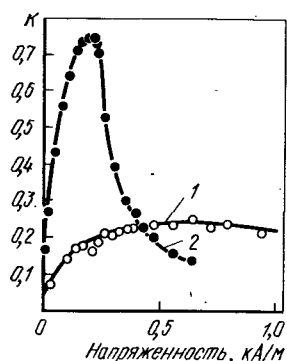


Рис. 5.53. Зависимость коэффициента электро-механической связи k аморфной ленты $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ от напряженности косо-го магнитного поля [121]:

1 — лента после закалки;
2 — после отжига при 410°C , 10 мин

Изучение причин появления инварного эффекта всегда было важным вопросом физики твердого тела, но окончательное решение проблемы еще не найдено [124]. Можно лишь теоретически обобщить явления, протекающие в кристаллических аустенитных и аморфных сплавах на основе железа, и то с известной долей произвольности интерпретации. Следует подчеркнуть, что в этих сплавах весьма велика объемная спонтанная намагниченность, что подтверждается расчетами на основе электронной теории. Предлагаются различные модели, однако они не могут дать полностью адекватного объяснения этому эффекту. Такое объяснение появится, вероятно, тогда, когда будет полностью разработана теория ферромагнетизма переходных металлов типа железа.

Поскольку инварный эффект в аморфных металлах проявляется благодаря заметной объемной спонтанной магнитострикции, различные термодинамические воздействия усиливают его прояв-

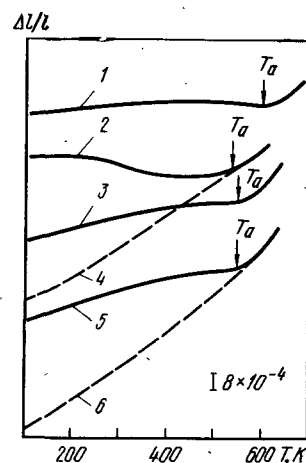


Рис. 5.54. Дилатометрические кривые аморфных сплавов [123]:

1 — $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$; 2 — $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$;
3 — $\text{Fe}_{85}\text{P}_{15}$; 4 — Fe_{80} ;
5 — $\text{Fe}_{87}\text{P}_{13}$; 6 — $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{25}\text{P}_{15}$

ление. Так, сжатие приводит к заметному снижению температуры Кюри, сильное магнитное поле увеличивает вынужденную объемную магнитострикцию, и т. д. Хочется еще раз подчеркнуть важность этого вопроса как с практической точки зрения (разработка прецизионных аморфных металлических материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения), так и с точки зрения физики магнетизма вообще.

Глава 6.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин, по которой аморфные сплавы привлекают к себе внимание как промышленные материалы, являются их особые электронные свойства, резко отличающиеся от электронных свойств обычных кристаллических металлов. В настоящей главе в общих чертах рассматриваются энергетические состояния электронов аморфных металлов и сплавов в обычном (несверхпроводящем) состоянии и явления электронного переноса. Сверхпроводимость аморфных металлов в настоящее время является предметом интенсивных исследований с точки зрения как физической стороны явления, так и его практического применения, и поэтому выделена в отдельную главу. Магнитные свойства аморфных металлов, также обусловленные электронными процессами, уже подробно рассматривались в главе 5, как наиболее изученные свойства аморфных металлических материалов, поэтому здесь мы не будем к ним возвращаться.

Плотность энергетических состояний валентных электронов или просто плотность состояний (ПС) является фундаментальной физической характеристикой, определяющей не только электросопротивление и электронную теплоемкость аморфных металлов и сплавов, но и такие их термодинамические свойства, как способность к аморфизации, стабильность и т. п.

Плотность состояний в кристаллических сплавах с позиций волнового движения валентных электронов и потенциалов кристаллических структур изучена достаточно подробно. Что касается аморфных металлов, то, как указывалось в главе 3, атомные конфигурации в них отличаются от таковых в кристаллах полным отсутствием дальнего порядка, а локальная структура ближнего порядка описывается мозаичным распределением групп полиэдров, не встречающихся в кристаллическом состоянии. Одновременно в аморфных металлах наблюдается значительное отличие в поведении валентных электронов d -элементов, что играет главную роль в явлениях электронного переноса, например в электропроводности. Этим же обуславливается также и то, что методы, разработанные для изучения электронных состояний (например, основанные на

эффекте де Гааза — ван Алфена), не могут быть применены к аморфным сплавам в том виде, в каком они применяются к совершенным кристаллическим металлам. При исследовании электронных состояний аморфных сплавов, а именно, при измерении величины среднего свободного пробега электронов проводимости и особенностей их торможения, а также при определении степени упорядоченности атомных конфигураций широко применяются спектроскопические методы, использующие рассеяние, поглощение или эмиссию рентгеновских или γ -лучей.

В настоящей главе приводятся результаты расчетов плотности состояния электронов, основанные главным образом на моделях структуры аморфных твердых тел (см. 6.2.1). Далее (6.2.2 и 6.2.3) обсуждаются наиболее типичные экспериментальные результаты, полученные методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФС и УФС), позволяющими непосредственно наблюдать уровни энергии электронов, а также результаты анализа спектров испускания мягкого рентгеновского излучения (МРС). Кроме того, рассмотрены результаты экспериментов по комптоновскому рассеянию для определения волновых функций электронов, находящихся в различных электронных состояниях (см. 6.3.1) и результаты некоторых экспериментов по аннигиляции позитронов (см. 6.3.2).

Поскольку в аморфных сплавах ионы, являющиеся центрами рассеяния электронов проводимости, расположены крайне неупорядоченно, перенос электронов, обуславливающий в первую очередь электросопротивление и столкновения электронов с ионами, существенно отличается от переноса электронов в кристаллах. В настоящее время для объяснения температурных зависимостей электросопротивления аморфных сплавов широко используется теория Займана, хорошо «работающая» применительно к жидким металлам. В разделе 6.4 будет сделана попытка систематизировать экспериментальные результаты по определению электросопротивления аморфных сплавов с позиций оригинальной и модифицированной теории Займана.

6.2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

6.2.1. Состояние электронов в модельных СПУ-структурах

При рассмотрении плотности энергетических состояний электронов аморфных и жидких металлов нужно обязательно принять во внимание следующие два фактора. Первый — это описанная в главе 3 неупорядоченность трехмерного атомного распределения, второй — это неупорядоченность межэлектронных и межатомных взаимодействий, которая сводится к непостоянству направлений межатомных связей и межатомных расстояний. Первый фактор часто определяют как топологический (геометрический) беспорядок, а второй — как количественный беспорядок (quantitative disorder).

Авторы работы [1] поставили ряд машинных экспериментов, в которых использовалась модель аморфной структуры из 500 атомов, построенная методом молекулярной динамики с использованием парного потенциала Леннарда — Джонса. В этих экспериментах была определена ПС электронов при реализации неупорядоченности обоих вышеуказанных типов. При изучении влияния количественного беспорядка элементы H_{ij} матрицы перехода определялись в приближении простой показательной функции

$$H_{ij} = \begin{cases} V e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)/r_0}, & r_{ij} \leq 1,3\sigma \\ 0, & r_{ij} > 1,3\sigma, \end{cases} \quad (6.1)$$

где σ — атомный диаметр. Плотность состояний (ПС) связана с параметром α . При выделении эффектов только топологического беспорядка матричные элементы H_{ij} принимаются равными константе, а $\alpha=0$.

На рис. 6.1, а показана функция ПС s -электронов в бесконечном г.ц.к. кристалле, не содержащем никаких дефектов [3], а на рис. 6.1, б — функция ПС s -электронов в модели г.ц.к. кристалла из 480 атомов ($4 \times 5 \times 6$ элементарных ячеек). Такое ограничение числа атомов приводит к тому, что, хотя в модели структура та же и функция ПС схожа с функцией ПС для бесконечного кристалла, в области низких энергий во втором случае появляются осцилляции, не характерные для бесконечного кристалла. При $E/V=0$ плотность состояний и в случае бесконечного, и в случае конечного кристалла практически одинакова, хотя положение краев энергетической зоны в последнем случае несколько смещается. На рис. 6.1, в приведена функция ПС s -электронов в модели аморфной структуры из 500 атомов, в которой принимается в расчет только топологический беспорядок ($\alpha=0$). Интересно, что вид функции ПС в этом случае близок к виду функции ПС, представленной на рис. 6.1, б. Это обстоятельство дает основание предполагать, что топологический беспорядок не оказывает заметного влияния на ПС.

Однако, если учитывать и количественный беспорядок ($\alpha=7,5$ для рис. 6.1, г и $\alpha=15$ для рис. 6.1, д), то появляются резкие изменения вида функции ПС. Так, при $\alpha=15$ исчезают особые точки на функции ПС при $E/V=0$, характерные для кристаллической г.ц.к. структуры. По оценкам, сделанным в работе [4], для случая d -электронов переходных металлов, когда

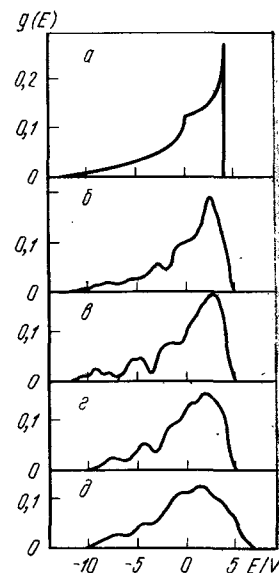


Рис. 6.1. Модельные расчеты функции ПС s -электронов [1]: а — совершенный г.ц.к. кристалл; б — г.ц.к. кристалл, составленный из 480 атомов; в — аморфный металл, 500 атомов, $\alpha=0$; г — аморфный металл, 500 атомов, $\alpha=7,5$; д — аморфный металл, 500 атомов, $\alpha=15$

α составляет 7,5, коэффициент деформации элементов матрицы перехода H_{ij} , соответствующий изменениям межатомных расстояний в первой координационной сфере, становится равным 2,46.

Недавно Ямамото и Дояма [5] построили модель СПУ-структуры с релаксацией по потенциалу Пак — Дояма. Эта модель хорошо воспроизводит значения средней плотности напыленного аморфного железа ρ_0 и его парную функцию распределения $g(r)$. Фудзивара [6, 7], используя модель Ямамото — Дояма как модель топологического беспорядка, рассчитал функцию ПС 3d-электронов аморфного железа. В результате расчета Фудзивара установил, что параметр, входящий в элементы H_{ij} матрицы перехода и отражающий количественный беспорядок, может принимать те же значения, что и для кристаллического состояния. Основываясь на модели Ямамото — Дояма, Фудзивара также рассчитал функцию ПС для структуры жидкого железа.

В кристаллической решетке локальные атомные конфигурации ближнего порядка, состоящие из элементарных ячеек, одинаковы во всем кристалле. Локальные атомные конфигурации в аморфных структурах, напротив, могут заметно различаться. Следовательно, функция ПС аморфных металлов должна представлять собой усредненную функцию локальных плотностей состояния (ЛПС), соответствующих локальным атомным конфигурациям. Фудзивара установил, что если в модели аморфной структуры, составленной приблизительно из 100 атомов, произвольно выбрать область, содержащую около 20 атомов, и расчетным путем получить ЛПС электронов в этой области, то она воспроизведет полную функцию ПС, рассчитанную для модели целиком.

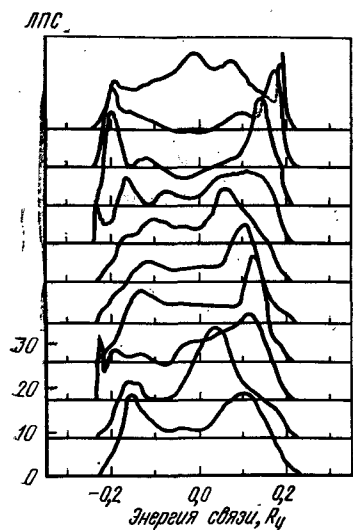


Рис. 6.2. ЛПС 3d-электронов в аморфном железе (Ry — рядберг, 1 Ry — 13,6 эВ) [7]

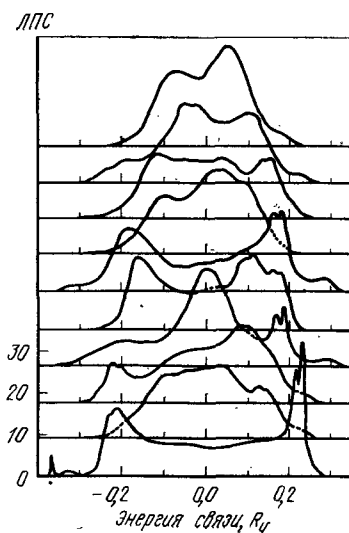


Рис. 6.3. ЛПС 3d-электронов в жидком железе [7]

На рис. 6.2 и 6.3 приведены рассчитанные Фудзиварой ЛПС 3d-электронов для аморфного и жидкого железа. Видны различия в ЛПС 3d-электронов, соответствующих различным атомным конфигурациям. Полные функции ПС, полученные усреднением ЛПС, представленных на рис. 6.2 и 6.3, даны на рис. 6.4 и 6.5. Здесь же

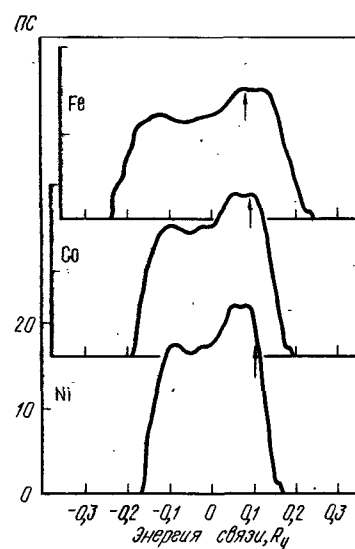


Рис. 6.4. ПС 3d-электронов в аморфных железе, кобальте и никеле [7] (стрелками показано положение энергии Ферми)

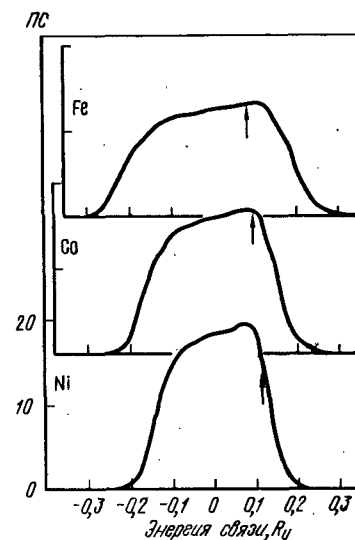


Рис. 6.5. ПС 3d-электронов в жидких Fe, Co и Ni [7] (стрелками показано положение энергии Ферми)

приведены результаты расчета функции ПС для аморфных и жидких кобальта и никеля [7]. Функции ПС 3d-электронов всех металлов в жидком состоянии, в отличие от аморфного состояния, имеет лишь один максимум. На функции ПС 3d-электронов аморфных металлов отчетливо видны два пика.

6.2.2. Плотность состояний аморфных сплавов типа металл—металлоид

Первым аморфным сплавом, в котором методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии была определена функция ПС, был сплав $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_{16,5}\text{Si}_{16,5}$ [8]. Авторы этой работы обнаружили, что ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ этого аморфного сплава значительно ниже, чем $N(E_F)$ кристаллического палладия. Было выдвинуто предположение, что это снижение $N(E_F)$ в случае аморфных сплавов обуславливает стабилизацию внутренней энергии. Когда E_F соответствует крайне низким ПС, то такое положение E_F отождествляют с положением псевдощели.

Уменьшение $N(E_F)$ при переходе к аморфному состоянию можно интерпретировать следующим образом. При добавлении крем-

ния к кристаллическому палладию энергия Ферми E_F смещается из положения, соответствующего высокой ПС в $4d$ -зоне, в положение, отвечающее низкой ПС в $4d$ - или $s-p$ -зонах. В модели аморфной структуры (см. 6.2.1) энергия E_F попадает в область максимума ПС, а не в область минимума, соответствующую псевдощели. Как считают Нагель и Тауц [9], оценить степень влияния псевдощели на стабильность возникающей аморфной структуры только по $N(E_F)$, определенной в РФС экспериментах (Нагель с сотр. [8]), нельзя. Для этого нужно воспользоваться методами, позволяющими отдельно определять парциальные плотности состояний (ППС), соответствующие d - или $s-p$ -зонам. При определении ППС хорошие результаты дают методы фотоэлектронной спектроскопии, в которых используется то обстоятельство, что площади сечений эмиссии фотоэлектронов от различных энергетических уровней различаются в соответствии с энергией падающего рентгеновского излучения, и в получаемом спектре можно разделить вклады от разных энергетических состояний.

Например, в работе [10] определили УФС-спектр HeI ($h\nu = 21,22$ эВ) и РФС-спектр $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ эВ) аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ и показали, что вклады в полную ПС от d - и $s-p$ -электронов разделяются. Как видно из рис. 6.6, в РФС-спектре как кристаллического палладия, так и аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ вклад от $4d$ -электронов палладия является доминирующим. Однако формы РФС-спектров d -электронов в аморфном сплаве $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ и в

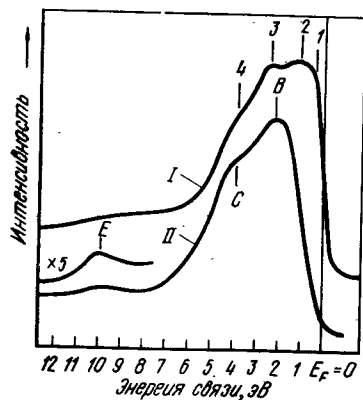


Рис. 6.6. РФС-спектры ($h\nu = 1486,6$ эВ) кристаллов металлического палладия (I) и аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ (II) [10]

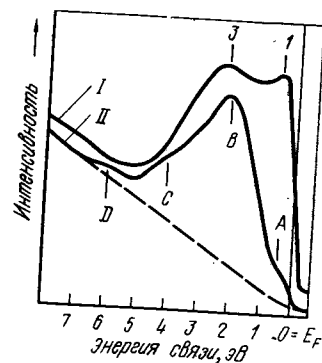


Рис. 6.7. УФС-спектры ($h\nu = 21,22$ эВ) кристаллов металлического палладия (I) и аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ (II) [10]

кристаллическом палладию различаются тем, что в первом случае спектр существенно деформирован и более узок. Деформация спектра особенно заметна в окрестности E_F . Эти результаты свидетельствуют о понижении $N(E_F)$ аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ по отношению к $N(E_F)$ кристаллического палладия, что согласуется с дан-

ными Нагеля и др. В РФС-спектре сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ обнаруживается слабый пик ($E_F - 10$ эВ), соответствующий $3s$ -электронам кремния. Предполагают, что вклад $3p$ -электронов кремния в общий спектр «забивается» эмиссией фотоэлектронов с $4d$ -уровня палладия.

Вклад $3p$ -электронов кремния можно выделить в УФС-спектре HeI , поскольку в этом случае вклады $3p$ -электронов кремния и $4d$ -электронов палладия практически одинаковы, что видно из рис. 6.7 (A и D). Примечательно, что особенности A и D УФС-спектра аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ в РФС-спектре не проявляются. Особенности B и C полностью идентичны в УФС- и РФС-спектрах. В работе [10] по данным Оже-спектроскопии установлено, что интервал энергии A—D составляет 5,5 эВ. Основываясь на этих результатах, авторы предположили, что профили, показанные на рис. 6.8, представляют собой ППС $4d$ -электронов палладия, $3p$ - и $3s$ -электронов кремния в аморфном сплаве $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$. Так как вклад $3p$ -электронов кремния в спектр РФС составляет $< 1\%$ от вклада $4d$ -электронов палладия, то ППС $4d$ -электронов палладия n_d , практически представляет собой весь РФС-спектр, показанный на рис. 6.8.

В металлическом палладию на $4d$ -оболочке концентрация электронных дырок составляет 0,36 на атом и n_d имеет вакантные состояния, соответствующие энергии связи, приблизительно на 4% большей, чем E_F . В аморфном сплаве $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ n_d зона полностью заполнена, т. е. в этом случае первый момент смещается в сторону высоких энергий связи на $0,25 \pm 0,1$ эВ за счет первого момента $4d$ -электронов палладия¹. К тому же энергия Ферми E_F аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ на 0,6 эВ больше по сравнению с металлическим палладием. Авторы работы [10] считают, что в этом аморфном сплаве заполнение $4d$ -зоны происходит следующим образом. Переноса электронов от атомов кремния к атомам палладия нет, т. е. отсутствует так называемый межатомный перенос заряда. Перенос электронов происходит только внутри атомов палладия за счет

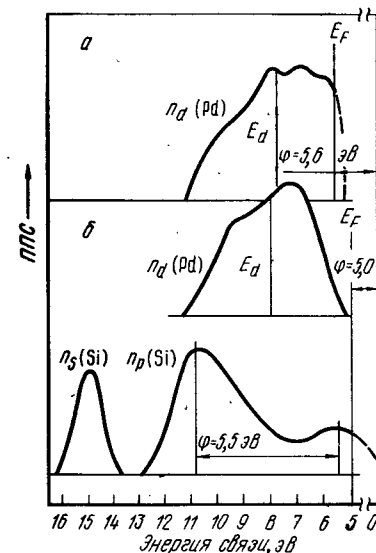


Рис. 6.8. ППС $4d$ -электронов кристаллов металлического палладия (а) и $3s$ - и $3p$ -электронов Si аморфного сплава $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ (б) [10]

¹ Первый момент определяет положение центра тяжести зоны. Второй — является мерой полной ширины зоны, а высшие моменты дают информацию о деталях формы зоны. Прим. ред.

гибридизации $5s$ - или $5p$ - и $4s$ -электронов палладия, при этом атомы палладия в аморфном сплаве $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ являются электрически нейтральными, обладая электронной конфигурацией $4d^{10}5s^0$.

Как видно из рис. 6.8 в случае атомов кремния s - и p -электроны дают основной вклад в зону. Так, функция n_s $3s$ -электронов кремния, соответствующая пику РФС-спектра появляется при энергии связи 15 эВ, измеренной от E_v -уровня вакуума. В функции ППС $3p$ -электронов кремния n_p появляются два пика, интервал между которыми равен 5,5 эВ, т. е. равен интервалу между особенностями A и D УФС-спектра. Точность вычислений профилей n_s , n_p и n_d , показанных на рис. 6.8, отнюдь не высока, поэтому ПС в модели свободных электронов¹ может существенно различаться. В частности, это может привести к тому, что величине E_F отвечает минимум $N(E_F)$, как у Нагеля и Тауца. Так как n_p имеет высокое значение при ($E_v - 11$ эВ), то, вероятно, на формирование общих связей между атомами палладия и кремния влияет более сильный фактор, чем образование псевдошели. Полученные Мидзутани [11] данные по электронной теплоемкости аморфных сплавов $\text{Pd}-\text{Si}$ подтверждают этот вывод. Однако механизм стабилизации аморфных сплавов $\text{Pd}-\text{Si}$, предсказываемый электронной теорией и подразумевающий образование псевдошели, на самом деле не работает.

Авторы работы [12], определив УФС-спектр возбуждения HeI ($h\nu = 21,2$ эВ) как функцию содержания кремния в аморфных сплавах $\text{Pd}-\text{Si}$, установили, что плечо, лежащее непосредственно над E_F (что соответствует особенности A на рис. 6.7), уменьшается по мере снижения концентрации кремния в сплаве. При этом положение пика, соответствующего $4d$ -электронам палладия, смещается в сторону низких значений энергии связи, хотя вид спектра $4d$ -зоны палладия почти не изменяется. Эти результаты приведены на рис. 6.9. В тройных аморфных сплавах $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{Si}$ энергия связи, соответствующая положению пика в $4d$ -зоне, имеет минимум при содержании $\sim 16\%$ (ат.) Si (рис. 6.10). Любопытно, что у сплавов этого состава резко возрастает способность к аморфизации при закалке в воду.

Структура аморфных металлов, как впервые указал Полк [13], стабилизируется при легировании такими металлоидами, как бор, углерод, кремний и фосфор. Это происходит потому, что металлоидные атомы внедряются в поры, расположенные в центрах полиэдров, образующих СПУ-структуру из атомов металла. Возникает сильная химическая связь между атомами металла и металлоида. Для проверки этой гипотезы с позиций электронной структуры Мацуура с сотр. [14] определили РФС-спектр как функцию концентрации бора в аморфных сплавах $\text{Fe}-\text{B}$. Их результаты приведены на рис. 6.11. По сравнению с чистым железом в аморфных сплавах $\text{Fe}-\text{B}$ в $3d$ -зоне наблюдается небольшой пик в области высоких энергий связи; $3d$ -зона образуется со стороны низких энергий связи при содержании бора 14–15% (ат.).

Как видно из рис. 6.12, энергия связи, соответствующая пику в $3d$ -зоне, становится при этом максимальной. Сравнив эти результаты с данными по рентгеновской дифракции в аморфных сплавах $\text{Fe}-\text{B}$, полученными в работе [15], Мацуура с сотр. [14] выдвинули предположение, что при содержании в сплаве $< 14\%$ (ат.) В атомы бора, по Полку, внедряются в центральные поры полиэдров, составленных атомами железа. При этом образуется прочная связь между атомами железа и бора, что определяет вид спектра в окрестности ($E_F - 11$ эВ). При концентрации бора в сплаве, превышающей 15% (ат.), лишние атомы бора начинают

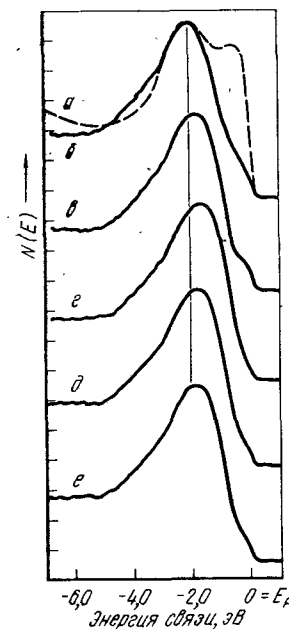


Рис. 6.9. УФС-спектры ($h\nu = 21,2$ эВ, $T = 300$ К) аморфных сплавов $\text{Pd}-\text{Si}$ [12]: а — кристаллический Pd ; б — $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$; в — $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$; г — $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$; д — $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_8\text{Si}_{17}$; е — $\text{Pd}_{80}\text{Cu}_6\text{Si}_{14}$

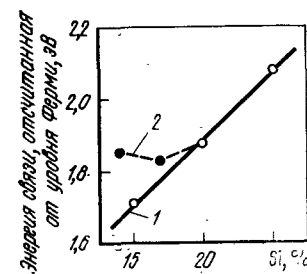


Рис. 6.10. Зависимость положения пика $3d$ -электронов в УФС-спектре аморфных сплавов $\text{Pd}-\text{Si}$ (1) и $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{Si}$ (2) от концентрации кремния (см. рис. 6.9) [12]

замещать атомы железа и $3d$ -зона заполняется за счет перемещения электронов от атомов бора к атомам железа. Таким образом, $3d$ -зона приобретает тот же вид, что и у чистого железа. Это положение, как мы увидим ниже, подтверждается данными по комптоновскому рассеянию γ -излучения, полученными Судзуки с сотр. [16]. Все это говорит о том, что электронная структура аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$ подвергается значительным возмущениям за счет присутствия бора, и поэтому простую модель недеформированной зоны здесь применять нельзя.

Сравнительно недавно Фудзивара [17], рассчитав функцию ПС для аморфных модельных структур чистого железа и $\text{Fe}-\text{B}$. Результаты расчетов показаны на рис. 6.13. Энергии Ферми E_F практически соответствует максимуму ПС; $3d$ -зона в аморфных сплавах $\text{Fe}-\text{B}$ несколько уже и острее, чем в чистом аморфном железе;

¹ Точнее, в модели почти свободных электронов. Прим. ред.

4s-зона железа расширяется, занимая всю область функции ПС, а энергия E_F , соответствующая пику ПС, смещается в сторону высоких энергий; 2p-зона бора разделяется и гибридизируется с 3d-зоной железа. Можно отметить и некоторые другие особенности. Эти результаты, хорошо согласуясь с данными электронной спектроскопии, также не подтверждают теорию Нагеля — Тауца. Особенно интересно, что результаты расчетов Фудзивара предсказывают пик ПС (при $E_F = 3,5$ эВ), наблюдавшийся в УФС-спектре аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$

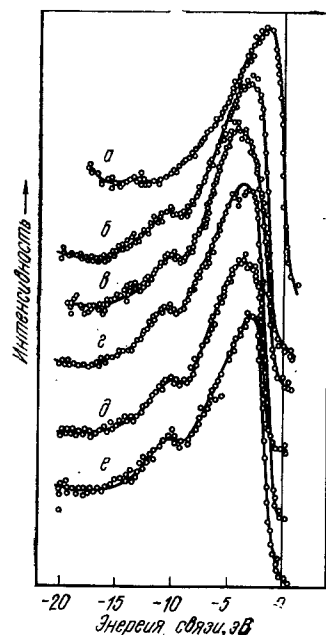


Рис. 6.11. РФС-спектры кристаллов чистого Fe и аморфных сплавов Fe—B [14]:

а — Fe; б — $Fe_{88}B_{12}$; в — $Fe_{86}B_{14}$; г — $Fe_{84}B_{16}$; д — $Fe_{80}B_{20}$; е — $Fe_{75}B_{25}$

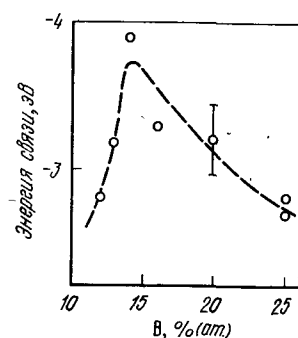


Рис. 6.12. Зависимость положения пика 3d-электронов в РФС-спектрах аморфных сплавов Fe—B от содержания бора [14]

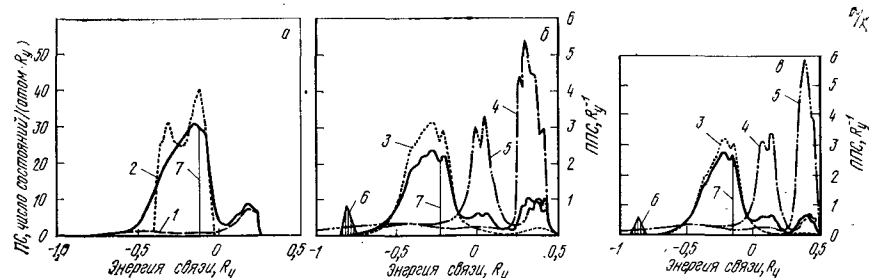


Рис. 6.13. ПС электронов чистого аморфного железа (а), аморфных сплавов $Fe_{84}B_{15.1}$ (б) и $Fe_{75.2}B_{24.8}$ (в):

1 — ППС 4s-электронов; 2 — ППС 3d-электронов; 3 — ППС 3d-электронов, Fe; 4 — ППС 2p-электронов B; 5 — ППС 4s-электронов, Fe; 6 — ППС 2s-электронов B; 7 — положение энергии Ферми

[18] и свидетельствующий о появлении связанности 3d-зоны железа и 2p-зоны бора. Дополнительный пик ПС в окрестности ($E_F = 11$ эВ), обнаруженный Мацуура с сотр. в УФС-спектре [16], соответствует 2s-зоне бора.

6.2.3. Электронные состояния аморфных сплавов типа металл—металл

Для аморфных сплавов типа металл — металл, представляющий собой сплавы системы РЗМ — переходный металл или легкий переходный металл T_E — тяжелый переходный металл T_L , также были определены РФС- и УФС-спектры. На рис. 6.14 приведены УФС-спектры валентных электронов в аморфных сплавах $T_E - T_L$, содержащих цирконий в качестве T_E . Для этих спектров характерно то, что с увеличением числа d-электронов в металле T_L расщепление d-зоны усиливается и интервал энергий, соответствующий такому расщеплению, увеличивается в сторону высоких значений энергии связи [19]. Так, в аморфных сплавах $Pd_{25}Zr_{75}$ и $Cu_{30}Zr_{70}$ 3d-зона полностью расщеплена на подзоны, отвечающие энергии Ферми E_F и большим энергиям связи $E_B = 3 \div 4$ эВ. В отличие от этих сплавов в аморфном сплаве железа с цирконием, $Fe_{24}Zr_{76}$, d-зона остается нерасщепленной, поскольку число d-электронов в железе невелико по сравнению с палладием или медью.

Как видно из рис. 6.15, уменьшение концентрации компонента T_L (Pd, Cu) в аморфном сплаве приводит к тому, что высота плеча, соответствующего высоким энергиям связи, снижается. Отсюда можно сделать вывод, что подзона d-зоны, смещенная в сторону высоких энергий, представляет собой вклад от d-зоны компонента T_L , т. е. вклад от 4d-зоны палладия или 3d-зоны меди. Расщепление d-зоны, такое как на рис. 6.14 и 6.15, в кристаллических твердых растворах Cu—Ni и Ag—Pd не проявляется, но, что весьма интересно, наблюдается в УФС-спектрах интерметаллидов Cu_3Zr_2 и $PdZr_3$, а также у некоторых других. Например, на рис. 6.16 показаны УФС-спектры интерметаллида Cu_3Zr_2 и аморфного сплава $Cu_{60}Zr_{40}$. Расщепление и смещение 3d-зоны меди характерны для неупорядоченной структуры аморфного сплава и предполагается,

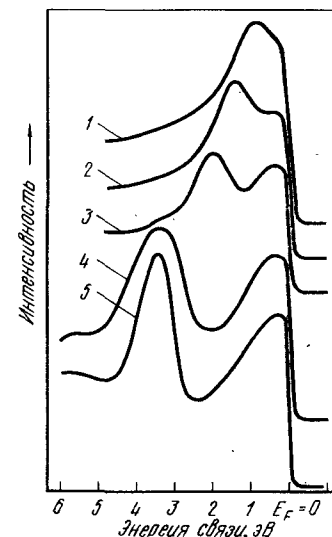


Рис. 6.14. УФС-спектры ($h\nu = 21,2$ эВ) аморфных сплавов

$T_L - Zr$ ($T_L = Fe, Co, Ni, Pd, Cu$) [19a]:
1 — $Fe_{24}Zr_{76}$; 2 — $Co_{22}Zr_{78}$;
3 — $Ni_{24}Zr_{76}$; 4 — $Pd_{25}Zr_{75}$;
5 — $Cu_{30}Zr_{70}$

что они возникают из-за наличия сильной химической связи, подобной той, которая имеет место в интерметаллиде. Конечно, поскольку в аморфном сплаве дальний порядок отсутствует, исчезает тонкая структура $3d$ -зоны, присущая кристаллической меди или кристаллическому интерметаллиду Cu_3Zr_2 . Однако можно сказать, что электронные состояния и структура ближнего порядка в аморфном сплаве близки к таковым в интерметаллиде. Этот вывод хорошо согласуется с результатами недавнего исследования структуры химического ближнего порядка в аморфных сплавах в системах $\text{Ni}-\text{Ti}$ и $\text{Cu}-\text{Ti}$ ([20]).

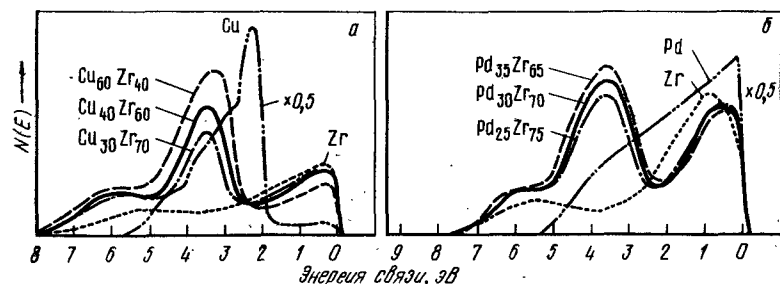


Рис. 6.15. УФС-спектры ($h\nu=40,8$ эВ) аморфных сплавов $\text{Cu}-\text{Zr}$ (а) и $\text{Pd}-\text{Zr}$ (б); показаны также УФС-спектры поликристаллов Cu , Zr и Pd [196]

Метод МРС, в отличие от методов РФС и УФС, описывающих интегральную ПС, дает возможность определить отдельно ППС различных компонентов, формирующих аморфную структуру. На рис. 6.17 приведены $L_{\beta 2,15}$ МРС-спектры чистых металлических

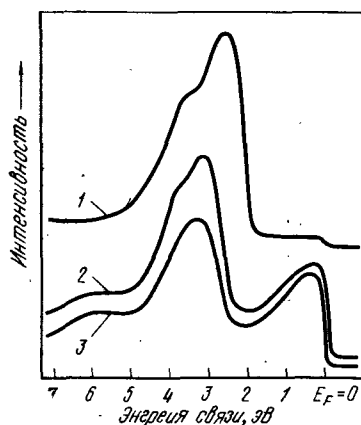


Рис. 6.16. УФС-спектры ($h\nu=40,8$ эВ) поликристаллов Cu (1), кристаллов химического соединения Cu_3Zr_2 (2) и аморфного сплава $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ (3) [19а]

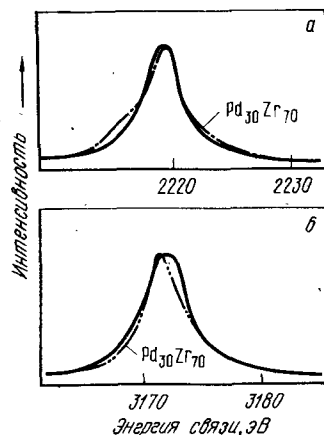


Рис. 6.17. МРС-спектры $\text{Zr}L_{\beta 2,15}$ (а) и $\text{Pd}L_{\beta 2,15}$ (б) аморфного сплава $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{70}$ [19а]

палладия и циркония, а также аморфного сплава $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{70}$. Спектр $L_{\beta 2,15}$ -излучения циркония в аморфном сплаве $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{70}$, в отличие от спектра металлического циркония, имеет плечо в области низких энергий. Это показывает, что в аморфном сплаве $4d$ -зона циркония расщепляется, что согласуется с результатами расчета [19, а], по которому в кристаллах интерметаллида PdZr_3 должно быть расщепление. В МРС-спектре кристаллов твердого раствора такое плечо не наблюдается. Спектр $L_{\beta 2,15}$ -излучения палладия в аморфном сплаве $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{70}$ сдвигается в сторону низких энергий по сравнению с чистым металлическим палладием. То же самое наблюдалось и в УФС-спектре.

Полагают, что этот сдвиг в d -зоне тесно связан со способностью сплавов к аморфизации, температурой и теплотой стеклования и некоторыми другими параметрами. Однако полной ясности здесь пока нет.

6.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

6.3.1. Комptonовское рассеяние

Описанные в разделе 6.2 электронные спектры и МРС-спектры позволяют определить электронные состояния путем измерений уровней энергий электронов. В последнее время в качестве эффективного средства определения волновой функции электронов и электронных состояний в аморфных сплавах, характеризующихся наличием неупорядоченных атомных конфигураций, широко используются эксперименты по комptonовскому рассеянию и аннигиляции позитронов. Комptonовское рассеяние представляет собой неупругое рассеяние рентгеновского или γ -излучения на электронах, происходящее в непрерывном энергетическом спектре электронов. В импульсном приближении комptonовский профиль $J(q)$ непосредственно связан с волновой функцией электронов в пространстве импульсов:

$$J(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\chi(\vec{p})|^2 d\vec{p}_x d\vec{p}_y. \quad (6.2)$$

Здесь q является компонентой вектора рассеяния импульса электронов $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$, находящихся в основном состоянии.

Функция $\chi(\vec{p})$ получается Фурье-преобразованием волновой функции $\psi(\vec{r})$, определенной в реальном пространстве:

$$\chi(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{r}) \exp(-i\vec{p}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (6.3)$$

Таким образом, комptonовское рассеяние позволяет непосредственно определить состояния химической связи и электронные состояния путем измерений волновой функции в импульсном пространстве. Поскольку волновая функция свободных электронов, описывае-

мых плоской волной, в реальном пространстве соответствует $\chi(\vec{p}) = \delta(\vec{k} - \vec{p})$, $J(q)$ дает сечение поверхности Ферми и представляет собой кривую второго порядка.

Эксперименты по комптоновскому рассеянию имеют давнюю историю, восходящую к двадцатым годам нашего века. Однако полное теоретическое понимание этого явления достигнуто примерно десять лет назад, что связано с существенным прогрессом в области экспериментальной техники, т. е. разработкой новых источников излучения, датчиков, измерительных схем, позволяющих осуществлять компьютерную обработку результатов. Представляет весьма важный практический интерес то обстоятельство, что, поскольку в отличие от эффекта де Гааза — ван Алфена, комптоновское рассеяние не имеет принципиальных ограничений относительно средней длины свободного пробега электронов, его можно эффективно использовать не только применительно к металлическим твердым телам, но и в случае аморфных диэлектриков или жидкостей [21]. Эксперименты по комптоновскому рассеянию в аморфных твердых телах проведены на сплавах Fe — В [22, 23], Co — P [23, 24], Ni — В [25], Ni — P [23, 24]. В этих экспериментах в качестве источника γ -излучения с энергией 59,54 кэВ использовался радиоактивный изотоп ^{241}Am . Энергия, рассеиваемая образцом, непосредственно реги-

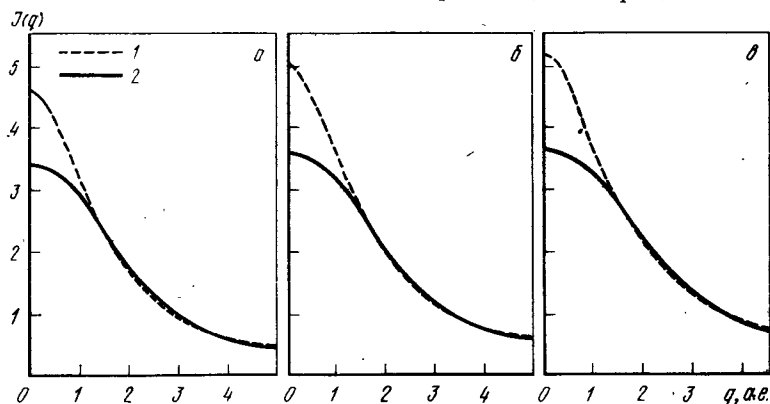


Рис. 6.18. Комптоновские профили аморфных сплавов $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ (а), $\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$ (б) и $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ (в); а.е. — атомные единицы, 1 а.е. = 0,529 Å: 1 — экспериментальные данные; 2 — профили электронов внутренних оболочек [23]

стрировалась полупроводниковым германиевым датчиком. За недостатком места мы не будем здесь останавливаться на деталях конструкции экспериментальных установок, способов измерений, обработки данных и т. д. Подробное описание этого можно найти в работах [26, 27].

На рис. 6.18 пунктирными линиями показаны результаты измерений комптоновских профилей $J(q)$ в аморфных сплавах $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ (MQ), $\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$ (ED) и $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ (MQ, ED). MQ означает, что

данный аморфный сплав получен закалкой из жидкого состояния, ED — что сплав получен электролитическим осаждением. Видно, что особой разницы между $J(q)$ различных сплавов нет. Сплошными линиями на рис. 6.18 показаны комптоновские профили электронов внутренних уровней, рассчитанные Клементи [28] с использованием волновой функции свободных электронов. Результаты расчетов и экспериментов хорошо совпадают друг с другом в области больших импульсов q , превышающих фермиевский импульс q_F , т. е. когда вклад от электронов внутренних уровней становится доминирующим. Комптоновский профиль внутренних электронов $J_{M-N}^C(q)$ в аморфном сплаве $M_{C_M}N_{C_N}$ рассчитывался следующим образом:

$$J_{M-N}^C(q) = C_M J_M^C(q) + C_N J_N^C(q), \quad (6.4)$$

где C_M и C_N — концентрации компонентов M и N в аморфном сплаве; $J_M^C(q)$ и $J_N^C(q)$ — комптоновские профили электронов внутренних уровней соответственно компонентов M и N , рассчитанные с применением волновой функции Клементи для свободных электронов.

Полученные таким образом значения числа электронов на внутренних оболочках для трех аморфных сплавов $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$, $\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$, $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ и чистых кристаллических $3d$ -металлов (Fe, Co, Ni) приведены ниже:

Fe (о.ц.к.)	$\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$	Fe_2B (о.ц.т.)	Co (г.п.)	$\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$	Ni (г.ц.к.)	$\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$
6,8	6,6	7,0	7,0	7,5	8,0	8,4

Предполагалось, что электронные конфигурации на внутренних оболочках описываются как $1s(2)$ и $1s(2)2s(2)2p(6)$. Из этих данных видно, что в аморфном сплаве $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ число электронов на оболочках, внутренних по отношению к $3d$ -оболочке, меньше, чем в чистом железе, а в сплаве $\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$ и $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, наоборот, выше, чем в чистых кобальте и никеле. Для объяснения зависимости от химического состава магнитного момента аморфных сплавов переходных металлов подгруппы железа с металлоидами было выдвинуто предположение, что часть валентных электронов металлоида заполняет вакантные состояния в $3d$ -зоне атомов переходного металла [29]. Эта модель перераспределения электрических зарядов [29] не может объяснить результаты измерений комптоновских профилей внутренних электронов в аморфном сплаве $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$.

Хонда с сотр. [24], основываясь на выражении

$$\Delta J(q) = J_{M-N}(q) - \{C_M J_M(q) + C_N J_N(q)\}, \quad (6.5)$$

сделали попытку изменить модель перераспределения электрических зарядов для объяснения комптоновских профилей. Здесь $\Delta J_{M-N}(q)$, $J_M(q)$ и $J_N(q)$ — экспериментально измеренные комптоновские профили соответственно аморфного сплава $M_{C_M}N_{C_N}$, чистых металлических кристаллов M и чистых кристаллов N . Величины $\Delta J(q)$ для аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ и кристаллического соединения Fe_2B приведены на рис. 6.19. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ в области малых q (вблизи $q=0$) функция $\Delta J(q)$

положительна, а в Fe_2V , напротив $\Delta J(q)$ отрицательна. Однако, если говорить об аморфных сплавах $\text{Co}_{82}\text{P}_{18}$ и $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, то, как видно из рис. 6.20, вблизи $q=0$ функция $\Delta J(q)$ отрицательна, но с ростом q она становится положительной, проходит через максимум, а затем осциллирует около $\Delta J(q)=0$, постепенно затухая.

На рис. 6.20 представлены величины $\Delta J(q)$, соответствующие четырем различным моделям перераспределения электрических зарядов между атомами никеля и фосфора. Электронные конфигурации, получаемые по разным моделям, представлены в табл. 6.1; CA2 и CA3 — это модели, согласно которым часть валентных электронов атомов фосфора заполняет вакантные состояния 3d-зоны атомов никеля, CA1 соответствует отсутствию какого-либо перераспределения электрических зарядов между атомами никеля и фосфора. Как ясно из рис. 6.20, модель CA2 наиболее хорошо согласуется с экспериментом. В этой модели часть 3s- и 3p-электронов атомов фосфора заполняет вакантные состояния 3d-зоны. Одновременно оставшиеся 3s- и 3p-электроны атомов фосфора и 4s-электроны атомов никеля дают свой вклад в электропроводность, как свободные электроны. Однако эта модель не может объяснить изменения $\Delta J(q)$ в области значений импульсов вблизи $q=1,0$. Это, вероятно, связано с тем, что модель рассчитывается на основе упрощенного приближения свободных электронов и соответственно волновых функций для свободных атомов Клемента.

Рис. 6.19. Относительные комптоновские профили $\Delta J(q)$ аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (а), $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ (б) и кристаллов Fe_2V . (в) [22]

Таблица 6.1. Модели движения электрических зарядов в аморфных сплавах Ni—P [24]

Модель	Электронные конфигурации	
	внутренние электроны	электроны проводимости
CA 1	Ni:KL + 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ P:KL + 3s ²	2,19 FE
CA 2	Ni:KL + 3s ² 3p ⁶ 3d ^{8,4} P:KL	2,24 FE
CA 3	Ni:KL + 3s ² 3p ⁶ 3d ⁹ P:KL	1,76 FE
AN 1	Ni:KL + 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ P:KL + 3s ² 3p ⁴	1,43 FE

Естественно, что волновая функция 3d-электронов никеля в аморфном сплаве $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, в частности в окрестности энергии Ферми, довольно существенно отличается от волновой функции изолированного атома никеля. Тем не менее, основываясь на данных экспериментов по комптоновскому рассеянию и на результатах магнитных измерений в аморфном сплаве $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, можно предпо-

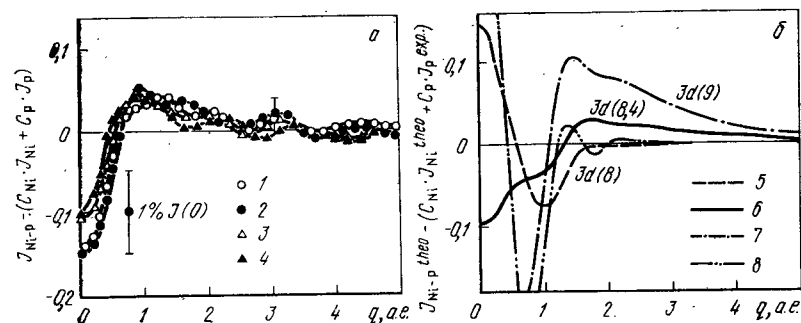


Рис. 6.20. Относительные комптоновские профили аморфного сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ [24]:

а — экспериментальные данные; б — расчетные; 1 — аморфный сплав Ni—P(ED); 2 — кристаллический сплав Ni—P(ED); 3 — аморфный сплав Ni—P(MQ); 4 — кристаллический сплав Ni—P(MQ); 5 — CA1; 6 — CA2; 7 — CA3; 8 — AN1

ложить, что перемещение электрических зарядов $\text{P} \rightarrow \text{Ni}$ все же имеет место [29]. Сложнее обстоит дело в случае аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$, где $\Delta J(q)$ вблизи $q=0$ становится положительной. Вероятно, в этом случае возникает особая химическая связь между атомами железа и бора. Эта точка зрения не противоречит результатам Мацуура с сотр. [14] по определению РФС-спектров (см. 6.2.2).

6.3.2. Аннигиляция позитронов

При облучении металлов позитронами происходит их аннигиляция с электронами. Единичный акт такой аннигиляции сопровождается симметричным испусканием двух фотонов. Распределение импульсов $\rho_+(q)$ эмитируемых фотонов дается законом

$$\rho_+(q) = \left| \int \psi_+(\vec{r}) \psi(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (6.6)$$

где $\psi_+(\vec{r})$ — волновая функция позитронов, находящихся в тепловом равновесии с металлом; $\psi(\vec{r})$ — волновая функция электронов в металле.

Если определить $\psi_+(\vec{r})$, то можно получить информацию о $\psi(\vec{r})$ путем измерения $\rho_+(q)$. Для изотропных веществ, таких как жидкости или аморфные металлы, достаточно только полного измерения в направлении z при усреднении $\rho_+(q)$ в плоскости $x-y$:

$$N(q_z) = \int \rho(\vec{q}) d q_x d q_y. \quad (6.7)$$

Так как изменения q_z экспериментально обнаруживаются как изменения угла θ между направлениями излучения двух фотонов, $N(q_z)$ часто называют кривой угловой корреляции $N(\theta)$.

Позитроны обладают положительным зарядом, поэтому сближаясь с атомом, они аннигилируют преимущественно на валентных электронах, находящихся на внешних уровнях. Вследствие этого метод аннигиляции позитронов по сравнению с методом комптоновского рассеяния позволяет получить большую информацию о состояниях именно валентных электронов. Но в металле, где атомы ионизированы, внешние оболочки размываются¹, и при наличии вакансий, позитроны преимущественно аннигилируют на электронах, которые захвачены этими вакансиями, другими словами, происходит аннигиляция электронов на вакансиях. Таким образом, предполагается, что $N(q_z)$ не дает информации о состояниях объемных валентных электронов² в металле, а только о состояниях электронов вблизи вакансий. Однако структура аморфных металлов, характеризующаяся высокой плотностью и неупорядоченностью, не содержит дефектов типа вакансий, существующих в кристалле. Поэтому важным является вопрос, действительно ли кривые угловой корреляции аннигиляции позитронов описывают состояния объемных электронов в аморфных сплавах или нет.

Впервые эксперименты по аннигиляции позитронов на аморфных металлах были поставлены Ченом и Чуангом [30]. Чен [30, 31], а затем Дояма [32], определили $N(\theta)$ аморфных и закристаллизованных сплавов. Обнаружив при этом существенные различия в $N(\theta)$, они сделали вывод, что дефекты типа вакансий, характерные для кристаллических металлов, в аморфных сплавах практически отсутствуют. Основываясь на этом, Чен предположил, что измеренные значения $N(\theta)$ дают информацию о состояниях объемных электронов в аморфном сплаве [31]. Сравнивая узкие части (narrow part) кривых $N(\theta)$, он показал, что фермиевский импульс q_F в аморфных сплавах Pd—Cu—Si выше, чем в кристаллическом палладии, т. е. концентрация валентных электронов в аморфных сплавах Pd—Cu—Si выше, чем в кристаллическом палладии.

Судзуки с сотр. [33] установили, что $N(\theta)$ аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, полученного закалкой из жидкого состояния, отличается от $N(\theta)$ кристаллического сплава того же состава, полученного при медленном охлаждении. Это видно на рис. 6.21. Время жизни позитрона τ в случае аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ больше, чем в случае кристалла. Указанные различия в $N(\theta)$ и τ для аморфного и

кристаллического состояний сохраняются в широком интервале температур: от комнатной до 20 К. Это видно по данным, представленным на рис. 6.22 и в табл. 6.2. Все это подтверждает вывод Чена [30] о том, что в аморфных сплавах, в отличие от кристаллов, вакансии не существуют. Однако аморфное состояние характеризуется большим свободным объемом, на несколько процентов большим, чем у кристаллов. Вероятность существования вакансий в аморфном состоянии отлична от нуля, что следует из экспериментов по определению $g(r)$ аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (рис. 6.23).

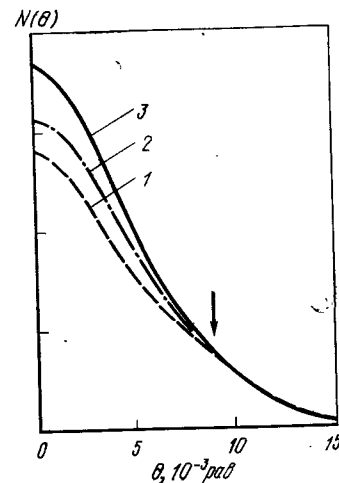


Рис. 6.21. Кривые угловой корреляции аннигиляции позитронов в чистом кристаллическом Pd (1), кристаллическом (2) и аморфном (3) сплаве $\text{Pd}_{79,6}\text{Si}_{20,4}$ [33]

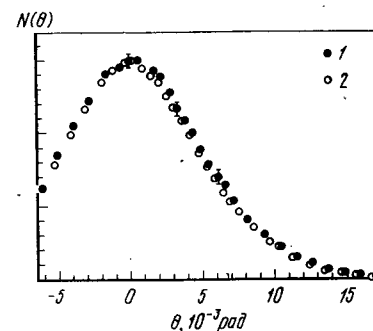


Рис. 6.22. Температурная зависимость кривых угловой корреляции аннигиляции позитронов в аморфном сплаве $\text{Pd}_{79,6}\text{Si}_{20,4}$ при 20 К (1) и 298 К (2) [33]

Полагают, что диаметры вакансий в аморфных сплавах имеют широкое непрерывное распределение и что вакансии в аморфных сплавах не такие, как в кристаллах, и поэтому как центры захвата позитронов они различаются между собой [33]. При этом все позитроны аннигилируют на вакансиях. С учетом этого сделанное Ченом [31] вышеуказанное объяснение экспериментальных результатов, представленных на рис. 6.21 и 6.22, по меньшей мере, представляется рискованным.

Недавно Танигава [34] провел эксперимент, в котором определил закон дисперсии времени жизни позитронов в аморфных и жидких металлах. В результате установлено, что в аморфных сплавах интенсивность захвата позитронов имеет широкое распределение, центры захвата малы, но концентрация их велика. Тем самым подтвержден вывод, сделанный Судзуки с сотр. [33]. Отсюда следует, что информацию о перераспределении электрических зарядов

¹ По сравнению с диаметром атома. Прим. ред.

¹ Образуется квазинепрерывный энергетический спектр (зона) валентных, коллективизированных электронов. Прим. ред.

² В оригинале использован термин, аналогичный английскому слову «bulk». Выражение «электроны объема (bulk) металла» переведено нами как «объемные валентные электроны», т. е. те валентные электроны, которые не захвачены дефектами типа вакансий. Можно было бы, очевидно, написать также «валентные электроны матрицы». Прим. ред.

Таблица 6.2. Время жизни позитронов в аморфном сплаве $Pd_{79,6}Si_{20,4}$ и кристаллах Pd_4Si , Pd_3Si и Pd

Образец	Состояние	T, К	τ_1 , пс	T_1 , %
$Pd_{79,6}Si_{20,4}$	Аморфный	300	$165,7 \pm 3,5$	95,5
$Pd_{79,6}Si_{20,4}$	»	40	$163,7 \pm 2,6$	97,1
Pd_4Si^*	Кристаллический	300	$141,5 \pm 1,6$	85,1
Pd_3Si	»	300	$136,6 \pm 1,2$	88,6
Pd	»	300	$118,0 \pm 0,8$	88,5

* $Pd_4Si = Pd_3Si + Pd$.

и об энергии Ферми, получаемую из кривых угловой корреляции аннигиляции позитронов, весьма трудно интерпретировать.

Как предполагают авторы работы [35] в случае аморфных сплавов типа металл — металл, эффект захвата позитронов вакансиями можно игнорировать — позитроны захва-

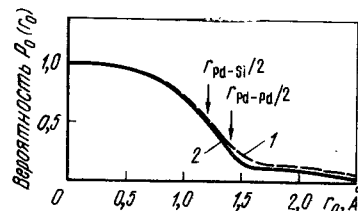


Рис. 6.23. Вероятность существования вакансий в жидком (1) и аморфном (2) сплаве $Pd_{79,6}Si_{20,4}$ [33]

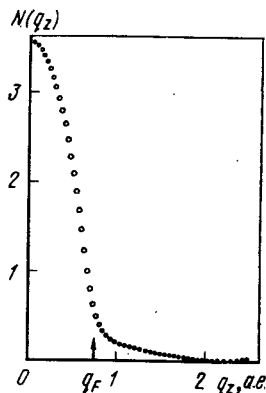


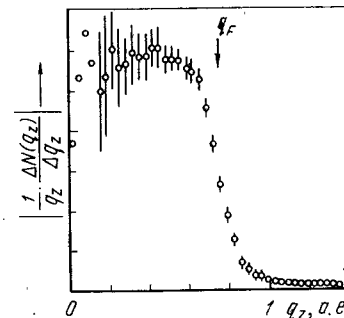
Рис. 6.24. Кривая угловой корреляции аннигиляции позитронов в аморфном сплаве $Mg_{70}Zn_{30}$ [36]

тываются и аннигилируют исключительно на объемных валентных электронах.

Сиотани с сотр. [36] определили $N(q)$ в аморфном сплаве $Mg_{70}Zn_{30}$. Так как этот сплав не имеет d -электронов, можно четко разделить вклад в $N(q)$ электронов внутренних оболочек и электронов проводимости. Как показано на рис. 6.24, при $q = q_F$ имеет место острый параболический всплеск $N(\theta)$. Зависимость величины $(1/q_z) |dN(q_z)/dq_z|$ от q_z приведена на рис. 6.25. Эти результаты говорят о том, что электронная структура аморфного сплава $Mg_{70}Zn_{30}$ крайне близка к структуре, описываемой моделью свободных электронов. Согласно экспериментам по определению $N(q)$, импульс Ферми составляет $q_F = 1,43 \text{ \AA}^{-1}$ (0,753 произвольных единиц на рис. 6.24) для случая $e/a = 2,0$, а расчеты на основе модели свободных электронов дают $q_F = 1,42 \text{ \AA}^{-1}$. Кристаллизация почти

Рис. 6.25. Производная по импульсу вдоль кривой угловой корреляции аннигиляции позитронов в аморфном сплаве $Mg_{70}Zn_{30}$ (см. рис. 6.24) [36]

не меняет $N(q)$ сплава, показанного на рис. 6.24. Отсюда следует, что в аморфных металлах, характеризующихся геометрически неупорядоченными атомными конфигурациями импульс Ферми q_F пренебрежительно мал.



6.4. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

6.4.1. Особенности электросопротивления аморфных сплавов

Электросопротивление аморфных сплавов, имеющих неупорядоченные атомные конфигурации, заметно отличается от электросопротивления кристаллических веществ, характеризующихся наличием дальнего порядка в атомной структуре. На рис. 6.26 приведена температурная зависимость типичных сплавов металл — металлоид $Pd_{81}Si_{19}$ и $Nb_{40}Ni_{60}$ в жидком, аморфном и кристаллическом состояниях [37]. Как видно из этого рисунка, электросопротивление аморфных сплавов гораздо выше (обычно $\rho = 100 \div 300 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$), чем кристаллических, причем изменение электросопротивления при переходе от жидкого к аморфному состоянию происходит непрерывно¹.

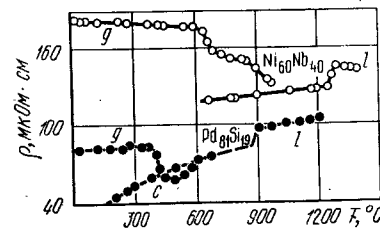


Рис. 6.26. Температурная зависимость электросопротивления жидких (l), аморфных (g) и кристаллических (c) сплавов $Pd_{81}Si_{19}$ и $Ni_{60}Nb_{40}$ [37]

Кроме того, электросопротивление аморфных сплавов, в отличие от кристаллических, очень мало изменяется с температурой — температурный коэффициент электрического сопротивления (ТКС) $(1/\rho) (d\rho/dT) = 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Это изменение может быть даже отрицательным.

В настоящее время известно уже довольно много работ, посвященных изучению электросопротивления аморфных сплавов. В зависимости

от химического состава здесь можно выделить следующие три группы сплавов:

- 1) простой металл — простой металл (к этой же группе относятся также и сплавы благородных металлов);
- 2) переходный металл — металлоид;
- 3) переходный металл — переходный металл (или РЗМ).

¹ Об этом можно судить, если проинтерполировать участки кривых $\rho(T)$, отвечающих жидкому (l) и аморфному (g) состояниям. Прим. ред.

Классическими представителями аморфных сплавов этой группы являются сплавы Mg—Zn [38], Ca—Al [39]. Принадлежат к этой группе также сплавы Cu—Sn, получаемые быстрой закалкой из жидкого состояния и низкотемпературным напылением из газовой фазы [40]. Сюда же можно отнести и сплавы Ag—Cu—Ge, аморфизующиеся при закалке из жидкого состояния в широком диапазоне составов и интересные как потенциально возможные аморфные сплавы типа Юм-Розери [42]. Электрические свойства этих сплавов недавно подробно исследованы Мидзутани [41]. Характерно, что у сплавов этой группы удельное электросопротивление < 100 мкОм·см, т. е. мало по сравнению со сплавами других групп. Как показано на рис. 6.27,а, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) у сплавов этой группы может быть как положительным (электросопротивление растет с температурой), так и отрицательным [40]. Такая же тенденция наблюдается и в жидких сплавах Cu—Sn, что видно из рис. 6.27,б: при содержании олова в сплаве $\sim 20\%$ (ат.) ТКС становится отрицательным [43]. Элект-

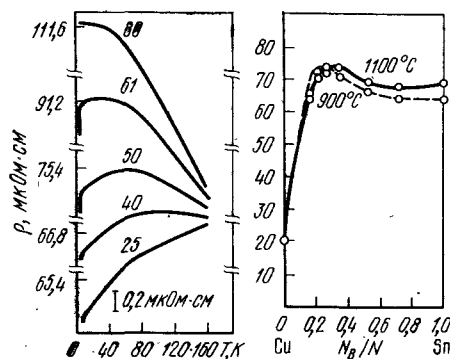


Рис. 6.27. Зависимость электросопротивления аморфных [40] (а) и жидких [43] (б) сплавов Cu—Sn от температуры и содержания Cu [цифры у кривых, % (ат.)]

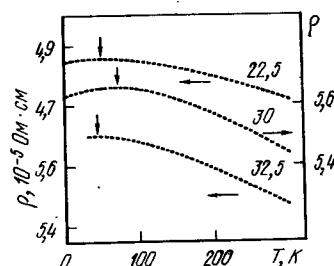


Рис. 6.28. Зависимость электросопротивления аморфных сплавов Mg—Zn [44] от температуры и содержания Zn [цифры у кривых, % (ат.)]

росопротивление аморфных сплавов Cu—Sn при содержании олова $\sim 50\%$ (ат.) имеет широкий максимум при температуре ~ 50 К. Такое изменение электросопротивления наблюдается также и в аморфных сплавах Mg—Zn [44]. Так как электронные состояния в аморфных сплавах Mg—Zn могут быть описаны в приближении почти свободных электронов (см. 6.3.2), изменения электросопротивления, показанные на рис. 6.28, можно легко объяснить в рамках теории Займана, на которой мы остановимся ниже.

Электросопротивление аморфных сплавов второй группы, в которых компонентами являются переходные металлы Fe, Co, Ni и металлоиды В, С и Р, изучено довольно систематически. Например, подробно исследованы температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов Fe—В [45], Co—В [45], Fe—Р [45], Ni—Р [46], Ni—Pt—Р [47], Ni—Pd—Р [48, 49] и некоторых других. В этих же сплавах изучены и зависимости электросопротивления от химического состава. Температурная зависимость электросопротивления быстрозакаленных аморфных сплавов Fe—В, по данным Кима с сотр. [45], показана на рис. 6.29. На рис. 6.30 приведены результаты Коута [46] по измерению электросопротивления аморфных сплавов Ni—Р, полученных электролитическим осаждением. Из этих рисунков видно, что электросопротивление

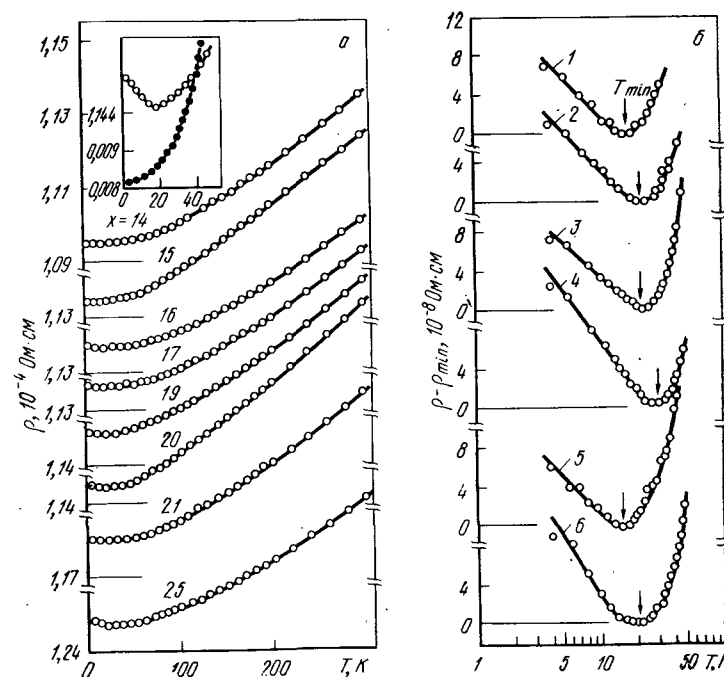


Рис. 6.29. Зависимость электросопротивления аморфных сплавов Fe—В, Co—В и Fe—Р от температуры и химического состава [45]: а — $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$; б — $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (1); $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (2); $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ (3); $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ (4); $\text{Fe}_{88}\text{P}_{12}$ (5); $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$ (6)

аморфных сплавов второй группы имеет величину $100\text{--}200$ мкОм·см; знак ТКС меняется от положительного на отрицательный, когда сопротивление превышает ~ 150 мкОм·см. Это изменение знака ТКС зависит от химического состава, а именно, когда концентра-

ция металлонда составляет 24—25%, кривые температура — электросопротивление имеют широкий пик при ~ 100 К. Кроме того, электросопротивление имеет минимум в области температур 10—20 К, причем рост сопротивления при более низких температурах составляет всего лишь $\Delta\rho/\rho = 10^{-3} \div 10^{-4}$.

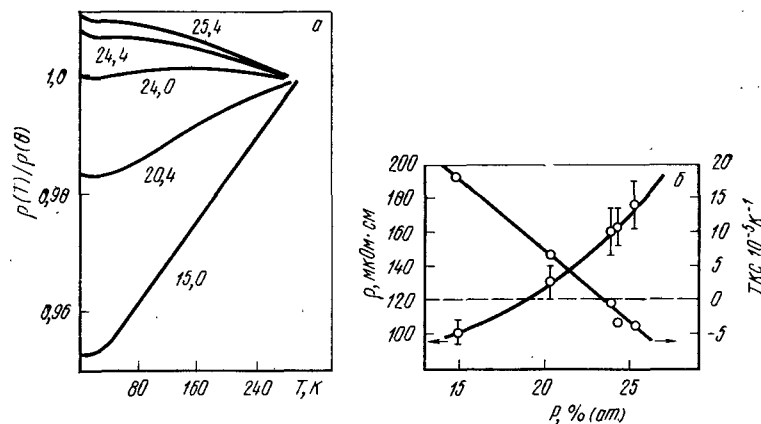


Рис. 6.30. Характер изменений электросопротивления аморфных сплавов Ni—P, полученных электролитическим осаждением [46]:

а — зависимость электросопротивления от температуры и содержания P [цифры у кривых, % (ат.)]; б — зависимость электросопротивления при комнатной температуре и ТКС от содержания P

Сплавы переходный металл — переходный металл

Электросопротивление аморфных сплавов Zr—Ni [50], Zr—Co [50], Nb—Ni [51], Pd—Zr [52, 53], Cu—Zr [54] и некоторых других до сих пор все еще является предметом пристального изучения. На рис. 6.31 показаны зависимости электросопротивления быстро-закаленных аморфных сплавов Nb—Ni от температуры и химического состава, полученные Нагелем [51]. Величина ТКС этих сплавов отрицательна во всем диапазоне аморфизующихся составов. Для электросопротивления аморфных сплавов третьей группы характерно то, что оно всегда > 200 мкОм·см. При этом наличие отрицательного ТКС при столь высоком сопротивлении ни в коем случае не является особенностью именно аморфных сплавов, поскольку эта закономерность часто наблюдается в кристаллических сплавах и тонких пленках. Между остаточным сопротивлением и ТКС многих аморфных и кристаллических сплавов существует взаимосвязь, аналогичная той, которая показана на рис. 6.32. Эта взаимосвязь носит название корреляции Муиджи [55]. Когда величина остаточного сопротивления крайне велика (~ 200 мкОм·см), ТКС изменяется от малых положительных до малых отрицательных значений. Корреляция Муиджи сильнее, чем влияние упорядо-

¹ Имеется в виду остаточное сопротивление. Прим. ред.

ченности атомных конфигураций в сплавах, что является существенной особенностью металлических материалов с высоким сопротивлением. Электросопротивление аморфных сплавов, принадлежащих к третьей группе, определяется в первую очередь корреляцией Муиджи.

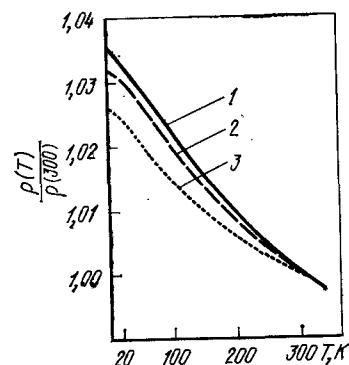


Рис. 6.31. Зависимость электросопротивления аморфных сплавов Ni—Nb от температуры и химического состава [51]:

1 — Nb₄₀Ni₆₀; 2 — Nb₅₀Ni₅₀; 3 — Nb₆₀Ni₄₀

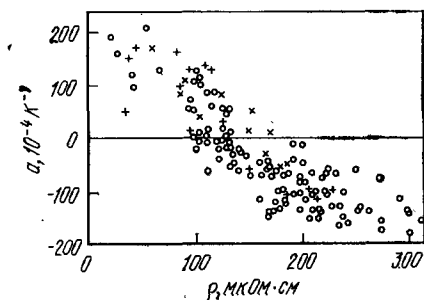


Рис. 6.32. Корреляция Муиджи между остаточным сопротивлением и ТКС [55]

Мацуда и Мидзутани [44] построили диаграмму (рис. 6.33), в которой сведены значения сопротивления и ТКС аморфных сплавов, входящих в группы 1—3, при температурах выше температур Дебая. Видно, что при высоком сопротивлении $\rho \geq 200$ мкОм·см ТКС < 0 , что, несомненно, отвечает корреляции Муиджи. Мацуда и Мидзутани выдвинули предположение, что отрицательный ТКС при низком сопротивлении $\rho < 100$ мкОм·см, наблюдаемый в аморфных сплавах Ag—Cu—Ge и Mg—Zn, и отрицательный ТКС, характерный для жидких двухвалентных металлов таких, как цинк, обуславливаются действием одного и того же механизма.

Изменение электросопротивления вышеупомянутых аморфных сплавов может быть разделено на четыре температурные области: $T < T_{\min}$, $T_{\min} < T < \theta_D$, $\theta_D < T < T_{\text{sat}}$ и $T_{\text{sat}} < T$. Здесь T_{\min} — температура, при которой проявляется минимум электросопротивления (она обычно составляет 10—20 К), θ_D — температура Дебая аморфного сплава, T_{sat} — температура, при которой высокотемпературный ТКС начинает стремиться к насыщению, отклоняясь от закона T или T^2 . Особенности поведения электросопротивления и, в частности изменение знака ТКС, при отмеченных температурах иллюстрируются на рис. 6.34.

У аморфных сплавов с высоким сопротивлением, принадлежащих ко второй и третьей группам, если при высоких температурах $T >$

$> T_{sat}$ кристаллизация не происходит, сопротивление имеет тенденцию к насыщению, отклоняясь от закона $\pm T$ или $\pm T^2$. У аморфных сплавов, принадлежащих к первой или второй группам, при $\theta_D < T < T_{sat}$ ТКС изменяется по закону $\pm T$. При промежуточных температурах $T_{min} < T < \theta_D$ ТКС практически всех аморфных сплавов пропорционален $\pm T^2$. В области низких температур $T < T_{min}$ сопротивление аморфных сплавов пропорционально $\ln T$ и при снижении температуры повышается, однако скорость такого изменения сильно зависит от сорта компонентов аморфного сплава.

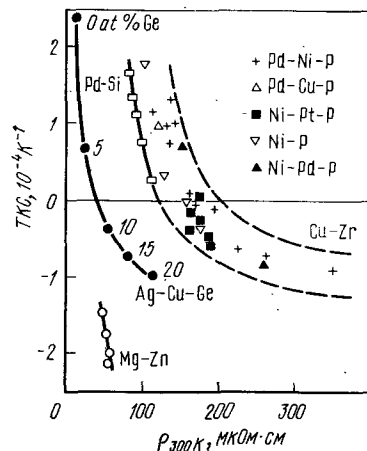


Рис. 6.33. Соотношение между электросопротивлением и ТКС различных аморфных сплавов [44].

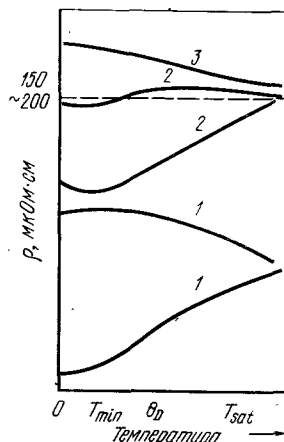


Рис. 6.34. Температурные изменения электросопротивления аморфных сплавов относящихся к первой (1), второй (2) и третьей (3) группам

6.4.2. Теория электрического сопротивления Займана и ее модификации

Важным фактором, управляющим сложными закономерностями изменения электросопротивления аморфных сплавов, описанными в предыдущем разделе, является сорт компонентов сплава, причем в каждом температурном интервале этот фактор проявляется по-разному. До сих пор для объяснения этого привлекалась теория электросопротивления жидких металлов, в основе которой лежит учет взаимодействия электронов проводимости. В эту теорию внесены поправки, учитывающие, в зависимости от типа аморфного сплава и температурной области, наличие в аморфных сплавах различного рода дефектов. В этом разделе мы покажем, как с помощью теории Займана [56], позволяющей с успехом объяснить поведение сопротивления жидких металлов, можно также объяснить и некоторые особенности поведения электрического сопротивления аморфных сплавов, которые показаны на рис. 6.26, в

частности, непрерывность¹ изменения электросопротивления при переходе от жидкого к аморфному состоянию. Мы коснемся и некоторых усовершенствований теории Займана.

В основе теории Займана лежат следующие два положения

1. Распределение центров рассеяния электронов проводимости в жидком металле однородно, что подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей и нейтронов.

2. Для вычисления псевдопотенциала слабых взаимодействий в жидком металле может быть использовано борновское приближение, что обуславливается тем, что в жидком металле ионы в достаточной степени экранированы электронами проводимости.

Когда электроны проводимости рассеиваются на ионах аморфного сплава, между ними происходит обмен импульсом $\hbar Q$ и энергией $\hbar \omega$. Вероятность рассеяния описывается динамическим структурным фактором $S(Q, \omega)$, характеризующим пространственно-временную структуру аморфного сплава. Функцию $S(Q, \omega)$ называют также динамической функцией рассеяния или динамической интерференционной функцией. Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ пропорционален статическому структурному фактору $S(Q)$, обычно определяемому в экспериментах по рентгеновской или нейтронной дифракции, который равен интегралу по энергии при постоянном Q в динамическом структурном факторе $S(Q, \omega)$:

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega. \quad (6.8)$$

Займан показал, что электросопротивление жидкого металла ρ может быть выражено через $S(Q)$ следующим образом:

$$\rho = \frac{12 \pi \Omega_0}{e^2 \hbar v_F} \int_0^{2k_F} Q^3 S(Q) |V(Q)|^2 dQ, \quad (6.9)$$

где e — заряд электрона; Ω_0 — атомный объем; v_F и k_F — скорость и волновое число электронов на поверхности Ферми; Q — вектор рассеяния и $V(Q)$ — Фурье-компонента потенциала рассеяния ионов.

Эванс [57] усовершенствовал теорию Займана, заменив $V(Q)$ на t -матрицу MT — (muffin tin) — потенциала. В этом случае выражение (6.9) можно применить для описания также процессов рассеяния при сильных взаимодействиях в жидких переходных металлах:

$$V(Q) \rightarrow t(Q) = -\frac{2 \pi \hbar^3}{m (2 m E_F)^{1/2} \Omega_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E_F) e^{i \eta_l(E_F)} \times P_l(\cos \theta), \quad (6.10)$$

где m — масса электрона; $\eta_l(E_F)$ — фазовый сдвиг для рассеяния с угловым моментом l , вычисленный при энергии Ферми E_F .

В бинарных сплавах $S(Q) |V(Q)|^2$ заменяется на

¹ См. примечание на с. 197. Прим. ред.

$$S(Q) |V(Q)|^2 \rightarrow \langle T_{\text{сплава}} \rangle^2 = c_1 |t_1|^2 \{c_2 + c_1 S_{11}(Q)\} + c_2 |t_2|^2 \{c_1 + c_2 \times \\ \times S_{22}(Q)\} + c_1 c_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) \{S_{12}(Q) - 1\}, \quad (6.11)$$

где c_i и t — концентрация и t -матрица i -того компонента; $S_{ij}(Q)$ — парциальный атомный фактор для пары $i-j$ [58].

Как видно из выражения (6.9), в теории Займана поведение ρ определяется поведением $S(Q)$ и $|V(Q)|^2$. На рис. 6.35 $S(Q)$ и $|V(Q)|^2$ схематично показаны как функции Q [60]. Вертикальные линии на рисунке соответствуют числу валентных электронов Z , как числу свободных электронов, приходящихся на один атом и

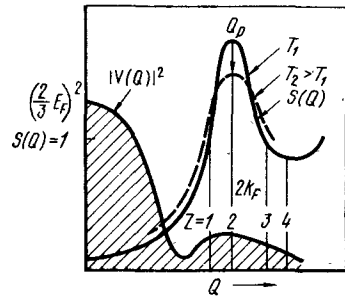


Рис. 6.35. Схема, поясняющая основные положения теории [см. уравнение (6.9)] электро-сопротивления жидких сплавов Займана [60]

удвоенному, чтобы получить соответствие с фермиевскими волновыми числами. Другими словами, вертикальные линии отвечают положениям $Q = 2k_F$. Фабер и Займан [59] предположили, что в двухвалентных металлах $2k_F$ практически совпадает с положением главного максимума $S(Q)$, т. е. с Q_F . В случае $Z=2$ интеграл в уравнении (6.9), т. е. сопротивление ρ , уменьшается с повышением температуры. Действительно, в жидких двухвалентных металлах, например в цинке, ТКС становится отрицательным при температурах непосредственно над точкой плавления. Для аморфных металлов, как и для жидких двухвалентных металлов, можно ожидать, что при выполнении условия $Q \approx 2k_F$ (условие Нагеля — Тауца) в области высоких температур ($T > \theta_D$) ТКС может быть отрицательным.

Интересным является вопрос о том, действительно ли в аморфных сплавах реализуется условие Нагеля—Тауца или нет. Фермиевское волновое число можно непосредственно измерить в экспериментах по комптоновскому рассеянию и аннигиляции позитронов. Кроме того, если можно воспользоваться моделью свободных электронов, то k_F можно рассчитать из величины концентрации валентных электронов на атом (e/a) и атомного объема. К сожалению, аморфные сплавы, как правило, содержат большое число компонентов, наиболее важные из которых — переходные металлы, имеющие d -зону. Для них разделение внутренних и внешних валентных электронов неоднозначно, поэтому затруднено и определение k_F по результатам комптоновского рассеяния и аннигиляции позитронов. Интересно, что поскольку у переходных и благородных металлов число валентных электронов $Z = e/a$ меньше 2, то сплавлением их с поливалентными элементами, у которых $Z = e/a$ больше 2, можно в конечном счете получить среднее число валентных электронов $Z=2$. В настоящее время почти не проводят непосредственные измерения k_F в аморфных сплавах, содержащих переходные

металлы подгруппы железа, а вычисляют k_F из предположения, что если $\text{ТКС} < 0$, то $Z \approx 2$.

В высокотемпературной области ($T \gg \theta_D$), в жидких металлах, где энергия тепловых колебаний ионов $k\theta_D$ много меньше энергии рассеяния электронов kT , последние «игнорируют» движение ионов и рассеиваются упруго. Следовательно, в этом случае $S(Q)$ представляет собой в уравнении (6.9) статический структурный фактор, определяемый в экспериментах по рентгеновской или нейтронной дифракции. Однако нельзя игнорировать эффект неупругого рассеяния электронов за счет тепловых колебаний ионов. Поэтому, в уравнении (6.9) $S(Q)$ нужно заменить на

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) f(\vec{k}) \{1 - f(\vec{k}')\} \delta(E_k - E_{k'} + \hbar\omega) d\omega,$$

где $f(\vec{k})$ — функция распределения Ферми. Так как [61]

$$f(\vec{k}) \{1 - f(\vec{k}')\} \delta(E_k - E_{k'} + \hbar\omega) = \left| \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right|_{E=E_F},$$

то вклад неупругого рассеяния может быть представлен в виде

$$\left| \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right|_{E=E_F},$$

что добавляется к величине упругого рассеяния на поверхности Ферми. Тогда выражение для электросопротивления в теории Займана можно преобразовать с учетом эффектов неупругого рассеяния:

$$\rho = \frac{12\pi\Omega_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \right\} |t(Q)|^2 \left(\frac{Q}{2k_F} \right)^3 \times \\ \times d\left(\frac{Q}{2k_F} \right). \quad (6.12)$$

Если $T > \theta_D$, то поскольку

$$1/e^{\hbar\omega/kT} - 1 \approx kT/\hbar\omega,$$

равенство (6.12) переходит в (6.9).

Коут и Майзель [62, 63] показали, что если в $S(Q, \omega)$ учитывать только однофонный вклад, считая аморфный металл дебаевским твердым телом, то из расчета, что

$$S^R(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \quad (6.13)$$

— это {...} в выражении (6.12), можно объяснить особенности изменения ТКС аморфных сплавов. В результате расчетов получено, что

$$S^R(Q) = \left\{ S_0(Q) + \frac{3(\hbar Q)^2}{Mk\theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right\} e^{-2W(Q)}, \quad T > \theta_D; \quad (6.14)$$

$$S^R(Q) = \left\{ 1 + 3,29 \frac{3(\hbar Q)^2}{Mk\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right\} S_0(Q) e^{-2W(Q)}, \quad T \ll \theta_D, \quad (6.15)$$

где $S_0(Q)$ — структурный фактор упругого рассеяния; M — масса иона; $e^{-2W(Q)}$ — фактор Дебая—Валлера.

Поскольку величина коэффициента при температуре $(\hbar Q)^2 / Mk\theta_D$ в уравнениях (6.14) и (6.15) имеет порядок не больше чем 10^{-2} , можно считать, что вклад фоновое рассеяния в температурную зависимость электросопротивления аморфных сплавов мал. В области высоких температур фоновое рассеяние, согласно (6.14), дает зависимость $\rho \sim T$. Однако изменение структурного фактора $S_0(Q)$ в (6.14), как и в случае жидкого металла, пропорционально T , и если выполняется условие $Q \approx 2k_F$, то получается, что $\rho \sim -T$. Следовательно, можно предположить, что при высоких температурах $T \gtrsim \theta_D$ знак ТКС аморфных сплавов контролируется соотношением вкладов от структурного фактора, с одной стороны, и от фоновое рассеяния, с другой. В области промежуточных температур, $T < \theta_D$, фоновое рассеяние, согласно (6.15), дает закон $\rho \sim T^2$ Коут и Майзель [64], используя модельную структуру жестких сфер двух сортов Перкус — Иевики [65], часто применяемую для определения $S_0(Q)$ соответствующих жидких сплавов, рассчитали зависимость электросопротивления аморфных сплавов Ni—P от температуры и химического состава и сравнили результаты расчетов с экспериментальными данными [46]. Как видно, из рис. 6.36, 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 А—Е) знак меняется с положительного на отрицательный. Все это хорошо согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 6.30 [46].

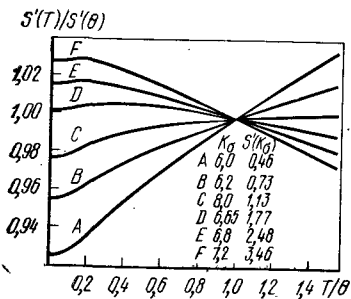


Рис. 6.36. Расчетные соотношения для зависимостей электросопротивления аморфных сплавов Ni—P от температуры и состава [64]

Примеры, приведенные на рис. 6.34, показывают, что в аморфных сплавах при $T < \theta_D$ также может иметь место закон $\rho \sim -T^2$. Действительно, известны аморфные сплавы типа металл—металл, такие как Cu—Zr, Nb—Ni, Pd—Zr, имеющие сравнительно высокое сопротивление, изменяющееся с температурой как $\rho \sim (1 - \alpha T^2)$. К тому же, для всех вышеотмеченных сплавов в области высоких температур ($T > \theta_D$) имеет место закон $\rho \sim -T$, т. е. электросопротивление с ростом температуры монотонно уменьшается. В рамках вышеописанной теории можно объяснить закон $\rho \sim T^2$, наблюдае-

мый в аморфных сплавах Ni—P, но закон $\rho \sim -T^2$ объяснить нельзя. Коут и Майзель [66] выдвинули предположение, согласно которому аморфные сплавы, для которых выполняется закон $\rho \sim -T^2$, имеют высокое сопротивление — 200 мкОм·см и выше. Поскольку в таких сплавах средняя длина свободного пробега электрона Λ_e мала по сравнению с длиной волны фонона, не происходит рассеяние электронов на фононах¹. А именно, в дебаевском аморфном твердом теле область интегрирования однофононного процесса суживается от $0 \leq q \leq q_D$ до $2\pi/\Lambda_e \leq q \leq q_D$ и поэтому вклад второго однофононного члена в (6.15) снижается, а вклад первого — возрастает. Тогда, ограничив сопротивление ρ_{ph} однофононным вкладом по условию обрезания области интегрирования $\gamma = 2\pi/\Lambda_e q_D$, электросопротивление, в соответствии с (6.15), можно выразить как

$$\rho \approx \rho_0 e^{-2W(Q)} + (1 - \gamma) \rho_{ph}, \quad (6.16)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, соответствующее первому члену в выражении² (6.15). При уменьшении Λ_e величина γ возрастает, при этом вклад второго слагаемого в (6.16) снижается и электросопротивление контролируется первым слагаемым $\rho_0 e^{-2W(Q)}$, так что температурные изменения сопротивления ρ определяются температурной зависимостью фактора Дебая—Валлера. Очевидно, что в области низких температур реализуется закон³ $\rho \sim (1 - T^2)$. Полагают, что в аморфных сплавах металл—металл, таких как Cu—Zr и Pd—Zr, где θ_D ниже, чем у аморфных сплавов металл—металлоид, вклад фактора Дебая—Валлера в температурную зависимость электросопротивления становится очень существенным и поэтому для этих сплавов легко получается закон $\rho \sim (1 - T^2)$.

6.4.3. Локальные колебания структуры и эффект Кондо

В области сверхнизких температур (< 20 К) в магнитных и немагнитных аморфных сплавах часто появляется минимум электросопротивления. При охлаждении аморфных сплавов ниже температуры, отвечающей этому минимуму, электросопротивление возрастает пропорционально $-\ln T$. В настоящее время существует два объяснения этой логарифмической зависимости. Первое основывается на положении о наличии локальных изменений в неупорядоченной структуре аморфного сплава [67]. Согласно второму объяснению [68], причиной появления минимума сопротивления является эффект Кондо, возникающий как следствие магнитных взаимодействий.

Кокрэн и др. [67] утверждают, что в аморфных сплавах, как в структурах с большим числом степеней свободы, содержащих

¹ Это утверждение называют условием Пиппарда — Займана. Прим. ред.

² Более подробно с теорией Коута — Майзеля можно ознакомиться в работе [14]. Прим. ред.

³ Обозначения: $N(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности фактором Дебая — Валлера, откуда и получается приведенная зависимость при низких температурах. Прим. ред.

неупорядоченные атомные конфигурации, движение атомов происходит путем своеобразного туннельного эффекта, а именно, появляются особые моды колебаний, не свойственные кристаллам и обусловленные неупорядоченностью в расположении атомов. Рассеяние электронов за счет такого движения ионов, так же как и эффект Кондо, дает закон $\rho \sim -\ln T$. В работе [69] для исключения влияния магнитных эффектов (в частности, эффекта Кондо) на зависимость $\rho \sim -\ln T$ чрезвычайно точно измерили электросопротивление аморфных сплавов Pd—Si, в которых концентрация магнитных примесей составляла не более $10^{-4}\%$. Результаты приведены на

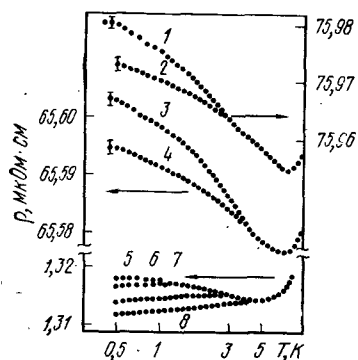


Рис. 6.37. Электросопротивление аморфного сплава Pd₈₀Si₂₀ при сверхнизких температурах в магнитном поле [69]:

- 1 — аморфное состояние, $H=0$; 2 — то же, $H=5$ Т; 3 — то же, отжиг при 300°C , $H=0$; 4 — то же, отжиг при 300°C , $H=5$ Т; 5 — кристаллизация при 500°C , $H=0$; 6 — то же при 500°C , $H=1$ Т; 7 — то же, при 500°C , $H=2,5$ Т; 8 — то же при 500°C , $H=5$ Т

ма сопротивления в аморфных неупорядоченных структурах и для анализа зависимости $\rho \sim -\ln T$ указанная точность измерений недостаточна.

Хасэгава с сотр. [68] обнаружили, что при легировании аморфных сплавов Pd—Si ферромагнитными примесями (Fe, Co, Cr, Mn) в этих сплавах проявляется эффект Кондо. При содержании ферромагнитных примесей в количестве от 0,5% до нескольких процентов при температурах 20—30 К проявляется заметный минимум сопротивления ($\Delta\rho/\rho \approx 10^{-2}$). В обычных кристаллических сплавах минимум сопротивления составляет $\Delta\rho/\rho \approx 10^{-1} \div 10^{-2}$. Хасэгава с сотрудниками назвали наблюдаемое ими явление эффектом Кондо в аморфных сплавах. Однако, как показано на рис. 6.29 [45], минимум сопротивления при 20—30 К наблюдается также и в ферромагнитных

рис. 6.37. Минимум сопротивления лежит в окрестности $T=7 \div 8$ К. Если приложить магнитное поле 5Т, то у функции $\ln T$ появляется коэффициент $2/3$. Кроме того, оказывается, что после кристаллизации при 600°C зависимость $\ln T$ полностью исчезает.

Основываясь на этих фактах можно сказать, что закон $\rho \sim -\ln T$ выполняется только для неупорядоченной аморфной структуры. Приведенные на рис. 6.37 данные получены с точностью $\Delta\rho/\rho \approx 10^{-5}$. Недавно было сообщено о том, что проведены прецизионные измерения электросопротивления с точностью $\Delta\rho/\rho \approx 10^{-4}$ вплоть до сверхнизких температур в аморфных сплавах Mg—Zn [44] и Ag—Cu—Ge [45], полученных из высокочистых металлов и практически не содержащих магнитных примесей. При этом минимум электросопротивления не наблюдался. Таким образом, можно сказать, что для изучения миниму-

аморфных сплавах на железной или кобальтовой основах. Этот минимум составляет $\Delta\rho/\rho \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$, т. е. на один—два порядка меньше, чем в случае эффекта Кондо, причем он характерен только для аморфного состояния и исчезает при кристаллизации.

Собственно говоря, первоначально предполагалось, что эффект Кондо проявляется только в разбавленных твердых растворах вследствие особенностей поведения магнитного момента. Довольно необосновано также мнение о том, что эффект Кондо проявляется при высокой концентрации магнитных ионов в состоянии ферромагнетизма, приводящей к возникновению магнитного упорядочения. Как справедливо указывает Мидзутани [70], минимум электросопротивления и закон $\rho \sim -\ln T$ обуславливаются совместным действием двух факторов: магнитной упорядоченностью, с одной стороны, и атомной неупорядоченностью, с другой. Вероятно, исследования в этом направлении следует продолжать.

Глава 7.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Создание сверхпроводников, которые имели бы высокую критическую температуру T_c и обладали бы достаточной пластичностью, всегда занимало умы ученых и конструкторов. С момента открытия явления сверхпроводимости (1911 г. [1]) прошло уже более семидесяти лет и в настоящее время известно уже большое количество сверхпроводников. Однако те немногие известные химические соединения со структурой β -W [2] и NaCl [3], которые имеют сравнительно высокую температуру T_c , очень хрупкие. Эта хрупкость является существенным препятствием на пути их массового практического использования. Аморфные же сплавы имеют превосходные характеристики прочности и пластичности, поэтому интерес к исследованию аморфных сверхпроводников, соединяющих в себе высокую T_c и хорошие механические характеристики, в последнее время все более повышается.

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые сверхпроводимость аморфных металлов наблюдали Бакель и Хилш [5] около тридцати лет назад. Они показали, что аморфная висмутовая пленка, напыленная на охлаждаемую жидким гелием массивную плиту, имеет сравнительно высокую T_c . С тех пор сверхпроводимость наблюдалась на многих аморфных металлах и сплавах. Сверхпроводящие аморфные металлы получают одним из следующих трех способов: во-первых, напылением на подложку, имеющую низкую температуру (ниже этот способ называется криозакалкой), при этом получают тонкие пленки как чистых металлов, так и сплавов; во-вторых, распылением расплава или выращиванием из газовой фазы получают пленки толщи-

ной 1—5 мкм; в-третьих, закалкой из жидкого состояния сплавов типа металл — металл и металл — металлоид; в этом случае их получают в виде ленты толщиной 20 мкм и выше.

Большая часть аморфных металлов и сплавов, получаемых крио-закалкой, кристаллизуется при температурах ниже комнатной, вследствие чего они утрачивают свойство сверхпроводимости. С другой стороны, аморфные сплавы, составы которых близки к составу химических соединений типа A_3B , получаемые методом распыления, очень хрупкие. К тому же данный способ получения аморфных металлов не является простым и дешевым, что затрудняет его внедрение в массовое производство. В этом смысле перспективен метод закалки из жидкого состояния, в результате реализации которого получают аморфные ленты, имеющие хорошие характеристики прочности и пластичности. Насколько такие аморфные сплавы являются пластичными, можно судить хотя бы из того, что образцы лент можно деформировать изгибом с плотным прилеганием концов, или проводить холодную прокатку с обжатиями свыше 50% [6—9]. Главным образом по этим причинам исследования сверхпроводимости аморфных сплавов, получаемых закалкой из жидкого состояния, в последнее время все больше начинают привлекать к себе внимание. Сверхпроводники в виде тонких аморфных пленок из металлов и сплавов, получаемые крио-закалкой, подробно описаны Бергманном [10]. Пока нет обнадеживающих с точки зрения массового производства сообщений об аморфных сверхпроводниках, получаемых методом распыления. Поэтому в настоящей главе речь пойдет главным образом об аморфных сверхпроводящих сплавах переходных металлов, закаленных из жидкого состояния.

7.2. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА T_c АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хорошо известно, что критическая температура T_c кристаллических сплавов переходных металлов имеет максимум, когда среднее число электронов на один атом составляет 4,5 и 6,5. Эту закономерность обычно называют правилом Маттиса [11].

Коллвер и Хэммонд [12] методом крио-закалки получили аморфные пленки различных 4d- и 5d-переходных металлов и исследовали их сверхпроводимость. Они установили, что в случае аморфных металлов и сплавов остается лишь один широкий максимум T_c в окрестности $e/a=6,5$ (рис. 7.1). Таким образом, вид зависимости T_c от величины e/a сильно различается для случаев аморфных и кристаллических сплавов одинакового химического состава. Кроме того, в случае аморфных сплавов максимальная температура T_c значительно ниже, чем в случае кристаллических металлов. Однако, поскольку существующая теория сверхпроводимости не указывает на то, что беспорядочное расположение атомов должно приводить к снижению T_c , по-видимому, имеется достаточная возможность получения аморфных сверхпроводников с высокой критической

температурой, по крайней мере, не ниже, чем у кристаллических сверхпроводников.

Исследования сверхпроводимости аморфных сплавов, полученных закалкой из жидкого состояния, начались уже после выхода в свет работы Коллвера и Хэммонда. В настоящее время для закалки жидкости используют следующие методы: молота и наковальни, позволяющий получать дискообразные образцы, выстреливания капли, закалки на диске, позволяющий получать ленточные образцы достаточной длины, и некоторые другие. Последний из перечисленных методов обладает рядом преимуществ, среди которых необходимо указать на однородность получаемой ленты, возможность ее производства в больших количествах. Кроме того, этот метод позволяет не проводить механическую обработку ленты, если это не необходимо, а сама лента пригодна для изготовления образцов для прецизионного измерения различных физических свойств.

В табл. 7.1 описаны химические составы тридцати известных в настоящее время сверхпроводящих аморфных сплавов, полученных методами закалки жидкости. В каждом случае указан способ получения и форма образца. Кроме того, в этой таблице приведены характеристики различных физических свойств

данных сплавов. Видно, что критическую температуру T_c выше температуры жидкого гелия (4,2 K) имеют следующие сплавы: $La_{80}Al_{20}$, $La_{80}Ge_{20}$, $Zr_{75}Rh_{25}$, $Nb_{58}Rh_{42}$, $(Mo-Ru)_{80}P_{20}$, $(Mo-Ru)_{80}B_{20}$, $(W-Ru)_{80}P_{20}$, $(Mo-Pu)_{80}P_{10}B_{10}$, $(Mo-Re)_{80}P_{10}B_{10}$, $Mo_{80}P_{10}B_{10}$, $Nb_{80}Si_{20}$, $(Nb-Mo)_{80}Si_{20}$, $(Nb-Mo)_{80}Si_{16}B_4$, $Nb_{80}Si_{16}B_4$, $Nb_{80}Si_{16}Ge_4$, $Nb_{80}Si_{16}C_4$, $(Ti-Nb)_{85}Si_{15}$, $(Ti-Nb)_{85}Si_{12}B_3$, $Mo_{70}Si_{20}B_{10}$, $Mo_{75}Si_5B_{20}$, $W_{70}Si_{20}B_{10}$, (все химические составы даны в атомных процентах).

Все перечисленные в табл. 7.1 сплавы можно разделить на два типа. Во-первых, это аморфные сплавы металл-металл, в которые входят переходные металлы, расположенные слева в периодической системе (La, Zr, Nb) и металлы, расположенные в периодической системе справа (Au, Pd, Rh, Ni). Во-вторых, это аморфные сплавы металл-металлоид, содержащие 15—30% (ат.) неметаллов (P, B, Si, C, Ge). Как видно из таблицы, T_c аморфных сплавов металл-металлоид как правило выше, чем T_c сплавов металл-металл. На рис. 7.2 показаны зависимости температуры T_c этих сплавов от величины e/a . Видно, что большая часть сплавов имеет температуру T_c более низкую, чем температура, описываемая кривой (1) Колл-

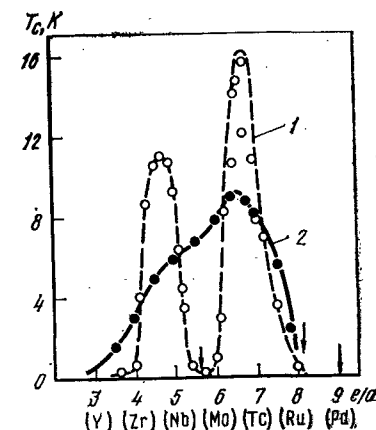


Рис. 7.1. Зависимость критической температуры кристаллических и аморфных сплавов 4d-переходных металлов от электронной концентрации e/a :
1 — кристаллические металлы;
2 — аморфные пленки (данные Коллвера и Хэммонда)

Таблица 7.1. Состав и свойства аморфных и сверхпроводящих сплавов, полученных закалкой из жидкого состояния

Состав сплава, % (ат.)	T_c , К	H_{c2} (4,2 К), кА/м	dH_{c2}/dT , кА/(м·К)	$N(0)$, состояний эВ·атом ⁻¹ Х спин	θ_D , К	k	ρ , мкОм·Х Х см	Вязкость	Форма об- разца	Метод закалки	Источник
$La_{80}Au_{20}$	3,5	—	—1830	0,89	96	—	200	0	Диск	МН, ВК	[13—15]
$La_{80}Al_{20}$	4,43	480	—2020	0,75	112	—	163	0	»	МН	[16]
$La_{70}Cu_{30}$	3,5	—	—	—	—	—	—	0	»	»	[13,14]
$La_{78}Ni_{22}$	3,0	—	—	—	—	—	—	0	»	»	[13,14]
$Zr_{78}Rh_{22}$	4,55	800	—2093	—	—	79,0	220	0	»	»	[17,18]
$Zr_{70}Be_{30}$	2,80	—	—1894	0,89	—	60	290	+	Лента	ЗД	[20]
$Zr_{70}Pd_{30}$	2,4	—	—2109	—	180	—	—	0	Диски	МН	[15,19]
$Zr_{58}Be_{38}Nb_{10}$	3,18	—	—	—	—	—	234	+	Лента	ЗД	[21]
$Nb_{80}Ni_{20}$	1,5	—	—	—	—	—	—	+	Диски	МН, ВК	[13,14, 22]
$Nb_{58}Rh_{42}$	4,7	—	—	—	—	—	—	0	»	МН	[13,14]
$Nb_{58}Rh_{38}Ni_{16}$	3,4	—	—2507	—	—	—	—	0	»	МН	[13,14]
$La_{80}Ga_{20}$	3,8	—	—1791	0,70	109,6	—	170	0	»	МН	[15]
$La_{80}Ge_{20}$	4,8	—	—	—	—	—	—	0	»	МН	[16]
$Mo_{94}Ru_{16}P_{20}$	7,31	6400	—1950	0,93	—	—	300	×	»	МН	[23]
$Mo_{93}Ru_{33}P_{20}$	6,18	3800	—2030	0,68	—	77,1	300	×	»	МН	[24]
$Mo_{92}Ru_{48}P_{20}$	4,68	1200	—2133	0,53	—	47,2	330	×	»	МН	[24]
$Mo_{94}Ru_{38}B_{10}$	7,10	6400	—2022	—	—	—	130	×	»	МН	[24]
$W_{40}Ru_{40}P_{20}$	4,57	—	—1767	0,35	—	—	210	×	»	МН	[24]
$Mo_{90}P_{10}B_{10}$	9,0	8800?	—1401	—	—	81,0	—	×	»	МН	[23]
$Mo_{94}Re_{16}P_{10}B_{10}$	8,71	6800	—1926	—	—	—	—	×	»	МН	[24]

Продолжение табл. 7.1

Состав сплава, % (ат.)	T_c , К	H_{c2} (4,2 К), кА/м	dH_{c2}/dT , кА/(м·К)	$N(0)$, состояний эВ·атом ⁻¹ Х спин	θ_D , К	k	ρ , мкОм·Х Х см	Вязкость	Форма об- разца	Метод закалки	Источник
$Nb_{82}Si_{18}$	4,4	—	—	—	—	—	—	+	Лента	ЗД	[6]
$Nb_{55}Mo_{35}Si_{20}$	5,3	2300	—2308	—	—	—	—	+	»	ЗД	[6]
$Nb_{60}Mo_{30}Si_{20}$	5,5	—	—	—	—	—	—	×	»	ЗД	[6]
$Nb_{80}Si_{16}B_4$	4,7	—	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[6]
$Nb_{80}Si_{12}B_8$	4,8	1280	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[6]
$Nb_{60}Si_{16}Ge_4$	4,7	640	—1910	—	—	—	—	+	»	ЗД	[25]
$Nb_{80}Si_{16}C_4$	4,5	480	—2229	—	—	—	—	+	»	ЗД	[6]
$Nb_{60}Zr_{20}Si_{18}B_4$	4,7	—	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[25]
$Nb_{40}Mo_{40}Si_{18}B_4$	5,3	2640	—	—	—	—	—	×	»	ЗД	[25]
$Ti_{85}Nb_{30}Si_{15}$	4,9	2720	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[25]
$Ti_{48}Nb_{40}Si_{15}$	5,1	3040	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[7]
$Ti_{48}Nb_{40}Si_{12}B_3$	5,4	5750	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[7]
$Ti_{55}Nb_{30}Si_{10}B_5$	5,1	—	—	—	—	—	—	+	»	ЗД	[9]
$Mo_{70}Si_{20}B_{10}$	6,8	6000	—2308	—	—	—	270	×	»	ЗД	[26]
$Mo_{75}Si_{15}B_{20}$	7,1	5200	—1910	—	—	—	—	×	»	ЗД	[27]
$W_{70}Si_{20}B_{10}$	4,5	640	—2070	—	—	—	340	×	»	ЗД	[26]
$Zr_{85}Si_{15}$	2,71	—	—2300	0,40	223	100	270	+	»	ЗД	[28,29]
$Zr_{38}Nb_{40}Si_{15}$	3,56	—	—1727	0,37	229	72	190	+	»	ЗД	[30]
$Zr_{15}Nb_{70}Si_{15}$	3,82	—	—1671	0,35	231	69	180	+	»	ЗД	[30]

Обозначения: $N(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми; θ_D — температура Дебая; k — параметр Гинзбурга — Ландау; ρ — электрическое сопротивление; + — возможна деформация изгибом на 180° с плотным прилеганием концов образца; X — разрушение при изгибе; 0 — не установлено; МН — молота и наковальни; МВ — выстреливания капли; ЗД — закалка на диск.

вера-Хэммонда. Если у компонентов сплава наблюдаются значительные различия в значениях e/a , то T_c такого сплава, как правило, ниже значений критической температуры, полученных Коллвером и Хэммондом для сплавов соседних металлов, что, вероятно, связано с числом внешних d -электронов. На рис. 7.2 приведены также значения T_c для сплавов, полученных методом ионной имплантации. Эти значения практически лежат на кривой Коллвера-Хэммонда. Таким образом, можно сделать вывод, что T_c слабо зависит от различий в способах получения аморфных сплавов.

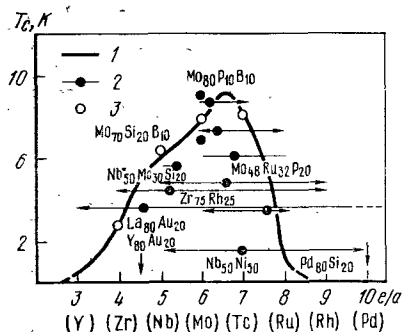


Рис. 7.2. Зависимость T_c аморфных сплавов, полученных криокалкой, закалкой из жидкого состояния и ионной имплантацией, от электронной концентрации e/a (стрелками показаны составы сплавов, полученных закалкой от жидкого состояния): 1 — пеленочные сплавы после низкотемпературного напыления (данные Коллвера и Хэммонда); 2 — сплавы, полученные закалкой из жидкого состояния; 3 — сплавы, полученные ионной имплантацией (данные Мейера)

Критическая температура аморфных сплавов типа металл-металлоид зависит не только от сорта металлических атомов, но и от сорта и концентрации атомов металлоидов. На рис. 7.3 показано влияние металлоидов на T_c аморфного сплава $\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40}$. Критическая температура снижается с увеличением концентрации металлоида и крутизна этого снижения уменьшается в ряду Ge, Si, As, B, P. В аморфных сплавах Ti — Nb интенсивность снижения T_c при легировании металлоидами возрастает в ряду B, Si, C, Ge [9], т. е. здесь наблюдается та же закономерность, что и в случае аморфных сплавов с молибденом. Полагают, что такое снижение T_c связано с электроотрицательностью металлоидных атомов: чем выше электро-

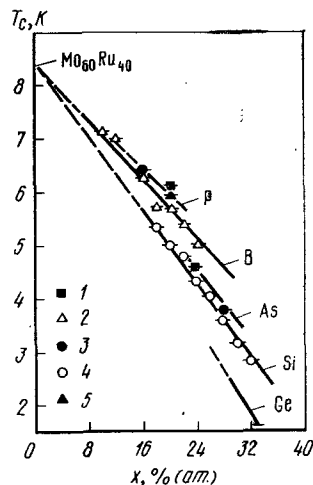


Рис. 7.3. Влияние металлоидов M на критическую температуру аморфных сплавов $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}M_x$ [24]: 1 — $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}P_x$; 2 — $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}B_x$; 3 — $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}As_x$; 4 — $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}Si_x$; 5 — $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{1-x}Ge_x$

отрицательность металлоида, тем больше вклад электронов переходных металлов в сверхпроводимость [24].

Однако несмотря на вышесказанное, интерес к сверхпроводящим аморфным сплавам возрастает, поскольку в этом случае появляется возможность получать материалы с превосходной прочностью и пластичностью. Сейчас уже известны следующие аморфные сверхпроводящие сплавы, которые можно деформировать изгибом на 180° с плотным прилеганием или подвергать холодной прокатке:

$\text{Nb}_{70-83}\text{Si}_{17-21}$, $\text{Nb}_{60}\text{Si}_{10-20}\text{B}_{0-10}$, $\text{Nb}_{80}\text{Si}_{16}\text{Ge}_4$, $\text{Nb}_{80}\text{Si}_{16}\text{C}_4$, $\text{Nb}_{55-80}\text{Mo}_{0-25}\text{Si}_{20}$, $\text{Nb}_{50-80}\text{Mo}_{0-30}\text{Si}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ti}_{45-70}\text{Nb}_{15-40}\text{Si}_{15}$, $\text{Ti}_{40-70}\text{Nb}_{15-45}\text{Si}_{12}\text{B}_3$.

7.3. ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ВЕЛИЧИНУ T_c

Как было видно из рис. 7.1 и 7.2, имеется тесная связь между критической температурой аморфного сплава и электронной концентрацией e/a . Здесь мы кратко обсудим эту взаимосвязь.

Согласно Макмиллану [33] T_c зависит от нескольких параметров:

$$T_c = \Theta_D / 1,45 \exp \left\{ \frac{-1,04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62 \lambda)} \right\}, \quad (7.1)$$

где Θ_D — температура Дебая; μ^* — параметр электрон-электронного взаимодействия, выражающий силу кулоновского взаимодействия; λ — константа электрон-фононного взаимодействия:

$$\lambda = N(0) \langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle, \quad (7.2)$$

где $N(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми; $\langle I^2 \rangle$ — средний квадрат элемента матрицы электрон-фононного рассеяния; M — масса атома, $\langle \omega^2 \rangle$ — средний квадрат числа фононных колебаний¹.

Из формул (7.1) и (7.2) видно, что T_c зависит от Θ_D и λ [или $N(0)$], поэтому для повышения T_c необходимо, чтобы величины Θ_D и λ [или $N(0)$] были большими. При этом нужно учесть, что зависимость T_c от λ сильнее, чем от Θ_D .

Джонсон с сотр. [34] измерили магнитную восприимчивость $\chi(T)$ аморфных сплавов $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ru}_x)_{80}\text{P}_{20}$ при различных температурах. Они установили температурно независимую составляющую магнитной восприимчивости χ_0 и, основываясь на предположении, что величина контролируется парамагнетизмом Паули, определяли $N(0)$ как $N(0) = \chi_0 / 2\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). Эта величина, как видно из рис. 7.4, при увеличении концентрации рутения уменьшается от 0,93 до 0,37. Критическая температура T_c при этом также уменьшается в соответствии со снижением $N(0)$, т. е., как и следует из (7.1) и (7.2), между $N(0)$ и T_c имеется тесная взаимосвязь.

Недавно на основе теории сильной связи в виде работ [28—30, 35, 36] по данным измерений величин $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$, ρ_n , модуля Юнга и плотности двойных Zr — (Si, Ge) и тройных Zr — Nb — (Si, Ge)

¹ Величину $\langle \omega^2 \rangle$ называют среднеквадратичной фононной частотой по Макмиллану. Прим. ред.

аморфных сплавов были рассчитаны $N(0)$, λ , Θ_D . Сопоставив зависимости этих величин и T_c от химического состава, авторы этих работ показали, что в двойных сплавах $N(0)$ и T_c определяются в первую очередь концентрациями кремния и германия, а в трой-

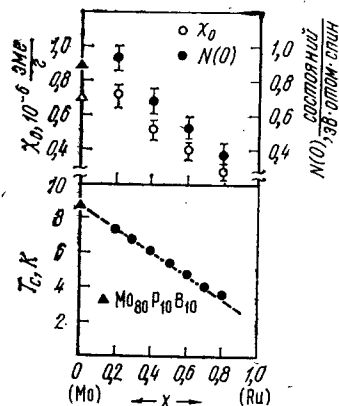


Рис. 7.4. Зависимость критической температуры T_c , плотности электронных состояний на поверхности Ферми $N(0)$ и температурно независимой составляющей магнитной проницаемости χ_0 от концентрации рутения в сплавах $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ru}_x)_{80}\text{P}_{20}$ [34]

выше должна быть и T_c . К сожалению, сплавы с высокими значениями $N(0)$ (или λ), как правило, имеют довольно низкую температуру Дебая, и наоборот, сплавы с высокой Θ_D не всегда имеют достаточно большие значения $N(0)$ (или λ). Все же в последнем случае вероятность получения высокой критической температуры T_c больше.

Еще одним важным фактором, контролирующим сверхпроводимость, является величина энергетической щели Δ_0 . Величина энергетической щели определялась в туннельных экспериментах на сплавах, полученных методами криоакалки и напыления [37]. Коэффициент энергетической щели $(2\Delta_0/k_B T_c)$, как видно из табл. 7.2, составляет $\sim 3,5$. Это значение очень близко к величине 3,52, полученной по теории БКШ.

7.4. КРИТИЧЕСКОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ H_c И КРИТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА J_c

Аморфные сплавы характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, поэтому их сверхпроводимость существенно зависит от величин H_c и J_c . Сверхпроводники, у которых

Таблица 7.2. Критическая температура T_c , энергетическая щель Δ_0 и коэффициент энергетической щели $2\Delta_0/k_B T_c$ сверхпроводящих аморфных сплавов, полученных криоакалкой и методом распыления [37]

Сплав	T_c , К	Δ_0 , мэВ	$2\Delta_0/k_B T_c$
$\text{Nb}_{75}\text{Si}_{25}$	3,9	0,61	3,6
$\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$	3,6	0,55	3,5
$\text{Mo}_{80}\text{N}_{20}$	8,3	1,30	3,6
$\text{Mo}_{88}\text{Si}_{12}$	6,7	0,98	3,4

ных сплавах, кроме того, величина λ контролируется также и содержанием ниобия. Эти результаты говорят о том, что аморфные сплавы, имеющие большие значения $N(0)$ (или λ), имеют и высокую T_c .

Здесь учитывалось, правда, только то, что T_c зависит главным образом от $N(0)$ (или λ). Однако, как видно из (7.1), величина T_c кроме $N(0)$ (или λ) зависит также от температуры Дебая Θ_D , причем чем выше Θ_D сплава, тем

длина свободного пробега электронов l меньше, чем длина когерентности $\xi_0(T) = \hbar v_f / \pi \Delta_0$ [38] (v_f — скорость электронов на поверхности Ферми), называются «грязными». В аморфных сплавах $\xi_0(0)$ составляет 50—100 нм, а l — порядка межатомного расстояния. Следовательно, $l \ll \xi_0(0)$ и можно сказать, что аморфные сверхпроводники являются «грязными» сверхпроводниками второго рода. Как хорошо известно, в случае «грязных» сверхпроводников длина когерентности (т. е. протяженность области, в пределах которой при значительном пространственном изменении магнитного поля коэффициент энергетической щели существенно не меняется) обычно определяется следующим образом:

$$\xi(T) = 0,85 [\xi_0 l T_c / (T_c - T)]^{1/2}. \quad (7.3)$$

Глубина проникновения магнитного поля

$$\lambda(T) = 0,615 \lambda_L(0) \left(\frac{\xi_0}{l} \frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}, \quad (7.4)$$

где $\lambda_L(0)$ — лондоновская глубина проникновения:

$$\lambda_L(0) = (3c^2/8\pi N(0)v_f^2 e^2). \quad (7.5)$$

Здесь c — скорость света. Отношение длины когерентности к глубине проникновения называют параметром Гинзбурга-Ландау. Этот параметр

$$k = \lambda(T)/\xi(T) = 0,725 \lambda_L(0)/l. \quad (7.6)$$

Поскольку, как уже указывалось, величина l в аморфных сверхпроводниках крайне мала, k становится очень большим (50—100, см. табл. 7.1). По данным работ [29, 40] длина когерентности ξ_0 составляет 3—10 нм, а $\lambda(0)$ — 200—1000 нм. Для аморфных сплавов критическое магнитное поле лежит между нижним критическим полем $H_{c1}(T)$ и верхним критическим полем $H_{c2}(T)$, т. е. аморфные сплавы являются сверхпроводниками второго рода согласно теории ГЛАГ (Гинзбург-Ландау, Абрикосов-Горьков). По теории ГЛАГ величины $H_c(T)$, $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$ связаны между собой следующим образом:

$$H_{c2} = \sqrt{2} k H_c(T), \quad (7.7)$$

$$H_{c1} = (1/\sqrt{2} k) (\log k + 0,08) H_c(T), \quad (7.8)$$

где H_c — критическое поле при $T=0$ К.

Из этих соотношений можно видеть, что для аморфных сверхпроводников при большой величине k поле H_c меньше H_{c2} и больше H_{c1} . Как видно из рис. 7.5, H_{c2} увеличивается линейно с понижением температуры. Эта линейность обнаружена во многих аморфных сплавах. Теоретические кривые Маки [43] дают несколько завышенные значения H_{c2} . Таким образом, предложенные Маки [43] и Вертхамером [44] модели не позволяют объяснить температурную зависимость H_{c2} аморфных сплавов. Причиной этого может быть неупорядоченность атомных конфигураций как отличительная черта аморфных металлов, поэтому теоретическое изучение этого вопроса представляет несомненный интерес.

В идеальном сверхпроводнике второго рода пиннинг вихрей магнитного потока не происходит, а электрический ток нагрузки

течет в магнитном поле легко. При этом линии магнитной индукции притягиваются под действием силы Лоренца и в таком сверхпроводнике легко создается вязкое течение потока. Следовательно, для поддержания тока нагрузки конечной величины пиннинг необходим. Аморфные сплавы, однако, не содержат таких дефектов, как дислокации, границы зерен и микроскопические неоднородности, препятствующие перемещению линий магнитной индукции в

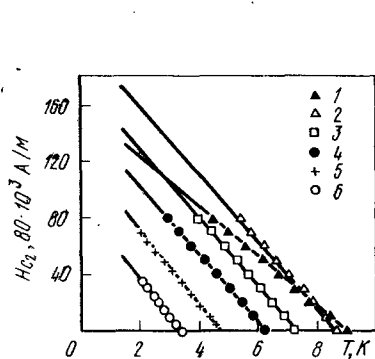


Рис. 7.5. Температурные зависимости верхнего критического магнитного поля H_{c2} в аморфных сплавах молибдена [42]:

- 1 — $\text{Mo}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$;
- 2 — $(\text{Mo}_{80}\text{Ru}_{20})_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$;
- 3 — $(\text{Mo}_{80}\text{Ru}_{20})_{80}\text{P}_{20}$;
- 4 — $(\text{Mo}_{40}\text{Ru}_{40})_{80}\text{P}_{20}$;
- 5 — $(\text{Mo}_{40}\text{Ru}_{40})_{80}\text{P}_{20}$;
- 6 — $(\text{Mo}_{20}\text{Ru}_{80})_{80}\text{P}_{20}$

кристаллических сплавах, и на протяжении длины когерентности ξ (3—10 нм) аморфные сплавы представляются как совершенно гомогенный материал. По этой причине пиннинг магнитного потока у них крайне слабый. Это приводит к тому, что в поле $H = H_c$, критическая плотность тока J_c быстро падает. Экспериментально измеренные к настоящему времени значения J_c полностью согласуются с этим предположением. Так, критическая плотность тока J_c в аморфном сплаве $\text{Mo}_{48}\text{Ru}_{32}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$, как показано на рис. 7.6, в отсутствии поля ($H=0$) довольно велика и составляет $\sim 10^5$ А/см², но в поле H_{c2} понижается до 10—100 А/см².

7.5. УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ СМЕШАННОЙ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Как уже говорилось, аморфные сплавы не имеют точек пиннинга магнитного потока и поэтому их существенным недостатком яв-

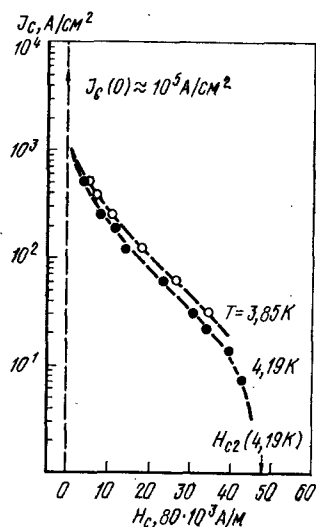


Рис. 7.6. Связь между критической плотностью тока J_c и критическим магнитным полем H_c аморфного сплава $\text{Mo}_{48}\text{Ru}_{32}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ ($T_c = 6,1$ К) [40]

ляются низкие характеристики $J_c(H)$. Недавно, однако, установлено, что можно существенно повысить $J_c(H)$, если добиться равномерного выделения в исходной аморфной фазе мелкодисперсной кристаллической фазы [45, 46]. Например, сплавы $\text{Ti}_{70-x}\text{Nb}_{30}(\text{Si}-\text{B})_x$ с такой смешанной структурой имеют $T_c \approx 5 \div 8$ К за счет выделения сверхпроводящих о.ц.к. кристаллов, $H_{c2}(4,2 \text{ К}) > 6,4 \times 10^6$ А/м и $J_c \approx 7 \cdot 10^7$ А/см² (4,2 К, $H=0$). Это значение J_c , как видно из рис. 7.7, значительно лучше по сравнению с J_c однофазного аморфного сплава примерно такого же химического состава $\text{Ti}_{55}\text{Nb}_{30}\text{Si}_{12}\text{B}_3$. Данный результат крайне важен, так как он показывает, что в аморфных сплавах, имеющих вкрапления кристаллической фазы, можно улучшить параметры сверхпроводимости, не испортив при этом пластичности материала.

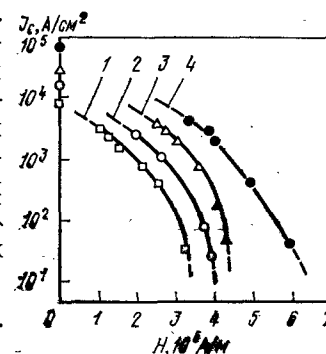


Рис. 7.7. Зависимость $J_c(H)$ двухфазных сплавов $\text{Ti}_{70-x}\text{Nb}_{30}(\text{Si}-\text{B})_x$ [аморфная фаза + кристаллическая фаза $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$] от напряженности магнитного поля при 4,2 К [45]:

- 1 — $\text{Ti}_{57}\text{Nb}_{30}\text{Si}_8\text{B}_5$, $T_c = 59$ К;
- 2 — $\text{Ti}_{57}\text{Nb}_{30}\text{Si}_{10}\text{B}_3$, $T_c = 7,3$ К;
- 3 — $\text{Ti}_{55}\text{Nb}_{30}\text{Si}_7\text{B}_8$, $T_c = 6,8$ К;
- 4 — $\text{Ti}_{55}\text{Nb}_{30}\text{Si}_4\text{B}_{11}$, $T_c = 7,3$ К

7.6. УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Все, что говорилось до сих пор, касалось сверхпроводимости сплавов содержащих аморфную фазу. Однако известно, что аморфные сплавы кристаллизуются, при этом в них могут возникать неравновесные (наряду с равновесными) фазы, которые не получают при обычной плавке, механической или термической обработке. Изменения в структуре могут привести к тому, что изменятся и характеристики T_c , H_{c2} и J_c , причем они могут оказаться выше, чем для исходной аморфной фазы. Действительно, обнаружено, что в результате кристаллизации с выпадением неравновесных фаз свойства таких аморфных сверхпроводников, как $\text{Ti}(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})-\text{Si}$ [47—49], $\text{Hf}-(\text{V}, \text{Nb})-\text{Si}$ [50] и $\text{Cu}-\text{Nb}-(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})$ [51, 52], повышаются. Так, из рис. 7.8 видно, что аморфный сплав $\text{Cu}_{40}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{30}$ после отжига при 800—1000 К имеет критическую температуру T_c выше 4,2 К, хотя равновесная фаза в этом сплаве при 4,2 К уже не обладает свойством сверхпроводимости. В данном случае сверхпроводимость обусловлена выделением неравновесной фазы, имеющей упорядоченную о.ц.к. структуру.

В сплавах типа $\text{Ti}_{85-x}\text{Nb}_x\text{Si}_{15}$ при содержании ниобия выше равновесной концентрации при кристаллизации выделяется мелкодисперсная фаза $\beta\text{-Ti}(\text{Nb})$, а получаемые при этом характеристики близки к характеристикам промышленных сверхпроводящих спла-

вов Ti — Nb : $T_c \approx 10$ K, $J_c > 2 \cdot 10^5$ A/см² (4,2 K, нулевое магнитное поле) и $H_{c2} > 8,2 \cdot 10^6$ A/м. Аморфный сплав $Hf_{50}V_{35}Si_{15}$ после отжига содержит химические соединения HfV_2 и V_3Si , являющиеся хорошими сверхпроводниками, и имеет довольно высокие значения¹ $H_{c2} > 8 \cdot 10^6$ A/м и $J_c \approx 150$ A/см² при $H = 8 \cdot 10^6$ A/м. К сожалению кристаллизация этого сплава сопровождается охрупчиванием. В сверхпроводящем состоянии этот аморфный сплав, благодаря неплохим механическим характеристикам, можно использовать прежде всего для производства проволоки. Предполагают, что введением стабилизирующих добавок типа меди можно и после кристаллизационного отжига получить достаточную пластичность при сохранении удовлетворительных характеристик сверхпроводимости.

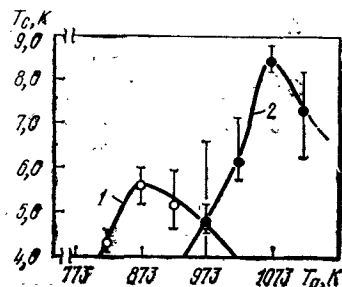


Рис. 7.8. Зависимость критической температуры T_c аморфных сплавов $Cu_{40}Nb_{30}(Ti, Hf)_{30}$ от температуры одночасового отжига T_a [52]:
1 — $Cu_{40}Nb_{30}Ti_{30}$; 2 — $Cu_{40}Nb_{30}Hf_{30}$

7.7. СТОЙКОСТЬ К ОБЛУЧЕНИЮ

Сверхпроводящие материалы часто применяются в агрегатах ядерного синтеза. В ходе эксплуатации они подвергаются довольно сильному облучению. Следовательно, важной характер-

истикой таких материалов является их устойчивость по отношению к облучению. Однако в кристаллических сверхпроводниках, и в особенности в сверхпроводящих химических соединениях, при облучении резко снижаются как характеристики сверхпроводимости, так и механические свойства. Так, критическая температура T_c соединений Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ge после дозы облучения $5 \cdot 10^9$ нейтронов на 1 см² снижается от 18–20 K до 3–4 K [53]. Сверхпроводящие же аморфные сплавы, вероятно, более устойчивы к облучению. Об этом можно судить хотя бы на том основании, что их электросопротивление после облучения практически не меняется [54].

Предположение о том, что аморфные сверхпроводники обладают хорошей стойкостью к облучению, высказано недавно Крамером [55]. Как показано в табл. 7.3, T_c аморфного сплава $Mo_{49,2}Ru_{32,8}B_{18}$ составляет 6,05 K, а после облучения она повышается до 6,19 K. При этом ширина сверхпроводящего перехода (т. е. перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние) уменьшается

¹ Следует отметить, что степень измельчения структуры, достигаемая при кристаллизации аморфных сплавов, в том числе и сверхпроводниковых, во многих случаях не может быть получена другими методами. Именно этим обстоятельством ряд авторов объясняет повышение критической плотности тока в сильных магнитных полях в случае, когда после кристаллизации наблюдается равновесное фазовое состояние (см. также [15*]). Прим. ред.

более чем на 70%. Кроме того, если перед облучением сплав был хрупким, то после облучения он приобретает значительную пластичность и может быть деформирован изгибом. Таким образом, сверхпроводимость и пластичность аморфных сплавов устойчивы к облучению и даже могут повышаться после него. Поэтому в будущем сверхпроводящие аморфные сплавы, вероятно, будут широко использоваться для работы в условиях, связанных с облучением.

Таблица 7.3. Влияние облучения (10^{19} нейтронов на 1 см²) на свойства аморфного сплава $Mo_{49,2}Ru_{32,8}B_{18}$ [55]

Свойство	До облучения	После облучения	Степень изменения
T_c , K	6,05	6,19	Повышается на 2%
Ширина перехода T_c^* , K	0,20	0,06	Снижается на 70%
dH_{c2}/dT , 10^6 A·м ⁻¹ ·K ⁻¹	—18,8	—19,4	Почти не меняется
Плотность, г/см ³	10,37	10,22	Снижается на 1,5%
Пластичность (изгиб с деформацией на 180°)	Не возможен	Возможен	Сильно возрастает
Электросопротивление ρ , мкОм·см:			
при 300 K	131	136	Почти не меняется
при 77,4 K	139	140	То же

* Определяется как разность температур, соответствующих 25 и 75% от электросопротивления сплава в состоянии обычной проводимости.

7.8. АМОРФНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ С ПОКРЫТИЯМИ

До сих пор аморфные сверхпроводники рассматривались как простые вещества. Уже говорилось о том, что при кристаллизации аморфных сплавов могут возникать неравновесные и равновесные фазы, которые нельзя получить обычной плавкой, механической или термической обработкой. Предполагают, что при этом T_c , H_c и J_c значительно повышаются по сравнению с аморфным состоянием. Однако недостатком аморфных сплавов является то, что они довольно легко кристаллизуются и при этом охрупчиваются. В настоящее время серьезное внимание обращается на разработку аморфных сверхпроводников, покрытых стабильными материалами, которые обладают хорошей электропроводностью, такими, как медь, алюминий и др.

Попытка получения такого материала недавно предпринята Цуэй [56]. Аморфные сплавы, близкие по составу к Nb_3Ge и V_3Si , полученные напылением в виде пленки толщиной 1–2 мкм на охлаждаемой жидким азотом подложке толщиной 0,025 мм из меди и тантала, вместе с подложками подвергались термической обработке с кристаллизацией аморфной фазы. В результате были получены сверхпроводники, имевшие начальную $T_c \approx 18$ K, $J_c = 10^6$ A/см² и $H_{c2} \approx 20 \cdot 10^6$ A/м при 4,2 K. При этом в материале сохра-

нялась определенная пластичность. Иноуэ [57] получил пробные образцы пластичной аморфной ленты из сплава Ti—Nb—Si, которые можно подвергать холодной прокатке с обжатиями свыше 50%. После покрытия этого аморфного сплава тонким слоем меди его прокатывали в холодную и затем отжигали. В результате получен сверхпроводник со следующими свойствами: $T_c \approx 10$ K, $J_c > 2 \times 10^5$ A/cm² (4,2 K, нулевое магнитное поле), $H_{c2} > 8 \cdot 10^6$ A/m (4,2 K). Кроме того, критическая плотность тока J_c не снижалась в полученных образцах вплоть до магнитного поля $6,8 \cdot 10^6$ A/m, а после обычно применяемой в массовом производстве обработки образцы проявляли сравнительно сильный пиннинг-эффект.

Таким образом, можно сказать, что получение аморфных сверхпроводящих материалов, покрытых стабильными материалами (медью и т. п.), имеющих превосходные характеристики $J_c(H)$ и сохраняющих удовлетворительную пластичность после кристаллизации аморфной фазы, является весьма перспективным. Поэтому, наряду с изучением простых аморфных сверхпроводников можно ожидать в дальнейшем значительного роста объема исследований комбинированных сверхпроводящих материалов.

7.9. СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

В таблице 7.4 дается сравнение характеристик сверхпроводимости и механических свойств сверхпроводников из аморфных сплавов на основе переходных металлов и сплавов со смешанной аморфно-кристаллической структурой. Приведены также данные

Таблица 7.4. Свойства некоторых аморфных и кристаллических сверхпроводников

Сплав	Структура	T_c , K	H_{c2} (4,2 K), 10^6 A/m	J_c (H = 0, 4,2 K), A/cm ²	Устойчивость к облучению	Способность к холодной механической обработке	Прочность	Пластичность
Аморфные сплавы на основе Mo Аморфные сплавы Ti—Nb	Аморфная	9,0	~8,8	~10 ⁵	Высокоустойчивы	Плохая	—	Хрупкие
	Аморфная	5,5	3,2	~10 ³	»	Хорошая	Крайне высокая	Вязкие
Двухфазные сплавы Ti—Nb Сплавы Ti—Nb Nb ₃ Sn	Аморфная + о.п.к.	~8,0	~9,6	~10 ⁵	»	»	« »	»
	О.п.к.	~9,0	9,6	~10 ⁵	Неустойчивы	Хорошая	Низкая	Вязкие
	A-15	18,7	17,6	~10 ⁶	Крайне неустойчив	Плохая	—	Хрупкий
V ₃ Ga	A-15	16,0	17,6	~10 ⁶	« »	»	—	»

о некоторых промышленных сверхпроводящих материалах. Из таблицы видно, что двухфазные аморфно-кристаллические сплавы имеют практически те же характеристики сверхпроводимости, что и промышленные сплавы Ti—Nb при этом они обладают превосходной прочностью (2000—2500 МПа), высокой твердостью (HV ~ 600) и могут обрабатываться прокаткой. Кроме того, аморфные сплавы гораздо более устойчивы к облучению, чем кристаллические. Это особое достоинство аморфных сверхпроводников заслуживает специального упоминания. Анализ всего комплекса свойств позволяет сказать, что в будущем аморфные сверхпроводники получат самое широкое распространение.

Глава 8. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

8.1. УПРУГОСТЬ

Обычно считают, что аморфные металлы вследствие их структурных особенностей являются упругоизотропными телами. Поэтому, если для кристаллических тел, например для кубических кристаллов, вводятся три независимых упругих постоянных¹, то для описания аморфных металлов можно обойтись лишь одной упругой постоянной.

На рис. 8.1, приведено схематичное изображение структуры вещества в кристаллическом и аморфном состояниях. Поскольку в кристаллах (рис. 8.1,а) атомы располагаются закономерно, т. е. строго периодически, потенциал межатомного взаимодействия (на рисунке показана его проекция на ось X—X') также изменяется периодически. Если то же количество атомов расположить хаотично, например, так, как показано на рис. 8.1,б, то

площадь, которую занимают атомы в такой двумерной модели, возрастает и промежутки между атомами (свободный объем) станут больше. В этом случае потенциальное поле, например вдоль оси X—X', также перестанет быть периодическим и высота каждого пика потенциала станет различной. Поскольку в аморфных структурах координационное число и межатомные расстояния, по

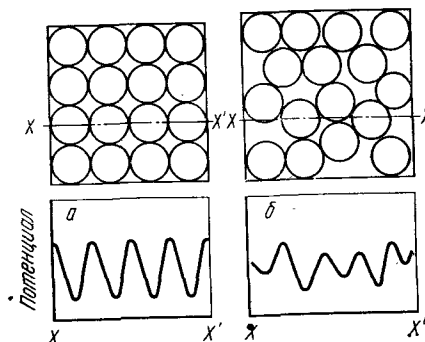


Рис. 8.1. Схема, поясняющая различия в структуре и виде потенциала кристаллов (а) и аморфных твердых тел (б)

¹ Модули упругости C_{11} , C_{12} и C_{44} . Прим ред.

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 получаются изотропными. Поэтому в отношении свойств, отражающих макроскопическое строение вещества аморфные металлы должны вести себя как изотропные тела.

Возникает вопрос, какие особенности характерны для упругих постоянных аморфных металлов и в чем состоит их отличие от упругих постоянных кристаллических металлов? Для ответа на этот вопрос прежде всего рассмотрим некоторые экспериментально определенные упругие постоянные кристаллических и аморфных металлов, приведенные в табл. 8.1. К сожалению, из-за того, что аморфные металлы обычно получают только в виде тонкой ленты, проведено довольно мало экспериментов по определению упругих постоянных аморфных металлов, а поскольку точность этих экспериментов низка, можно лишь качественно судить об их величине. Все же из таблицы видно, что модуль сдвига G аморфного сплава меньше на 30% и более, чем модуль сдвига того кристаллического металла, который является основой сплава. Такая же закономерность наблюдается и в отношении модуля Юнга. Во всех случаях модуль Юнга E , модуль сдвига G , модуль объемной упругости B аморфных сплавов на 30—50% меньше, чем аналогичные величины для кристаллических металлов, входящих в соответствующий сплав в качестве его основы.

Таблица 8.1. Упругие постоянные кристаллических и аморфных материалов

Материал	Модуль Юнга E , ГН/м ²	Модуль сдвига G , ГН/м ²	Модуль объемной упругости B , ГН/м ²	Коэффициент Пуассона ν	B/G	$\Delta G/G^*$
Аморфные сплавы:						
$Pd_{80}Si_{20}$	68	35	182	0,40	5,5	0,26
$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$	90	32	168	0,41	5,2	0,35
$Ni_{76}P_{24}$	95	35	111	—	3,2	—
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	179	68	166	0,32	2,4	—
$Fe_{80}B_{20}$	169	65	141	0,30	2,2	—
Кристаллические металлы:						
Pd	137	45	200	0,39	4,4	—
Ni	233	81	180	0,30	2,2	—
Co	220	84	194	0,31	2,3	—
Fe	209	82	174	0,28	2,1	—
Силикатное стекло (SiO_2)	—	3,1	3,7	—	1,2	0,28

* Изменение при кристаллизации.

Известно, что для твердого тела, в котором учитываются только силы кулоновского взаимодействия между атомами (твердое тело Коши), величина B/G должна составлять 1,7. Согласно табл. 8.1 для аморфных металлов B/G больше чем 1,7. Это обстоятельство отражает тот факт, что для аморфных металлов характерна межатомная связь некулоновской природы, а именно, металлическая связь. То, что упругие постоянные аморфных металлов меньше соответствующих упругих постоянных кристаллических металлов, можно объяснить, на основе схемы, приведенной на рис. 8.1, из которой видно, что средняя сила межатомного взаимодействия в аморфном состоянии меньше, чем в кристаллическом.

Однако одна характеристика упругого поведения аморфных металлов, а именно, неупругость, довольно велика [2]. Это вызвано отсутствием регулярности в расположении атомов. Как видно из рис. 8.1, атомы, находящиеся в неустойчивых положениях, могут сравнительно легко смещаться под действием внешних напряжений, в результате чего приложенное к аморфному металлу напряжение может частично релаксировать, а удлинение образца может оказаться не пропорциональным приложенному напряжению. Такое явление неупругости может быть выявлено по диаграммам деформации, т. е. по кривым «растягивающее напряжение — удлинение» [4, 5] или в экспериментах по внутреннему трению [6, 7].

На рис. 8.2 показана связь между растягивающей нагрузкой и удлинением при деформации образцов аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при комнатных температурах. Для абсолютно упругих тел удлинение линейно зависит от напряжения. В случае же аморфных сплавов эта зависимость при больших нагрузках отклоняется от линейного закона. При снятии нагрузки форма образца не восстанавливается и при этом возникает так называемая петля механического гистерезиса. Энергия, соответствующая площади этой петли, необратимо расходуется на смещение атомов, находящихся в неустойчивых положениях. Величина таких смещений в аморфных металлах, как правило, примерно на порядок больше, чем в кристаллических металлах, а полная деформация при этом составляет 1—2%. Неупругость аморфных металлов связана со свободным объемом в их структуре: если свободный объем мал, то мала и неупругая деформация. Следовательно, неупругость связана также и с плотностью сплава: неупругая деформация аморфных сплавов снижается после отжига, вызывающего структурную релаксацию и кристаллизацию, и, наоборот, возрастает после облучения.

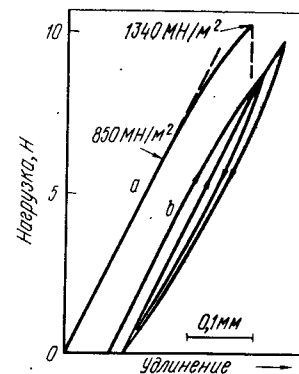


Рис. 8.2. Диаграммы растяжения в координатах «нагрузка — удлинение» и неупругость аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при комнатных температурах

8.2. ТВЕРДОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ

Важными особенностями аморфных металлов являются их высокие твердость и прочность. В табл. 8.2 приведены типичные значения этих величин для различных аморфных сплавов. Как твердость, так и прочность сильно изменяются в зависимости от химического состава сплава. Например, в сплавах на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твердость HV может достигать значений >1000 , а прочность — выше $4,0 \text{ ГН/м}^2$. Эти значения больше, чем максимальные значения 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, что видно по диаграммам деформации, представленным на рис. 8.3. Значения σ/E для аморфных сплавов равны $0,02—0,03$, что составляет почти половину от значения $\sigma/E=0,05$, отвечающего теоретической прочности. Это существенно выше, чем для наиболее прочных из используемых ныне металлических материалов, для которых σ/E составляет всего лишь $10^{-5}—10^{-2}$. Например, прочность рояльной проволоки, как наиболее прочного из известных в настоящее время стальных изделий, приближается к $3,0 \text{ ГН/м}^2$. Поскольку ее модуль Юнга равен 210 ГН/м^2 , то получается, что σ/E составляет не более $0,015$. Далее, как видно из табл. 8.2, отношение твердости к прочности HV/σ составляет $2,5—3,0$, что близ-

Таблица 8.2. Твердость и прочность некоторых аморфных сплавов

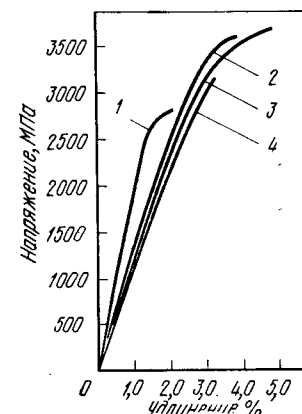
Сплав	HV	σ , ГН/м ²	E , ГН/м ²	σ/E	HV/σ
Fe ₈₀ P ₂₀	700	—	—	—	—
Fe ₈₀ B ₂₀	1080	3,5	170	0,020	3,1
Fe ₉₀ Zr ₁₀	640	2,2	—	—	2,9
Fe ₈₀ F ₁₃ C ₇	760	3,1	124	0,025	2,5
Fe ₇₈ B ₁₀ Si ₁₂	910	3,4	120	0,028	2,7
Fe ₆₂ Mo ₂₀ C ₁₈	970	3,9	—	—	2,9
Fe ₆₂ Cr ₁₂ Mo ₈ C ₁₈	900	3,3	—	—	2,7
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₂₀ C ₁₈	1130	4,0	—	—	2,8
Co ₉₀ Zr ₁₀	600	1,9	—	—	3,2
Co ₇₈ Si ₁₅ B ₇	910	3,1	90	0,034	3,0
Co ₅₆ Cr ₂₆ C ₁₈	890	3,3	—	—	2,7
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 ₉₀ Zr ₁₀	550	1,8	—	—	3,1
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	860	2,5	80	0,034	3,4
Ni ₃₄ Cr ₂₄ Mo ₂₄ C ₁₈	1060	3,5	—	—	3,0
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1,4	68	0,020	2,4
Cu ₅₀ Zr ₅₀	410	1,9	—	—	2,7
Nb ₅₀ Ni ₅₀	893	—	132	—	—
Ti ₅₀ Cu ₅₀	610	—	100	—	—

ко к теоретической величине 2,9 для идеально пластичных тел, не претерпевающих деформационного упрочнения. Таким образом, все сказанное выше с полным правом позволяет назвать аморфные металлы высокопрочными материалами.

Важным фактором, влияющим на прочностные характеристики аморфных сплавов, является их химический состав. В сплавах с одинаковыми основными металлическими элементами прочностные свой-

Рис. 8.3. Сравнение диаграмм деформации аморфного сплава Fe₇₅Si₁₀B₁₅ и рояльной проволоки (скорость деформации $\dot{\epsilon}=4,17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

1 — рояльная проволока $\varnothing 0,18 \text{ мм}$; 2 — аморфный сплав после волочения $R=85\%$; 3 — то же, $R=36\%$; 4 — аморфный сплав (проволока $\varnothing 0,18 \text{ мм}$), не подвергнутый волочению



ства меняются в зависимости от сорта и количества атомов металлоидов, облегчающих аморфизацию. Так, на рис. 8.4 приведена зависимость твердости бинарного сплава Fe—B от содержания бора [12]. Из этого рисунка следует, что с увеличением концентрации боратвердость сплава возрастает практически линейно. На рис. 8.5 показано, как изменяется твердость при добавлении второго металлоида (M) в сплавы Fe₈₀B₂₀ и Fe₈₀P₂₀. При постоянном суммарном содержании металлоидов $\sim 20\%$ (ат.) твердость сплава сильно зависит от сорта атомов второго металлоида. Видно, что твердость сплава Fe₈₀P₂₀ увеличивается при добавлении B, C и Si и снижается при добавлении Ge; в случае же сплава Fe₈₀B₂₀ твердость всегда снижается при добавлении C, Si, P и Ge. Можно считать, что с изменением содержания M твердость меняется линейно.

Поскольку сплавы Fe₈₀M₂₀ (M—C, Si, Ge) не аморфизуются при быстром охлаждении, значения твердости этих сплавов показаны на рис. 8.5 как результат линейной экстраполяции до концентрации M, равной 20% (ат.). Если сравнить твердость сплавов, содержащих одинаковые суммарные количества металлоидов [20% (ат.)], то можно заметить, что она

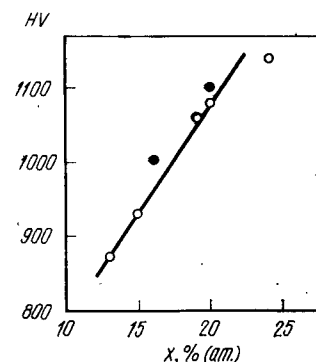


Рис. 8.4. Твердость аморфных сплавов Fe_{100-x}B_x

уменьшается в ряду составов $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{C}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ge}_{20}$. Таким образом, чем выше по периодической системе порядковый номер группы и периода данного металлоида, тем ниже твердость сплава на основе железа.

Однако, если в аморфном сплаве тип и концентрация металлоидных атомов неизменны, то как будут меняться твердость и проч-

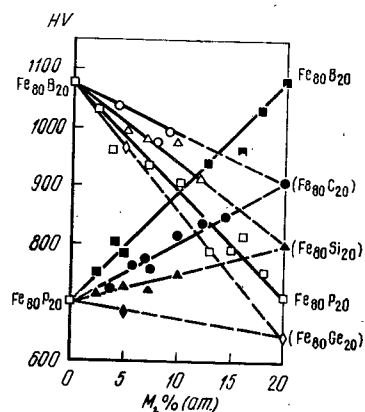


Рис. 8.5. Влияние концентрации металлоидов M на твердость HV аморфных сплавов на основе железа $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ и $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20-x}\text{M}_x$ (в скобках указаны составы сплавов, значения твердости которых получены экстраполяцией)

ность при дополнительном легировании металлами? Чтобы дать представление о характере таких изменений, на рис. 8.6 приведены зависимости твердости HV , модуля Юнга E и предела текучести σ_y от среднего числа внешних s - и d -электронов, приходящихся на один атом металла (e/a), при частичной замене никеля в сплаве $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_{17}$ на другие $3d$ -переходные металлы [13]. Видно, что каждая из выше указанных механических характеристик существенно изменяется при увеличении концентрации M . Так, при замещении никеля любым переходным металлом с меньшим порядковым номером HV , E и σ_y возрастают; напротив, при замене никеля на переходный металл с большим порядковым номером эти величины проявляют тенденцию к снижению.

В верхней части рис. 8.6 показано изменение параметра e/a . Отчетливо видна взаимосвязь между всеми тремя механическими характеристиками (HV , E и σ_y), с одной стороны, и величиной e/a с другой: если среднее число электронов в сплаве снижается, то HV , E и σ_y повышаются. Это обстоятельство наводит на мысль о том, что изменения твердости и прочности аморфных сплавов отражают изменения в химической связи между металлическими и металлоидными атомами. При этом предполагается, 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. Эти процессы, вероятно, и определяют твердость и прочность аморфных сплавов.

8.3. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ПРИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При одноосном растяжении аморфные металлы проявляют все признаки хрупкого разрушения: с ростом напряжения образец почти не удлиняется пластически, а при достижении определенной

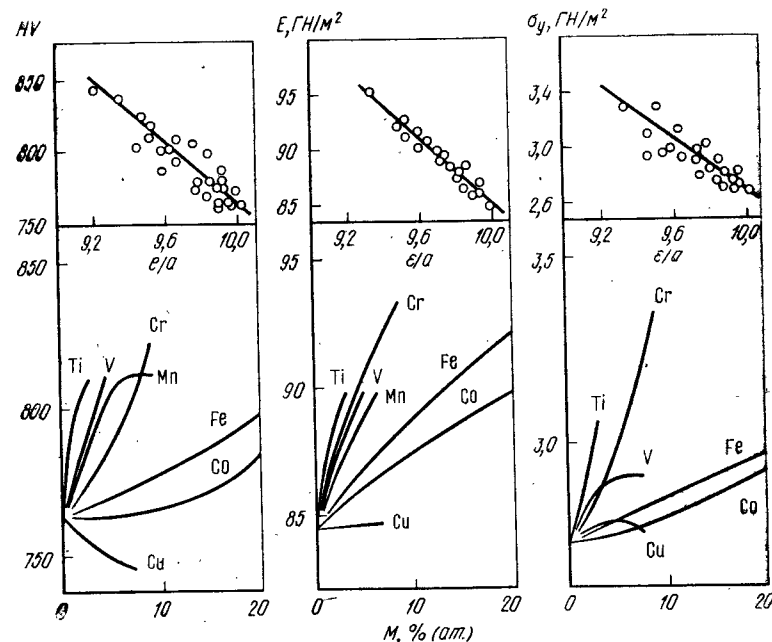


Рис. 8.6. Влияние легирования $3d$ -переходными металлами (M) на твердость HV , модуль Юнга E и предел текучести σ_y аморфных сплавов $(\text{Ni}-M)_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_{17}$

нагрузки он внезапно разрушается. На рис. 8.2 приведены диаграммы деформации при комнатной температуре тонких лент из аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{S}_{20}$ в координатах «растягивающее усилие — удлинение». Можно считать, что такие диаграммы, получаемые с помощью обычных разрывных машин, характеризуют механическое состояние аморфных сплавов. Как видно из этих диаграмм, упругая деформация довольно велика — около 2%, а пластическая деформация составляет не более 0,1%. Однако, как мы увидим ниже, аморфные металлы все же нельзя считать хрупкими материалами, поскольку они хорошо поддаются такой обработке, как прокатка. Поэтому, с первого взгляда, не ясно, отчего в экспериментах по растяжению не наблюдается сколько-нибудь значительная пластическая деформация.

Для выяснения этого необходимо рассмотреть особенности строения аморфных металлов. Качественная двумерная схема деформации кристалла приведена на рис. 8.7, а, а аморфного твердого тела — на рис. 8.7, б. В кристалле при приложении касательного напряжения деформация происходит вследствие того, что дислокация, изображенная в центре рисунка, при своем движении смещает одну часть кристалла относительно другой. Поэтому прочность кристалла определяется подвижностью дислокаций. Напротив, поскольку в аморфном твердом теле не существует кристаллографических плоскостей, при приложении касательного напряжения к группе

атомов, находящейся в аморфном состоянии, 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. При этом, если нет сопротивления движению групп атомов, то деформация должна происходить непрерывно. Предполагают, что так называемое явление деформационного упрочнения, связанное с размножением дислокаций в кристалле и междислокационным взаимодействием, в аморфных твердых телах отсутствует.

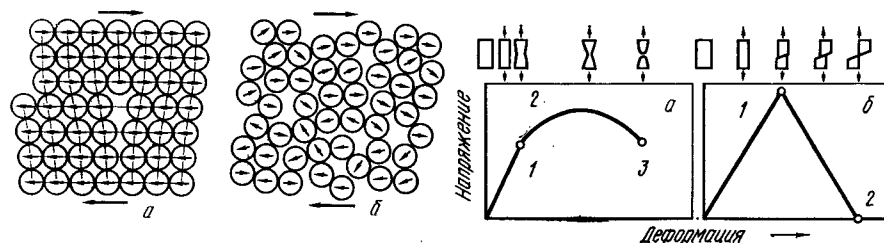


Рис. 8.7. Схема деформации кристаллических (а) и аморфных (б) металлов:

а — процесс деформации как следствие движения дислокаций; б — процесс деформации путем движения групп атомов в аморфных материалах

Рис. 8.8. Схема, показывающая вид диаграммы деформации и изменение формы образца в ходе деформирования кристаллических (а) и аморфных (б) металлов:

1 — предел текучести; 2 — разрушение; 3 — область деформационного упрочнения

Вид диаграмм деформации кристаллических и аморфных металлов и изменения формы образца при растяжении вплоть до разрушения схематично показан на рис. 8.8. В случае кристаллических металлов обычно наблюдается значительное деформационное упрочнение, при этом после достижения предела текучести деформация распространяется за счет одновременного протекания скольжения в различных частях образца. При напряжениях, превышающих предел текучести, пластическая деформация и необходимая для ее протекания напряжение существенно возрастают — происходит упрочнение. После достижения максимума напряжений в образце происходят явления, вызывающие локальное сужение (образование шейки) и уменьшение напряжения вплоть до разрушения образца. В случае же аморфных металлов, как материалов, не претерпевающих деформационного упрочнения, максимальное напряжение, достигаемое с ростом деформации, равно пределу текучести, после чего происходит скольжение путем перемещения групп атомов в направлении максимального касательного напряжения. Однако, поскольку при скольжении деформационное упрочнение отсутствует, деформация начинается и развивается в одной и той же части образца, а именно в плоскости максимального касательного напряжения. В этой же плоскости происходит и разрушение. Вследствие крайне неоднородной по образцу деформации диаграммы де-

формации должны выглядеть так, как показано на рис. 8.8, б: после достижения предела текучести напряжение линейно снижается и разрушение образца, как предполагают, должно происходить при нулевом его значении.

Если считать, что аморфные металлы представляют собой материалы, не испытывающие деформационного упрочнения, а деформация и разрушение происходят так, как показано на рис. 8.8, б, то естественно, что пластическое удлинение должно быть крайне мало. Проверка этого предположения требует использования разрывных машин, имеющих высокую жесткость. На рис. 8.9 приведена диаграмма деформации аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$, полученная на испытательной машине

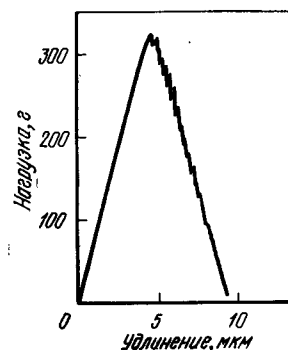


Рис. 8.9. Диаграмма деформации аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$, полученная на испытательной машине с высокой жесткостью

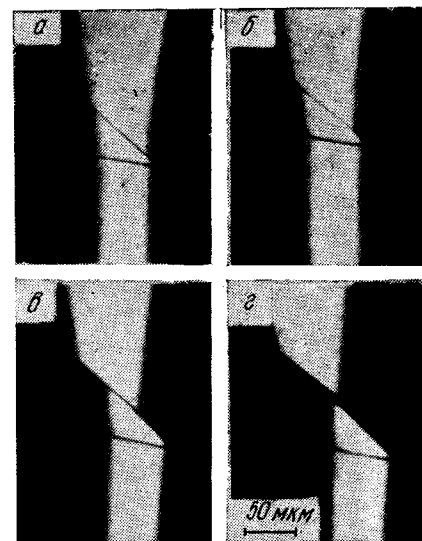


Рис. 8.10. Деформация и разрушение при растяжении образца аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ (показан образец, диаграмма деформации для которого приведена на рис. 8.9)

с высокой жесткостью. Процесс деформации и разрушения образца, соответствующий этой диаграмме, приведен на рис. 8.10 [15]. Видно, что реальная диаграмма деформации в этом случае имеет тот же вид, что и схематическая диаграмма на рис. 8.8, б. Из рис. 8.10 также ясно, что деформация осуществляется скольжением в одной плоскости, расположенной под углом $\sim 52^\circ$ к оси растяжения и развитие этого скольжения приводит к разрушению образца.

Обычно аморфные сплавы получают в виде тонкой ленты. Эксперименты по растяжению образцов из таких лент проводят на испытательных машинах типа Инстрон и получающиеся при этом диаграммы деформации по виду аналогичны диаграммам, приведенным на рис. 8.2. После разрушения образца в изломе наблюдается узор двух типов, которые можно условно отнести к хрупкому и волокнистому излому [16]. Однако такое строение излома не ха-

рактрно для аморфных металлов вообще, а проявляется только в особых условиях испытаний тонких ленточных образцов [17]

Обозначим через t толщину аморфной ленты, а через d ее ширину; обычно $d/t > 8$. В этом случае при растяжении процесс разрушения образца происходит в условиях плоского напряженного состояния. Это особенно заметно для таких материалов, как аморфные металлы, которые не упрочняются в ходе деформирования. На рис. 8.11 показано, как происходит деформация и разрушение при испытании на растяжение тонкой ленты из аморфного металла [18]. При плоском напряженном состоянии течение начинается от одной кромки образца и распространяется в плоскости сдвига, расположенной под углом 45° к оси ленты в направлении, показанном стрелкой, вплоть до разрушения. Поверхность разрушения можно охарактеризовать как совокупность хрупкого разрушения (блестящий излом), отражающего процесс скольжения, и вязкого разрушения (характерный волокнистый излом), отражающего процесс нестабильного разрушения, возникающего вследствие локального адиабатического повышения температуры, обусловленного внезапностью скольжения.

По сути дела, волокнистая составляющая излома отражает наличие деформации, происходящей путем вязкого течения матери-

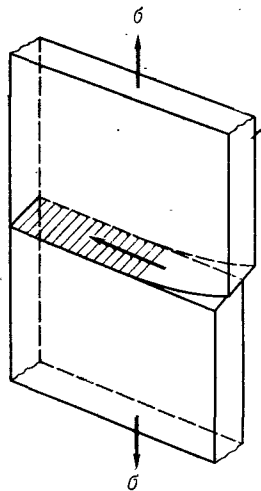


Рис. 8.11. Разрушение при растяжении тонкой ленты аморфного металла в условиях плоского напряженного состояния

ала. Характерный вид поверхности разрушения ленточного образца аморфного сплава после испытания на растяжение показан на рис. 8.12. Таким образом, в случае ленточных образцов, когда разрушение происходит в условиях плоского напряженного состояния, прочность, т. е. напряжение разрушения, не соответствует истинному пределу текучести.



Рис. 8.12. Поверхность разрушения тонкой ленты аморфного сплава после растяжения

Однако, если размеры образца таковы, что $d/t < 8$, то процесс разрушения происходит в условиях плоского деформированного состояния¹; при этом можно непосредственно определить истинный предел текучести. Образец на рис. 8.9 и 8.10 имел $d/t \approx 1,2$ и разрушение происходило в условиях плоского деформированного состояния. При этом на основании того, что плоскость скольжения составила с осью растяжения угол $\sim 52^\circ$ и удовлетворялся критерий Мизеса², можно сказать, что аморфный металл показал себя как идеально пластичное тело.

Аналогичные деформационные процессы обнаруживаются и при испытаниях на сжатие [19]. В отличие от деформации растяжением, при сжатии после достижения предела текучести наблюдается заметная пластическая деформация (рис. 8.13). Но также как и при растяжении, скольжение начинается в плоскости максимального касательного напряжения, расположенного под углом $\sim 45^\circ$ к оси образца и продолжается в этой же плоскости вплоть до разрушения [19].

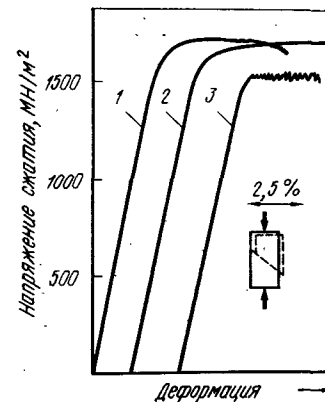


Рис. 8.13. Диаграммы деформации, полученные при сжатии цилиндрических образцов (диаметр 3 мм, высота 5 мм) аморфного сплава $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_{16.5}\text{Si}_{6.5}$ при 213 (1), 146 (2) и 356 К (3)

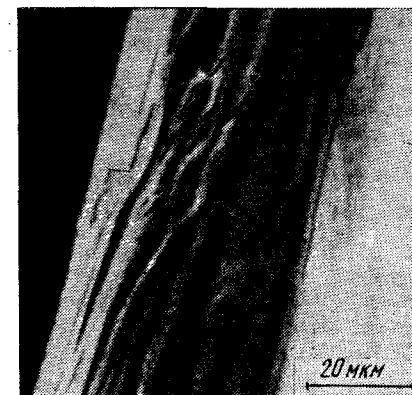


Рис. 8.14. Вид образца аморфного сплава после изгиба до соприкосновения концов

В отличие от вышеописанных процессов деформирования в случае приложения напряжения вдоль одной оси, при одновременном действии напряжений по нескольким направлениям, наблюдается гораздо более значительная пластическая деформация. Например, при испытаниях на изгиб деформация происходит по многим плос-

¹ С мнением автора, что при выбранных условиях реализуется плоское деформированное состояние, согласиться трудно. *Прим. ред.*

² Критерий Мизеса — один из критериев перехода материала в пластическое состояние. *Прим. ред.*

костям скольжения и разрушение не происходит даже если довести изгиб до соприкосновения концов образца. Такая деформация достигается благодаря возникновению многочисленных полос деформации (рис. 8.14). В результате появляется возможность подвергать аморфные металлы прокатке с обжатиями до 50—60% и волочению со степенями деформации >90%.

Можно предположить, что в условиях многоосного напряженного состояния полосы деформации появляются одновременно во многих участках образца; они могут пересекаться и размножаться за счет своего пересечения. С увеличением степени деформации аморфные металлы, в конце концов, разрушаются вследствие возникновения трещин и пор именно в местах пересечения полос деформации. Однако, поскольку аморфные металлы, как будет показано ниже, имеют высокую вязкость, то еще до возникновения пор (в уже имеющихся участках пересечения полос деформации) аналогичные полосы деформации появляются в других частях образца. В результате в одних участках образца деформация прекращается, но локализуется в других.

Таким образом, значительная пластическая деформация является следствием последовательного протекания процессов возникновения полос деформации в различных частях образца. На рис. 8.15 показано строение внешней поверхности аморфного сплава

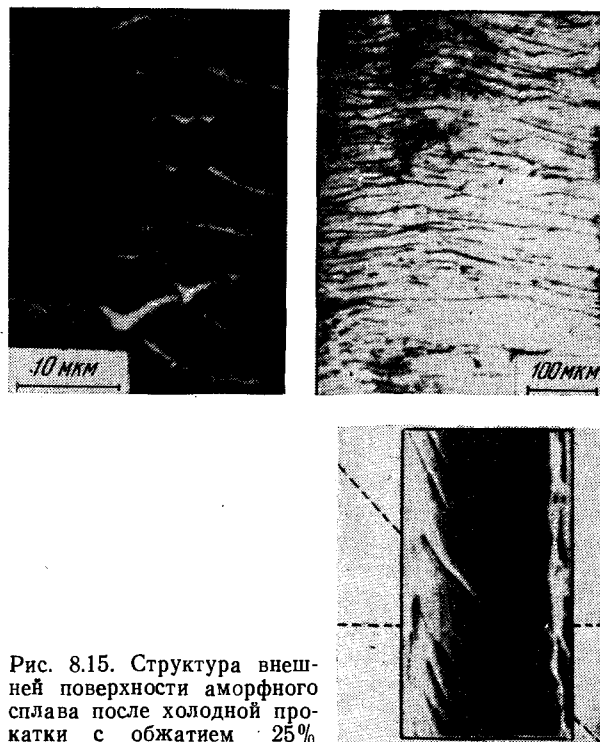


Рис. 8.15. Структура внешней поверхности аморфного сплава после холодной прокатки с обжатием 25%

после холодной прокатки [20]. Многочисленные полосы деформации возникают перпендикулярно направлению прокатки под углом 45° к плоскости ленты. Увеличение степени деформации в условиях многоосного напряженного состояния повышает как прочность, так и пластичность аморфных металлов. Зависимости прочности и предельного удлинения аморфной проволоки из сплава на основе железа от величины коэффициента обжатия при волочении приведены на рис. 8.16. Видно, что с ростом коэффициента обжатия до 50—60% происходит увеличение прочности и предельного удлинения проволоки, но при дальнейшем увеличении коэффициента обжатия эти характеристики снижаются. Такое влияние обработки на механические свойства проволоки можно объяснить эффектами, возникающими при пересечениях после деформации.

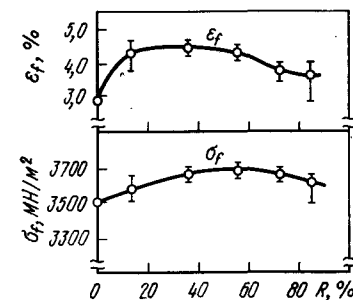


Рис. 8.16. Влияние степени деформации при волочении R на прочность при растяжении σ_f и предельное удлинение ϵ_f проволоки из аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

8.4. ВЯЗКОСТЬ

Еще одной характерной чертой аморфных металлов является то, что они, будучи высокопрочными материалами с низкой вязкостью¹, обладают одновременно чрезвычайно высокой вязкостью разрушения. 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. Ниже приведена энергия разрыва аморфных металлов и некоторых других материалов, кДж/м²:

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	110
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	40
$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$	60
Стекло силикатное (SiO_2)	~0,01
Полимеры	1—10
Резина	1—10
Сталь X-200	17
Алюминиевый сплав 7076-T6	10

Измеренная энергия разрыва ленты, например из сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, составляет ~110 кДж/м², ленты из сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ — 40 кДж/м², ленты из сплава $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ — 60 кДж/м². В материалах, по свойствам близким к абсолютно хрупким (неорганические стек-

¹ Вязкость — работа, затрачиваемая на деформирование единицы объема материала. Прим. ред.

ла), энергия распространения трещины представляет собой только энергию, необходимую для образования новых свободных поверхностей, и составляет лишь ~ 10 Дж/м². Однако в случае, когда происходит релаксация напряжений за счет пластической деформации в вершине трещины, необходима некоторая избыточная энергия, которая затрачивалась бы на эту пластическую деформацию. С учетом этого можно сказать, что при разрушении аморфных металлов протекает значительная пластическая деформация¹. Например, энергия разрыва в аморфных сплавах на порядок больше, чем кристаллического железа или алюминия. Уже только этот факт поразителен сам по себе. Других материалов, кроме аморфных сплавов, которые, обладая высокой прочностью, имели бы столь высокую вязкость разрушения, пока не найдено.

Энергия разрыва определяет величину вязкости разрушения K_{Ic} , которая для аморфного сплава $Fe_{80}Si_{20}$ составляет ~ 95 МН/м^{3/2}, для сплава $Pd_{80}Si_{20}$ — 47,5 МН/м^{3/2}. Для количественной оценки вязкости разрушения обычно сравнивают значения K_{Ic} . Однако, поскольку аморфные сплавы, как правило, получают в виде тонких лент, проведение испытаний с целью непосредственного определения K_{Ic} практически невозможно. Вязкость разрушения можно рассчитать, используя результаты испытаний на изгиб образцов с надрезом. По таким оценкам величина K_{Ic} для сплавов в системе $Pd-Cu-Si$, оказалась равной ~ 63 МН/м^{3/2}. Так называемые мартенситностареющие стали, которые из всех применяемых в настоящее время сталей наилучшим образом сочетают в себе высокие прочность и вязкость, имеют K_{Ic} всего лишь 9,5—11 МН/м^{3/2} при прочности 2,0 ГН/м².

Пластичность и вязкость аморфных сплавов существенно зависят от таких технологических особенностей, как продолжительность процесса изготовления, условия закалки и последующая термическая обработка. На рис. 8.17 приведены зависимости вязкости раз-

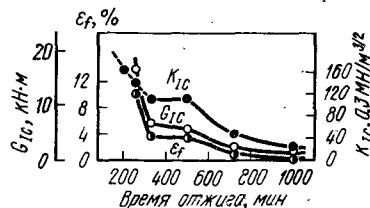


Рис. 8.17. Изменение вязкости и пластичности при отжиге аморфного сплава $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ при 623 К: G_{Ic} — сила сопротивления движению трещины; e_f — деформация разрушения; K_{Ic} — вязкость разрушения

рушения K_{Ic} , деформации разрушения e_f и сопротивления распространению трещины G_{Ic} от времени отжига аморфного сплава $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ [22]. Указанные величины резко уменьшаются после отжига при 623 К (350°C) в течение ~ 300 мин; при дальнейшем увеличении продолжительности отжига они сохраняются постоянными, а затем, после отжига в течение 500 мин снова начинают

¹ Имеется в виду локальная пластическая деформация, возникающая по фронту распространения трещины. Прим. ред.

уменьшаться. Такое двухстадийное изменение связано с процессами кристаллизации: после 300-мин отжига происходит выделение кристаллитов Pd (MS-I), после отжига продолжительностью 500 мин и выше — выпадение химического соединения Pd_3Si (MS-II).

Аморфные сплавы на основе железа при низких температурах (при температуре жидкого азота) становятся хрупкими и утрачивают вязкость, хотя скорости закалки, применяемые при их получении, достаточно высоки¹. Следовательно, при исследовании механических свойств аморфных металлов необходимо учитывать историю их получения.

8.5. ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ

При комнатных температурах аморфные сплавы разрушаются после протекания крайне неоднородной деформации. При повышении температуры до значений, непосредственно приближающихся к температуре кристаллизации T_x вид деформации меняется и она становится однородной. На рис. 8.18 схематично приведена зависимость вида деформации аморфных сплавов от температуры. По оси ординат отложено напряжение, необходимое для начала пластической деформации; скорость деформации здесь везде полагается постоянной. При температурах выше температуры перехода T_p

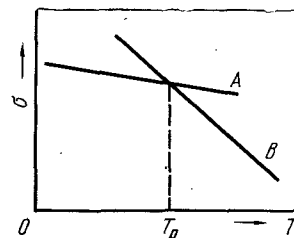


Рис. 8.18. Схема, иллюстрирующая развитие разных видов деформации в зависимости от температуры:

A — неоднородная деформация; B — равномерная деформация

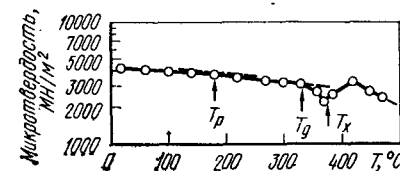


Рис. 8.19. Зависимость твердости аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ от температуры (нагрузка 5Н)

напряжение, необходимое для осуществления неоднородной деформации меньше, чем напряжение, требуемое для протекания однородной деформации, а при температурах выше T_p наоборот, однородная деформация требует меньшего напряжения.

¹ Очевидно, имеется в виду, что хрупкость аморфных сплавов при низких температурах не может быть обусловлена микроструктурными факторами, появившимися в аморфной ленте при недостаточно высокой скорости закалки. Прим. ред.

В качестве реального подтверждения такой схемы могут служить данные, приведенные на рис. 8.19 [2]. Здесь показана связь между температурой деформации и твердостью по Виккерсу, определенной при вдавливании индентора с постоянной скоростью. На рисунке как характерные особые точки можно отметить T_p , T_q и T_x . Температура T_p является точкой перегиба, причем T_p значительно ниже температуры стеклования T_q ; ниже T_p в зоне деформации, расположенной в окрестности отпечатка, отчетливо виден характерный узор, который отсутствует при температурах $>T_p$. При температурах $>T_q$ наступает довольно интенсивное разупрочнение, а затем при температурах $T > T_x$ начинается упрочнение сплава. Температура T_p изменяется в зависимости от скорости деформации: при снижении последней T_p немного смещается в сторону более высоких температур.

На рис. 8.20 представлены зависимости прочности (напряжения разрушения) аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ от температуры и скорости деформации при испытаниях на растяжение [4]. Точки, обозначенные звездочкой, соответствуют максимальным напряжениям разрушения при однородной деформации. Слева от штрих-пунктир-

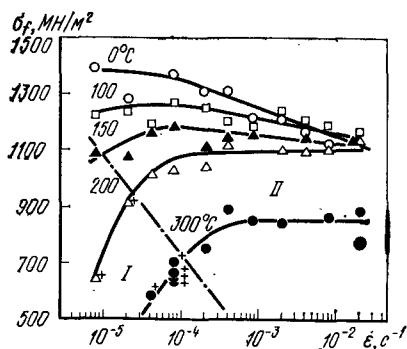


Рис. 8.20. Зависимость прочности аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ от температуры и скорости деформации $\dot{\epsilon}$. I — область однородной деформации; II — область неоднородной деформации; * — σ_{fmax}

ной линии расположена область однородной деформации, справа — область неоднородной деформации. Граница между этими областями смещается к высоким температурам при повышении скорости деформации. Характерно, что в области неоднородной деформации прочность слабо зависит от скорости деформации, тогда как в области однородной деформации эта зависимость довольно значительна. На рис. 8.21 показаны изменения напряжения разрушения и предельного удлинения с температурой при постоянной скорости деформации ($8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [8]. С повышением температуры напряжение разрушения постепенно уменьшается, но при температурах

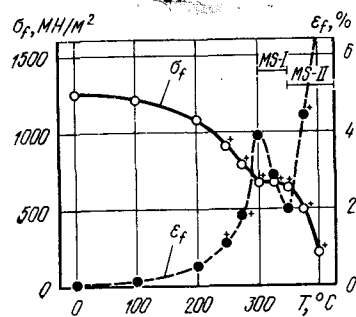


Рис. 8.21. Температурные зависимости прочности σ_f и предельного удлинения ϵ_f аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$. MS-I и MS-II — метастабильные кристаллические фазы; * — σ_{fmax}

$\sim 200^\circ\text{C}$ скорость этого снижения существенно возрастает. Одновременно предельное удлинение также резко увеличивается, однако при температурах $>300^\circ\text{C}$ оно снижается вследствие развития процессов кристаллизации.

При температурах $>250^\circ\text{C}$ разрушение происходит после образования шейки, что не наблюдается при неоднородной деформации, имеющей место при более низких температурах. Разупрочнение и переход в область однородной деформации важны с точки зрения осуществления прокатки, перфорирования аморфных сплавов и т. п.

О процессах высокотемпературной деформации аморфных металлов при температурах $>T_p$ можно судить по результатам испытаний на ползучесть [5, 6, 28]. На рис. 8.22 приведена типичная для аморфных металлов кривая ползучести, полученная на сплаве $Pd_{80}Si_{20}$ при 125°C во время испытания под нагрузкой 640 МН/м^2 [4]. Процесс ползучести, как видно, можно разбить на две стадии: вначале следует стадия неустановившейся ползучести, которая затем переходит в установившуюся ползучесть. Полностью идентичный ход кривых ползучести отмечается и при испытаниях кристаллических металлов, где неустановившаяся ползучесть связана с процессами размножения дислокаций, а установившаяся — соответствует одновременному протеканию процессов размножения и аннигиляции дислокаций. В связи с этим, учитывая отсутствие дислокаций в аморфных металлах, правомерен вопрос о том, каков в этом случае механизм ползучести? Для ответа на него необходимо прежде всего подробно проанализировать кривую ползучести.

Введем следующие обозначения: ϵ_0 — упругая деформация; ϵ_1 — деформация на неустановившейся стадии ползучести; ϵ_2 — деформация установившейся ползучести; ϵ_3 — упругая деформация после снятия нагрузки; ϵ_4 — деформация ползучести, восстановленная после снятия нагрузки. Деформация ϵ_1 никогда не равна ϵ_4 , так как полностью вязко-упругих тел в природе не существует. Деформацию ϵ_1 можно разделить на обратимую ϵ_{1a} и необратимую ϵ_{1b} составляющие, которые могут быть выражены следующим образом:

$$\epsilon_{1a} = \epsilon_a^0 \{1 - \exp(-t/\tau_0)\}; \quad \epsilon_{1b} = \epsilon_b^0 \{1 - \exp(-t/\tau_0)\}.$$

Так как наличие деформации ϵ_{1b} является следствием протекания релаксации аморфной структуры, можно считать, что ϵ_{1a} и ϵ_4 практически равны друг другу (это известно также из экспериментов по релаксации напряжений). Далее, можно считать, что для

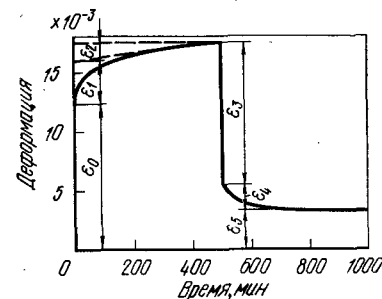


Рис. 8.22. Кривая ползучести аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ при 125°C при напряжении 640 МН/м^2 и кривая разгрузки

стадии установившейся ползучести справедливо соотношение $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 t$ (ε_1 — скорость установившейся ползучести). Процессы на этой стадии являются термически активируемыми. В результате анализа кривой ползучести установлено, что энергия активации составляет $\sim 0,55$ эВ, коэффициент вязкости равен примерно 10^{15} Па·с, активационный объем равен примерно объему атома. Показатель степени при напряжении на стадии установившейся ползучести составил 1,0—1,5. Все это указывает на то, что процесс установившейся ползучести близок к вязкому течению и осуществляется путем диффузии. Подобные результаты получаются и на других аморфных сплавах, что свидетельствует об их общности в отношении процессов, протекающих при высокотемпературной деформации.

Если провести испытания на длительную прочность, то на полученных диаграммах можно выделить стадии установившейся и не установившейся ползучести, а также стадию ускоренной ползучести, на которой наступает разрушение образца (рис. 8.23) [5].

Данные, приведенные на рис. 8.24, показывают зависимость времени до разрушения при ползучести сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ при различных температурах и постоянном уровне напряжений. Видно, что для этого сплава существует предел прочности при ползучести, который равен 600 МН/м^2 .

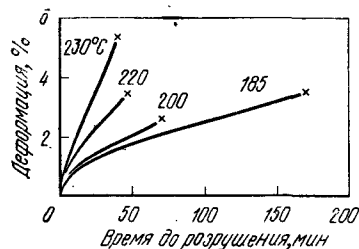


Рис. 8.23. Кривые ползучести аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ под напряжением 670 МН/м^2 при различных температурах

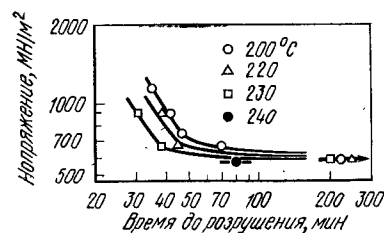


Рис. 8.24. Разрушение при ползучести аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ при различных температурах

Эксперименты по внутреннему трению также позволяют получить определенные сведения о высокотемпературных механических свойствах аморфных металлов. Так, в ходе подобных экспериментов установлено, что вблизи температуры T_g энергия активации составляет $125\text{--}250 \text{ кДж/моль}$, активационный объем равен ~ 100 атомным объемам, а коэффициент вязкости составляет примерно 10^{12} Па·с. Однако механизм течения при температурах, близких к T_g , пока не выяснен. Трудности возникают, вероятно, вследствие наложения процессов кристаллизации и расслоения фаз¹.

¹ Речь идет о расслоении исходной аморфной фазы. Прим. ред.

8.6. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При облучении электронами или нейтронами в кристаллических металлах и сплавах в больших количествах образуются вакансии и поры, что приводит к снижению их пластичности. В этой связи понятна важность изучения влияния облучения на механические свойства аморфных металлов. Обратимся к табл. 8.3 [29]. В ней приведены значения некоторых механических свойств аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ до и после облучения нейтронами (доза облучения составляла $5 \cdot 10^{20}$ нейтронов на 1 см^2). Напряжение разрушения и предельное удлинение, в отличие от кристаллических металлов, почти не изменяются при облучении. Однако модуль Юнга после облучения уменьшается на $\sim 10\%$, что вызывает увеличение упругой деформации. Это же является причиной так называемого «разупрочнения». В работе [30], посвященной изучению влияния облучения нейтронами на структуру аморфных сплавов, указывается, что при облучении, предположительно, происходит увеличение свободного объема и нарушение ближнего порядка. Однако в целом можно считать, что аморфные металлы по сравнению с кристаллическими обладают превосходной стойкостью по отношению к нейтронному облучению.

Имеется также ряд работ по облучению аморфных сплавов электронами высоких энергий [31]. Установлено, что в сплавах с вялой кинетикой кристаллизации последняя ускоряется в результате облучения. Этот факт довольно трудно объяснить локальным повышением температуры. Кроме того, предполагают, что в сплавах, у которых отношение T_x/T_m (T_x — температура кристаллизации, T_m — температура плавления) ниже 0,6, облучение вызывает кристаллизацию [29].

Таблица 8.3. Влияние облучения нейтронами на механические свойства аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$

Показатель	Напряжение разрушения, МН/м^2	Предельное удлинение, %	Модуль Юнга, ГН/м^2
До облучения	1263	0,02	65
	1267 (1265)	0,02 (0,02)	63 (64)
После облучения	1234	0,02	56
	1233	0,02	56
	1277	0,02	59
	1329 (1268)	0,025 (0,02)	53 (56)

Примечание. В скобках даны средние значения.

8.7. ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В лентах из аморфных сплавов на основе железа, свернутых в спираль, наблюдается явление замедленного разрушения. Например, на рис. 8.25 показано развитие разрушения под действием изгибающей нагрузки (или отвечающей ей деформации) от времени испытания на замедленное разрушение в воздушной атмосфере. Сплавы, содержащие значительные количества фосфора (например, $\text{Fe}_{80}\text{V}_{16}\text{P}_4$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$), при высоких напряжениях характеризуются малым временем до разрушения. Сплавы же $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{V}_{12}$ даже при высоких напряжениях разрушаются спустя более чем

10^4 ч после начала испытаний. Для сплавов, легированных хромом, замедленного разрушения нет. Замедленное разрушение в сплавах на основе никеля и кобальта протекает не так, как в сплавах на основе железа, содержащих фосфор и имеющих низкую коррозионную стойкость и, соответственно, повышенную склонность к образованию трещин. Так как явление замедленного разрушения не наблюдается в вакууме, полагают, что его причиной является наличие воды на

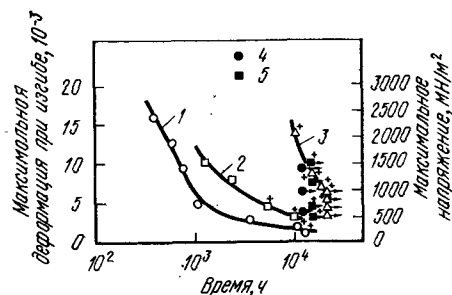


Рис. 8.25. Задержанное разрушение аморфных сплавов на воздухе при комнатных температурах [32]:
1 — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 2 — $\text{Fe}_{80}\text{B}_{18}\text{P}_4$;
3 — $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$; 4 — $\text{Fe}_{70}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{Cr}_{10}$;
5 — $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$

поверхности ленты, которая, диссоциируя, вызывает коррозию. Коррозия, в свою очередь, облегчает адсорбцию водорода, вызывая тем самым так называемое водородное охрупчивание. Замедленное разрушение затрудняется при легировании сплавов хромом вследствие повышения их коррозионной стойкости. Явление водородного охрупчивания подробно рассматривается в главе 9.

8.8. УСТАЛОСТЬ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известно, что различные материалы разрушаются при приложении переменных напряжений ниже их предела текучести. Это явление называют усталостью. Несколько экспериментов проведено и по определению характеристик усталости аморфных сплавов [33—36].

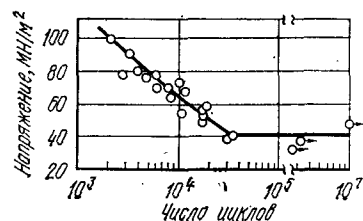


Рис. 8.26. Диаграмма усталости аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ при симметричном цикле нагружения

в одном цикле). Такое отношение предела усталости к пределу текучести близко к аналогичным отношениям для обычных высокопрочных материалов.

Коэффициент интенсивности напряжений K_I связан со скоростью распространения трещины, как

$$da/dn = A (K_I)^m,$$

где a — длина трещины; n — число циклов. Экспериментально определенные значения m близки к 4. Связь между величиной зоны пластической деформации в вершине трещины Z_p и коэффициентом K_I может быть выражена, как

$$Z_p = B (K_I)^n,$$

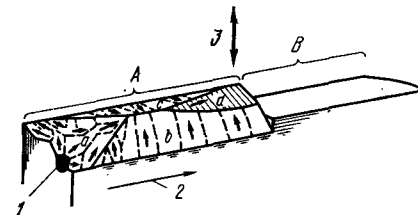
где величина $n \approx 2$.

Такие значения m и n , как характеристики процесса распространения трещины в структурно однородном аморфном металле, близки к аналогичным характеристикам для идеально пластичных тел.

Характеристики усталости определялись и на некоторых других сплавах. Во всех случаях обнаружено существование предела усталости, а отношение предела усталости к пределу текучести составило 0,2—0,3. Однако разброс значений параметра m большой, что затрудняет его интерпретацию, как характеристики процесса распространения трещин. Например, в сплаве $\text{Ni}_{39}\text{Fe}_{38}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$ величина $m=2$ [33], а в сплаве $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ $m=4$ [34]. Известно, что сплав $\text{Ni}_{39}\text{Fe}_{38}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$ (Metglas 2826) является хрупким, поэтому результаты измерений, проведенных на этом сплаве, вероятно, нельзя считать надежными.

Усталостное разрушение в аморфных сплавах, как и в кристаллических материалах, происходит путем зарождения и распространения трещин [34]. Трещина зарождается на дефектах внешней поверхности или вблизи внутренних неоднородностей. Признаком пластической деформации и скачкообразного распространения трещины служит появление характерных полос в вершине трещины, как и в случае кристаллических металлов. Однако в аморфных

Рис. 8.27. Зарождение и распространение усталостной трещины:
1 — место зарождения трещины (например, включение); 2 — направление распространения трещины; 3 — циклические напряжения



металлах, в отличие от кристаллических, движение трещины начинается в плоскости сдвига под углом $\sim 45^\circ$ к направлению приложения напряжения (рис. 8.27, зона А); затем трещина распространяется в направлении ширины ленты, а при достижении критического напряжения происходит нестабильное разрушение (рис. 8.27, зона В) [34].

8.9. МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как же происходит деформация металлов, находящихся в аморфном состоянии? При поисках однозначного ответа на этот вопрос приходится сталкиваться с определенными трудностями, поскольку процессы деформации, впрочем, как и некоторые другие процессы, происходящие в аморфных металлах, невозможно изучать методами просвечивающей электронной микроскопии, как это делается в случае кристаллических металлов. Кроме того, поскольку аморфные металлы удается пока получить, как правило, только в виде тонкой ленты и тонкой проволоки, невозможно точно определить различные физические и динамические характеристики. По этим причинам нет и общепринятой теории деформации аморфных металлов, но предложено большое число различных моделей механизмов деформации. Из них наибольшего внимания заслуживают следующие: а) модели вязкого течения: 1) модель свободного объема (Тернбалл и др.); 2) модель адиабатической деформации (Чен и др.); б) дислокационные механизмы деформации: 1) дислокационная модель (Гилман); 2) модель дислокационной решетки (Ли); 3) модель дезъюнкции (Эшби).

8.9.1. Механизмы вязкого течения

Тернбалл с сотр. [38] предложили объяснение процесса деформации аморфного металла, в основе которого лежит так называемая концепция свободного объема. Согласно этому объяснению сдвиговая вязкость в растягиваемых частях образца значительно снижается за счет концентрации там напряжений. Однако модель вязкого течения не объясняет механизм разрушения аморфных металлов. Недавно выдвинуто предположение [39], что причиной появления характерной «венообразной» структуры излома в аморфных металлах является сдвиговая деформация, осуществляемая путем вязкого течения.

Другая модель (Лими) предполагает протекание в аморфных металлах адиабатической сдвиговой деформации [16].

8.9.2. Дислокационные механизмы деформации

Такие экспериментальные факты, как существование неустановившейся ползучести и наличие различных стадий сдвига при деформации аморфных металлов, а также ограниченный характер самого процесса скольжения дают основания предполагать, что и в аморфных металлах действуют дислокационные механизмы деформации.

Впервые такое предположение было высказано в работе [40] для объяснения волнообразных полос деформации, наблюдавшихся в силикатном стекле. Позже Гилман [41] развил эти представления. На рис. 8.28 показана схема дислокации в кристаллическом и аморфном SiO_2 . Черными точками на рисунке обозначены атомы кремния,

атомы кислорода не показаны. Линия дислокации в кристаллической фазе прямая, вектор Бюргерса этой дислокации постоянен по величине и направлению, а в аморфной фазе величина и направление вектора Бюргерса изменяются вдоль линии дислокации. Из такого представления дислокации в аморфном твердом теле следует,

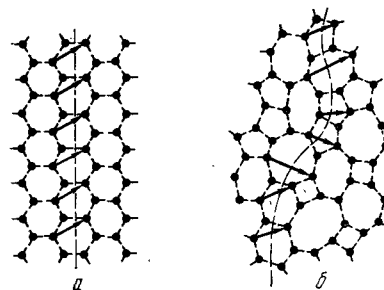


Рис. 8.28. Линия дислокации в кристаллическом (а) и аморфном (б) силикатном стекле SiO_2

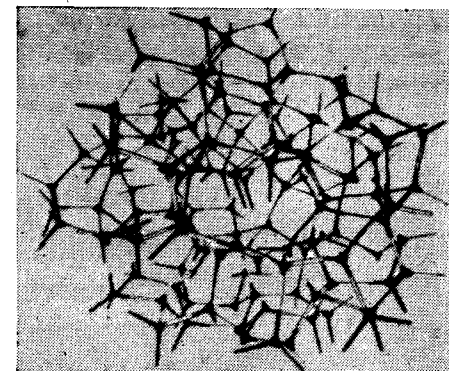


Рис. 8.29. Дезъюнкция в ячеистой структуре

что уменьшение динамической вязкости аморфной фазы в ходе сдвиговой деформации может происходить за счет расширения (дилатации) ядра дислокации; при этом справедливо соотношение

$$\sigma_y = 2\tau = [8\pi\varepsilon^2/(1+\alpha)]B,$$

где ε — деформация при дилатации; $\alpha = 3B/4G$; B — модуль объемной упругости; G — модуль сдвига; τ — сдвиговое (касательное) напряжение.

Эшби [42] предположил, что в аморфных металлах имеется ячеистая структура, такая же, как в кремнии и германии. В разупорядоченных ячейках такой структуры, состоящих из четырех узлов, дефект из трех узлов является линейным (рис. 8.29). Этот дефект в поле действующих напряжений ведет себя подобно дислокации, но при снятии напряжений «дислокационные» свойства такого дефекта исчезают. Это — так называемый дефект дезъюнкции (от английского disjunction, что означает «разобщение, разрыв»)¹. Сила, необходимая для приведения в движение такого дефекта, равна $G/2$; при высоких температурах движение происходит без увеличения упругой энергии.

Ли [43] предложил модель дислокационной решетки, согласно которой аморфная структура содержит большое количество дислокаций разного знака (рис. 8.30). Коэффициент упругости сдвига для кристаллов по этой модели составляет 0,575, а критическое на-

¹ Модель Эшби иногда называют моделью «оборванных связей». Прим. ред.

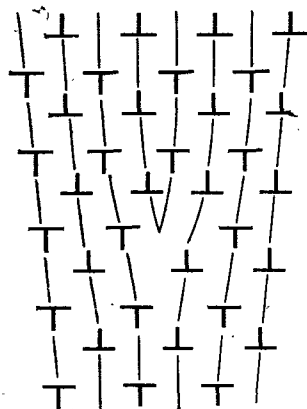


Рис. 8.30. Дислокации в модели решетки краевых дислокаций разного знака

пряжение сдвига равно $0,13 G$. Модель Ли позволяет объяснить явление неоднородной деформации аморфных металлов.

Пока еще трудно отдать предпочтение какой-либо одной модели, поскольку из-за недостатка надежных экспериментальных данных о деформации аморфных металлов невозможно выделить основной механизм деформации. Для выработки единой теории деформации аморфных металлов необходимо гораздо более подробно, чем это сделано до сих пор, исследовать связь процессов деформации с атомными конфигурациями конкретных материалов, температурой, напряжением, временем и т. д.

8.10. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Учитывая все вышесказанное, можно свести известные на данный момент механические характеристики аморфных металлов в

Таблица 8.4. Механические свойства аморфных металлов

Свойство	Характеристика
Прочность	Высока по сравнению с обычными металлическими материалами, близка к прочности нитевидных кристаллов
Упругие постоянные	На 20—40% ниже, чем у кристаллических металлов
Упругая деформация	Неупругая деформация значительно выше, чем у кристаллических металлов
Пластическая деформация	При низких температурах — неоднородная деформация, при высоких температурах — вязкое течение
Деформационное упрочнение	Практически отсутствует
Вид разрушения	Разрушение путем сдвига, перед разрушением — значительное развитие скольжения
Масштабный фактор	Излом частично гладкий (хрупкий), частично волокнистый
Влияние скорости деформации	Масштабный фактор прочности мал
Влияние температуры	Напряжение разрушения снижается при увеличении скорости деформации
Пластичность, вязкость	Прочность сильно зависит от температуры, в окрестности T_g наступает разупрочнение
Усталость	Вязкость существенна, пластичность значительна в окрестности T_g
Способность поддаваться обработке	Существует предел усталости, отношение предела усталости к пределу текучести равно 0,2—0,3
	Холодная прокатка с обжатиями 30—50%, волочение с обжатиями до 90%

общую таблицу (табл. 8.4). Видно, что аморфные и кристаллические металлы обладают различными механическими свойствами. Эти различия возникают потому, что аморфное состояние представляет собой совершенно особое состояние вещества. Кроме того, аморфные металлы являются идеально изотропными и абсолютно вязкими телами. Как это ни кажется странным, при описании деформации и разрушения аморфных тел такая идеализация действительно оправдана, что подтверждается хорошим совпадением экспериментально полученных и теоретически рассчитанных (в приближении однокомпонентных идеально вязко-упругих тел) механических характеристик. С этой точки зрения понятен интерес, проявляемый к аморфным металлам.

Глава 9.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Еще в 40-х годах стало известно, что сплавы никеля или кобальта, содержащие 10—30% (ат.) фосфора, полученные металлизацией с использованием гальванических ванн с фосфорной кислотой, являются аморфными [1, 2]. Это были, вероятно, самые первые эксперименты по получению аморфных металлов. Уже в то время проводившие эти исследования Бреннер с сотр. утверждали, что полученные таким образом гальванические покрытия из аморфных сплавов Ni—P и Co—P обладают очень высокой коррозионной стойкостью по сравнению с обычными никелевыми или кобальтовыми покрытиями. Однако, поскольку производство аморфных сплавов методом металлизации имеет существенные ограничения, в первую очередь, по составам получающихся сплавов, эти исследования тогда не получили серьезного развития и о них надолго забыли.

9.1. ХИМИЧЕСКОЕ СВОЕОБРАЗИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

9.1.1. Химическая однородность

С химической точки зрения аморфные металлы являются совершенно новыми материалами. Из-за особенностей аморфной структуры такие дефекты, как границы зерен и дислокации, характерные для кристаллов, в аморфных металлах не существуют. Более того, в аморфных металлах, полученных закалкой из жидкого состояния, вследствие высоких скоростей охлаждения (>1000 К/с) отсутствуют дефекты, присущие металлам, охлаждаемым с обычными скоростями, и обусловливаемые диффузионными процессами, а именно, в аморфных сплавах нет ликвации, включений, сегрегаций и т. п. неоднородностей. Следовательно, структура аморфных металлов, хотя и является наиболее неупорядоченной среди всех твердых структур, в химическом отношении близка к идеально однородной. Таким образом, можно сказать, что структура аморфных металлов

является наиболее однородной твердой структурой, получаемой в настоящее время. Хорошо известно, что коррозия обычных кристаллических металлических материалов начинается на тех участках внешней поверхности, где проявляется химическая неоднородность. Аморфные же металлы и сплавы, напротив, должны быть очень устойчивы к коррозии, так как они существенно более однородны в химическом отношении.

9.1.2. Сплавы со сложными химическими составами

Ограничиваясь только аморфными сплавами, получаемыми закалкой из жидкого состояния, можно сказать, что их фазовый состав никак не связан с диаграммой состояния. В отличие от кристаллических сплавов, в которых введение новых компонентов может сопровождаться значительными структурными изменениями, аморфные сплавы всегда представляют собой однофазный твердый раствор, что является их особым достоинством. Чистые аморфные металлы, в отличие от аморфных сплавов, содержащих большое число компонентов, при обычных температурах нестабильны, поэтому в дальнейшем мы будем говорить главным образом об аморфных сплавах.

Компоненты аморфного твердого раствора могут качественно по-разному влиять на химические свойства сплава в целом. В частности, весьма важным обстоятельством является наличие металлоидов, в больших количествах содержащихся во многих аморфных сплавах. Можно уверенно говорить о том, что химические свойства аморфных сплавов определяются в первую очередь их химическим составом.

9.2. КОРРОЗИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

9.2.1. Аморфные сплавы на основе железа

Скорость коррозии

Аморфные сплавы железо — металлоид, получаемые сверхбыстрым охлаждением и не содержащие других металлических элементов, кроме железа, обычно характеризуются довольно высокой скоростью коррозии по сравнению с чистым кристаллическим железом или сталью, что вызвано химической неустойчивостью их аморфного состояния. Однако замена в таких сплавах некоторой части железа хромом приводит к тому, что их коррозионная стойкость становится необычайно высокой, превышающей коррозионную стойкость нержавеющих сталей, высоконикелевых сплавов и других подобных материалов. На рис. 9.1 приведены результаты коррозионных испытаний аморфных сплавов системы Fe—Cr—13P—7C и кристаллических сплавов системы Fe—Cr при 30°C в 1 н. водном растворе NaCl, в котором концентрация NaCl в два раза больше, чем в обычной морской воде. Скорость коррозии определялась по умень-

шению массы образца и показана на рисунке как функция концентрации хрома [3] [в данной главе химический состав сплавов описывается формулами, в которых цифрами выражено содержание тех или иных компонентов, % (ат.)]. На рис. 9.2 дается сравнение скоростей коррозии различных аморфных сплавов на основе железа, двойных сплавов Fe—Co, некоторых нержавеющих сталей и высоконикелевых сплавов при 30°C в 1 н. водном растворе HCl [4, 5]. Как видно из этих рисунков, для чистого кристаллического железа легирование химически более активным хромом приводит к увеличению скорости коррозии в обоих водных растворах. Для сплавов Fe—Cr и нержавеющих сталей, хотя в водном растворе HCl большая часть их внешней поверхности сохраняет металлический блеск, в некоторых локальных участках появляются питтинги, которые растут внутрь материала, и скорость коррозии повышается именно за счет питтинговой коррозии¹.

В аморфных сплавах, напротив, даже в водном растворе HCl питтинги не возникают. Как можно судить по рис. 9.2, скорость коррозии аморфного сплава на железной основе при отсутствии других металлических элементов ($x=0$), т. е. скорость коррозии сплава Fe—13P—7C, выше скорости коррозии чистого кристаллического железа. Из этого сравнения напрашивается вывод, что аморфные сплавы металл — металлоид, не содержащие кроме основного металла других металлических элементов, обычно имеют более высокую скорость коррозии по сравнению с чистым

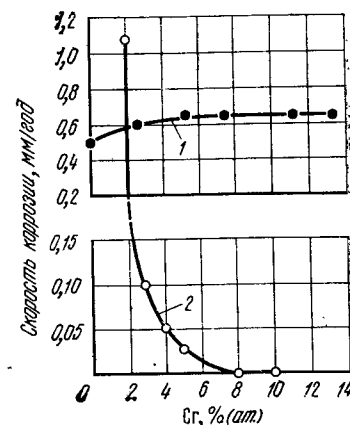


Рис. 9.1. Влияние хрома на скорость коррозии кристаллических сплавов Fe—Cr (1) и аморфных сплавов Fe—Cr—13P—7C (2) в 1 н. водном растворе NaCl

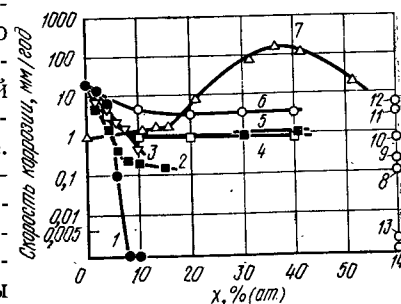


Рис. 9.2. Влияние концентрации второго металлического элемента (x) на скорость коррозии кристаллических и аморфных сплавов на основе железа в 1 н. водном растворе HCl при 30°C:

1 — Fe— x Cr—13P—7C; 2 — Fe— x Mo—13P—7C; 3 — Fe— x W—13P—7C; 4 — Fe— x Ni—13P—7C; 5 — кристаллические сплавы Fe— x Ni; 6 — Fe— x Co—13P—7C; 7 — кристаллические сплавы Fe— x Cr; 8 — хасталлой В; 9 — Ni—30Mo; 10 — нержавеющая сталь 316; 11 — нержавеющая сталь 304; 12 — 30Cr—2Mo; 13 — хасталлой X; 14 — хасталлой С

¹ В оригинале описанный вид местной коррозии назван щелевой коррозией. В отечественной литературе обычно рассматривается питтинговая и щелевая коррозия. Поэтому в том случае, когда ясно, что речь идет о коррозии в искусственно созданных дефектах типа щелей, при переводе использован термин «щелевая коррозия», во всех остальных случаях — термин «питтинговая коррозия». Прим. ред.

кристаллическим металлом, использованном в соответствующих аморфных сплавах в качестве основы. Добавление в аморфный сплав типа металл-металлоид второго металлического компонента, как видно из рис. 9.3 и 9.4, снижает скорость коррозии аморфного сплава, однако величина этого снижения зависит от того, какой металл добавляется. В частности, добавление хрома в аморфные сплавы на железной основе является эффективным, но здесь важ-

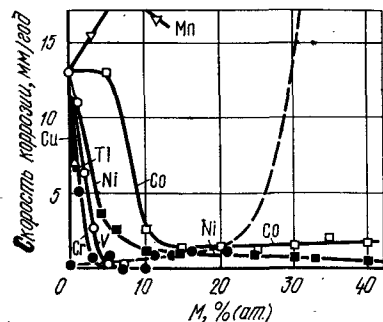
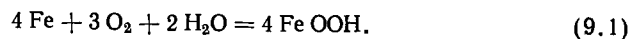


Рис. 9.3. Влияние легирующих элементов (M) на скорость коррозии аморфных сплавов Fe— M —13P—7C в 0,1 н. водном растворе HCl при 30°C (элементы M указаны на рисунке; штриховой линией показан случай двойных кристаллических сплавов Fe—Cr)

ную роль играют также сорт и концентрация металлоидных атомов. В целом, легирование хромом, при котором не наблюдается существенных потерь массы за счет коррозии в кислотах при обычных температурах, возможно в широком диапазоне концентраций в аморфных сплавах на основе железа, что облегчает их производство. Добавление второго металлического элемента повышает коррозионную стойкость не только в водных растворах соляной кислоты, та же тенденция имеет место и в водных растворах серной и азотной кислот.

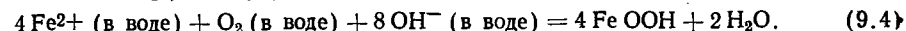
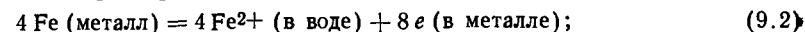
Коррозия и поляризационные кривые

Всем известно, что железо ржавеет. Химическая реакция между кислородом и водой, с одной стороны, и железом, с другой, в результате которой образуется ржавчина, выглядит следующим образом:

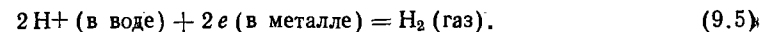


По реакции (9.1) получается, что железо реагирует целиком. Однако в действительности движение электронов (e) в металле и гидроксильной группы (OH^-) в воде приводит к тому, что сначала атомы железа превращаются в ионы железа (Fe^{2+}). Практи-

чески реакция образования ржавчины (9.1) является результатом протекания трех реакций:



В реакции (9.2) атомы железа, переходя в раствор, становятся двухвалентными положительными ионами, при этом электроны остаются в металле. Эта реакция является реакцией окисления, которая называется также реакцией коррозии металла, или анодной реакцией. Если бы протекала только анодная реакция, то в водном растворе собирались бы положительные ионы, а в металле скапливались бы электроны, вследствие чего коррозия должна бы мгновенно прекратиться. Для продолжения реакции коррозии необходима нейтрализация ионов железа в водном растворе и электронов в металле, т. е. необходимо, чтобы поддерживалась электрическая нейтральность и в водном растворе, и в металле. Реакция, при которой происходит продолжение коррозии за счет нейтрализации растворенных ионов металла и утечки электронов из металла, называется катодной реакцией коррозии. Катодная реакция протекает за счет того, что в естественных растворах, в частности в воде, кроме ионов кислорода всегда имеются и ионы водорода. Ионы водорода (H^+), присоединяя электроны, превращаются в молекулярный водород (H_2) по реакции



Коррозия металлических материалов в действительности происходит в условиях, когда скорости перемещения электрических зарядов в приведенных выше анодной и катодной реакциях одинаковы, т. е. когда сохраняется электрическая нейтральность как металла, так и окружающего его раствора.

Если в раствор, помимо исследуемого металла, поместить какой-либо другой малоактивный металл, например, платину, и соединить их внешним электрическим контуром, то на исследуемом металле будет протекать только анодная реакция, а на платине — только катодная реакция. Таким образом, можно регулировать электрический потенциал и электрический ток в металлическом электроде, подключенном к внешнему контуру. В данном случае платина является анодом, а исследуемый металл — катодом. Увеличение окислительной способности раствора приводит к повышению потенциала, и если измерять электрический ток при данном потенциале, то по величине электрического тока можно оценить скорость коррозии в соответствии с окислительной способностью данного раствора¹. Получаемые таким образом кривые зависимости электрического тока от электрического потенциала называют поляризационными кривыми.

¹ Повышение окислительной способности раствора равнозначно смещению потенциала в положительную сторону. Прим. ред.

Классические поляризационные кривые приведены на рис. 9.5. Сначала кислород из воздуха переходит в водный раствор, после чего потенциал металла повышается¹ от потенциала катода (—) до потенциала анода (+). При этом течет «отрицательный» электрический ток, складывающийся из малого тока восстановления ионов кислорода и большого тока восстановления ионов водорода. Этот суммарный ток всегда отрицательный. Его протекание повышает электрический потенциал. По абсолютной величине этот ток невелик. Анодный ток, соответствующий анодному растворению, по абсолютной величине равен катодному току, а потенциал, отвечающий такому состоянию, является потенциалом коррозии. Так как во внешней цепи поддерживается равновесие, растворение металла начинается уже при электрическом потенциале, отвечающем точке² 3. Анодный электрический ток (ток коррозии) пропорционален скорости коррозионного растворения. Он возрастает с увеличением потенциала. Диапазон потенциалов, соответствующий активному растворению металла, называется областью активного состояния.

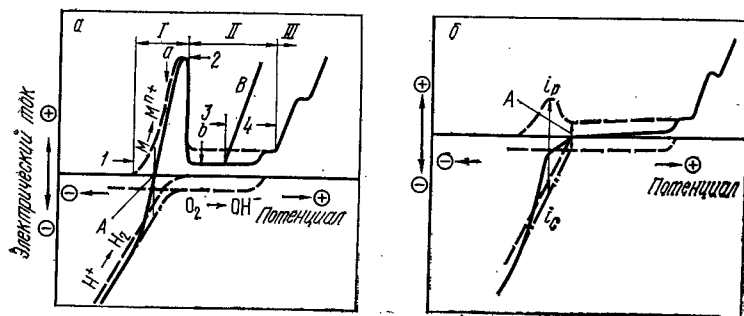


Рис. 9.5. Обычная (типичная) поляризационная кривая (а) и поляризационная кривая в случае самопассивации (б):

I — активное состояние; II — пассивное; III — перепассивация; А — потенциал коррозии; В — питтинговая коррозия; — — — — экспериментальная кривая; — — — — истинный электрический ток (+ — растворение металла, — — — — электрический ток образования водорода и восстановления кислорода); — — — — суммарный катодный ток образования водорода и восстановления кислорода

Когда окислительная сила раствора возрастает, окисленные ионы металла образуют оксиды, гидроксиды и оксиды-гидроксиды, покрывающие тонким слоем поверхность металла. При этом скорость коррозии может уменьшаться в несколько раз. Такое состояние металла называется пассивным состоянием, или пассивацией. Так как пассивное состояние возникает при большей окислительной силе, чем активное состояние, в пассивирующей пленке ионы металла обычно имеют большую степень окисленности, чем в

¹ В результате протекания ряда процессов, которые здесь не описаны (см. например, [56]*). Прим. ред.

² Это справедливо только в том случае, когда не учитывается растворение по химическому механизму. Прим. ред.

активной области. Кроме того, если в растворе присутствуют, например, хлорид-ионы, разрушающие пассивирующую пленку, то в области потенциалов пассивации во многих металлах появляется описанная выше питтинговая коррозия (выше потенциала, отвечающего точке 3). При значениях потенциала, превышающих потенциал в точке 4, вследствие сильного окисления ионы металла, формирующие пассивирующую пленку, еще больше окисляются и, если химические продукты такого окисления могут переходить в раствор, электрический ток растворения снова возрастает. Это состояние называется перепассивацией. При еще более высоких потенциалах происходит электролиз воды и выделяется газообразный кислород.

Как следует из рис. 9.5, б, если максимальный ток в активном состоянии i_p меньше катодного тока i_c при данном потенциале, то потенциал снижается и положительный и отрицательный токи уравновешивают друг друга. В этом случае потенциал коррозии существенно повышается, что соответствует пассивации металла или сплава. Таким образом, простым выдерживанием сплава в растворе можно перевести его в пассивное состояние. Этот процесс называют самопроизвольной пассивацией, или самопассивацией.

Условия, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость данного металла, сводятся к следующим. Во-первых, потенциал коррозии, соответствующий началу активного растворения 1, должен быть высоким (если потенциал коррозии высокий, то скорость коррозии низка; желательно, в частности, чтобы потенциал коррозии находился в области потенциалов пассивации, так как в этом случае возможна самопассивация). Во-вторых, потенциал 2, отвечающий образованию пассивирующей пленки, должен быть достаточно низким (в этом случае пассивирующая пленка возникает при слабой окислительной способности раствора). В-третьих, необходим высокий потенциал начала питтинговой коррозии 3 и высокий потенциал перепассивации 4. Что касается электрического тока, то нужно, чтобы максимальный ток активного растворения a был мал (это отвечает малой скорости активного растворения, а это, в свою очередь, соответствует тому, что при увеличении окислительной способности раствора должна происходить самопассивация). Электрический ток пассивации также должен быть мал (это условие означает, что образующаяся пассивирующая пленка обладает хорошими защитными свойствами). Таким образом, кривые поляризации содержат всю информацию, необходимую для оценки коррозионной стойкости металлических материалов.

Поляризационные кривые аморфных сплавов на основе железа

На рис. 9.6 показан пример поляризационных кривых, полученных путем измерения электрического тока при различных потенциалах после выдержки аморфного сплава Fe — 10 Сг — 13 Р — 7 С в течение 1 ч в 1 н. водном растворе NaCl и в 2 н. водном растворе H₂SO₄ [31]. При отрицательных значениях потенциала фиксируется катодный ток, а при положительных — анодный. Электрический по-

генциал образцов аморфного сплава измерялся относительно потенциала эталона, которым служил стандартный насыщенный каломельный электрод.

Своеобразие поляризационных кривых данного аморфного сплава состоит, во-первых, в том, что отсутствует активное состояние — потенциал коррозии лежит в окрестности 0 В. Это соответствует потенциалу пассивации чистого хрома. Следовательно, в кис-

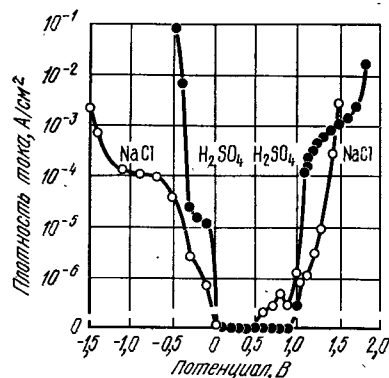


Рис. 9.6. Потенциостатические поляризационные кривые аморфного сплава Fe-10Cr-13P-7C в 1 н. водном растворе NaCl и 2 н. водном растворе H₂SO₄

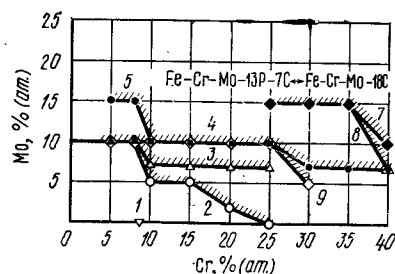


Рис. 9.7. Влияние хрома и молибдена на самопассивацию аморфных сплавов Fe-Cr-Mo-Металлоид в растворах соляной кислоты при различных температурах (сплавы, расположенные правее границы, пассивированы; сплавы, расположенные левее границы, находятся в активном состоянии): 1—2 н. раствор, 20°C; 2—6 н. раствор, 20°C; 3—9 н. раствор, 20°C; 4—12 н. раствор, 20°C; 5—6 н. раствор, 80°C; 6—12 н. раствор, 60°C; 7—9 н. раствор, 80°C; 8—6 н. раствор, 80°C; 9—12 н. раствор, 20°C

лых водных растворах таких, как 2 н. H₂SO₄ или в нейтральных водных растворах, как 1 н. NaCl, данный аморфный сплав под воздействием растворенного кислорода самопассивируется. Во-вторых, в широкой области потенциалов вплоть до потенциала перепассивации электрический ток пассивации крайне мал, что свидетельствует о высоких защитных свойствах образующейся пленки. В-третьих, при потенциале питтинговой коррозии (потенциал 3 на рис. 9.5) не обнаруживается внезапного повышения электрического тока. Это хорошо видно также на поляризационных кривых, полученных для случая 1 н. водного раствора HCl (см. рис. 9.8), которые весьма схожи с кривыми на рис. 9.6.

Обычно потенциал питтинговой коррозии кристаллических сплавов железо—хром повышается с увеличением содержания хрома, при этом электрический ток за счет перепассивации хрома также повышается, а питтинговая коррозия не появляется при содержании хрома в сплаве >28% (по массе) [7]. Однако в кристаллических сплавах железо—хром, даже при увеличении концентрации хрома до 100% самопроизвольной пассивации в 1 н. водном растворе нет, при этом обязательно выявляется активное состояние. Среди используемых в настоящее время кристаллических металлов только в тантале в результате самопассивации не возникает питтинговая коррозия, например, в 1 н. водном растворе HCl при ком-

натной температуре. Та же ситуация наблюдается в рассматриваемом аморфном сплаве Fe—Cr—P—C, что позволяет говорить о его превосходной коррозионной стойкости.

Из известных сейчас материалов наилучшей коррозионной стойкостью обладают аморфные сплавы Fe—Cr—Mo—Металлоид. Сплавы, легированные хромом и молибденом, даже в 1 н. HCl при повышенных температурах самопассивируются и почти не корродируют. На рис. 9.7 приведены данные, показывающие, при каких концентрациях хрома и молибдена происходит самопассивация аморфных сплавов Fe—Cr—Mo—Металлоид в растворах соляной кислоты различной концентрации и при различных температурах. Этот рисунок довольно наглядно иллюстрирует происходящую в наши дни переоценку возможностей коррозионностойких материалов.

9.2.2. Аморфные сплавы на основе кобальта и никеля

Аморфные сплавы, содержащие определенные количества хрома, имеют высокую коррозионную стойкость, причем это касается не только сплавов на железной основе, но и сплавов на основе кобальта и никеля. На рис. 9.8 показано, как изменяется скорость

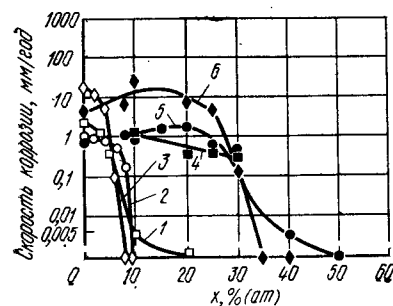


Рис. 9.8. Влияние хрома (x) и металлоидов на скорость коррозии в 1 н. водном растворе HCl аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля:

1—Ni—x Cr—20 P; 2—Co—x Cr—13 P—7 C; 3—Fe—x Cr—13 P—7 C; 4—Ni—x Cr—20 B; 5—Co—x Cr—20 B; 6—Fe—x Cr—20 B

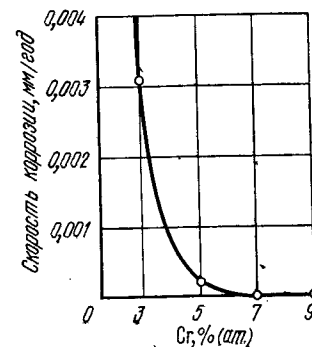


Рис. 9.9. Влияние хрома на скорость коррозии аморфных сплавов Ni-Cr-15P-5B при 30°C в 10%-ном водном растворе FeCl₃·6H₂O

коррозии аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля при легировании их хромом в 1 н. HCl [9]. В целом, введение хрома действует благоприятно, но в количественном отношении это зависит от сорта металлоида. Наиболее эффективным является добав-

ление хрома в сплавы, содержащие фосфор. Ниже мы подробно остановимся на причинах этого явления.

На рис. 9.9 показано, как в зависимости от содержания хрома изменяется скорость коррозии аморфных сплавов Ni—Cr—15P—5B в водном растворе 10% FeCl₃·6H₂O [10]. Этот раствор часто применяется в экспериментах по щелевой коррозии аморфных сплавов на железной основе. Нержавеющая сталь 18Cr—8Ni хорошо изученная в кристаллическом состоянии, имеет склонность к сильной щелевой коррозии; в указанном выше растворе средняя скорость коррозии здесь достигает ~10 мм в год. В аморфных сплавах на кобальтовой и никелевой основах, где питтинговая коррозия

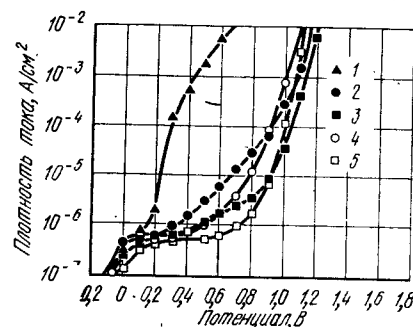


Рис. 9.10. Потенциостатические кривые анодной поляризации аморфных сплавов Ni—Cr—15P—5B в 1 н. водном растворе HCl и в 2 н. водном растворе H₂SO₄:

1—Ni—50Cr—15P—5B, 2 н. H₂SO₄; 2—Ni—7Cr—15P—5B, 2 н. H₂SO₄; 3—Ni—9Cr—15P—5B, 2 н. H₂SO₄; 4—Ni—7Cr—15P—5B, 1 н. HCl; 5—Ni—9Cr—15P—5B, 1 н. HCl

возникает примерно в тех же условиях, что и в аморфных сплавах на основе железа, при введении хрома скорость коррозии значительно уменьшается.

Потенциостатические поляризационные кривые аморфного сплава Ni—Cr—15P—5B в 2 н. водном растворе H₂SO₄ и в 1 н. водном растворе HCl представлены на рис. 9.10 [10]. В обоих растворах этот сплав самопассивируется. Также как и в случае аморфных сплавов на основе железа, здесь питтинговая коррозия не возникает в 1 н. водном растворе HCl даже при высоких потенциалах. Аморфный сплав Co—Cr—13P—7B при содержании ~10% (ат.) Cr также самопассивируется в 1 н. водном растворе HCl [11].

При добавлении в аморфные сплавы на кобальтовой и никелевой основах, кроме хрома, других металлических элементов наблюдаются примерно те же тенденции, что и в случае аморфных сплавов на основе железа.

9.2.3. Аморфные сплавы типа металл—металл

Сплавы типа металл-металл в аморфном состоянии также имеют более высокую коррозионную стойкость, чем в кристаллическом состоянии. Пример для сплава Zr—50Cu приведен на рис. 9.11 [12]. Из сравнения скоростей коррозии этого сплава в кристаллическом и аморфном состояниях в 1 н. водном растворе HCl видно, что в первом случае скорость коррозии примерно в два раза выше, чем во втором. Интересно, однако, что скорость коррозии чистой кри-

сталлической меди в 1 н. водном растворе HCl составляет 0,6 мм/год, а чистый кристаллический цирконий почти не корродирует. Таким образом, скорость коррозии аморфных сплавов металл-металл в данной среде выше, чем скорость коррозии чистых кристаллических металлов, образующих данный сплав. Практически отсутствуют сведения о том, что коррозионная стойкость сплавов металл-металл в аморфном состоянии выше, чем коррозионная стойкость простых кристаллических металлов, формирующих сплав. В случае же аморфных сплавов типа металл-металлоид, как отмечалось раньше, при добавлении соответствующих металлов сплав приобретает высокую коррозионную стойкость, которая выше, чем коррозионная стойкость простых кристаллических металлов, входящих в данный сплав.

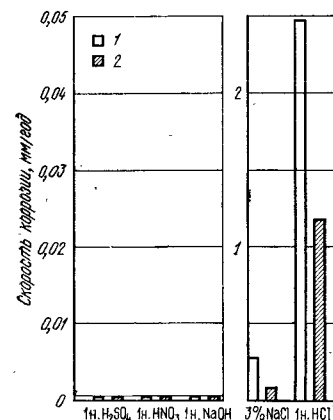


Рис. 9.11. Скорость коррозии кристаллического (1) и аморфного (2) сплавов Zr—50Cu в различных водных растворах

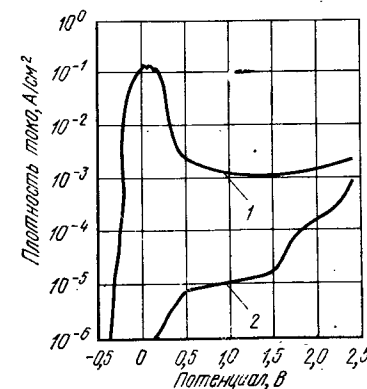


Рис. 9.12. Потенциодинамические кривые анодной поляризации аморфных сплавов Ti—50Cu (1) и Ti—45Cu—5P (2) в 1 н. водном растворе HCl

Аморфные сплавы типа металл-металл обычно имеют гораздо более высокую коррозионную стойкость, чем кристаллические сплавы того же химического состава, причем коррозионная стойкость сплава определяется главным образом коррозионной стойкостью и концентрацией компонентов.

Что касается двойных аморфных сплавов, содержащих кремний, то по коррозионной стойкости их скорее можно отнести к сплавам типа металл-металл, чем к сплавам типа металл-металлоид. Например, в двойных сплавах Fe—Si, приготовленных методом распыления, при увеличении концентрации кремния от 20 до 30% (ат.), также как и в кристаллических сплавах, скорость коррозии в разбавленной серной кислоте снижается примерно в 50 раз. Когда содержание кремния превышает 25% (ат.), можно методом распыления получить аморфные сплавы, скорость коррозии которых будет примерно в десять раз меньше, чем скорость коррозии кри-

сталлического сплава такого же химического состава [13]. Таким образом, сплавы Fe — Si в аморфном состоянии имеют значительно более высокую коррозионную стойкость, чем в кристаллическом состоянии, причем крайне важным является здесь повышенное содержание кремния.

Аморфные сплавы Pd — Si также имеют высокую коррозионную стойкость, характерную для аморфных структур вообще. Так как эти сплавы обычно содержат большие количества кремния, в них легко образуется защитная пленка [14].

Коррозионное поведение аморфных сплавов типа металл-металл коренным образом меняется при добавлении даже небольших количеств металлоидов. На рис. 9.12 показаны поляризационные кривые аморфных сплавов Ti — 50 Cu и Ti — 45 Cu — 5 P, полученные в 1 н. водном растворе HCl [12]. При введении в аморфный сплав Ti — Cu всего лишь 5% (ат.) фосфора в 1 н. водном растворе HCl происходит самопассивация, электрический ток становится ниже тока пассивации кристаллического титана в таком же растворе. Таким образом, металлоиды играют важную роль в улучшении коррозионной стойкости аморфных сплавов. Ниже мы рассмотрим причины этого.

9.3. ПРИЧИНЫ ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

9.3.1. Образование пассивирующей пленки

Известно, что высокая коррозионная стойкость в различных средах достигается благодаря тому, что металл переходит в пассивное состояние. Это касается и аморфных, и кристаллических сплавов, содержащих хром, в частности нержавеющей стали. В чистых кислотах, не содержащих таких сильноокисляющих ионов, как хлорид-ионы, например в водных растворах серной кислоты, катодная поляризация приводит к тому, что нержавеющая сталь переходит в пассивное состояние. На рис. 9.13 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) чистого кристаллического железа и двойных сплавов Fe — Cr, пассивированных в 2 н. водном растворе H₂SO₄ [15]. На этом рисунке показано отношение концентрации хрома в пассивирующей пленке и концентрации хрома на поверхности сплава непосредственно под пленкой к средней концентрации хрома в сплаве $[Cr]/([Cr] + [Fe])$.

Хорошо известно, что хромистая сталь становится нержавеющей при содержании хрома ~13% (ат.) и более. Как ясно из рисунка, в пассивирующей пленке, возникающей на поверхности нержавеющей стали, скапливаются значительные количества хрома. В этой пассивирующей пленке содержатся также O²⁻, OH⁻ и H₂O. Если главный компонент пассивирующей пленки, возникающей на поверхности стали с пониженным содержанием хрома, может быть выражен как $(Fe_a^{II}, Fe_b^{III}) \cdot O_y \cdot (OH)_{2a+3b-2y} \cdot H_2O$, то главный ком-

понент пленки на поверхности нержавеющей стали можно описать как $CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$. Эти компоненты в любом случае являются оксидами-гидроксидами, однако количество H₂O и соотношение между содержащимися в них ионами O²⁻ и OH⁻ различаются в зависимости от химического состава сплава и условий образования пленки.

Накопление хрома в пассивирующих пленках также происходит и в случае аморфных сплавов, содержащих хром. Поскольку аморфные сплавы окисляются слабее, чем стали, то неудивительно, что при низких потенциалах, отвечающих пассивному состоянию, хром накапливается в пассивирующих пленках, образующихся на поверхности аморфных сплавов. С повышением концентрации хрома в сплаве повышается и его концентрация в пассивирующей пленке, при этом коррозионная стойкость сплава улучшается. Таким образом, пассивирующая пленка, состоящая главным образом из гидратированного оксида-гидроксида хрома, по своим защитным свойствам превосходит пассивирующую пленку из гидратированного оксида-гидроксида железа. Если концентрация гидратированного оксида-гидроксида хрома в пассивирующей пленке повышается, то улучшаются и защитные свойства такой пленки.

В случае кристаллических сплавов на железной основе, в которых содержание хрома не превышает 13% (ат.), при пассивации не происходит накопления хрома в поверхностной пленке. При этом сплав не имеет и достаточной коррозионной стойкости. В аморфных же сплавах, напротив, даже при невысоком содержании хрома (как, например, в сплаве Fe — 3 Cr — 13 P — 7 C) в пассивирующей пленке содержится >50% Cr, что является одной из особенностей этих сплавов [16]. Следовательно, при введении в аморфный сплав даже небольших количеств хрома концентрация его в поверхностной пассивирующей пленке обычно становится высокой. Установлено, что аморфные сплавы Fe — 10 Cr — 13 P — 7 C [17], Co — 10 Cr — 20 P [18] и Ni — 9 Cr — 15 P — 5 B [10] самопассивируются в 1 н. водном растворе HCl. Напротив, ферритная нержавеющая сталь самопроизвольно не пассивируется в 1 н. водном растворе HCl, но пассивируется при анодной поляризации. Максимальные концентрации положительных ионов хрома в пассивирующей

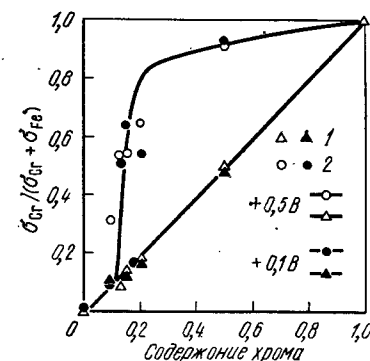


Рис. 9.13. Влияние содержания хрома в сплаве на концентрацию хрома в пленке и непосредственно под пленкой, образующейся в двойных кристаллических сплавах Fe—Cr в 2 н. водном растворе H₂SO₄ при потенциостатической поляризации при потенциалах 0,1 и 0,5 В в течение 1 ч:

1 — концентрация атомов хрома непосредственно под пленкой; 2 — концентрация катионов хрома в пленке

щих пленках при самопассивации вышеуказанных аморфных сплавов и при анодной поляризации ферритных нержавеющих сталей в 1 н. HCl приведены ниже:

$[Cr^{3+}] / [Cr^{3+}] + [\text{ионы других металлов}]$	
Аморфные сплавы:	
Fe—10 Cr—13 P—7 C	0,97
Co—10 Cr—20 P	0,95
Ni—9 Cr—15 P—5 B	0,74
Ферритные нержавеющие стали:	
Fe—30 Cr	0,75
Fe—19 Cr	0,58

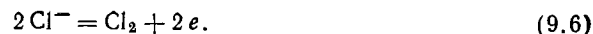
Интересно, что при пониженном содержании хрома в аморфном сплаве облегчается его накопление в поверхностной пассивирующей пленке, а это способствует повышению защитных характеристик пассивирующей пленки¹.

9.3.2. Ускоренное формирование пассивирующей пленки

Особенности аморфных сплавов типа металл-металлоид

Как уже говорилось, аморфные сплавы типа металл-металлоид, не содержащие второго металлического элемента, обычно имеют довольно высокую скорость коррозии, превышающую скорость коррозии простых кристаллических металлов, используемых в качестве основы сплава. Однако при добавлении второго металлического элемента коррозионная стойкость этих сплавов существенно повышается, чему способствует легко возникающая защитная пленка.

Классический пример этого показан на рис. 9.14 [19]. Здесь представлены изменения электрического тока во времени при измерениях на образцах аморфного сплава Pd—Ti—P при высоком потенциале; образцы помещали в подогретый водный раствор NaCl с низким pH. В результате коррозионного растворения образуется газообразный хлор по реакции



Одновременно по реакции, обратной (9.3), происходит также выделение газообразного кислорода.

Вначале анодный электрический ток чрезвычайно велик. В течение этого времени происходит активное растворение и газ не выделяется. Однако внезапно электрический ток снижается и одновременно практически прекращается растворение. При этом начи-

¹ Авторы последовательно развивают концепцию образования совершенной пассивирующей пленки, обладающей высокими защитными свойствами вследствие накопления в ней хрома при избирательном растворении железа. Однако и другие факторы, по-видимому, могут быть причиной высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов, содержащих хром [11, 43, 44]*. В частности, в [46]* приводятся данные о том, что толщина пассивирующей пленки в сплаве Fe—Ni—P—B при фиксированных потенциалах пассивной области в растворе NaCl может составить всего 0,1—0,2 Å, т. е. меньше монослоя. Прим. ред.

нает выделяться газообразный хлор. Прекращение растворения происходит из-за образования пассивирующей пленки. Однако благодаря необычайно сильной коррозии и действию хлора пассивирующая пленка понемногу начинает нарушаться, а электрический ток, соответственно, повышается. В конце концов, пассивирующая пленка разрушается, происходит повторное активное растворение сплава и одновременно прекращается выделение газа. Таким образом, процесс коррозии этого аморфного сплава в данной среде происходит в следующей последовательности: активное растворение→пассивация (выделение газообразного хлора)→нарушение пассивирующей пленки→разрушение пассивирующей пленки (активное растворение) и т. д.

Интересно, что хотя в начальный период за счет действия хлора пассивирующая пленка разрушается, активное растворение все равно восстанавливает пассивное состояние. Обобщая, можно сказать, что в сильных коррозионных средах активное растворение является важным условием образования пассивирующей пленки. При циклическом возникновении пассивирующей пленки в сильных окислительных средах активное растворение сплава приводит к тому, что растворяются те же элементы, которые почти не влияют на формирование пленки, а элементы, влияние которых существенно, напротив, не растворяются, но скапливаются у поверхности раздела с водным раствором, улучшая тем самым защитные свойства пленки. Следовательно, если в сплавах, содержащих такие элементы, как хром, которые способствуют образованию пассивирующей пленки и улучшают ее защитные свойства, скорость активного растворения повышается, то указанные элементы накапливаются у поверхности раздела, причем их накопление ускоряется, а это, в свою очередь, ускоряет и формирование пассивирующей пленки.

Как указывалось ранее, в аморфных сплавах типа металл-металлоид возникают стабильные поверхностные пленки. Так, в аморфном сплаве Fe—10 Cr—13 P—7 C и кристаллической нержавеющей стали 18 Cr—8 Ni в водном растворе 2 н. H₂SO₄ пассивирующая пленка возникает при довольно высоком потенциале. Устранить эту пленку можно механической полировкой внешней поверхности. В случае аморфного сплава сразу после полирования электрический ток, т. е. скорость активного растворения чистой внешней поверхности существенно возрастает [20]. После этого ско-

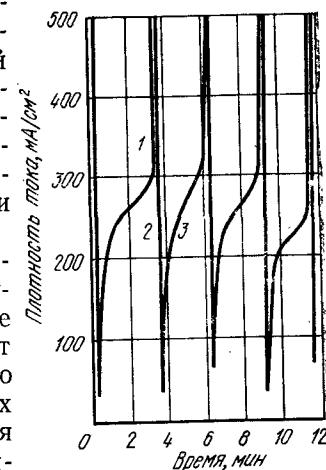


Рис. 9.14. Временные изменения электрического тока в аморфном сплаве Pd—16Ti—19P при постоянном потенциале 1,5 В в 4 н. водном растворе NaCl (pH 1,5) при 80°C:

1 — активное состояние; 2 — пассивация; 3 — разрушение пленки при образовании газообразного хлора

рость растворения снижается благодаря тому, что хром быстро скапливается у поверхности раздела сплав/раствор и за короткое время аморфный сплав переходит в пассивное состояние. Вследствие дальнейшего постепенного увеличения концентрации хрома в пассивирующей пленке ее защитные свойства улучшаются и скорость растворения постепенно все более понижается.

Таким образом, в аморфных сплавах типа металл-металлоид из-за высокой химической активности, способствующей быстрому достижению в пассивирующей пленке высокой концентрации элементов, эффективно влияющих на ее защитные свойства, формирование пассивирующей пленки происходит довольно быстро. Это обстоятельство является одной из причин того, почему аморфные сплавы металл-металлоид имеют высокую коррозионную стойкость.

Влияние химической активности основного металла

Коррозионная стойкость аморфных сплавов металл-металлоид довольно сильно различается в зависимости от типа основы, что хорошо видно из рис. 9.8. Ниже мы увидим, что повысить коррозионную стойкость за счет введения хрома в сплавы, содержащие только бор или фосфор в качестве аморфизатора, не очень легко. На рис. 9.8 приведены значения скорости коррозии аморфных сплавов Fe—Cr—20 В, Co—Cr—20 В и Ni—Cr—20 В в 1 н. водном растворе HCl. На этих сплавах при содержании хрома <30% (ат.) стабильная пассивирующая пленка в данном растворе не возникает. Из трех элементов — Fe, Co, Ni — химически наиболее активно железо. Поэтому аморфный сплав на железной основе Fe—Cr—20 В при содержании хрома <30% (ат.) имеет наибольшую скорость коррозии. Напротив, сплав на основе наименее активного элемента — никеля имеет и наиболее низкую скорость коррозии.

Однако, если содержание хрома >30% (ат.), то сплав на основе железа самопассивируется благодаря легкому накоплению хрома на поверхности раздела раствор/металл. Так, при содержании хрома 35% (ат.) коррозия не наблюдается. В сплавах на основе менее химически активного кобальта картина иная. Активное растворение сплава на основе кобальта протекает менее интенсивно, чем активное растворение сплава на основе железа, и поэтому здесь слабее выражено накопление хрома на поверхности раздела сплава и раствора. Чтобы свести к нулю коррозию аморфного сплава на основе Co—Cr—20 В в 1 н. водном растворе HCl, нужно добавить 50% (ат.) Cr.

Таким образом, влияние химической активности основного элемента аморфных сплавов типа металл-металлоид сводится к следующему. Если сплав не содержит достаточного (оно зависит от химической активности металлической основы) количества элементов, способствующих образованию эффективной пассивирующей пленки, то скорость коррозии увеличивается. Если же концентрация таких элементов достаточна, то скорость коррозии сплава быстро снижа-

ется, пассивация облегчается и защитные характеристики образующейся пассивирующей пленки повышаются.

Влияние металлоидов

Металлоиды оказывают большое влияние на химическую активность вышеописанных аморфных сплавов металл-металлоид, что выражается в изменении скоростей формирования пассивирующей пленки и накопления в ней элементов. Примеры такого влияния на коррозионную стойкость аморфных сплавов Fe—Cr приведены на рис. 9.15 [21]. В этих сплавах общее суммарное содержание хрома и металлоидов постоянно, при этом основным металлоидом служит или фосфор, или бор, к которым добавляется 7% (ат.) металлоида другого сорта.

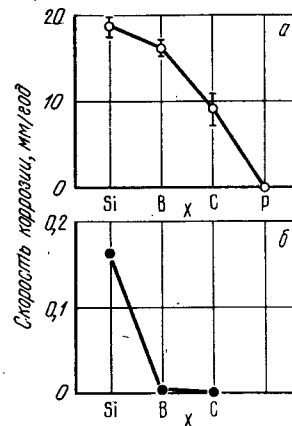


Рис. 9.15. Влияние металлоидов (X) на скорость коррозии аморфных сплавов Fe—10Cr—13B—7X (a) и Fe—10Cr—13P—7X (b) в 0,1 н. водном растворе H₂SO₄ при 30°C

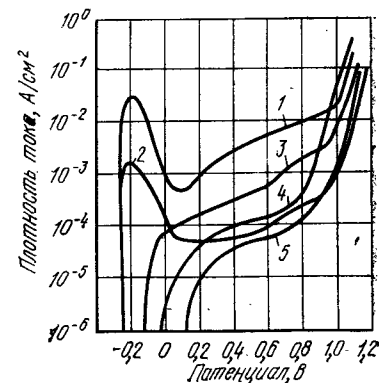


Рис. 9.16. Влияние металлоидов (M) на кривые анодной поляризации аморфных сплавов Fe—25Cr—xMo—yM в 6 н. водном растворе HCl при 80°C: 1 — 10 Мо — 20 В; 2 — 10 Мо — 13 В — 7 Si; 3 — 15 Мо — 13 В — 7 Si; 4 — 10 Мо — 18 С; 5 — 10 Мо — 13 Р — 7 С

Даже на первый взгляд видно, что скорость коррозии сплавов, содержащих фосфор в качестве основного металлоида, более чем на два порядка ниже, чем скорость коррозии сплавов, имеющих в качестве основного металлоида бор. В этих сплавах скорость коррозии последовательно уменьшается, если вторым металлоидом являются Si, В, С, Р. Наличие фосфора наилучшим образом сказывается на повышении коррозионной стойкости аморфных сплавов Fe—Cr. Это относится не только к коррозии в слабых кислотах при обычных температурах, но и к коррозии в концентрированных кислотах при высоких температурах.

На рис. 9.16 представлены поляризационные кривые, полученные при катодной поляризации аморфных сплавов Fe—Cr—Mo с различными металлоидами при 80°C в 6 н. растворе HCl [8]. Сплав Fe—25Cr—10Mo—13P—7C самопассивируется, его потенциал коррозии высок, а плотность тока пассивации низка. У сплава Fe—25Cr—10Mo—18C в случае анодной поляризации потенциал коррозии ниже, а плотность тока пассивации несколько выше, чем у сплава, содержащего фосфор. Сплавы Fe—25Cr—Mo—13B—7C самопроизвольно не пассивируются при содержании молибдена до 15% (ат.). Это относится также и к сплаву Fe—25Cr—10Mo—20B, где с увеличением концентраций молибдена и хрома самопассивация отсутствует. Таким образом, у аморфных сплавов, содержащих фосфор в качестве основного металлоидного элемента, обеспечивающего высокую коррозионную стойкость, последняя снижается в ряду C, Si, B в качестве второго металлоида.

Обычно указывают на два фактора влияния металлоидных элементов на коррозионную стойкость аморфных сплавов металл—металлоид. Во-первых, это влияние металлоидов на скорость образования пассивирующей пленки. На рис. 9.17 приведены данные о скорости формирования пассивирующей пленки в аморфных сплавах, указанных ранее на рис. 9.15, в которых в качестве основного металлоидного элемента присутствует бор. На этом рисунке представлены результаты измерений плотности анодного электрического тока на образцах трех сплавов Fe—10Cr—13B—7X в области потенциалов пассивации в 0,1 н. водном растворе H₂SO₄ после механической полировки поверхности. По этим данным можно оценить скорость активного растворения и скорость образования пленки. Начальному моменту времени соответствует плотность тока, измеренная непосредственно после прекращения полировки, т. е. эта плотность тока характеризует скорость активного растворения чистой поверхности сплава.

Сплавы, содержащие фосфор, растворяются наиболее интенсивно и пассивация в них наиболее ускорена. Как уже отмечалось, быстрое активное растворение аморфных сплавов, содержащих фосфор, способствует накоплению хрома на поверхности раздела сплав/раствор, в результате чего ускоряется формирование пассивирующей пленки с большим содержанием хрома. Углерод и кремний оказывают меньшее воздействие на ускорение активного растворения сплава. Влияние углерода и кремния на величину концентрации хрома в пленке и скорость ее образования также гораздо слабее, чем влияние фосфора.

Другой фактор влияния металлоидов на коррозионную стойкость аморфных сплавов связан с изменением типа аниона в образующейся пассивирующей пленке. В качестве примеров рассмотрим аморфные сплавы Co—Cr—20B и Co—Cr—20P. На рис. 9.18 показано, как изменяются потенциодинамические кривые анодной поляризации сплава Co—Cr—20B в 1 н. водном растворе HCl в зависимости от содержания хрома [11]. Потенциодинамические

кривые, в отличие от потенциостатических, снимаются, когда потенциал материала непрерывно повышается от потенциала коррозии. Эти кривые показывают относительные изменения плотности тока. Плотность тока, определенная потенциодинамическим методом, не постоянна, что делает этот метод удобным средством для сравнения коррозионного поведения различных материалов.

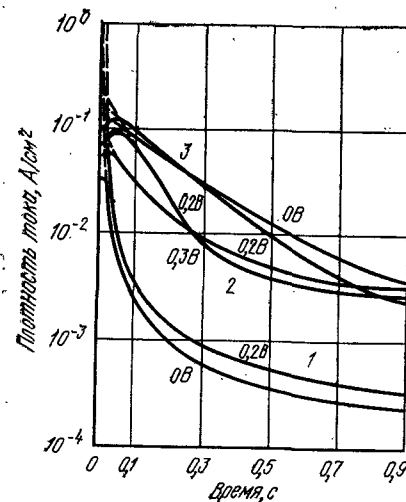


Рис. 9.17. Изменение плотности тока анодной поляризации аморфных сплавов Fe—10Cr—13B—7X в 0,1 н. водном растворе H₂SO₄ после механической полировки поверхности:
1 — Fe—10 Cr—13 B—7 P; 2 — Fe—10 Cr—13 B—7 C; 3 — Fe—10 Cr—13 B—7 Si

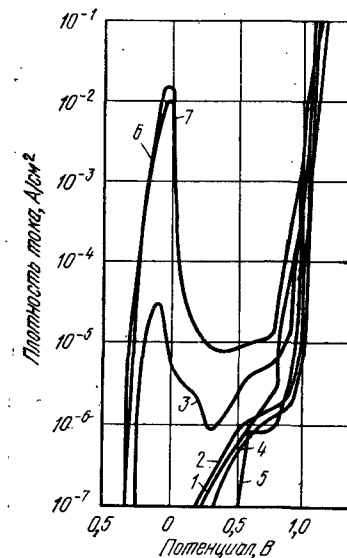
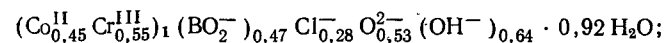


Рис. 9.18. Потенциодинамические кривые анодной поляризации аморфных сплавов Co—Cr—20B в 1 н. водном растворе HCl
1 — 30Cr; 2 — 40Cr; 3 — Co—25Cr—20B; 4 — 45Cr; 5 — Co—50Cr—20B; 6 — Co—20B; 7 — Co—20Cr—20B

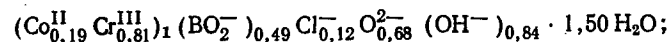
Сплавы, содержащие до 25% (ат.) Cr, имеют низкий потенциал коррозии, который в дальнейшем повышается. После активного растворения наступает пассивация. В сплавах, имеющих >30% (ат.) Cr, благодаря самопассивации в этом водном растворе, активное растворение не проявляется.

В работе [22] методом РФС проводится анализ химического состава поверхностной пленки, возникающей в рассматриваемых сплавах при естественной коррозии. Результаты этого анализа следующие:

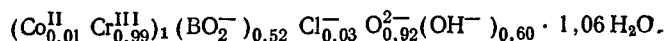
сплав Co—20Cr—20B:



сплав Co—25Cr—20B:

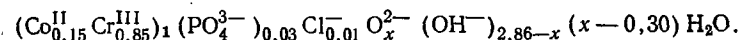


сплав Co — 30 Cr — 20 В;



Как видно из этих данных, при увеличении содержания хрома в сплаве повышается и его концентрация в поверхностной пленке, что способствует улучшению защитных свойств этой пленки. При этом электрический ток активного растворения снижается и потенциал коррозии повышается. Когда содержание хрома в сплаве становится равным 30% (ат.), в поверхностной пленке практически имеются только катионы хрома, в результате чего сплав самопассивируется, как это было описано выше.

Однако в пленке, образующейся на поверхности этих сплавов, в большом количестве имеются ионы борной кислоты. В том случае, когда в состав аморфного сплава входит кремний, в поверхностной пленке содержатся соли кремниевой кислоты (силикаты) [23]. В отличие от этого, сплав Co—10Cr—20Р, несмотря на небольшое количество хрома, самопассивируется в 1 н. водном растворе HCl, а состав образующейся пассивирующей пленки может быть описан как



В сплавах, имеющих в своем составе фосфор и хром, который при естественной коррозии быстро накапливается в поверхностной пленке, ионы фосфорной кислоты в пленке почти не содержатся. Следовательно, можно предположить, что эта пленка почти полностью состоит из гидратированного оксида-гидрооксида хрома.

Для сплавов, содержащих хром, концентрация хрома в гидратированном оксиде-гидрооксиде хрома в возникающей на поверхности сплава пассивирующей пленке высока, что улучшает защитные свойства этой пленки. Об этом уже говорилось. Если в аморфных сплавах имеются бор и кремний, то они проникают в поверхностную пленку, превращаясь соответственно в бораты и силикаты хрома, при этом концентрация хрома в гидратированном оксиде-гидрооксиде хрома в поверхностной пленке невелика. Несмотря на то, что в аморфных сплавах Co—25Cr—25В и Co—10Cr—20Р концентрация хрома в поверхностной пленке в виде положительных ионов при естественной коррозии превышает 80%, первый сплав находится в активном состоянии, а второй самопассивируется. Это происходит вследствие того, что содержание бората хрома и концентрация гидратированного оксида — гидрооксида хрома в возникающей на поверхности первого сплава пленке недостаточно велики. Вероятно, довольно трудно повысить коррозионную стойкость аморфных сплавов, содержащих бор и кремний, по отношению к коррозионной стойкости аморфных сплавов с фосфором.

Как уже говорилось, фосфор, содержащийся в аморфных сплавах типа металл — металлоид, способствует ускоренному формированию пассивирующей пленки. Это происходит благодаря тому,

что фосфор ускоряет активное растворение сплава, что приводит к накоплению в пленке металлических элементов, повышающих ее защитные характеристики, а ионы фосфорной кислоты практически выводятся из пленки. Фосфор является наиболее эффективным элементом для повышения коррозионной стойкости аморфных сплавов, содержащих металлы типа хрома как второй металлический компонент. Так, из рис. 9.12 видно, что коррозионная стойкость аморфных сплавов Ti—Cu существенно повышается при добавлении небольших количеств фосфора.

Углерод, содержащийся в аморфных сплавах, не проникает в поверхностную пленку и поэтому он не оказывает такого же ускоряющего воздействия на активное растворение, как фосфор. Иными словами, с точки зрения повышения коррозионной стойкости, углерод не достаточно эффективен при введении его в аморфный сплав совместно с хромом¹.

Бор и кремний так же, как и углерод, слабо ускоряют активное растворение аморфных сплавов. Бор и кремний не способствуют накоплению на поверхности раздела сплав/раствор элементов, эффективно влияющих на образование защитной пленки, поэтому, особенно в водных растворах сильных кислот, несмотря на проникновение этих элементов в возникающую поверхностную пленку в качестве боратов и силикатов, они оказывают слабое воздействие на ускорение формирования такой пленки.

9.3.3. Химическая гомогенность сплавов

В тех случаях, когда пассивирующая пленка образуется достаточно быстро, коррозионная стойкость сплава определяется тем, насколько однородно протекает ее образование. В этом отношении аморфные сплавы характеризуются превосходно.

Как указывалось в главе 4, при термической обработке аморфных сплавов типа металл — металлоид в исходной аморфной матрице последовательно возникает несколько метастабильных кристаллических фаз, после чего структура становится стабильно кристаллической. При термической обработке с кристаллизацией изменяется также и коррозионное поведение аморфных сплавов, иллюстрацией чему может служить рис. 9.19 [24]. На рисунке показаны изменения вида потенциодинамических кривых анодной поляризации в 1 н. водном растворе HCl аморфного сплава Fe—10Cr—13Р—7С в зависимости от продолжительности термической обработки при 430°C. Выше уже говорилось о том, что дан-

¹ Существует также мнение, что роль углерода в формировании оксидной пленки не столь уж скромна и что углерод может значительно улучшить коррозионные свойства аморфных сплавов. Так, в [47]* показано, что коррозионная стойкость сплава Fe—Cr—Р—С значительно выше стойкости сплава Fe—Cr—Р: присутствие углерода улучшает параметры пассивации на два порядка. Такое благоприятное влияние углерода на процесс пассивации связывают с образованием на поверхности аморфного сплава химически стойких комплексов с карбофосфидной координацией атомов [43, 44]*. *Прим. ред.*

ный аморфный сплав самопассивируется в 1 н. водном растворе HCl. Потенциал коррозии резко снижается, как только в исходной аморфной фазе появляются метастабильные кристаллические фазы, в результате чего пассивирующая пленка распадается и сплав переходит в активное состояние. Одновременно резко возрастает

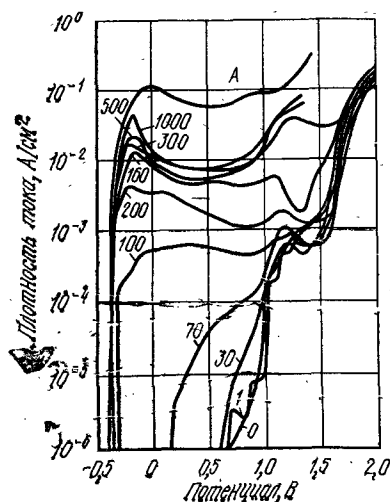


Рис. 9.19. Изменение вида потенциодинамических кривых анодной поляризации аморфного сплава Fe-10Cr-13P-7C (1 н. водный раствор HCl) в зависимости от продолжительности термической обработки при 430°C (цифры у кривых — время термической обработки, мин):

A — сплав до термической обработки

плотность тока анодного растворения. По мере протекания кристаллизации электрический ток продолжает возрастать¹. В аморфных сплавах железо — металлоид при термической обработке при 350°C метастабильные кристаллические фазы появляются только при очень длительном отжиге продолжительностью несколько месяцев. При этом диаметр кристаллитов, выпадающих из пересыщенной исходной аморфной фазы, составляет ~10 нм. Хотя средний химический состав кристаллитов пересыщенного твердого раствора отвечает составу исходной аморфной фазы, но вследствие выделения кристаллической фазы коррозионная стойкость сплава снижается до уровня, близкого к уровню коррозионной стойкости на заключительной стадии кристаллизации, т. е. после высокотемпературной термической обработки [20].

Быстрое охлаждение повышает коррозионную стойкость кристаллических сплавов. Если сравнить коррозионную стойкость кристаллического сплава, полученного медленным охлаждением, и однофазного твердого кристаллического раствора, полученного быстрым охлаждением из расплава, то можно заметить, что во втором случае коррозионная стойкость значительно выше.

На рис. 9.20 приведены кривые анодной поляризации в 1 н. водном растворе HCl кристаллических сплавов Ti-Ni, полученных обычными способами охлаждения и закаленных из расплава; показана также поляризационная кривая аморфного сплава [25]. Видно, что быстрое охлаждение является эффективным средством повышения коррозионной стойкости кристаллических сплавов. Аналогичный вывод сделан в работе [26] на основании эксперимен-

тальных результатов, показывающих, что расплавленный лазерным лучом поверхностный слой, например кристаллической аустенитной нержавеющей стали, имеет крайне высокую коррозионную стойкость по сравнению с той же сталью, не обработанной лазером.

Хорошо известно, что границы зерен в кристаллических сплавах являются участками облегченного возникновения коррозии. Кристаллические сплавы, закаленные из жидкого состояния, состоят из очень мелких кристаллитов и поэтому удельная поверхность границ зерен в них очень велика по сравнению со сплавами, полученными способами охлаждения. Однако тот факт, что коррозионная стойкость быстрозакаленных кристаллических сплавов значительно выше, чем медленно охлажденных сплавов, свидетельствует о том, что границы кристаллитов в быстрозакаленных сплавах не оказывают существенного влияния на их коррозионное поведение, поскольку в процессе быстрого охлаждения из расплава не возникают флуктуации химического состава, облегчающие коррозию. Следовательно, сплавы, полученные путем быстрого охлаждения жидкости, хоть и являются кристаллическими, но не имеют локальных колебаний химического состава на таких дефектах, как границы кристаллитов, т. е. характеризуются высокой химической однородностью. Если такие колебания химического состава не появляются и при последующей термической обработке, то сплав имеет превосходную коррозионную стойкость.

Напротив, когда аморфные сплавы кристаллизуются при термической обработке, то, хотя между отдельными кристаллитами и нет различий в химическом составе, есть отличие между их химическим составом и составом исходной аморфной фазы, что нарушает химическую однородность сплава. Эти колебания состава проявляются прежде всего по содержанию хрома в окрестности межфазных границ.

Обобщая сказанное, можно подчеркнуть следующее. В кристаллических сплавах такие дефекты, как фазовая неоднородность, сегрегация, выделения и т. п., сопровождающиеся колебаниями химического состава, являются центрами зарождения коррозии,

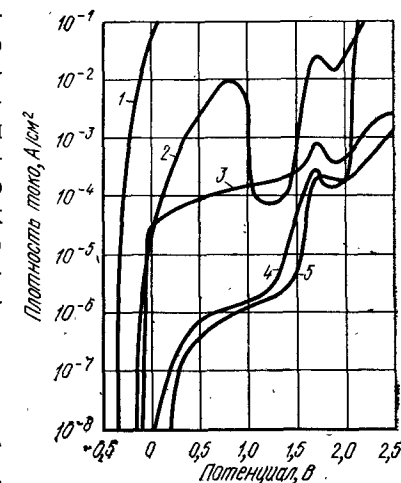


Рис. 9.20. Кривые анодной поляризации кристаллических сплавов Ti-Ni, полученных обычным охлаждением и закалкой из расплава, а также аморфного сплава Ti-Ni-P в 1 н. водном растворе HCl:

1 — кристаллический сплав Ti-61,5Ni; 2 — кристаллический сплав Ti-40Ni; 3 — быстрозакаленный кристаллический сплав Ti-61,5Ni; 4 — быстрозакаленный кристаллический сплав Ti-40Ni; 5 — аморфный сплав Ti-56,5Ni-5P

¹ Изменение параметров пассивации и коррозионной стойкости (на 2—3 порядка) возможно также в результате протекания процессов структурной релаксации в рамках рентгеновски аморфного состояния [21]*. Прим. ред.

так как именно здесь не образуется устойчивая пассивирующая пленка, что, собственно, и облегчает коррозию.

В аморфных сплавах отсутствуют как дефекты кристаллического строения, так и дефекты, обусловленные протеканием диффузии атомов твердого раствора, которая подавляется при быстром охлаждении. Следовательно, аморфные сплавы не содержат и дефектов, вызывающих локальные колебания химического состава, т. е. они являются химически однородными однофазными твердыми растворами. Это способствует образованию однородной пассивирующей пленки и, в конечном счете, определяет их высокую коррозионную стойкость.

9.4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Из данных, приведенных на рис. 9.2—9.4, можно видеть, какие металлические элементы повышают коррозионную стойкость аморфных сплавов типа металл — металлоид. Степень повышения потенциала коррозии и снижения анодного тока зависит от того, какой элемент вводится в сплав в качестве второго металлического компонента. Повышение потенциала коррозии и снижение анодного тока соответствует уменьшению скорости свободной коррозии. Аморфные сплавы, не содержащие второго металлического элемента, в различных средах обычно не пассивируются, но при введении второго металлического элемента эти сплавы обычно переходят в пассивное состояние именно за счет анодной поляризации. Величина эффекта такого легирования зависит от соотношения активностей легирующего металла и металла основы сплава [27].

9.4.1. Случай, когда легирующий элемент более активен, чем металл основы сплава

В аморфные сплавы металл — металлоид в качестве активных легирующих добавок вводят Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

Влияние на коррозию в активном состоянии

Аморфные сплавы металл — металлоид, содержащие большие количества хрома или титана, самопассивируются, при этом скорость коррозии, естественно, становится крайне низкой. Однако, если такие металлические элементы, большие концентрации которых приводят к самопассивации, содержатся не в достаточных количествах, сплав оказывается активным. Аналогичным образом на скорость коррозии влияют и другие вышеперечисленные металлы.

На рис. 9.21 приведены потенциодинамические кривые анодной поляризации в 1 н. водном растворе HCl в случае введения различных количеств молибдена в аморфный сплав Fe—13P—7C [28]. Легирование молибденом снижает скорость активного растворения, т. е. скорость коррозии сплава. Данные РФС о химическом составе поверхностной пленки, образующейся в этих сплавах при

различных потенциалах, приведены на рис. 9.22 [2]. На этом рисунке показана концентрация положительных ионов в поверхностной пленке $[Mo]/([Fe]+[Mo])$, $[Fe]/([Fe]+[Mo])$ как функция потенциала поляризации. Видно, что пленка, образующаяся тогда, когда сплав находится в активном состоянии, содержит значительные количества молибдена. Такая же тенденция обнаруживается и при добавлении других металлических элементов в больших количествах [27]. Интересно, что накопление в поверхностной пленке, образующейся в активном состоянии, элементов, более активных, чем основа, характерно не только для аморфных сплавов. Например, молибден в больших количествах накапливается¹ также в пленке, возникающей в активном состоянии на поверхности нержавеющей стали, содержащей молибден [30].

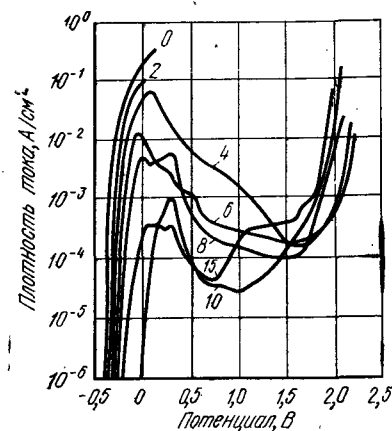


Рис. 9.21. Потенциодинамические кривые анодной поляризации аморфных сплавов Fe—Mo—13P—7C в 1 н. водном растворе HCl [цифры у кривых — содержание молибдена, % (ат.)]

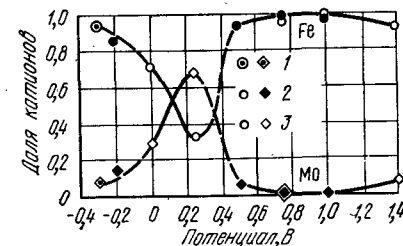


Рис. 9.22. Концентрация катионов в поверхностной пленке аморфных сплавов Fe—Mo—13P—7C при потенциостатической поляризации при выдержке в течение 1 ч в 1 н. водном растворе HCl: 1 — Fe—8Mo—13P—7C; 2 — Fe—10Mo—13P—7C; 3 — Fe—15Mo—13P—7C

Потенциалы активного растворения сплавов на основе железа, кобальта и никеля, в частности в сильных окислительных средах, повышаются при добавлении перечисленных выше металлов, обладающих большей активностью, чем металлы основы. При этом сплав обычно переходит в пассивное состояние. Если происходит активное растворение сплава, то активные легирующие элементы в больших количествах накапливаются в химических продуктах коррозии, которые образуют довольно толстую пленку (порядка нескольких нанометров). Эта пленка выполняет роль барьера для диффузии ионов металла, участвующих в растворении сплава, т. е.

¹ Предложенное авторами объяснение защитного действия молибдена следует рассматривать как дискуссионное, поскольку оно не согласуется с данными ряда работ, полученных на кристаллических материалах (см. например, [11, 57]*). Прим. ред.

фактически пленка препятствует протеканию коррозии. Поэтому образование пленки из продуктов коррозии сопровождается снижением тока активного растворения сплава, содержащего активные легирующие элементы, и повышением потенциала коррозии.

Защитные свойства пленки из химических продуктов коррозии сильно изменяются в зависимости от концентрации в ней легирующих металлов. Величина этой концентрации определяет также изменения скорости коррозии и потенциала активного растворения.

Влияние на формирование пассивирующей пленки

Влияние активных легирующих металлов на процесс образования пассивирующей пленки отличается от того влияния, которое они оказывают на процесс активного растворения. Хром и титан в сильных средах окисляются при более высоком потенциале, чем железо, кобальт или никель, являющиеся основами сплавов типа металл — металлоид, и при своем охлаждении образуют пассивирующиеся пленки с высокими защитными характеристиками. В сплавах, содержащих хром и титан, пассивация наступает только тогда, когда концентрация хрома и (или) титана в образующейся поверхностной пленке превышает определенную величину. Это подтверждается и результатами анализа химического состава пленки, возникающей на поверхности аморфного сплава Co—Cr—20В при различном содержании хрома.

В отличие от этого, ванадий, молибден и вольфрам при высоких потенциалах переходят в состояние перепассивации и поэтому они почти не содержатся в пассивирующих пленках сплавов, легированных этими металлами. Это видно из рис. 9.22 — в области высоких потенциалов, соответствующих пассивному состоянию, например сплава Fe—Mo—13Р—7С, молибдена в пассивирующей пленке почти нет. Следовательно, пассивирующая пленка, возникающая на поверхности аморфных сплавов железо — металлоид, легированных ванадием, молибденом или вольфрамом, представляет собой гидратированный оксид — гидроксид железа, т. е. она такая же, как и пассивирующая пленка кристаллического железа, образующаяся при анодной поляризации в серной кислоте.

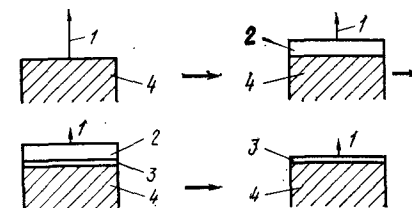
Все же указанное легирование способствует пассивации сплавов. Аморфные сплавы железо — металлоид, содержащие молибден, пассивируются так, как схематично показано на рис. 9.23.

Уже говорилось, что для пассивации сплавов в сильных окисляющих средах необходимо протекание процесса активного растворения. При высоких потенциалах в сильно кислых средах активное растворение ускоряется, что ускоряет и образование пленки из химических продуктов такого растворения. В этой пленке происходит накопление молибдена так, как это описано в предыдущем разделе. Пленка из химических продуктов коррозии является барьером, уменьшающим скорость растворения сплава, и поэтому она способствует формированию пассивирующей пленки — гидратиро-

ванного оксида — гидроксида железа — между ею и поверхностью сплава. Ток растворения снижается за счет пассивации, в результате чего накопление молибдена, протекающее за счет активного растворения, и формирование пленки из химических продуктов коррозии прекращается. Однако пленка, которая успела образо-

Рис. 9.23. Схема пассивации аморфных сплавов Fe—Mo—Металлоид в кислых водных растворах:

1 — скорость растворения; 2 — химические соединения молибдена; 3 — пассивирующая пленка $\text{FeO}_x(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4 — сплав



ваться и которая состоит из химических продуктов коррозии, содержащих молибден, нестабильна и переходит в раствор. Таким образом, активные легирующие металлические элементы способствуют пассивации аморфных сплавов, хотя сами и не образуют пассивирующей пленки.

В противоположность аморфным сплавам, бинарные кристаллические сплавы железо — молибден в 1 н. водном растворе HCl не пассивируются даже при высоких потенциалах. Это происходит потому, что кристаллические сплавы железа, в отличие от аморфных сплавов железо — металлоид, не обладают высокой скоростью активного растворения, достаточной для накопления молибдена в пленке из химических продуктов коррозии. Это накопление молибдена протекает очень трудно, а поскольку кристаллические сплавы в химическом отношении существенно неоднородны и имеют много участков, облегчающих коррозию, они слабо защищены химическими продуктами коррозии.

При введении в аморфные сплавы, наряду с хромом, который сам по себе способствует образованию превосходной пассивирующей пленки одновременно таких активных элементов, как ванадий, ниобий, молибден или вольфрам, формирование пассивирующей пленки — гидратированного оксида-гидроксида хрома — облегчается. Воздействие этих элементов эффективно не только в случае аморфного состояния. Так, сопротивление коррозии нержавеющей стали значительно повышается при добавлении в нее молибдена.

Поскольку перечисленные выше металлы перепассивируются при высоких потенциалах, сами они не образуют пассивирующих пленок как в случае коррозии в активном состоянии, так и на этапе формирования пассивирующей пленки, состоящей из гидратированных оксидов-гидрооксидов. Следовательно, если эти элементы содержатся в сплаве в избытке, то они, за счет своей неустойчивости могут проникать в пассивирующую пленку, снижая тем самым ее защитные свойства [28].

9.4.2. Случай, когда легирующие элементы менее активны, чем основной металл

При добавлении металлических элементов менее активных, чем элемент основы, скорость коррозии аморфных сплавов типа металл-металлоид также снижается, но в основе этого лежат совсем другие причины. Благодаря особенностям аморфной структуры неактивные элементы, например благородные металлы, равномерно распределяются в сплаве и его химическая активность понижается. В этом случае неактивные легирующие металлические элементы также почти не проникают в образующуюся пленку, а накапливаются в поверхностном слое металла непосредственно под пленкой

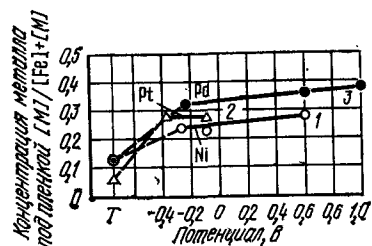


Рис. 9.24. Данные РФС по химическому составу поверхностных пленок в аморфных сплавах Fe—10Ni—13P—7C (1), Fe—5Pt—13P—7C (2) и Fe—10Pd—13P—7C (3) при поляризации в течение 1 ч в 0,1 н. водном растворе H_2SO_4 :

1 — исходное состояние сплава до поляризации

из химических продуктов коррозии. Это хорошо видно по результатам анализа химического состава непосредственно под пленкой, образующейся на поверхности образцов аморфных сплавов Fe—13P—7C, содержащих различные благородные металлы, после коррозии в 0,1 н. водном растворе HCl (рис. 9.24). Приведенные данные показывают, что благородный металл накапливается в поверхностном слое металла, примыкающем к пленке, при этом сплав становится все менее активным, а скорость растворения снижается.

Таким образом, при добавлении в достаточном количестве химически неактивных элементов скорость коррозии аморфных сплавов заметно падает.

Поэтому один из путей повышения коррозионной стойкости аморфных сплавов состоит в легировании их, в частности благородными металлами.

9.5. МЕСТНАЯ КОРРОЗИЯ

Когда коррозия предпочтительно протекает на определенных участках поверхности материала, свойства материала в целом ухудшаются, а само явление носит название местной коррозии. Описанная выше питтинговая коррозия является типичным примером местной коррозии. Развитие местной коррозии на поверхности обычного металлического материала происходит в местах, где имеются поры, поверхностные неровности, загрязнения и т. п. Как уже говорилось, коррозия металлических материалов развивается за счет анодной [уравнение (9.2)] и катодной (9.3) реакций в условиях их равновесия. Поры, загрязнения, трещины, выбоины на поверхности металлических материалов служат участками усиленно-

го растворения металла по сравнению с остальной поверхностью. Как показывает схема на рис. 9.25, при растворении металла внутри трещины кислород сразу расходуется в результате реакции растворения. Это приводит к тому, что вокруг трещины и на участках поверхности, далеких от трещины, происходит перераспределение жидкости, в результате чего протекает только катодная реакция. Вследствие растворения металла на внутренней поверхности трещины положительные ионы накапливаются в жидкости и в ней нейтрализуются. Затем эти нейтрализованные ионы перемещаются во внешний раствор, откуда в трещину втягиваются сильные анионы, например хлорид-ионы. Кроме того, часть растворенных ионов металла реагирует с водой, в результате чего образуются гидроксиды или положительные ионы, содержащие гидроксильные группы, а в растворе появляются ионы водорода. Таким образом, внутри трещины концентрация хлорид-ионов или других сильных отрицательных ионов повышается, а так как концентрация ионов водорода велика (низкий pH), коррозионное растворение все более и более усиливается и свойства металла ухудшаются. Протекание местной коррозии затрудняет оценки ресурсов стойкости металлических материалов, которые обычно делаются из предположения, что материал одинаково корродирует на всей поверхности, поэтому изучение местной коррозии представляет собой важную с практической точки зрения проблему.

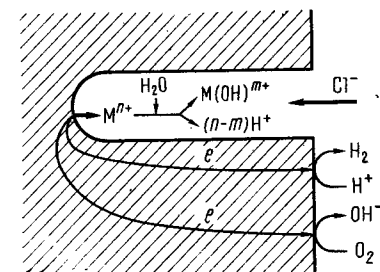


Рис. 9.25. Схема развития питтинговой коррозии:

M^{n+} — ион растворенного металла; $M(OH)^{m+}$ — составной ион металла, содержащий гидроксильную группу OH

О том, что в сильных кислотах, содержащих, например, хлорид-ионы, аморфные металлы даже при высоких потенциалах не подвергаются питтинговой коррозии, мы уже упоминали при рассмотрении поведения некоторых сплавов. Кристаллические двойные сплавы железо — молибден в 1 н. водном растворе HCl переходят в пассивное состояние (см. рис. 9.21) с образованием пассивирующей пленки, состоящей из гидратированного оксида-гидроксида железа, и даже при высоких потенциалах питтинговая коррозия здесь не протекает. Уже говорилось о том, что пассивирующая пленка из гидратированного оксида-гидроксида железа образуется и в кристаллическом железе. Однако железо сильно корродирует и в нейтральных водных растворах NaCl, не говоря уже о таком растворе, как 1 н. HCl. Поэтому кристаллические сплавы Fe—Mo обычно приводят как пример сплавов с сильной питтинговой коррозией.

Как уже было сказано ранее, поверхность кристаллических веществ в химическом отношении неоднородна и в некоторых ее участках образование пассивирующей пленки затруднено. На таких

участках поверхности кристаллических сплавов легко возникает питтинговая коррозия. Поверхность аморфных сплавов не имеет таких участков, так как аморфные сплавы химически однородны и поэтому, естественно, характеризуются высоким сопротивлением питтинговой коррозии.

Однако нельзя утверждать, что все аморфные сплавы вообще не подвержены щелевой коррозии. Так, после холодной прокатки аморфных сплавов Ni-Fe-Cr-P-V на их поверхности возникают многочисленные мелкие складки. В тех местах, где эти складки пересекаются друг с другом, возникают щели и другие подобные дефекты и поэтому, например, в водных растворах NaCl здесь может протекать щелевая коррозия. При высоких потенциалах в материалах, склонных к щелевой коррозии, электрический ток снижается [33]. При протекании щелевой коррозии электрический ток быстро увеличивается в процессе поляризации при высоких потенциалах. В аморфных сплавах в случае возникновения щелевой коррозии электрический ток, за счет анодной поляризации при высоких потенциалах, уменьшается и даже на внутренней поверхности щелей легко образуется пассивирующая пленка. На внешней поверхности сплава происходит повторная пассивация (репассивация) и щелевая коррозия замедляется.

Обычно эксперименты по щелевой коррозии проводят следующим образом. На поверхности аморфного сплава с помощью тefлона наносятся искусственные щели, после чего в процессе коррозионного растворения в водном растворе NaCl при высоком потенциале измеряют электрический ток. Однако этот ток ослабевает за весьма короткое время, так как аморфные сплавы даже при наличии щелей легко репассивируются [33, 34].

Мы уже подчеркивали, что аморфные сплавы, являясь химически однородными, практически не подвержены местной коррозии, в частности, питтинговой коррозии. Благодаря тому, что на поверхности аморфных лент быстро образуется пассивирующая пленка, протекание щелевой коррозии на искусственных царапинах тормозится за счет ускоренной репассивации. Это существенно затрудняет получение корректных оценок, однако и является основной причиной высокого сопротивления аморфных сплавов щелевой коррозии.

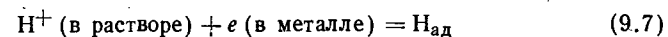
9.6. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ И ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ

На поверхности обычных кристаллических материалов таких, как нержавеющие стали, образуется внешняя пленка, предохраняющая материал от коррозии. Однако если к металлу, находящемуся в коррозионной среде, приложить растягивающую нагрузку, то вследствие протекания пластической деформации скольжением на поверхности появляются участки, где пленка отсутствует, что облегчает коррозию на этих участках. В свою очередь коррозия вызывает появление микротрещин, где происходит концентрация напряжений, что инициирует пластическую деформацию. Поскольку

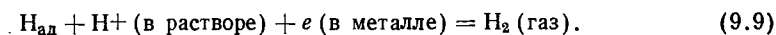
процесс активного растворения локализован в пределах этих участков, остальная поверхность сохраняет металлический блеск и влияние коррозии внешне почти не проявляется. Разрушение металла проходит именно по тем участкам, где протекает коррозия. Это явление называется коррозионным растрескиванием. Оно, таким образом, происходит в результате комбинированного действия напряжений и коррозии. Коррозионное растрескивание приводит к крайне серьезному ухудшению свойств, поскольку оно может возникать даже при растягивающих напряжениях, составляющих менее одной десятой от напряжения разрушения в отсутствие коррозионной среды.

Коррозионное растрескивание протекает за счет развития скольжения по кристаллографическим плоскостям. Поскольку в аморфных структурах нет кристаллографических плоскостей, разрушение в процессе активного растворения при приложении растягивающих напряжений (коррозия под напряжением) не обнаруживается¹.

Однако различные аморфные сплавы при приложении растягивающих напряжений в условиях коррозионной среды разрушаются при низких нагрузках, что связано с охрупчиванием за счет водорода, образующегося в результате коррозии². Катодная реакция (9.5) может быть детально описана следующим образом:



а также



Здесь $\text{H}_{\text{ад}}$ — атомарный водород, адсорбированный внешней поверхностью металла. Он составляет некоторую часть от всего водорода, образовавшегося при восстановлении ионов водорода на внешней поверхности металла:



где $\text{H}_{\text{аб}}$ — водород, абсорбированный металлом.

Абсорбированный водород охрупчивает металлические материалы, т. е. вызывает их разрушение при напряжении, гораздо более низком, чем предел прочности в отсутствие водорода. Это явление и носит название водородного охрупчивания. Такое охрупчивание довольно легко происходит в высокопрочных материалах, например в высокопрочных сталях. При естественной коррозии, когда скорость коррозии (т. е. скорость активного растворения) велика, велико и количество водорода, образующегося по реакции (9.5), что способствует водородному охрупчиванию.

На рис. 9.26 представлена зависимость напряжения разрушения аморфного сплава $\text{Fe-23Ni-7,5Cr-13P-7C}$ от потенциала

¹ Надо предполагать, что имеются в виду напряжения, не превышающие предела текучести. *Прим. ред.*

² Нельзя исключить из рассмотрения также роль локального анодного активирования и соответственно локального наводороживания. *Прим. ред.*

при анодной или катодной поляризации в трех различных водных растворах серной кислоты [35]. По оси ординат отложено отношение предела прочности в растворе к пределу прочности на воздухе. Скорость растяжения во всех случаях одинакова. Низкие значения предела прочности соответствуют высокой степени охрупчивания при испытаниях на растяжение в водных растворах серной кислоты. В случае катодной поляризации реакция (9.5) протекает бурно и, следовательно, количество абсорбированного водорода по реакции (9.10) довольно велико. В результате оказывается, что в случае катодной поляризации при испытаниях на растяжение при отрицательном потенциале количество абсорбированного водорода растет, что облегчает водородное охрупчивание и приводит к снижению прочности.

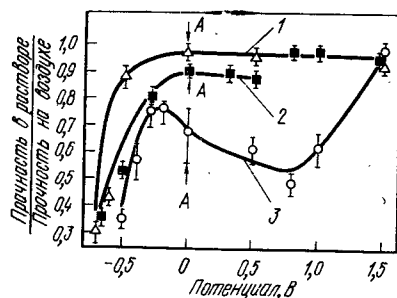


Рис. 9.26. Изменения прочности, вызванные водородным охрупчиванием аморфного сплава Fe—23Ni—7,5Cr—13P—7C в 2 н. водном растворе H_2SO_4 (1), 5 н. водном растворе H_2SO_4 (2) и в водном растворе 5 н. H_2SO_4 +0,1 н. NaCl в зависимости от потенциала поляризации (скорость деформации растяжения $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$): А — потенциал коррозии

Однако при испытаниях на растяжение в водных растворах серной кислоты в случае анодной поляризации прочность сплава не снижается. Кроме того, если образец аморфного сплава предварительно выдержать некоторое время в смешанном растворе серной кислоты и поваренной соли, а затем провести испытание на растяжение на воздухе, прочность в этом случае также не снижается. При такой предварительной выдержке в растворе без нагрузки данный аморфный сплав почти не корродирует и, естественно, отсутствует водородное охрупчивание. Однако, если нагрузку приложить одновременно с погружением образца в сильноокислый водный раствор с определенной концентрацией, например, хлорид ионов, водородное охрупчивание возникает и в случае анодной поляризации.

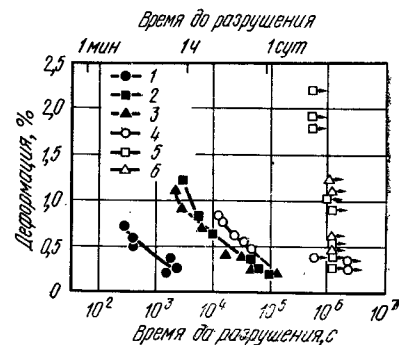


Рис. 9.27. Зависимость времени до разрушения аморфных сплавов Fe—Mo—Cr—Металлоид в 1 н. водном растворе HCl: 1 — Fe—5Cr—12Mo—18C; 2 — Fe—5Cr—12Mo—20B; 3 — Fe—5Cr—12Mo—13P—7C; 4 — Fe—10Cr—12Mo—8C; 5 — Fe—10Cr—12Mo—20B; 6 — Fe—10Cr—12Mo—13P—7C

На водородное охрупчивание аморфных сплавов существенно влияют их коррозионная стойкость и содержание металлоидов. На рис. 9.27 показано, как изменяется время до разрушения аморфных сплавов Fe—Cr—Mo в зависимости от величины деформации и времени выдержки в 1 н. водном растворе HCl [36]. Видно, что время до разрушения значительно увеличивается и коррозионная стойкость сплава повышается при увеличении содержания хрома. Растрескивания при этом нет. В таком растворе, как 1 н. HCl при коррозии происходит реакция (9.5) восстановления ионов водорода H^+ , причем восстанавливается только то количество водорода, которое определено по реакции. Соответственно по реакции (9.10) определяется и количество абсорбированного водорода. Если коррозия прекращается, то водород не абсорбируется, и, естественно, водородное охрупчивание отсутствует.

Сплавы, содержащие только один металлоид — углерод, в наибольшей степени подвержены водородному охрупчиванию. Напротив, сплавы, содержащие углерод и бор, или углерод и фосфор, трудно поддаются водородному охрупчиванию. Такие сплавы пассивируются в 1 н. водном растворе HCl. Сплавы, содержащие фосфор, имеют очень большую скорость пассивации и почти не корродируют при приложении нагрузки, так как, хотя при растяжении пассивирующая пленка разрушается, она быстро восстанавливается за счет повторной пассивации (репассивации). Следовательно и в этих сплавах водородное охрупчивание затруднено.

Обычно считают, что фосфор вреден для кристаллических сплавов, так как он ускоряет водородное охрупчивание. Это происходит вследствие того, что фосфор тормозит реакцию (9.7), уменьшающую количество водорода, абсорбирующегося на внешней поверхности металла, другими словами, фосфор ускоряет реакцию (9.10). Однако в аморфных сплавах фосфор предотвращает водородное охрупчивание, так как способствует повышению коррозионной стойкости. Тем не менее, известно, что аморфные сплавы Fe—P—C, не содержащие второго металлического элемента, наиболее подвержены коррозии среди сплавов типа железо — металлоид и при испытаниях на длительную прочность в воздушной атмосфере эти сплавы корродируют за счет наличия влаги в воздухе, что приводит к их разрушению вследствие водородного охрупчивания [37].

Количество абсорбированного водорода, вызывающее водородное охрупчивание аморфных сплавов, невелико по сравнению с аналогичным количеством водорода для кристаллических сплавов [35]. Вероятно, путем легирования аморфных сплавов такими элементами, как хром, повышающими коррозионную стойкость, а также путем подбора соответствующего типа металлоидных атомов можно полностью устранить водородное охрупчивание.

После разрушения аморфных сплавов за счет водородного охрупчивания получаются характерные, очень красивые изломы. Внешний вид этих изломов сильно отличается от вида изломов после разрушения аморфных сплавов на воздухе (см. гл. 8). Ско-

рость распространения трещины, рассчитанная по излому, в аморфных сплавах составляет 1200—1400 м/с, т. е. аморфный металлический материал при водородном охрупчивании разрушается за счет практически мгновенного распространения трещины.

В заключение этого раздела хотелось бы отметить еще один интересный факт. Аморфный сплав Ni—29Fe—14P—6B—2Al при нагружении в 3,5 н. водном растворе NaCl при 26°C до напряжения, составляющего 75% от его предела прочности, разрушается через 117 ч [39]. Этот сплав легко корродирует, так как не содержит хрома. В его изломе частично наблюдается узор, характерный для водородного охрупчивания. Предполагают, что здесь имеет место коррозия под напряжением и разрушение наступает именно вследствие водородного охрупчивания.

9.7. ДРУГИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследования химических свойств аморфных сплавов, не относящихся к их коррозионному поведению, пока развиваются не слишком интенсивно. Тем не менее, можно ожидать, что особенности химического поведения аморфных металлических материалов, связанные с их высокой химической активностью, будут детально исследованы и, вероятно, уже в недалеком будущем будут найдены их новые интересные химические свойства. В данном разделе мы рассмотрим некоторые свойства аморфных металлов, которых мы уже кратко коснулись в разделах 2 и 3.

9.7.1. Аморфные электродные материалы для электролиза поваренной соли

При производстве соды в процессе электролиза NaCl на аноде образуется газообразный хлор, а на катоде — гидроксид натрия и водород. Поскольку образование газообразного хлора происходит по реакции (9.6) при высоком потенциале, материал анода работает в сильной окислительной среде. Это может вызывать сильную коррозию материала анода, так как в начале процесса концентрация ионов хлора в растворе велика и, кроме того, процесс идет при повышенных температурах. К тому же, поскольку реакция (9.6) образования газообразного хлора в термодинамическом смысле протекает труднее, чем реакция образования газообразного кислорода, т. е. реакция, обратная (9.3), материал анода должен выбираться таким образом, чтобы он, будучи высокоактивным катализатором образования хлора, в то же время был бы пассивен по отношению к образованию газообразного кислорода.

В настоящее время при производстве соды используются аноды на основе титана с комбинированным покрытием из оксидов RuO₂ и TiO₂. Здесь, однако, применение аморфных сплавов оказывается весьма перспективным, поскольку они обладают высокой каталитической активностью и коррозионной стойкостью.

В такой сильной коррозионной среде в качестве электродных

материалов пригодны сплавы, содержащие благородные металлы, однако чистые благородные металлы корродируют интенсивно, что понижает их каталитическую активность по отношению к образованию хлора. Активность благородных металлов по отношению к выделению хлора уменьшается в ряду элементов Pd>Ir>Ru≈Pt>Rh, хотя все эти элементы довольно активны по отношению к выделению кислорода. Быстрой закалкой жидкости наиболее легко получают сплавы с палладием; при этом они обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью в водных растворах хлоридов при повышенных температурах и являются хорошими катализаторами [19].

На рис. 9.28 приведены кривые анодной поляризации кристаллического палладия и аморфных сплавов Pd—P и Pd—Si в водном растворе при комнатной температуре. Поляризационные кривые палладия являются классическим примером анодной поляризации благородных металлов в этой среде. При повышении потенциала начиная от потенциала коррозии обнаруживается большой элект-

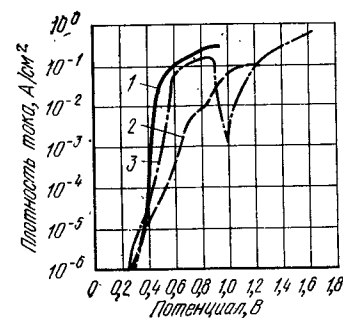


Рис. 9.28. Потенциодинамические кривые анодной поляризации аморфных сплавов Pd—Si (1) и Pd—P (2), а также чистого кристаллического палладия (3) в 4 н. водном растворе NaCl (рН 4) при комнатной температуре

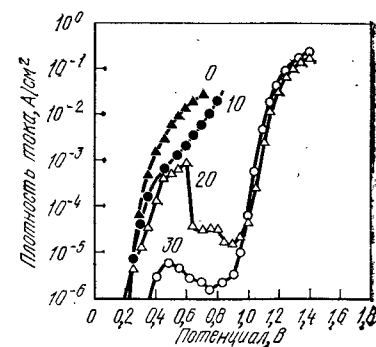


Рис. 9.29. Потенциостатические поляризационные кривые аморфных сплавов Pd—Rh—19P в 4 М растворе NaCl при 80°C [цифры у кривых — концентрация родия, % (ат.)]

рический ток, соответствующий активному растворению. При дальнейшем повышении потенциала электрический ток при пассивации снижается, а затем при появлении газообразного хлора он снова возрастает. Большой электрический ток в этой области потенциалов обусловлен именно процессом выделения газообразного хлора, хотя коррозия также вносит заметный вклад. В случае аморфных сплавов Pd—P электрический ток активного растворения ниже, чем в случае кристаллического палладия, и в области потенциалов выделения газообразного хлора коррозия не дает вклада в величину тока.

Идеальным электродным материалом является такой, в котором активного состояния не возникает вследствие самопассивации и при этом образование газообразного хлора при соответствующем потенциале не сопровождается коррозией. Это имеет место только тогда, когда максимальный ток активного растворения и минимальный ток пассивации малы, а коррозионная стойкость, естественно, велика. Для повышения коррозионной стойкости аморфных сплавов Pd—P весьма эффективно легирование их элементами подгруппы платины (Rh, Pt, Ir) [40]. На рис. 9.29 показаны кривые анодной поляризации аморфного сплава Pd—Rh—P при температуре, близкой к 80°C, в применяемом в промышленности для электролиза поваренной соли 4 М водном растворе NaCl (рН 4). Сплавы, содержащие >20% (ат.) Rh, пассивируются при довольно высоком потенциале, при еще большем потенциале ($\geq 1,0$ В) происходит выделение газообразного хлора и электрический ток быстро возрастает с повышением потенциала. Таким образом, если сплавы палладия, легированные подходящими элементами, аморфизуются, то их можно использовать как материалы для электродов, поскольку они соединяют в себе высокую каталитическую активность, способствующую выделению газообразного хлора, и высокую коррозионную стойкость.

В случае поляризации при высоких потенциалах в водных растворах поваренной соли обычно трудно что-либо сказать о чистоте получаемого газа, поскольку кроме хлора образуется еще и кислород. Применяя растворы, не содержащие ионы Cl^- , можно оценить активность материала в среде при образовании только газообразного кислорода. Были проведены измерения в 1 М водном растворе Na_2SO_4 (рН 4) при 80°C при анодной поляризации, т. е. при тех же температуре и рН, что и в случае 4 М водного раствора NaCl. Далее сравнили значения плотности электрического тока, полученные в этих двух растворах. В табл. 9.1 показано сравнение характеристик применяемых в настоящее время электродов из RuO_2/Ti с покрытием из RuO_2 и графитовых электродов с характеристиками активности различных аморфных сплавов. Плотность электрического тока в 1 М Na_2SO_4 в случае аморфных сплавов всегда ниже, чем в случае RuO_2/Ti . Это свидетельствует о том, что аморфные сплавы слабо способствуют выделению кислорода. Следовательно, можно предположить, что чистота газообразного хлора, получаемого в случае применения электродов из аморфных сплавов, будет высокая из-за низкого содержания кислорода. Кроме того, некоторые аморфные сплавы, как катализаторы для получения хлора более активны, чем RuO_2/Ti .

9.7.2. Катализаторы для синтеза этилена

Метан, этилен, пропилен и некоторые другие углеводороды можно получить при реакции водорода с оксидом углерода. Пропуская водяной пар через уголь или кокс, нагретый до белого каления, можно получить сырье для последующего органического

синтеза, исключаяющего использование нефти. В качестве катализаторов здесь применяются железо, кобальт и никель.

На рис. 9.30 приведены данные, позволяющие сравнить каталитическую активность аморфных сплавов Fe—Ni—Металлоид и кристаллических сплавов такого же химического состава [41]. Активность аморфного катализатора в реакциях синтеза при температурах, лежащих несколько ниже температуры кристаллизации аморфного сплава, примерно в 100 раз выше, чем активность кристаллического катализатора того же состава. Даже ленточные аморфные сплавы, рассмотренные в этой работе, имеющие удельную внешнюю поверхность 1 мм²/г, можно с успехом применять в качестве катализаторов.

Таблица 9.1. Плотность тока на электродах при поляризации при 1,15 В в водных растворах с рН 4 при 80 °С

Электрод	Плотность тока, А/м ²	
	4МNaCl	1МNa ₂ SO ₄
Аморфные сплавы:		
Pd—40Ir—19P	2000	5
Pd—30Ir—5Ti—19P	3000	2
Pd—30Ir—10Ti—19P	1500	5
Pd—30Ir—5Rh—19P	700	4
Pd—30Ir—5Pt—19P	860	17
Pd—30Ir—10Ru—19P	2200	28
Графит	41	20
RuO_2/Ti	1700	340

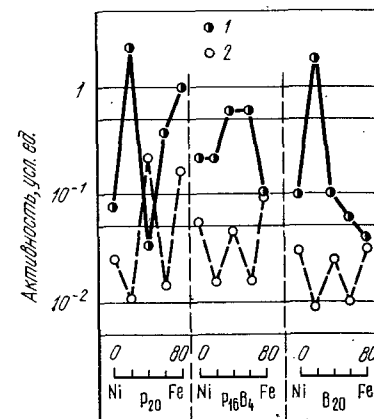


Рис. 9.30. Изменение каталитической активности аморфных сплавов Fe—Ni—Металлоид в реакциях водорода и СО в зависимости от химического состава сплава:

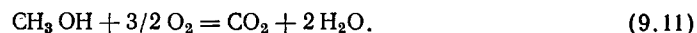
1 — аморфное состояние; 2 — кристаллическое состояние

Таким образом, аморфные сплавы имеют превосходные характеристики как катализаторы органического синтеза. В результате исследований в этом направлении, вероятно, появятся новые великолепные материалы.

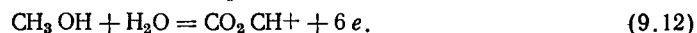
9.7.3. Материалы для топливных элементов, работающих на метаноле

Топливные элементы представляют собой устройства типа гальванических элементов, в которых химическая энергия, освобождающаяся при окислении топлива, непрерывно преобразуется непосредственно в электрическую энергию. Предполагают, что такие гальванические элементы, обладающие весьма высоким коэф.

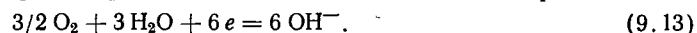
фициентом преобразования энергии и выделяющие в виде химических продуктов воду и углекислый газ, в будущем получат очень широкое распространение. Полная реакция, протекающая в метаноловом топливном элементе, выглядит так:



Эта реакция идет на двух полюсах — полюсе топлива и полюсе кислорода. В полюсе топлива происходит окисление метанола:



В полюсе кислорода происходит восстановление кислорода:



Если в качестве электродов такого гальванического элемента использовать материалы, обладающие высокой каталитической активностью как при восстановлении кислорода, так и при окислении топлива (метанола), то при непрерывной подаче топлива можно получить хорошую электрическую мощность элемента.

Аморфные сплавы, будучи однородными твердыми растворами даже при наличии сложного химического состава, должны быть довольно перспективными материалами для электродов, если бы они обладали нужной активностью поверхности. Однако пока не найдено таких аморфных сплавов, которые могли бы быть использованы в качестве катализаторов метаноловых топливных элементов в состоянии после закалки из расплава.

Эффективные аморфные катализаторы получаются после специальной обработки, активизирующей внешнюю поверхность аморфных сплавов [42]. Такая активационная обработка поверхности проводится следующим образом. Вначале аморфный сплав покрывается цинком. Затем проводится термическая обработка ниже температуры кристаллизации. Цинк осмотически диффундирует в сплав. Затем его растворяют в концентрированных растворах щелочей, в результате чего активность поверхности аморфного сплава получается сравнительно высокой.

К кристаллическим сплавам этот способ обработки применяется очень ограниченно, так как диффузия цинка происходит предпочтительно лишь по некоторым границам, что приводит после растворения цинка к выпадению только отдельных кристаллитов. При этом сплошность границ зерен ухудшается, сплав становится хрупким, а необходимое активирование поверхности не до-

стигается. Напротив, при проведении активационной обработки поверхности аморфных сплавов, если при термической обработке не происходит кристаллизации, цинк равномерно и ускоренно диффундирует в поверхностный слой сплава, в результате чего после растворения цинка каталитическая активность поверхности аморфного сплава существенно повышается.

На рис. 9.31 приведено сравнение активности платиновой черни и аморфных сплавов на основе палладия после активационной обработки поверхности. Видно, что каталитическая активность аморфных сплавов при окислении метанола выше, чем активность платиновой черни. Особенно интересно, что каталитическая активность платиновой черни с течением времени снижается, тогда как каталитическая активность аморфных сплавов гораздо более стабильна во времени. Это также является одним из преимуществ аморфных катализаторов.

9.8. АБСОРБЦИЯ ВОДОРОДА

В последнее время все больше начинает привлекать к себе внимание способ сохранения водорода (представляющего собой чистую энергию второго порядка) в гидридах. Сплавы, абсорбирующие водород, обычно состоят из металлов, легко образующих гидриды (Ti, Zr, Hf и др.), и металлов, не образующих гидриды (Mn, Fe, Co, Ni). Состав сплава подбирается таким образом, чтобы получилась надлежащая упругость диссоциации водорода [43]. Интересно, что химические составы таких сплавов близки к аморфизующимся составам. Известно, например, что интерметаллид ZrNi образует гидриды, тем самым в большом количестве¹ ($\text{H}/\text{M} \approx 1,5$) абсорбируя водород, который выделяется при нагреве до $\sim 300^\circ\text{C}$ [44]. Этот интерметаллид аморфизуется при закалке из жидкого состояния. Возникает вопрос, как влияет аморфизация на способность сплава к поглощению водорода, существует ли равновесное давление, которое можно было бы определить по кривым в координатах «давление — состав — температура» и как это связано с особенностями структуры аморфных гидридов.

Несмотря на большое число неясных вопросов можно насчитать лишь две-три работы, посвященных изучению абсорбции водорода аморфными сплавами. В ходе этих исследований установлено следующее.

1. Аморфные сплавы способны абсорбировать на 40—50% больше водорода, чем кристаллические сплавы [45].
2. Получено пока мало данных об изменении количества поглощенного аморфными сплавами водорода при большом числе циклов абсорбции и десорбции [46].

Интересно отметить также, что, в отличие от кристаллических сплавов, которые способны поглощать водород только в том слу-

¹ H/M — число атомов водорода, отнесенное к числу атома металла.
Прим. ред.

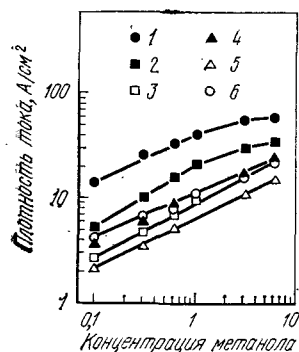


Рис. 9.31. Влияние концентрации метанола на скорость его окисления в 1 М растворе КОН при 30°C в топливном элементе при $-0,5 \text{ В}$ с электродами из платиновой черни или из аморфных сплавов Pd-P после активационной обработки поверхности:

- 1 — Pd—20 Pt—19 P (250°C);
- 2 — Pd—5 Ni—19 P (300°C);
- 3 — Pd—5 Ni—19 P (250°C);
- 4 — Pd—19 P (300°C);
- 5 — Pd—19 P (250°C);
- 6 — Pt/Pt

чае, если их состав отвечает стехиометрии интерметаллида, аморфные сплавы способны абсорбировать водород в широкой области химических составов. Однако, хотя однородность аморфной фазы при этом сохраняется, характеристики абсорбции водорода могут, вероятно, сильно изменяться в зависимости от химического состава.

9.8.1. Изменение аморфной структуры при абсорбции водорода

При абсорбции водорода аморфное состояние сохраняется. На рис. 9.32 показаны рентгеновские профили до и после абсорбции водорода аморфными сплавами системы Zr—Ni. Здесь же приведены значения температур кристаллизации сплавов T_x , а также температуры, при которых происходила абсорбция водорода и величина абсорбции. Из наличия широких слабых пиков, характерных для аморфной структуры, можно сделать вывод, что даже при

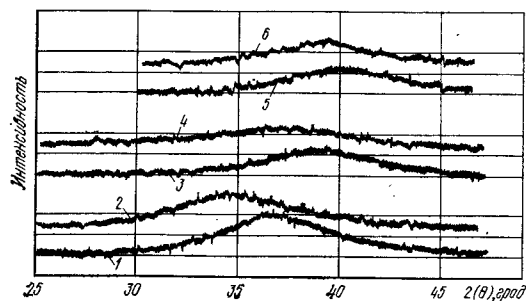


Рис. 9.32. Изменение профилей рентгеновских линий аморфных сплавов Zr—Ni при абсорбции водорода: 1 — Zr₆₇Ni₃₃, аморфное состояние после закалки; 2 — Zr₆₇Ni₃₃, абсорбция водорода при 473 K (1,2 H/M), $T_x=655$ K; 3 — Zr₅₀Ni₅₀, аморфное состояние после закалки; 4 — Zr₅₀Ni₅₀, абсорбция водорода при 523 K (0,9 H/M); $T_x=743$ K; 5 — Zr₃₇Ni₆₃, аморфное состояние после закалки; 6 — Zr₃₇Ni₆₃, абсорбция водорода при 523 K (0,5 H/M), $T_x=800$ K

большом количестве абсорбированного водорода аморфное состояние сохраняется. Однако абсорбция водорода, приводит к увеличению ширины пиков и к их смещению в сторону меньших углов. Неустойчивое химическое соединение Zr₂Ni при реакции с водородом разлагается на Zr₂H и ZrNiH_{2,5} [48], а, как видно из рисунка, аморфный сплав такого же состава (Zr₆₇Ni₃₃) сохраняет аморфную структуру даже в результате абсорбции при 734 K. Таким образом, этот сплав в аморфном состоянии более устойчив к абсорбции водорода, чем в кристаллическом.

В табл. 9.2 описаны изменения структуры, сопровождающие абсорбцию водорода различными аморфными сплавами, приведены характеристики условий абсорбции и значения температур кристаллизации. В сплаве Zr₅₀Cu₅₀ при абсорбции водорода кристаллизация происходит при температурах ниже температуры кристаллизации для исходного сплава, при этом сплав распадается на металлическую медь и ZrH₂. В сплавах Zr—Ni, Nb—Ni, Ti—Cu

Таблица 9.2. Изменение структуры аморфных сплавов при абсорбции водорода

Сплав	Температура кристаллизации T_x , K	Рентгеновская дифракция*		Условия абсорбции			Источник
		до абсорбции	после абсорбции	количество абсорбента, H/M	давление, МПа	температура, K	
Zr ₅₀ Cu ₅₀	720	A	C	0,2	3	350	[4]
Zr ₅₀ Ni ₅₀	743	A	A	0,9	5	523	[5]
Zr ₆₇ Ni ₃₃	655	A	A	1,2	5	523	[5]
Zr ₃₇ Ni ₆₃	800	A	A	0,5	5	523	[5]
Nb ₄₀ Ni ₆₀	930	A	A	—	—	—	[4]
Nb ₅₀ Ni ₅₀	940	A	A	—	—	—	[4]
Ti ₅₀ Cu ₅₀	703	A	A	0,66	0,1	300	[3]

* A — аморфная фаза; C — кристаллическая структура (C=Cu+ZrH₂).

аморфное состояние сохраняется и при абсорбции водорода. Образование гидридов металлов происходит по экзотермическим реакциям, поэтому предполагают, что во время поглощения водорода повышается температура. При определении температуры абсорбции водорода необходимо учитывать повышение температуры за счет экзотермической реакции. Работы, посвященные исследованию аморфной структуры после абсорбции водорода, пока еще немногочисленны, но качественно уже можно сказать следующее.

1. Смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов свидетельствует об увеличении межатомных расстояний при абсорбции водорода (см. рис. 9.32).
2. Водород внедряется в многочисленные поры, что вызывает увеличение ширины дифракционных максимумов (рис. 9.33).

Недавно в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов подробно выяснено расположение атомов водорода в аморфной структуре. Атомы водорода окружают атомы гидридообразующих элементов, содержащихся в сплаве.

Предполагают, что в этих областях образуется своего рода квазикристаллическая решетка, однако детали здесь пока не ясны.

9.8.2. Диаграммы «давление — состав — температура»

Для того, чтобы охарактеризовать реакцию между каким-либо веществом и газом, надо знать три параметра: давление, состав

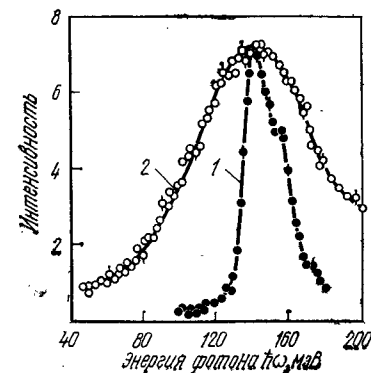


Рис. 9.33. Нейтронная дифракция в кристаллах TiCuH_{0,93} (1) и в аморфном сплаве TiCuH_{1,5} (2) при 78 K

газа и температуру. Это относится и к абсорбции водорода. Важную информацию дают так называемые диаграммы «давление — состав — температура» (ДСТ). В настоящее время ДСТ-диаграммы известны только для трех аморфных сплавов: $Zr_{50}Ni_{50}$ [47], $Zr_{36}Ni_{64}$ [46], $Zr_{47}Co_{53}$ [47]. Из них только сплав $Zr_{50}Ni_{50}$ соответствует по составу кристаллам интерметаллида $ZrNi$, поэтому в этом случае можно сравнить ДСТ-диаграммы для кристаллической и аморфной фаз.

На рис. 9.34 показаны ДСТ-диаграммы абсорбции — десорбции водорода аморфным (черные кружочки) и кристаллическим сплавами $Zr_{50}Ni_{50}$ при 573 К. Отчетливо видно различие между кристаллическим и аморфным состояниями. Так, в случае кристаллов, когда количество абсорбированного водорода составляет 0,5—1,1 [Н/М] давление водорода практически постоянно — наблюдается плато. Плато давления появляется и в случае сосуществования двух кристаллических фаз. На рис. 9.33 плато соответствует именно такому случаю — сосуществованию $ZrNiH$ и $ZrNiH_3$. В случае аморфной фазы плато не появляется и с увеличением количества поглощенного водорода давления водорода возрастает. Это повышение давления, однако, не подчиняется правилу Гилберта $[H] = \alpha p^{1/2}$. В настоящее время не известны аморфные сплавы, у которых наблюдалось бы отчетливое плато. Вероятно, плато должно появляться при образовании квазигидридов в аморфной структуре.

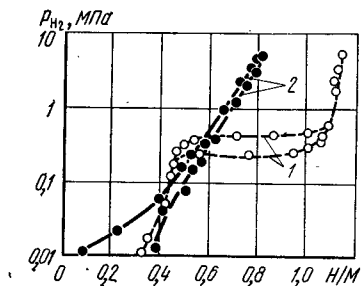


Рис. 9.34. Абсорбция водорода кристаллическим (1) и аморфным (2) сплавами $Zr_{50}Ni_{50}$. Связь между давлением водорода и количеством поглощенного водорода при 573 К

Рис. 9.35. Зависимость количества абсорбированного водорода от концентрации циркония. Как уже говорилось, количество водорода, абсорбированного кристаллическими сплавами $Zr-Ni$, велико. В случае аморфных сплавов максимальное количество абсорбированного водорода линейно возрастает с повышением концентрации циркония. Известно, что кристаллический цирконий образует гидрид ZrH_2 , поэтому полагают, что и в аморфном состоянии два атома водорода и один атом циркония связаны. Следовательно, в аморфных сплавах $Zr-Ni$ максимальное количество абсорбированного водорода в большей степени определяется количеством циркония в сплаве, чем величиной и числом мест внедрения водорода. Отсюда можно предположить, что способность аморфных сплавов абсорбировать водород определяется не только числом выгодных позиций для внедрения водорода, но и количественным содержанием гидридообразующих элементов.

9.8.3. Максимальное количество абсорбированного водорода

Наиболее интересен вопрос, как изменяется количество абсорбированного водорода при аморфизации. В табл. 9.3 приведены значения максимального количества абсорбированного водорода различными кристаллическими и аморфными сплавами. Кристаллические сплавы $Zr-Ni$ [46, 47], в отличие от сплавов $Ti-Cu$ [45] и $Zr-Co$ [47], поглощают больше водорода, чем аморфные сплавы. Например, кристаллы $Ti_{50}Cu_{50}$ абсорбируют 0,47 [Н/М], а аморфная фаза того же состава — 0,68 [Н/М], т. е. на 45% больше. Этот факт отражает то обстоятельство, что в аморфной фазе мест проникновения водорода больше, чем в кристалле. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [49] показывают, что водород в кристалле занимает положения в центрах тетраэдров, образованных четырьмя атомами титана. Предполагают, что в аморфном

Таблица 9.3. Максимальное количество водорода, абсорбируемого аморфными сплавами

Сплав	[Н/М] крист	[Н/М] аморф	Температура абсорбции, К	Давление при абсорбции, МПа	Источник
$Ti_{50}Cu_{50}$	0,47	0,68	300	0,1	[3]
$Ti_{65}Cu_{35}$	0,92	1,15	300	0,1	[3]
$Zr_{36}Ni_{64}$	0,27	0,29	533	3,00	[4]
	0,63	0,41	433	3,0	
	0,66	0,54	333	3,0	
$Zr_{50}Ni_{50}$	1,5	0,90	523	5,0	[5]
$Zr_{67}Ni_{33}$	1,33	1,20	523	5,0	[5]
$Zr_{47}Co_{53}$	0,70	0,85	573	5,0	[5]

сплаве $Ti_{50}Cu_{50}$ атомы водорода также располагаются в центрах тетраэдров из атомов титана, но так как в аморфной структуре тетраэдры, окружающие атом водорода, отличаются от таковых в кристаллах, число положений, в которых могут находиться атомы водорода, гораздо больше, чем в кристаллах. Поэтому максимальное количество абсорбированного аморфными сплавами водорода также гораздо выше, чем в случае кристаллов того же состава.

На рис. 9.35 представлена зависимость максимального количества абсорбированного водорода в кристаллических и аморфных сплавах $Zr-Ni$ от концентрации циркония. Как уже говорилось, количество водорода, абсорбированного кристаллическими сплавами $Zr-Ni$, велико. В случае аморфных сплавов максимальное количество абсорбированного водорода

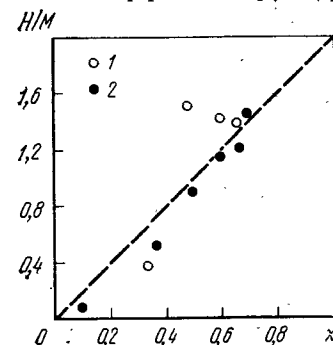


Рис. 9.35. Зависимость количества абсорбированного водорода от концентрации циркония. Как уже говорилось, количество водорода, абсорбированного кристаллическими сплавами $Zr-Ni$, велико. В случае аморфных сплавов максимальное количество абсорбированного водорода

линейно возрастает с повышением концентрации циркония. Известно, что кристаллический цирконий образует гидрид ZrH_2 , поэтому полагают, что и в аморфном состоянии два атома водорода и один атом циркония связаны. Следовательно, в аморфных сплавах $Zr-Ni$ максимальное количество абсорбированного водорода в большей степени определяется количеством циркония в сплаве, чем величиной и числом мест внедрения водорода. Отсюда можно предположить, что способность аморфных сплавов абсорбировать водород определяется не только числом выгодных позиций для внедрения водорода, но и количественным содержанием гидридообразующих элементов.

Основываясь на таком механизме абсорбции водорода, можно предположить, что абсорбция водорода практически отсутствует в аморфных сплавах, содержащих большие количества металлои-

дов с малыми атомными диаметрами (C, B, P, Si), которые занимают положения, пригодные для внедрения водорода. Это предположение подтверждается экспериментально. Например, известно, что максимальное количество абсорбированного водорода уменьшается, если в аморфные сплавы Ti—Ni добавить бор и кремний. Следовательно, количество водорода, абсорбированного аморфными сплавами металл-металл, можно регулировать.

9.8.4. Характеристики аморфных материалов как абсорбатов водорода

Для известных в настоящее время кристаллических абсорбатов водорода ниже приведены значения максимальных количеств абсорбированного водорода и средней упругости диссоциации при определенной температуре:

Сплав	LaNi ₅	FeTi	Mg ₂ Ni
[H/M] _{max}	1,0	0,95	1,30
Давление при абсорбции, МПа	0,3	0,5	0,4
Температура абсорбции, К	294	303	571

Если сравнить эти характеристики с количеством водорода, приходящимся на 1 моль аморфных сплавов, то можно заметить, что аморфные сплавы обладают такой же абсорбирующей способностью, как и кристаллические. Однако по массовым концентрациям аморфные сплавы отстают.

Обычно к абсорбатам водорода предъявляют следующие требования.

1. Количество абсорбированного водорода должно быть большим.

2. Теплота образования гидридов должна быть мала, при этом должна сохраняться соответствующая средняя упругость диссоциации водорода в области комнатных температур.

3. Циклы абсорбции и десорбции водорода не должны укорачиваться, а абсорбирующая способность не должна ухудшаться.

4. Абсорбирующая способность не должна ухудшаться в зависимости от загрязнения водородного газа разного рода примесями.

5. Абсорбат должен быть дешевым.

Вопрос о том, можно ли использовать аморфные сплавы в качестве материалов, поглощающих водород, до сих пор полностью не решен. Тем не менее понятно, что в аморфных сплавах тенденция к сокращению циклов абсорбции и десорбции водорода выражена относительно слабо. Кроме того, в случае аморфных сплавов количество абсорбированного и десорбированного водорода при низких температурах достаточно велико. В будущем, вероятно, можно ожидать применения аморфных металлов в качестве абсорбатов водорода, так как они имеют очевидные преимущества: возможность широкого выбора химического состава, большую величину максимального абсорбированного количества водорода, независимость абсорбирующей способности от степени загрязненности газа и т. д.

Глава 10. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время происходит интенсивный процесс изучения возможностей практического использования аморфных металлических материалов. Уже имеется довольно большое число успешных разработок. В данной главе в общих чертах анализируются различные факторы, влияющие на свойства аморфных металлов, описываются примеры их практического применения, а также рассматриваются основные тенденции в этом направлении.

10.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

На протяжении всего изложения мы старались подчеркнуть ту мысль, что свойства аморфных металлов в большей или меньшей степени формируются под воздействием многообразных факторов. В табл. 10.1 схематично показаны основные аспекты влияния различных внутренних и внешних условий на характеристики аморфных металлов. При разработке материалов для практического использования необходимо в полной мере учитывать все эти условия, но в первую очередь это относится, разумеется, к технологическим факторам.

Таблица 10.1. Факторы, контролирующие свойства аморфных металлов

Свойство	Контролирующие факторы	
	внешние	внутренние
Способность к аморфизации	Температура	Атомные конфигурации
Термическая стабильность	Давление	Электронные состояния
Электросопротивление (сверхпроводимость)	Скорость охлаждения	Химический состав
Термическая стабильность	Деформация	Структура
Упругость	Атмосфера	Диффузия
Твердость, прочность		Превращения
Пластичность, вязкость		
Магнитная проницаемость		
Коррозионная стойкость		

В случае кристаллических металлических материалов важными факторами, влияющими на их свойства, являются химический состав сплава, термическая и механическая обработки, позволяющие управлять структурой металла. О важности этих факторов свидетельствует хотя бы то обстоятельство, что в ходе технического прогресса выделились соответствующие отрасли науки и техники. Все это в равной степени должно относиться и к аморфным металлам, технологические аспекты получения и обработки которых в буду-

щем, вероятно, перерастут в крупномасштабные научно-исследовательские задачи промышленного характера. К главным технологическим аспектам, контролирующим свойства аморфных металлов, по-видимому, следует отнести:

- условия охлаждения при изготовлении (в частности, здесь важна скорость охлаждения);
- химический состав сплава;
- механическая обработка (деформация);
- термическая обработка;
- воздействие внешней среды (например, атмосферного воздуха).

Существенным отличием аморфных металлов от кристаллических является необходимость проведения быстрого охлаждения при их производстве. В процессе охлаждения расплавленный металл аморфизируется только при наличии необходимых для этого условий. Эти условия подробно рассмотрены в главе 2, из них наиболее важным является обеспечение нужной скорости охлаждения. Серьезного внимания заслуживает также вопрос о том, как изменяются свойства и стабильность аморфной фазы в зависимости от условий охлаждения. Кроме того, поскольку аморфная структура является термодинамически неравновесной, она в большей мере, чем кристаллическая, чувствительна к таким внешним воздействиям, как температура, давление, деформация. Это в значительной степени определяет технологические схемы термической и механической обработки. При этом нужно учитывать, что в аморфных металлах отсутствуют такие присущие кристаллическим металлам дефекты, как примеси, сегрегации, дендритная неоднородность, границы зерен, поэтому микроскопические изменения атомных конфигураций в аморфных металлах (структурная релаксация, изменение ближнего порядка и т. д.) и кристаллизация (фазовое расслоение и выделение кристаллических фаз) довольно сильно отражаются на свойствах.

10.1.1. Влияние условий охлаждения

Аморфные металлы можно получать весьма разнообразными способами (см. гл. 2). Условия охлаждения и механизмы аморфизации при этом различаются. В случае применения методов напыления, распыления и металлизации полной ясности в отношении механизмов аморфизации и условий охлаждения пока нет. Что касается получения аморфных металлов методами закалки из жидкого состояния, то эти случаи исследованы достаточно подробно, но поскольку все же имеются ощутимые различия как в процессах затвердевания, так и в условиях охлаждения при применении разных модификаций метода, в полной мере оценить влияние охлаждения на свойствах аморфных металлов здесь пока также не представляется возможным. Сложность проблемы заключается также и в том, что влияние охлаждения на свойства того или иного аморфного сплава тесно связано с его способностью к аморфизации. Поэтому пока необходимо в каждом случае проводить тщательное исследо-

вание на данном конкретном сплаве при использовании данной конкретной установки для аморфизации.

В общих чертах, однако, известно, как влияет скорость охлаждения при получении аморфных металлов на такие их свойства, как, например, температура кристаллизации, вязкость, магнитная проницаемость, упругость и др. Установлено, что это влияние весьма существенно, поэтому для массового производства аморфных металлических материалов важным вопросом является обеспечение достаточно надежной регулировки условий охлаждения.

10.1.2. Влияние химического состава

Свойства аморфных металлов и сплавов могут сильно изменяться в зависимости от их химического состава. То обстоятельство, что, в отличие от стабильного кристаллического состояния, при получении аморфного состояния можно достаточно произвольно смешивать многие элементы, весьма существенно отражается на особенностях аморфных сплавов, сильно отличающихся по свойствам от своих кристаллических аналогов. В этом смысле крайне необходима разработка методов прогнозирования составов аморфных сплавов.

В главе 2 была дана общая классификация аморфных сплавов, согласно которой их относят к одному из двух классов: к сплавам типа металл-металлоид и к сплавам типа металл-металл, в зависимости от того, какой элемент — металл или металлоид — является аморфизатором. Например, в качестве металлоидов — аморфизаторов железа обычно служат бор, углерод, кремний и фосфор. Свойства аморфного сплава, естественно, существенным образом зависят от того, какой из этих элементов вводится как аморфизатор. По данным, приведенным в табл. 10.2, можно судить о влиянии аморфизирующих металлоидов на свойства сплавов на основе железа. Видно, что влияние это различно. Табл. 10.2 составлена по данным, приведенным ранее на рис. 2.17 (способность к аморфизации), рис. 4.20 (термическая стабильность), рис. 8.4 (твердость), рис. 4.13 и 4.14 (сопротивление охрупчиванию), рис. 9.4 (коррозионная стойкость). Использован также и рис. 10.4 (магнитная индукция насыщения и температура Кюри).

Среди сплавов типа металл-металл предполагается пока широко использовать только сплавы (Fe, Co, Ni)₉₀Zr₁₀.

10.1.3. Влияние деформации

В условиях многоосного напряженного состояния аморфные металлы можно подвергать значительным деформациям при прокатке, изгибе, волочении (см. гл. 8). Пластическая деформация при таких обстоятельствах, естественно, отражается на свойствах аморфных металлов. Это проявляется главным образом через изменение структуры и повышение уровня внутренних напряжений. Упругая энергия накапливается за счет концентрации напряжений вблизи

Таблица 10.2. Влияние металлоидов на свойства аморфных сплавов на основе железа*

Параметр	Металлоидные элементы**					Сочетания металлоидов в порядке убывания свойства				
	B	C	Si	P	Ge	1	2	3	4	5
Расход сырья	4	1	3	2	5	P	P-C	C-B	P-B	Si-B
Способность к аморфизации	1	3	4	2	5	P-C	P-B	B	P-Si	P
Термическая стабильность	2	4	1	5	2	Si-B	P-Si	B	B-C	B-Ge
Прочность, твердость	1	2	3	4	5	B	B-C	Si-B	B-P	P-C
Сопротивление охрупчиванию	2	3	1	5	4	Si-B	B	B-C	B-Ge	P-C
Коррозионная стойкость	3	2	4	1	5	P-C	P	P-Si	P-Ge	B-C
Магнитная релаксация	2	1	3	5	4	P-B	Si-B	P-B	P-C	P-Ge
Температура Кюри	3	4	2	5	1	B-C	Si-B	B-Ce	P-Si	P-Si

* Для сплавов Fe₈₀ Металлоид 20.

** Цифры указывают предпочтительность того или иного металлоида для данного свойства (1 — наиболее предпочтительный металлоид, ... 5 — наименее предпочтительный металлоид).

участков пересечения полос скольжения, а структурные изменения происходят только в пределах этих полос. Пластическая деформация приводит к изменению атомных конфигураций в аморфных металлах. Если анализировать структуру методами рентгеновской дифракции, то можно обнаружить, что при деформации 5—10% проходит структурная релаксация, изменяется ближний порядок, и, как предполагают, возникает своего рода упорядоченное состояние. Деформация вызывает повышение прочности и модуля Юнга¹. В качестве примера на рис. 10.1 приведены диаграммы «напряжение — удлинение» аморфного сплава Fe₇₅Si₁₀B₁₅ после деформации волочением с коэффициентом обжатия 36 и 85%. Исходный закаленный материал имел прочность 2,8 ГН/м², после волочения с обжатием 36% прочность повысилась до 3,7 ГН/м², при этом возросло также и предельное удлинение и наклон диаграмм (т. е. повысился модуль Юнга). Однако после волочения с обжатием 85% прочность снижается. Это произошло вследствие концентрации напряжений в местах пересечения полос скольжения и вызванного ею зарождения пор.

¹ В ферромагнитных сплавах увеличение модуля Юнга, хотя бы частично, может быть связано с уменьшением подвижности границ доменов и, соответственно, уменьшением ферромагнитной аномалии упругих свойств (Δ-эффекта). Прим. ред.

Механическая обработка приводит к повышению электросопротивления и к снижению магнитной проницаемости, а также влечет за собой более или менее заметные изменения других физических свойств. При нагреве до температур, лежащих ниже температуры кристаллизации, эффекты, вызванные деформацией, большей частью исчезают и происходит восстановление физических свойств до их значений перед деформацией.

10.1.4. Влияние термической обработки

Как указывалось в главах 3 и 4, при нагреве аморфных металлов, за счет протекания процессов структурной релаксации, происходит уменьшение свободного объема и возникает топологический и химический ближний порядок¹. Кроме того, происходит фазовое расслоение и выпадение кристаллов. Структурная релаксация при нагреве до относительно низких температур связана с диффузией на короткие расстояния (кажущаяся энергия активации ~0,5 эВ). Фазовое расслоение и выделение кристаллов связаны с диффузией на большие расстояния (кажущаяся энергия активации ~1 эВ). Локальные остаточные напряжения, возникшие в ходе затвердевания расплава, частично устраняются при нагреве до температур ниже температуры кристаллизации.

При термической обработке аморфных сплавов на стадии, предшествующей кристаллизации, наблюдаются изменения физических свойств. Об этом уже подробно говорилось в разделе 4.2. Например, хорошо известны соответствующие изменения магнитных свойств и пластичности. При термической обработке с кристаллизацией аморфные металлы практически утрачивают свои отличительные свойства. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе температурных и временных режимов термической обработки с тем, чтобы сохранить присущие аморфным металлам специфические качества.

10.1.5. Влияние атмосферы

Аморфные металлы по-разному ведут себя в той или иной атмосфере. Хорошим примером этому может служить явление статиче-

¹ Следует подчеркнуть, что устранение свободного объема и изменение топологического ближнего порядка — тесно связанные процессы: первый из них всегда обуславливает второй. Прим. ред.

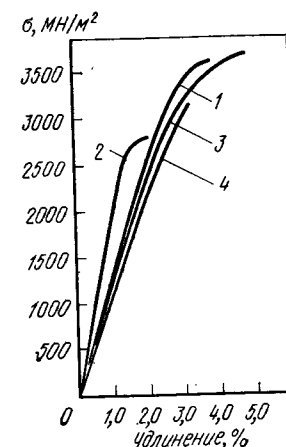


Рис. 10.1. Влияние волочения на диаграммы деформации аморфного сплава Fe₇₅Si₁₀B₁₅ (скорость деформирования $4,17 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹): 1 — волочение (R=85%); 2 — проволока из углеродистой стали (диаметр 0,18 мм); 3 — волочение (R=36%); 4 — закаленный аморфный сплав

ской усталости, описанное в главе 8. Так, в сплавах на основе железа наблюдается снижение предела усталости и времени до разрушения вследствие того, что водород из поверхностной пленки оксидов (ржавчины), образующейся на поверхности под действием влаги воздуха, поглощается сплавом и вызывает его охрупчивание. Влияние влажности воздуха отчетливо проявляется также и на динамической усталости. Водородное охрупчивание и в этом случае служит причиной разрушения. Поэтому при разработках необходимо учитывать и подобное влияние атмосферы на свойства аморфных металлов.

10.2. СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИМЕРЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Выше были рассмотрены различные технологические факторы, которые необходимо учитывать при разработке практического применения аморфных металлических материалов. В этом разделе будут описаны некоторые приемы прогнозирования сплавов с конкретными свойствами и показаны примеры использования этих сплавов.

10.2.1. Высокопрочные материалы

Аморфные металлы можно использовать как материалы, имеющие высокие характеристики прочности и пластичности. Уже в 1974 г. высказывались предположения о возможности применения аморфных сплавов в различных конструкциях в сочетании с пластмассами и резинами, а также для изготовления пружин, малогабаритного режущего инструмента и т. д. Основными препятствиями здесь являлись высокая стоимость сырья, слабая устойчивость против нагрева и невозможность получения материала в ином виде, чем лента. Однако недавно с появлением методов вытягивания волокон из вращающегося барабана появилась возможность получать тонкую проволоку круглого сечения (диаметром 200 мкм) из аморфных сплавов на основе железа. Это явилось новым стимулом для изучения возможностей аморфных металлов как высокопрочных материалов. По своей прочности и пластичности проволока из аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ превосходит даже стальную рояльную проволоку. Поэтому данный аморфный сплав весьма перспективен для использования, например, в качестве шинного корда.

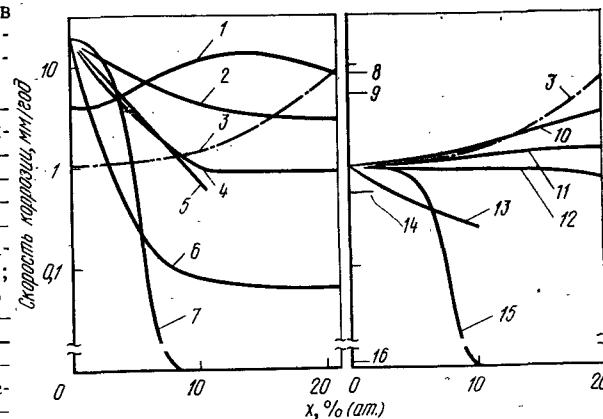
Как видно из табл. 10.2, прочность сплавов железа с металлоидами понижается в ряду элементов В, С, Si, Р, Ge. Сплавы Fe—В имеют наиболее высокую прочность (например, в случае сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ прочность составляет 3500 МН/м²). Однако, поскольку эти сплавы обладают низкой способностью к аморфизации, они не могут быть использованы для массового производства тонкой аморфной проволоки. В этом смысле наиболее удачным высокопрочным аморфным материалом является сплав $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. В будущем этот сплав должен составить серьезную конкуренцию существующим высокопрочным материалам.

10.2.2. Коррозионностойкие материалы

Аморфные металлы в химическом отношении являются более активными, чем кристаллические. Однако, те аморфные сплавы, которые содержат хром и другие элементы, способствующие формированию пассивирующей пленки, обладают значительной коррозионной стойкостью (см. гл. 9). Для сплавов на железной основе, обладающих высокой коррозионной стойкостью, аморфизаторами

Рис. 10.2. Влияние легирования на скорость коррозии аморфных сплавов на железной и кобальтовой основах в 1 н. растворе HCl:

1 — $\text{FeCr}_{13}\text{B}_{20}$; 2 — $\text{FeCo}_{13}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 3 — кристаллический сплав FeCr; 4 — $\text{FeNi}_{13}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 5 — $\text{FeW}_{13}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 6 — $\text{FeMo}_{13}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 7 — $\text{FeCr}_{13}\text{P}_{13}\text{C}_7$; 8 — нержавеющая сталь 30Cr—2Mo; 9 — нержавеющая сталь 340; 10 — $\text{CoFe}_{13}\text{P}_{13}\text{B}_7$; 11 — $\text{CoCr}_{13}\text{B}_{20}$; 12 — $\text{CoNi}_{13}\text{P}_{13}\text{B}_7$; 13 — $\text{CoMo}_{13}\text{P}_{13}\text{B}_7$; 14 — нержавеющая сталь; 15 — $\text{CoCr}_{13}\text{P}_{13}\text{B}_7$; 16 — хасталлой X



являются фосфор и углерод или фосфор и бор (см. табл. 10.2). С точки зрения способности сплавов к аморфизации лучшим является сочетание фосфора и углерода. На рис. 10.2 показано влияние легирующих элементов на скорость коррозии аморфных сплавов на железной основе в 1 н. водном растворе HCl. Здесь же для сравнения показана коррозионная стойкость различных кристаллических нержавеющих сплавов. Как видно из рисунка, в случае аморфных сплавов на железной основе наилучшую коррозионную стойкость имеют сплавы Fe—Cr—P—C, а в ряду элементов Mo, W, Ni, Co коррозионная стойкость уменьшается. Такая же тенденция присуща и сплавам на кобальтовой и никелевой основах. Сплав $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, пассивируясь даже в таком концентрированном растворе, как 12 н. раствор соляной кислоты при 60°C, почти не корродирует. По своей коррозионной стойкости этот сплав превосходит даже металлический тантал. Интересно, что подбирая соответствующим образом состав аморфных сплавов, можно управлять их коррозионной стойкостью.

Примеры практического использования такой сверхвысокой коррозионной стойкости пока еще малочисленны. Сейчас разрабатываются электродные материалы, фильтры, работающие в растворах кислот, морской воде, сточных водах, материалы, предназна-

ченные для производства соды, материалы для топливных элементов. В будущем, если технология аморфных материалов позволит получать высокое качество поверхности, коррозионностойкие аморфные сплавы найдут себе самые разнообразные применения.

10.2.3. Магнитно-мягкие материалы

Аморфные сплавы, содержащие большие количества магнитных элементов, могут обладать довольно высокой индукцией насыщения. Поскольку аморфные материалы не имеют дефектов, повышающих сопротивление движению границ доменов, и в них отсутствует кристаллографическая анизотропия, то они представляют собой превосходные практически изотропные магнитомягкие материалы. Кроме того, магнитное состояние аморфных сплавов можно изменять непрерывно, в широком диапазоне варьируя их химический состав. Поэтому можно получать сплавы с заранее заданными магнитными характеристиками, что является существенным преимуществом аморфных материалов.

Магнитные аморфные сплавы содержат большие количества немагнитных металлов и металлоидов, поэтому их намагниченность насыщения и температура Кюри, как правило, ниже, чем у кристаллов. В настоящее время с точки зрения практического использования особенно привлекают внимание две системы сплавов, приведенные на рис. 10.3. У этих сплавов максимальная индукция на-

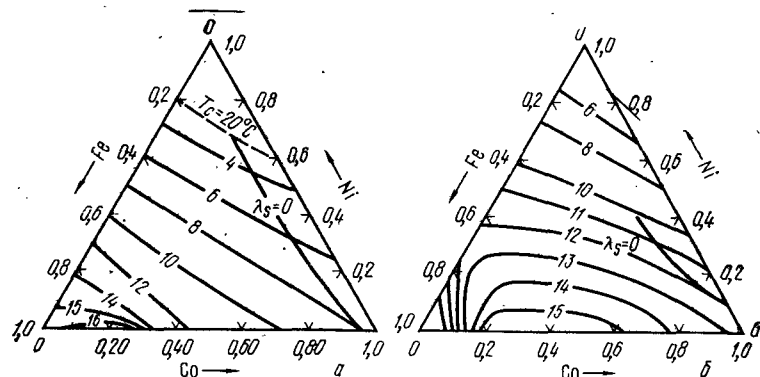


Рис. 10.3. Магнитная индукция насыщения при комнатной температуре (цифры у кривых, 10^{-1} Тл) аморфных сплавов $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (а) и $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{90}\text{Zr}_{10}$ (б) и составы, отвечающие нулевой магнитострикции ($\lambda_s = 0$)

сыщения составляет почти 1,6 Тл. Эти сплавы имеют превосходную магнитную проницаемость, поэтому они очень перспективны как магнитные материалы. Пока не найдено других магнитных материалов, которые, имея столь хорошие магнитные характеристики, обладали бы также и высоким электросопротивлением, твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Для получения высокой индукции насыщения требуется разработка специальных химических составов. На рис. 10.4 приведены данные, показывающие влияние металлоидов на магнитную индукцию насыщения и температуру Кюри аморфных сплавов на основе железа. Наилучшее сочетание металлоидов приведено в табл. 10.2. Видно, что наибольшую индукцию насыщения имеют сплавы $\text{Fe}-\text{B}$ и $\text{Fe}-\text{B}-\text{C}$. Однако с учетом способности к аморфизации предпочтительными являются сплавы $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$. В настоящее время разработки аморфных магнитных материалов сосредоточиваются главным образом на сплавах с кремнием и бором.

Среди аморфных металлических материалов магнитные материалы применяются наиболее широко. В Японии и США они уже используются для изготовления магнитных экранов, магнитных головок, микрофонов, различных элементов звуковоспроизводящих устройств, магнитострикционных линий задержки, фильтров, сердечников управляющих обмоток и т. д. Ведутся новые успешные разработки. Примеры использования аморфных магнитных сплавов приведены в табл. 10.3.

Магнитные аморфные сплавы обычно подразделяют на материалы с высокой магнитной индукцией и материалы с высокой магнитной проницаемостью.

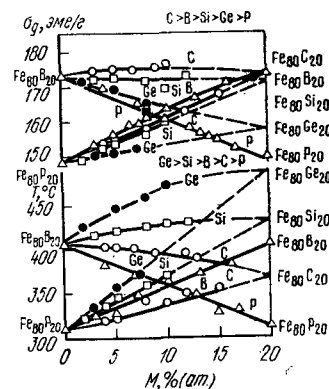


Рис. 10.4. Влияние металлоидов на намагничивание насыщения σ_s и температуру Кюри аморфных сплавов на основе железа

Таблица 10.3. Примеры применения аморфных магнитных материалов

Свойство	Применение
Высокая магнитострикция	Магнитострикционные вибраторы, линии задержки, датчики для пониженных температур, элементы рычажных систем
Магнитная проницаемость и низкие потери	Мощные трансформаторы, преобразователи, строчные трансформаторы, дроссели
Магнитная проницаемость и прямоугольная петля гистерезиса	Магнитные усилители, магнитные фазовращатели, магнитные модуляторы
Магнитная проницаемость и коррозионная стойкость	Магнитные сепараторы, фильтры
Высокая магнитная проницаемость	Магнитные головки, магнитные экраны, магнетометры, сигнальные устройства
Температурная зависимость магнитной проницаемости	Термочувствительные элементы, регуляторы температур

Таблица 10.4. Магнитные характеристики типичных аморфных материалов с высокой магнитной индукцией

Сплав	B_s , Тл	H_c^* , А/м	Потери, Вт/кг	T_c^* , °C	B_r/H_c^*	B_r/B_s	ρ , мКОМ·см	λ_s
$Fe_{80}B_{20}$ (Metglas 2605)	1,60	2,4	0,44 (W1,45T ₄ /60Гц)	374	$32 \cdot 10^4$	0,77	145	$31 \cdot 10^{-6}$
$Fe_{88}B_2C_7$	1,80	12,0	0,51 (W17/60)	—	—	—	—	—
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}^{**}$ (Amomet)	1,55	4,8	—	447	$21 \cdot 10^4$	0,90	155	$33 \cdot 10^{-5}$
$Fe_{88}Si_8B_{10}$ (Amomet)	1,60	2,4	0,24 (W16/60)	—	—	0,75	—	—
$Fe_{81}B_{18}Si_4C_2$ (Amomet)	1,60	0,6	0,06 (W13/50)	400	$180 \cdot 10^4$	0,90	125	$40 \cdot 10^{-6}$
$Fe_{81}B_{18}Si_{13,5}C_{1,5}$ (Metglas 2605 SC)	1,60	4,8	0,26 (W12,6/60)	370	$18 \cdot 10^4$	0,70	125	—
Изотропная кремнистая сталь	2,00	8,0	1,5 (W13/60)	740	$4 \cdot 10^4$	0,72	47	$10 \cdot 10^{-6}$

* Величины получены при термической обработке в магнитном поле.

** Сплав получен закалкой в валках; остальные сплавы получены закалкой на диске.

Материалы с высокой магнитной индукцией

Наиболее интенсивно в последнее время продвигаются разработки аморфных материалов для сердечников низкочастотных (50—60 Гц) трансформаторов. Как видно из табл. 10.4, основной характерной особенностью аморфных магнитных сплавов является то, что потери энергии на перемагничивание в сердечнике, связанные с вихревыми токами, крайне малы вследствие высокого значения удельного электросопротивления и малой толщины ленты¹. Данное обстоятельство можно эффективно использовать. Так, потери в сердечниках из аморфного сплава $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ составляют 0,06 Вт/кг, т. е. примерно в двадцать раз ниже, чем потери в текстурованных листах трансформаторной стали.

Сейчас в США и Японии осуществляется пробное производство трансформаторов. В Японии применяются аморфные сплавы $Fe_{78}B_{14}Si_8$ и $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$, близкие по составу к промышленно выпускаемым сплавам Metglas 2605S2 ($Fe_{78}B_{13}Si_9$) и Metglas 2605 SC ($Fe_{81}B_{13}Si_{3,5}C_{1,5}$). В табл. 10.5 приведены технические характеристики трансформаторов с сердечниками из кремнистой стали и сплавов Metglas 2605 SC и Metglas 2605 S2. Потери в аморфных сердечниках составляют примерно одну четвертую часть от потерь в сердечниках из кремнистой стали. Важным вопросом разработок аморфных материалов для трансформаторов является повышение ресурса по крайней мере до 20 лет, рассматриваются также возможности повышения коэффициента заполнения объема трансформатора за счет сокращения промежутков между лентами, улучшения

Таблица 10.5. Характеристика трансформаторов* (маслонаполненные, с естественным охлаждением, для наружного использования, однофазные, частота 60 Гц, номинальная мощность 10 кВА, напряжение 6600В/210—105В, максимальный ток 6 А)

Показатели	Аморфный материал			Традиционный материал
	2605SC	2605S2	G-8H	
Потери, Вт	11,8	11,8	8,6	40
Ток холостого хода, %	0,14	0,15	0,11	0,6
Потери при нагрузке, Вт	170	172	173	170
Напряжение импеданса, В	178	181	181	151
Шумы (фон)	36,5	33,6	35,3	34,5
Габариты (длина×ширина×высота), мм	480×400×685			495×475×685
Масса, кг	115			95

* По данным Ямамото, Танака и Арии, «Осака хэйтацуки». 1982. № 44. с. 9.

¹ Удельное электросопротивление аморфных сплавов примерно в 4 раза выше, чем в трансформаторной стали. Прим. ред.

качества их поверхности, а также возможности повышения однородности материалов и дальнейшего улучшения свойств.

Сплавы $\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{Si}_5\text{B}_{15}$ (1,7 Тл) и $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ (Metglas 2605 Co, 1,8 Тл), легированные кобальтом с целью повышения магнитной индукции насыщения, наряду со сплавами $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{16}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (1,3 Тл) и $\text{Fe}_{79}\text{Ni}_4\text{Mo}_3\text{Si}_2\text{B}_{16}$ используются как материалы для высокочастотных (>100 Гц) трансформаторов. Думается, что разработки в этом направлении также будут плодотворно развиваться.

Материалы с высокой магнитной проницаемостью

Аморфные сплавы с химическим составом, отвечающим нулевой магнитострикции, уже используются в Японии как материалы с высокой магнитной проницаемостью. Главное внимание здесь уделяется разработанному в Японии сплаву $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (Amomet). В табл. 10.6 приведены характеристики типичных сплавов с высокой магнитной проницаемостью. Среди них сплавы с магнитострикцией $10 \cdot 10^{-6}$, которые используются как основа для магнитных экранов, и сплавы с нулевой магнитострикцией, предназначенные для магнитных головок. По сравнению с традиционными магнитными материалами аморфные сплавы имеют высокие значения B_s и μ_e , низкую коэрцитивную силу H_c и, кроме того, превосходные характеристики прочности и износостойкости.

Таблица 10.6. Магнитные характеристики типичных аморфных сплавов с высокой магнитной проницаемостью

Сплав	B_s , Тл	H_c , А/м	T_c , °C	μ_e (1 кГц, 0,24 А/м)	ρ , мкОм× см	λ_s
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_8$ (Metglas—2826*)	0,79	1,6	264	$5 \cdot 10^3$	180	$7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ (Metglas—2826MB*)	0,88	0,56	230	$7 \cdot 10^4$	150	$10 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{16}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (Amomet)	1,30	0,48	310	$2 \cdot 10^4$	130	$10 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}_{4,5}\text{Co}_{7,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (Amomet)	0,85	1,6	420	$1 \cdot 10^4$	150	0
$\text{Fe}_5\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_5\text{B}_{15}$ (Amomet)	0,63	0,08	210	$2 \cdot 10^5$	160	0
$\text{Fe}_{4,5}\text{Co}_{66,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Nb}_{2,2}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	0,71	0,40	420	$2 \cdot 10^4$	—	0
4—79 Мо (пермаллой)	0,77	0,80	460	$3 \cdot 10^4$	40	0
Хардперм	0,50	0,40	300	$8 \cdot 10^4$	100	0
Сепдаст	1,00	4,0	500	$3 \cdot 10^4$	80	0
Монокристалл MnZn	0,40	1,6	180	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^6$	—

* По данным каталога фирмы «Allied Chemical», США.

Материалы для магнитных сепараторов

В последнее время начались разработки аморфных материалов для фильтров, предназначенных для очистки различных растворов. В основе этих разработок лежат такие свойства аморфных сплавов, как высокая коррозионная стойкость и высокая магнитная индукция насыщения. Изучаются возможности применения аморфных материалов в мощных магнитных полях, где эффективность филь-

ров особенно высока. Главная роль здесь отводится сплавам, содержащим хром. Тонкие ленты из таких сплавов, обладающих высокой коррозионной стойкостью и высокой магнитной индукцией, помещают в магнитное поле и между ними пропускают сточные воды. Фильтры, где используются аморфные сплавы, характеризуются очень высокими коэффициентами очистки. На кромках аморфных лент возникает сильный градиент магнитного поля и появляются завихрения потока жидкости, поэтому именно здесь происходит осаждение загрязнений. В этом плане аморфные сплавы имеют ряд преимуществ: высокую износостойкость и высокую магнитную проницаемость. В Японии уже начато производство аппаратуры для флотационной очистки, очистки охлаждающих вод ядерных реакторов, ведутся интенсивные разработки других подобных агрегатов.

10.2.4. Инварные и элинварные материалы

Известно, что среди аморфных сплавов на основе железа сплавы системы Fe—В отчетливо проявляют признаки инварности и элинварности. На рис. 10.5 и 10.6 приведены экспериментальные данные, полученные на сплавах Fe—В. Видно, что у сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$

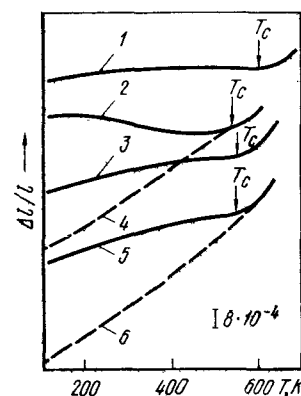


Рис. 10.5. Температурные зависимости коэффициента линейного расширения аморфных сплавов $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ (1), $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$ (2), $\text{Fe}_{85}\text{P}_{15}$ (3), $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{25}\text{B}_{15}$ (4), $\text{Fe}_{87}\text{P}_{13}$ (5) и $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{25}\text{P}_{15}$ (6)

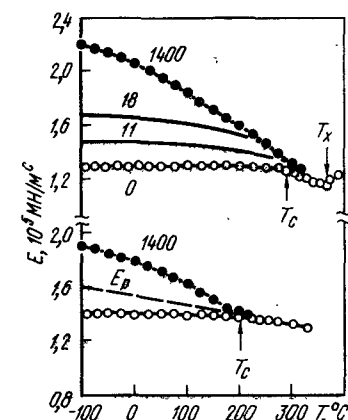


Рис. 10.6. Модуль Юнга аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (а) и $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_4\text{B}_{15}$ (б) в магнитном поле (цифры у кривых — напряженность магнитного поля, 79,6 А/м)

в широком диапазоне температур ниже 600°C температурный коэффициент линейного расширения и модуль Юнга практически не меняются. Этот сплав является превосходным упругим материалом и может использоваться в термовесах, термодатчиках и т. п. Раз-

работан также сплав $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_4\text{B}_{15}$, содержащий хром, обеспечивающий повышенную коррозионную стойкость. Недавно установлено, что сплавы $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Zr}$ также обладают инварными и элинварными свойствами.

10.2.5. Другие аморфные металлические материалы

Аморфные металлы имеют высокое электросопротивление, но малый ТКС. Например, в сплавах $\text{Ni} - \text{Si} - \text{B}$ при увеличении содержания металлоидов ТКС меняется с положительного на отрицательный. У сплава $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ от крайне низких температур практически до температуры кристаллизации (650 К) ТКС близок к нулю (рис. 10.7). Этот сплав можно применять в качестве эталона сопротивления.

Как указывалось в главе 7, сверхпроводящие аморфные сплавы имеют весьма любопытные физические свойства. Температура перехода T_c у них ~ 9 К, а ширина перехода чрезвычайно мала ($\sim 0,05$ К). В состоянии нормальной проводимости их электросопротивление составляет 200—300 мкОм·см, а в сверхпроводящем состоянии они имеют хорошую пластичность. Такие свойства позволяют применять аморфные сверхпроводники довольно широко.

Аморфные ленты можно использовать для сочленения различных теплоустойчивых элементов конструкций, причем плотность сочленения получается очень высокой. Для этих целей более всего подходят сплавы системы $\text{Ni} - \text{Si} - \text{B}$, уже начато их промышленное производство.

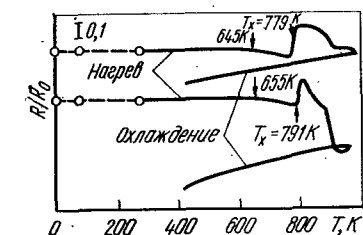


Рис. 10.7. Температурные зависимости электросопротивления аморфных сплавов $\text{Ni}_{68}\text{Cr}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{20}$ (а) и $\text{Ni}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ (б)

10.3. ПЕРСПЕКТИВЫ НА БУДУЩЕЕ

Аморфные металлы часто называют материалами будущего, фантастическими материалами, что вызвано уникальностью методов их получения и особыми свойствами, не встречающимися у кристаллических металлов. Вероятно, в будущем аморфные сплавы получат широкое развитие. Однако аморфные материалы не лишены недостатков. Один из них — это их невысокая термическая устойчивость, другой — недостаточная стабильность во времени, что снижает их надежность. Третий недостаток — это малые размеры получаемых лент, проволоки, гранул. Еще одним недостатком аморфных металлов является их полная несвариваемость. Следовательно, аморфные металлы не пригодны для крупногабаритных конструкций, невозможно их использовать в качестве высокотемпературных материалов. Поэтому применение аморфных металлов, вероятно, будет ограничено только малогабаритными изделиями.

Можно сказать, что такова судьба аморфных металлов, однако и здесь их ожидает большое будущее.

Начальный период изучения аморфных металлов уже миновал. Он был довольно длительным. В недалеком будущем можно ожидать значительной интенсификации исследований и разработок, связанных с многообразными практическими применениями этих уникальных материалов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

Сплавы, закаленные из жидкого состояния	Источник
Au _{100-x} Si _x	x = 18.6-30 1), 2)
Au _{100-x} Sn _x	x = 29-31 3)
Au ₇₃ Ge ₂₇	4)
Au _x Ge _y Si _z	x = 74-79 5) y = 12.4-13.6 z = 8.4-9.4
Au ₇₅ Pb ₂₅	6)
Ag _{100-x} Si _x	x = 17-30 6)
Al _{82.7} Cu _{17.3}	7)
Ca _{100-x} Ag _x	x = 12.5-42.5 8)
Ca _{100-x} Al _x	x = 12.5-47.5 8), 9)
Ca _{100-x} Cu _x	x = 12.5-62.5 8)
Ca ₈₄ Ga ₁₆	9)
Ca _{100-x} Mg _x	x = 22.5-42.5 8), 9)
Ca _{100-x} Zn _x	x = 17.5-62.5 8), 9)
Co _{100-x} B _x	x = 17-29, 35-41 10), 11)
CoAl _x By	x = 0-60 12) y = 14-42
Co ₇₃ P ₁₆ B ₁₂	13)
Co _{80-x} Cr _x B ₂₀	x = 0-50 14)
CoCr _x Cy	x = 25-67 15) y = 13-23
Co ₇₀ Cr ₁₀ P ₂₀	16)
Co _{60-x} Cr ₂₀ Mo _x B ₂₀	x = 0-7 14)
CoCr _x Mo _y Cz	x = 0-67 15) y = 0-37 z = 13-23
CuCr _x W _y Cz	x = 0-67 15) y = 0-20 z = 13-23
CoMo _x Cy	x = 9-37 15) y = 13-23
CoMo _x W _y Cz	x = 0-37 15) y = 0-20 z = 13-23
Co _x Si _y B _z	x = 65-85 17) y = 0-20 z = 15-30
Co _{94-x} Nb _x B ₆	x = 10-17 18)
Co _{94-x} Ta _x B ₆	x = 11-15 18)
Co _{100-x} Ti _x	x = 21-23 19)
Co _{94-x} Ti _x B ₆	x = 17-23 18)
CoW _x Cy	x = 11-15 15) y = 13-23
Co _{100-x} Zr _x	x = 9-16 20)
Co _{94-x} Zr _x B ₆	x = 6-14 18)
Co _{100-x} Hf _x	x = 8-14 35)
CrCo _x Cy	x = 15-57 21) y = 15-23
CrFe _x Cy	x = 9-59 21) y = 15-23
CrNb _x Cy	x = 11-17 21) y = 15-23
CrNi _x Cy	x = 27-51 21) y = 15-23
CrMo _x Cy	x = 7-23 21) y = 15-23

CrTa _x Cy	x = 7-13 21) y = 15-23
Cu _x Ag _y Pz	x = 79-86 22) y = 6-14 z = 11-14
Cu _{100-x} Ti _x	x = 30-35 23)
Cu _{100-x} Zr _x	x = 25-65 23)
Cu ₅₇ Ti _{43-x} Nb _x	x = 0-21 24)
Cu ₅₇ Zr _{43-x} Nb _x	x = 0-21 24)
Cu ₅₇ Hf _{43-x} Nb _x	x = 0-21 24)
(Cu ₅₇ Ti ₄₃)Nb _x	x = 0-32 24)
Er ₆₈ Fe ₃₂	25)
FeAl _x By	x = 0-62 12) y = 14-38
Fe _{100-x} B _x	x = 9-31 26), 27)
Fe _x ByCz	x = 75-90 28) y = 10-25 z = 0-14
Fe _x ByGez	x = 75-90 28) y = 10-25 z = 0-17
Fe _x BySi _z	x = 75-90 28) y = 10-25 z = 0-21
(Fe, Co, Ni) _x Si _y	x = 15-30 29) y = 0-25
Fe _x PyCz	x = 75-85 28) y = 14-20 z = 0-19
Fe _x PyBz	x = 75-85 28) y = 14-20 z = 10-25
Fe _x PySi _z	x = 75-85 28) y = 14-20 z = 0-12
Fe ₈₁ (B, C, Si) ₉	30)
(Fe, M) ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	Mn = 0-10 31) Ni = 0-50 Cr = 0-20 Co = 0-40 Ni = 0-40 Mo = 0-15 W = 0-10
(Fe, M) ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	31)
(Fe, M) ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	32)
FeCr _x Cy	x = 24-50 33) y = 14-24
FeMo _x Cy	x = 5-26 33) y = 14-24
FeW _x Cy	x = 9-15 34) y = 19-23
FeCr _x Mo _y Cz	x = 0-50 33) y = 0-26 z = 14-24
FeCr _x W _y Cz	x = 2-50 33) y = 0-16 z = 14-24

FeMo _x W _y Cz	x = 5-26 33) y = 0-16 z = 14-24
Fe _{100-x} Hf _x	x = 8-10 35)
Fe _{94-x} M _x B ₆	Nb = 11-13 18) Zr = 6-14
Fe _{100-x} Tb _x	x = 28-80 36)
Fe _{100-x} Zr _x	x = 9-11 20)
(Fe, Co, Ni) ₇₀ Zr ₁₀	20)
Gd _{100-x} Co _x	x = 40-50 37)
Gd _{100-x} Fe _x	x = 32-50 25)
Gd _{100-x} Cu _x	x = 20-80 39)
Gd _{100-x} Ga _x	x = 21-25 40)
Gd _{100-x} Mn _x	x = 40 40)
Gd _{100-x} Ni _x	x = 31-40 40)
Gd _{100-x} Pb _x	x = 24-25 40)
Gd _{100-x} Rh _x	x = 18-25 40)
Gd _{100-x} Ru _x	x = 15-40 40)
Hf _{100-x} Co _x	x = 22-91 38)
Hf _{100-x} Ni _x	x = 20-89 38)
Ho ₈₀ Au ₂₀	41)
La _{100-x} Au _x	x = 18-26 42)
La _{100-x} Ag _x	x = 26-40 43)
La _{100-x} Al _x	x = 18-34 44)
La _{100-x} Ce _x	x = 16-28 45)
La _{100-x} Ge _x	x = 17-22 44)
La _{100-x} Si _x	x = 15-28 46)
La _{100-x} Sn _x	x = 14 46)
La ₇₈ Ni ₂₂	47)
Mg _{100-x} Ca _x	x = 57.5-77.5 48)
Mg _{100-x} Cu _x	x = 12-22 49)
Mg ₈₁ Ga ₁₉	50)
Mg _{100-x} Zn _x	x = 23-40 51)
Mg ₇₀ Zn _{30-x} M _x	Fe, Mn, Co = 0.5 51)
Mg ₇₀ Zn _{30-x} M _x	Al, Au, Ag, Ni, In, Si, Pd, Sn, Pb, Bi, Ge, Ni = 2 51)
Mg ₇₀ Zn _{30-x} M _x	Cd, Cu, Ca, Li = 4 51)
Mg ₇₀ Zn _{30-x} M _x	Ga = 8 51)
Mn _{100-x} Si _x	x = 23-28 52)
Mn ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	53)
(Mo, 6Ru, 4)100-x ₄	x = 20-28 54)
(Mo, 6Ru, 4)100-x ₄	x = 16-20 54)
(Mo, 6Ru, 4)100-x ₄	x = 18-32 54)
(Mo, 6Ru, 4)100-x ₄	x = 20 55)
Mn ₈₀ Ru ₁₀ P ₁₀	55)
Mo _{80-x} Ru _x P ₂₀	x = 16-48 56)
Mo ₈₀ P ₁₀ B ₁₀	57)
Nb _{100-x} Ni _x	x = 33-78 58)
Nb ₄₈ Ni ₃₉ Al ₁₃	58)
Nb _{100-x} Si _x	x = 17-21 59)
NbSi _x By	x = 10-20 59) y = 0-10
Nb ₈₀ Si ₁₆ M ₄	Ge, C = 4 59)
Nb _x Mo _y Si _z	x = 55-80 59) y = 0-25 z = 20
Nb _{100-x} Rh _x	x = 50-80 60) y = 0-30
Nb ₅₅ Ir ₄₅	61)
Ni _{100-x} B _x	x = 33-43 11)
Ni _x Si _y B _z	x = 65-80 17) y = 0-16 z = 25-40
Ni _{80-x} Cr _x B ₂₀	x = 5-30 14)
Ni _{80-x} Cr _x P ₂₀	x = 0-20 14)
Ni _{60-x} Mo _x Cr ₂₀ B ₂₀	x = 0-10 14)

NiMo _x Cy	x = 18-26 62) y = 5-22
NiCr _x Mo _y Cz	x = 0-42 62) y = 6-26 z = 5-22
NiCr _x W _y Cz	x = 10-40 62) y = 6-22 z = 5-22
NiMo _x W _y Cz	x = 10-26 62) y = 0-14 z = 5-22
NiAl _x By	x = 0-24 12) y = 18-45
Ni ₇₅ P ₁₅ B ₁₀	13)
Ni _{100-x} Hf _x	x = 11-12 35)
Ni _{100-x} Zr _x	x = 10-11 20)
Pb ₇₅ Au ₂₅	63)
Pb ₅₂ Sn ₄₈	64)
Pd _{100-x} Ge _x	x = 18-20 65)
Pd _{100-x} Si _x	x = 15-23 66)
Pd _{80-x} M _x Si ₂₀	Cr, Co, Ni, Mn, Fe, = 0-10 67), 68)
(Pd _{100-x} M _x) _{83.5} Si _{16.5}	Fe = 1-12 69) Co = 0-18 Ni = 0-60
Pd _x Cu _y Si _z	x = 65-80 70), 71) y = 3-19 z = 16-20.5
Pd _x Ag _y Si _z	x = 75-79 70) y = 4-8 z = 16-20
Pd _x Au _y Si _z	x = 68-81 70) y = 4-12 z = 15-20
Pd ₈₄ Ga ₁₆ Si _y	x = 2-7 70) y = 10-14
(Pd, 7Mn, 3)100-x ₄	x = 17-26 72)
(Pd _{1-x} Co _x) ₈₀ P ₂₀	x = 0.15-0.6 72)
Pd _{80-x} Fe _x P ₂₀	x = 10-48 73)
Pd _x Ni _y P _z	x, y = 8-73 73) z = 10-23
Pd ₈₁ P ₁₉	74)
Pd _{81-x} M _x P ₁₉	Ir, Rh, Pt = 0-40 74)
Pr ₈₀ Au ₂₀	41)
Pt _{100-x} Ge _x	x = 17-30 75)
Pt _{100-x} Sb _x	x = 33-37 75)
Pt _{100-x} Si _x	x = 23, 24, 68 75)
Pt _{80-x} Ni _x P ₂₀	x = 8-64 75)
Sr _{100-x} Al _x	x = 18, 30 9)
Sr _{100-x} Ga _x	x = 30 9)
Sr _{100-x} Mg _x	x = 30 9)
Sr _{100-x} Zn _x	x = 25 9)
Ta _{100-x} Ni _x	x = 40-70 58)
Ta _{100-x} Ge _x	x = 10-30 76)
Ta _{100-x} Ce _x	x = 10-25 76)
Ta _{100-x} In _x	x = 10-30 76)
Ta ₇₀ Cu ₂₅ Au ₅	77)
Ti _{100-x} Be _x	x = 37-41 78)
Ti _{100-x} Ni _x	x = 30-40 79)
Ti _x Nb _y Si ₁₅	x = 45-70 80) y = 15-40
Ti _x Nb _y Si ₁₂ B ₃	x = 40-70 81) y = 15-45
Ti _{100-x} TeX	x = 15-60 82)
Ti _{100-x} Aux	x = 25-60 83)
Ti ₅₀ Be ₄₀ Zr ₁₀	84)
Ti _x Ni _y Si _z	x = 40-70 85) y = 0-60 z = 0-20

Tb ₈₀ Au ₂₀		41)
Tb ₈₀ Au ₂₀		41)
Tb _{100-x} Fe _x	x = 20-70	86)
U _{100-x} Co _x	x = 20-40	87)
U _{100-x} Cr _x	x = 27	87)
U _{100-x} Fe _x	x = 20-40	87)
U _{100-x} Mn _x	x = 20-35	87)
U _{100-x} Ni _x	x = 20-40	87)
U _{100-x} V _x	x = 27	87)
W ₄₀ Ru ₄₀ B ₂₀		88)
W ₄₀ Ru ₄₀ B ₁₀ Al ₁₀		88)
W ₄₀ Ru ₄₀ B ₁₀ Si ₉		88)
W ₄₀ Ru ₄₀ F ₂₀		88)
W ₇₀ Si ₂₀ B ₁₀		89)
Zr _{100-x} Be _x	x = 30-50	78)
Zr _{100-x} Co _x	x = 22-90	90)
Zr _{100-x} Fe _x	x = 20-33	90)
Zr _{100-x} Ni _x	x = 22-90	90)
Zr _{100-x} Pd _x	x = 20-35	23)
Zr _{100-x} Rh _x	x = 18-26	91)
Zr _{100-x} Mo _x	x = 40-60	92)
Zr _{100-x} Si _x	x = 12-20	93)
Zr _x Nb _y Si ₁₅	x = 5-85 y = 0-80	94)
ZrBe _x Nb _y	x = 20-35 y = 2.5-20	95)

Сплавы, полученные электрической металлизацией

Cr		96)
Cr _{100-x} Fe _x	x = ~8.0	96)
Cr _{100-x} Mo _x	x = ~12.3	96)
Cr _{100-x} W _x	x = ~7.8	96)
Co _{100-x} P _x	x = 15-25	97), 98)
Co _{100-x} Re _x	x = 44	99)
Co _{100-x} W _x	x = 25	100)
Co-NiP _x	x = 24-26	101)
Fe _{100-x} P _x	x = 15-25	102), 103)
Fe _{100-x} Mo _x	x = 25.5	104)
Fe _{100-x} W _x	x = 25	105)

Сплавы, полученные химической металлизацией

Co _{100-x} P _x	x = 9-16	106)
Ni _{100-x} P	x = 12-21	107)
Ni _{100-x} B _x	x = 18, 25	108)
Ni-Fe-P		109)

Библиографический список

- W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez: Nature 187 (1960) 869
- H. S. Chen and D. Turnbull: J. Appl. Phys. 38 (1967) 3646
- B. C. Giessen: Z. Metallk. 59 (1968) 805
- T. R. Anantharaman, H. L. Luo and W. Klement: Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 2014
- H. S. Chen and D. Turnbull: Appl. Phys. Letters 10 (1967) 284
- P. Predecki, B. C. Giessen and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1438
- H. S. Davis and J. B. Hull: (a) Script. Met. 6 (1972) 241; (b) J. Mater. Sci. 9 (1974) 707
- R. St. Amand and B. C. Giessen: Script. Met. 12 (1978) 1021
- F. Sommer, G. Duddek and B. Fredel: Z. Metallk. 69 (1978) 587
- A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi and T. Minemura: J. Japan Inst. Met. 42 (1978) 294
- A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto: Trans. JIM 20 (1979) 404
- A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto: J. Mater. Sci. 16 (1981) 1895
- K. Yamauchi and Y. Nakagawa: Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 1730
- M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Sol. 34 (1979) 257
- A. Inoue, T. Naohara and T. Masumoto: Trans. JIM, 20 (1979) 329
- K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: Corr. Eng. 26 (1979) 271
- A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi and T. Minemura: Sci. Rep. RITU A-27 (1979) 127
- A. Inoue, K. Kobayashi, J. Kanehira and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU A-29 (1981) 331
- A. Inoue, K. Kobayashi, C. Suryanarayana and T. Masumoto: Script. Met. 14 (1980) 119
- M. Nose and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, A-28 (1980) 222
- A. Inoue, S. Sakai, H. M. Kimura and T. Masumoto: Trans. JIM, 20 (1979) 255

- K. Shirakawa, Y. Kobayashi and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, A-28 (1980) 255
- R. Ray, B. C. Giessen and N. J. Grant: Script. Met. 2 (1968) 357
- A. Inoue, C. Suryanarayana and T. Masumoto: J. Mater. Sci. 16 (1981) 1391
- K. H. J. Buschow: J. Less Common Met. 66 (1979) 89
- C. L. Chien and R. Hasegawa: Phys. Rev. B 15 (1977) 2115
- K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto: Sol. Stat. Commun. 23 (1977) 955
- M. Naka and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, A-27 (1979) 118
- S. Ohnuma, K. Watanabe and T. Masumoto: Phys. Stat. Sol. (a) 42 (1977) K 151
- M. Mitera, H. Fujimori and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, A-29 (1981) 245
- A. K. Sinha, J. Appl. Phys. 42 (1971) 338
- K. Hashimoto, M. Naka, J. Noguchi, K. Asami and T. Masumoto: Proc. Intern. Symp. on Passivity V, (1977), 156
- A. Inoue, T. Masumoto, S. Arakawa and T. Iwadachi: Proc. Rapidly Quenched Metals III, Vol. I (1978), 265
- A. Inoue, T. Iwadachi and T. Masumoto: Trans. JIM, 20 (1976) 76
- A. Inoue, K. Kobayashi and T. Masumoto: Proc. Conf. on Metallic Glasses, Sci. Tech., Budapest (1980) 217
- K. H. J. Buschow and A. M. van der Kraar: Phys. Stat. Sol. (a) 53 (1979) 665
- K. Fukamichi, M. Kikuchi, T. Masumoto and M. Matsuura: Phys. Letters, A 73 (1979) 436
- K. H. J. Buschow and N. M. Beekmans: J. Appl. Phys. 50 (1979) 6348
- K. H. J. Buschow, Sol. State Commun. 27 (1978) 275
- K. H. J. Buschow, H. A. Algra and R. A. Henskens: J. Appl. Phys. 51 (1980) 561
- A. Berrada, J. Durand, N. Hassanain and B. Loegel: J. Appl. Phys. 50 (1979) 7621
- W. L. Johnson, S. J. Poon and P. Duwez: Phys. Rev. B 11 (1976) 150
- P. M. Nast, K. Samwer and G. V. Minnigerode: Z. Physik B-Condensed Matter, 38 (1980) 89
- K. Agyeman, R. Müller and C. C. Tsuei: Phys. Rev. B, 19 (1979) 193
- W. H. Shull, D. G. Naugle, S. J. Poon and W. L. Johnson: Phys. Rev. B, 18 (1978) 3263
- K. Kawano, H. Ino, Y. Nihei and S. Nishikawa: Proc. Rapidly Quenched Metals V, (1982)
- W. L. Johnson, S. J. Poon and P. Duwez: Phys. Rev. B 11 (1975) 150
- R. St. Amand and B. C. Giessen: Script. Met. 12 (1978) 1021
- F. Sommer, G. Bucher and B. Fredel: Proc. Liquid and Amorphous Metals V, C-8-41 (1981) 563
- B. Predel and K. Hulse: J. Less-Common Met. 63 (1979) 245
- A. Calka and H. Matyja: Proc. Amorphous Metallic Metals, (1978) 71
- A. F. Polesya and V. N. Gudzenko: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, 10 (1974) 1011
- A. K. Sinha: J. Appl. Phys. 42 (1971) 338
- W. L. Johnson and A. R. Williams: Phys. Rev. B 20 (1979) 1640
- W. L. Johnson and S. J. Poon: J. Physique, 39 (1978) C6-451
- W. L. Johnson: J. Appl. Phys. 50 (1979) 1557
- W. L. Johnson, S. J. Poon, J. Durand and P. Duwez: Phys. Rev. B 18 (1978) 206
- R. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen and N. J. Grant: Acta. Met. 15 (1967) 1693
- T. Masumoto, A. Inoue, S. Sakai, H. M. Kimura and A. Hoshi: Trans. JIM 21 (1980) 115
- A. Inoue, T. Masumoto, A. Hoshi and S. Sakai: Proc. Metallic Glasses, Sci. Tech., Budapest (1981)

К гл. 1

- 1) S.R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1450
- 2) T. Masumoto and R. Maddin: Proc. Intern. Conf. on Metastable Phase Alloys (1980)
- 3) W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez: Nature 187 (1960) 899
- 4) R. Pond and R. Maddin: Trans. AIME 245 (1969) 407
- 5) H.S. Chen and C.E. Miller: Rev. Sci. Instr. 41 (1970) 1237
- 6) H.J. Leamy, H.S. Chen and T.T. Wang: Met. Trans. 3 (1972) 699
- 7) 奈賀 橋本, 増本: 日本金属学会誌 38 (1974), 835
- 8) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi: Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1889
- 9) T. Egami, P.J. Flanders and C.D. Graham, Jr.: Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 128
- 10) 増本編: 非晶質金属の特性, 日本金属学会会報 (特集号) 15 (1976) 151
- 11) J.J. Gilman and H.J. Leamy 編: Metallic Glasses, (1979), ASM 発行
- 12) H. Herman 編: Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 20 (1981), Academic Press
- 13) 増本, 深道編: アモルファス合金 (1981), アグネ発行
- 14) 日本物理学会編: ランダム系の物理学 (1981), 培風館発行
- 15) H.J. Güntherodt and H. Beck 編: Glassy Metals I, Topics in Applied Physics Vol. 46 (1981), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

К гл. 2

- 1) J.J. Gilman and H.J. Leamy 編: Metallic Glasses, ASM 発行 (1977)
- 2) B. Canter 編: Proc. of 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (1978)
- 3) H. Herman 編: Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 20 (1981), Academic Press
- 4) 増本: アモルファス電子材料利用技術集, 桜井, 浜川編, サイエンスフォーラム 発行 (1981)
- 5) 椎木, 工藤: 非晶質金属はいかに作るか, 材料科学 15 (1978) 141
- 6) 麻蔭: 薄膜作成の基礎, 日刊工業新聞社発行
- 7) 田辺: 薄膜状非晶質金属の作製, 材料科学 15 (1978) 146
- 8) 渡辺, 田辺: 金属表面技術 32 (1981) 600
- 9) C.F. Powell: Vapor Deposition, C.F. Powell 編, John Wiley and Sons, Inc. (1966) 250
- 10) 平井, 林: 間歇 CVD 法による物質の合成, 日本金属学会会報 42 (1978) 415
- 11) R.C. Puhl: Mat. Sci. Eng. 1 (1967) 313
- 12) S. Kavesh: Proc. of Intern. Conf. on Rapid Solidification Processing (1977) 165 (文献 1) にも記載)
- 13) 大中, 福迫: 日本金属学会誌 42 (1978) 415

¹Приводится в соответствии с оригиналом книги.

- 61) W.L. Johnson and S.J. Poon: J. Appl. Phys. 46 (1975) 1787
- 62) A. Inoue, T. Naohara, T. Masumoto and K. Kumada: Trans. JIM, 20 (1979) 577
- 63) P. Predecki, B.C. Giessen and N.J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 1438
- 64) P. Ramachandrarao, P.K. Garg and T.R. Anantharaman: Ind. J. Tech., 8 (1970) 263
- 65) B.C. Giessen: Proc. 12th Army Materials Research Conf. (1966) 273
- 66) P. Duwez, R.H. Willens and R.C. Crewdson: J. Appl. Phys. 36 (1965) 2267
- 67) R. Hasegawa and C.C. Tsuei: Phys. Rev. B2 (1970) 1631
- 68) C.C. Tsuei and P. Duwez: J. Appl. Phys. 37 (1966) 435
- 69) H.S. Chen: Acta. Met. 22 (1974) 1505
- 70) H.S. Chen and D. Turnbull: Acta. Met. 17 (1969) 1021
- 71) H.S. Chen and B.K. Park: Acta. Met. 17 (1973) 395
- 72) N.I. Marzwell: Calif. Tech. Rep., CALT-822-53 and 55 (1973)
- 73) P.L. Maitrepierre: J. Appl. Phys. 40 (1969) 4826
- 74) M. Hara: PhD Tohoku Univ. (1982)
- 75) R.C. Crewdson: Calif. Tech. Rep. CALT-221-20, 21 (1966)
- 76) R.H. Willens: J. Appl. Phys. 33 (1962) 3269
- 77) R. Hasegawa and C.C. Tsuei: Calif. Tech. Rep. CALT-221-90 (1970)
- 78) L.E. Tanner and R. Ray: Acta. Met. 27 (1979) 1727
- 79) D.E. Polk, A. Calka and B.C. Giessen: Acta. Met. 26 (1978) 1097
- 80) A. Inoue, H.M. Kimura, T. Masumoto and A. Hoshi: J. Appl. Phys. 51 (1980) 5475
- 81) A. Inoue, T. Masumoto, C. Suryanarayana and A. Hoshi: J. Physique 41 (1980) C-8-758
- 82) R.P. Ferrier, J.M. Pardo and M.R. Ansean: J. Non-Cryst. Sol. 8-10 (1972) 798
- 83) H.L. Luo: Abst. Bull. IMD AIME, 2 (1) (1967) 44
- 84) L.E. Tanner and R. Ray: Script. Met. 11 (1977) 783
- 85) D.E. Polk, A. Calka and B.C. Giessen: Acta. Met. 26 (1978) 1097
- 86) K.H.J. Buschow and N.M. Beekmans: Phys. Stat. Sol. (a) 56 (1979) 505
- 87) B.C. Giessen and R.O. Elliott: Proc. Rapidly Quenched Metals III, Vol. 1 (1978) 406
- 88) A.R. Williams and W.L. Johnson: J. Non-Cryst. Sol. 34 (1979) 121
- 89) A. Inoue, S. Sakai, H.M. Kimura, T. Masumoto and A. Hoshi: Script. Met. 14 (1980)
- 90) K.H.J. Buschow and N.M. Beekmans: Phys. Rev. B19 (1979) 3843
- 91) K. Tagano and K. Tachikawa: J. Appl. Phys. 46 (1975) 8609
- 92) 戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治: 日本金属学会講演概要集, No. 89 (1981) 459
- 93) A. Inoue, Y. Takahashi, N. Toyota, T. Fukase and T. Masumoto: Proc. Rapidly Quenched Metals IV, (1982) 1221
- 94) A. Inoue, Y. Takahashi and T. Masumoto: J. Mater. Sci., to be Published
- 95) R. Hasegawa and L.E. Tanner: J. Appl. Phys. 49 (1978) 1196
- 96) 降屋 久, 見崎吉成, 田辺良美: 金属表面技術, 32 (1981) 631
- 97) R.W. Cochrane and G.S. Cargill III: Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 476
- 98) J. Durand and M.F. Lapierre: J. Phys. F. Metal Phys., 6 (1976) 1185
- 99) P.J. Cote, G.P. Capisalis and V.P. Greco: J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 776
- 100) T. Omi, H. Yamamoto and H.L. Glass: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 168
- 101) G.S. Cargill III, R.J. Gambino and J.J. Cuomo: IEEE Trans. Mag. Mag. 10 (1974)
- 102) J. Logan: Phys. Stat. Sol. 32 (1975) 361
- 103) J. Logan and E. Sun: J. Non-Cryst. Sol. 20 (1976) 285
- 104) 小見 崇, 平林実, 花田定典, 山本 久: 金属表面技術, 31 (1980) 85
- 105) 小見 崇, 山本 久: 金属表面技術講演概要, No. 57 (1978) 116
- 106) A.W. Simpson and D.R. Brambley: Phys. State. Sol., (b) 43 (1971) 291
- 107) A.W. Goldenstein, W. Rostoker and F. Schossberg: J. Electrochem. 104 (1957) 104
- 108) K.M. Gorbunova, M.V. Ivanov and V.P. Moiseev: J. Electrochem. Soc. 120 (1973)
- 109) 青木公二, 石橋 知: 金属表面技術, 22 (1971) 66

- 14) T. Masumoto, I. Ohnaka, A. Inoue and M. Hagiwara: *Script. Met.* 15 (1981) 293
- 15) T. Masumoto, A. Inoue, M. Hagiwara, I. Ohnaka and T. Fukusako: *Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (1982) 47
- 16) H. Ishii, M. Naka and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU A* 29 (1981) 343
- 17) 西, 加山, 木内, 鈴木, 増本: *日本金属学会誌* 44 (1980) 1336
- 18) Y. Nishi, K. Suzuki and T. Masumoto: *Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (1982) 217
- 19) H. A. Davies: *Proc. of 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (1978) 1
- 20) M. Naka, A. Inoue and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU A* 29 (1981) 184
- 21) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto: *Met. Trans.* 12A (1981) 1027
- 22) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU A* 29 (1981) 351

K 冊. 3

- 1) W. Kauzmann: *Chem. Rev.* 43 (1948) 219
- 2) H. S. Chen: *Sci. Rep. RITU A* 27A (1979) 97
- 3) D. R. Uhlmann: *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 337
- 4) Y. Nishi, K. Suzuki and T. Masumoto: *J. Japan Inst. Metals* 44 (1980) 1336
- 5) H. A. Davies: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 1 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 1
- 6) W. D. Kristensen: *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 303
- 7) T. Ichikawa: *Phys. Stat. Sol. (a)* 19 (1973) 707
- 8) Y. Waseda and M. Ohtani: *Phys. Stat. Sol. (b)* 62 (1974) 535
- 9) T. Ichikawa and S. Ogawa: *J. de Phys. C4, Suppl. 5*, 35 (1974) C 4-27
- 10) R. Yamamoto and M. Doyama: *J. Phys. F* 9 (1979) 617
- 11) たとえば, 大野英雄, 古川和男: *金属物理セミナー* 3 (1978) 129 and 263
- 12) T. Mizoguchi, T. Kudo, T. Irisawa, N. Watanabe, N. Niimura, M. Misawa and K. Suzuki: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 384
- 13) K. Yamada, Y. Endoh, Y. Ishikawa and N. Watanabe: *J. Phys. Soc. Japan*, 48(1980) 922
- 14) N. Cowlam, M. Sakata and H. A. Davies: *J. Plup. F* 9 (1979) L 203
- 15) P. Lamparter, W. Sperl, E. Nold, G. Rainer-Harbach and S. Steeb: *Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p. 343
- 16) J. E. Enderby, D. M. North and P. A. Egelstaff: *Phil. Mag.* 14 (1966) 961
- 17) F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. H. Howe and D. L. Page: *J. Phys. C* 8 (1975) 3483
- 18) T. Fukunaga and K. Suzuki: *Sci. Rep. RITU A* 28A (1980) 208
- 19) J. Blétry and J. F. Sadoc: *J. Phys. F* 5 (1975) L 110
- 20) J. F. Sadoc and J. Dixmier: *Mater. Sci. and Eng.* 23 (1976) 187
- 21) J. G. Ramesh and S. Samaseshan: *J. Phys. C* 4 (1971) 3029
- 22) Y. Waseda and S. Tamaki: *Z. Phys. B* 23 (1976) 315
- 23) Y. Waseda: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 352
- 24) K. Suzuki: *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.* 80 (1976) 689

- 25) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: *Nucl. Instr. Methods* 147 (1977) 519
- 26) M. Misawa, D. L. Price and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1980) 85
- 27) M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979) 313
- 28) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU A* 26(1976)1
- 29) T. Fukunaga and K. Suzuki: *Sci. Rep. RITU A* 29 (1981) 153
- 30) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Masumoto: *Mater. Sci. and Eng.* 23 (1976) 215
- 31) T. Fukunaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto and K. Suzuki: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2 (edited by B. Cantor, *The Metals Society, London*, 1978) p. 325
- 32) P. H. Gaskell: *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979) 207
- 33) 谷口 哲: 非晶質材料の生成過程の理論的考察 (日本金属学会セミナーテキスト「非晶質材料の特性と応用」昭和54年11月) p. 11
- 34) D. E. Polk: *Acta Met.* 20 (1972) 485
- 35) K. Suzuki and T. Fukunaga: *Res. Rep. Lab. Nucl. Sci., Tohoku Univ.* 10 (1977) 209
- 36) A. B. Bhatia and D. E. Thornton: *Phys. Rev. B* 2 (1970) 3004
- 37) C. N. J. Wagner and D. Lee: *J. de Phys.* 41 (1981) C 8-242
- 38) T. Fukunaga, K. Kai, M. Naka, N. Watanabe and K. Suzuki: *Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p. 347
- 39) M. Sakata, N. Cowlam and H. A. Davies: *J. de Physique* 41 (1980) C 8-190
- 40) J. Wong, F. W. Lytle, R. B. Greger, H. H. Liebermann, J. L. Walter and F. E. Luborsky: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 345
- 41) G. S. Brown, L. R. Testardi and J. H. Wernick, A. B. Hallak and T. H. Geballe: *Solid State Comm.* 23 (1977) 875
- 42) E. A. Stern, S. Rinaldi, E. Callen, S. Heald and B. Bunker: *J. Mag. Mag. Mater.* 7 (1978) 188
- 43) H. Yamada: *Master Thesis* (Tohoku University, 1980)
- 44) T. M. Hayes, J. W. Allen, J. Tauc, B. C. Giessen and J. J. Hausen: *Phys. Rev. Letters* 40 (1978) 1282
- 45) H. Maeda, H. Terauchi, N. Kamijo, M. Hida, K. Osamura: *Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p. 397
- 46) M. De Crescenzi, A. Balzarotti, F. Comin, L. Inococcia, S. Mobilio and N. Motta: *Solid State Commun.* 37 (1981) 921
- 47) N. Hayashi, T. Fukunaga, M. Ueno and K. Suzuki: *Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p. 355
- 48) P. A. Lee and G. Beni: *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 2862
- 49) B.-K. Teo and P. A. Lee: *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 2815
- 50) J. D. Bernal: *Proc. Roy. Soc. London A* 280 (1964) 299
- 51) J. L. Finney: *Proc. Roy. Soc. London A* 319 (1970) 479
- 52) J. F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier: *J. Non-Cryst. Solids* 12 (1973) 46
- 53) T. Ichikawa: *Phys. Stat. Sol., (a)* 29 (1975) 293

- 54) R. Yamamoto, H. Matsuoka and M. Doyama: *Phys. Letters* **64 A** (1978) 457
- 55) H. Koizumi and T. Ninomiya: *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978) 898
- 56) H. Koizumi and T. Ninomiya: *J. Phys. Soc. Japan* (in press)
- 57) S. Kobayashi, K. Maeda and S. Takeuchi: *Tech. Rep. ISSP(The Univ. of Tokyo,)*, Ser. A, No.998 (1979, September)
- 58) T. Fukunaga, T. Ichikawa and K. Suzuki: *Amorphous Magnetism II* (edited by R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York and London, 1977) p. 52
- 59) T. Fujiwara and Y. Ishii: private communications
- 60) D.S. Boudreaux and J.M. Gregor: *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 5057
- 61) Y. Waseda, H. Okazaki and T. Masumoto: *The Structure of Non-Crystalline Materials* (edited by P.H. Gaskell, Taylor and Francis, Cambridge, 1977) p.95
- 62) T. Egami: *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 2587
- 63) K. Suzuki and T. Fukunaga: *Sci. Rep. RITU* **27 A** (1979) 110
- 64) C.-P.P. Chou and D. Turnbull: *J. Non-Cryst. Solids* **17** (1975) 169
- 65) U. Herold and U. Köster: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 1 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p.281
- 66) G.C. Chi and G.S. Cargill III: *Mater. Sci. and Eng.* **23** (1976) 155
- 67) G.S. Cargill III: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. 2 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p.364
- 68) C.G. Windsor, D.S. Boudreaux and M.C. Narasimhan: *Phys. Letters* **67 A** (1978) 282
- 69) R.A. Alben, D.S. Cargill III and J. Wenzel: *Phys. Rev. B* **13** (1976) 835
- 70) C.H. Bennett: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2727
- 71) H.B. Sweet: B.A.Sc. Thesis, University of Toronto (1969)
- 72) Y. Waseda, H. Okazaki and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU* **26 A** (1977) 202
- 73) Y. Waseda, H. Okazaki, M. Naka and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU* **26 A** (1976) 12

KIT. 4

- 1) T. Egami: *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 557
- 2) T. Masumoto and R. Maddin: *Mater. Sci. Eng.* **19** (1975) 1
- 3) H.S. Chen: *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 353
- 4) T. Masumoto, Y. Waseda, H. Kimura and A. Inoue: *Sci. Rep. RITU A* **26** (1976) 21
- 5) H.H. Liebermann, C.D. Graham, Jr. and P.J. Flanders: *IEEE Trans. Magn.* **13**(1977) 1541
- 6) 井上, 増本, 木村: *日本金属学会誌* **42** (1978) 303
- 7) J.L. Walter, F. Bacon and F.E. Luborsky: *Mater. Sci. Eng.* **24** (1976) 239
- 8) H.S. Chen: *Mater. Sci. Eng.* **26** (1976) 21
- 9) M. Naka, T. Masumoto and H.S. Chen: *Journal de Physique* **41** (1980) C8-839
- 10) 増本, 井上, 木村: *日本金属学会誌* **41** (1977) 730
- 11) 井上, 増本, 菊地, 峯村: *日本金属学会誌* **42** (1978) 294
- 12) U. Herold and U. Köster: *Proc. 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. I (1978) 281, The Metals Society (London)
- 13) U. Köster and U. Herold: *Glassy Metals I*, ed. H. J. Güntherodt and H. Beck, *Topics in Applied Phys.* Vol. 46 (1981), Springer-Verlag
- 14) M. Naka and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU A* **27** (1979) 118

- 15) M. Naka, S. Tomizawa, T. Watanabe and T. Masumoto: *Proc. 2nd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. (1975), 273, MIT Press

KIT. 5

- 1) A. Brenner and G. Riddell: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **39** (1947) 385
- 2) A.I. Gubanov: *Fiz. Tver. Tela* **2** (1960) 502
- 3) A.K. Bhattacharjee, R. Jullien and M.J. Zuckermann: *J. Phys. F, Metal Phys.* **7** (1977) 393
- 4) R. Harris, M. Plischke and M.J. Zuckermann: *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 160. *J. Phys.* **35** (1974) C4-265
- 5) R.W. Cochrane, R. Harris, M. Plischke, D. Zoln and M.J. Zuckermann: *J. Phys. F, Metal Phys.* **5** (1975) 763
- 6) P. Chandhari, J.J. Cuomo and R.J. Gambino: *IBM J. Res. Develoym* **11** (1973) 66
- 7) J. Orehtsky and K. Schröder: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2413
- 8) R. Hasegawa, B.E. Argyle and L.J. Tao: *AIP Conf. Proc.* **24** (1974) 110
- 9) Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, A. Okada and Y. Kushihiro: *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1208
- 10) R.M. Bozorth: "Ferromagnetism" (D. Van Nostrand Co., 1951) p.7
- 11) D. Parsons, W. Sucksmith and J.E. Thompson: *Phil. Mag.* **3** (1958) 1174
- 12) Y. Shimada and H. Kojima: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4156
- 13) J. Durand and M. Yung: "Amorphous Magnetism II" (eds. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) p.275
- 14) W. Felsch: *Z. Phys.* **219** (1969) 280. *Z. Angew. Phys.* **29** (1970) 217 and **30**(1970) 275
- 15) T. Kanabe and K. Kanematsu: *J. Phys. Soc. Japan* **24** (1968) 1396
- 16) D. Pan and D. Turnbull: *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1406
- 17) 後藤道大, 丹下初夫, 神森達雄: 第5回日本応用磁気学会学術講演概要 (1981) p.63
- 18) M. Mitera, M. Naka, T. Masumoto, N. Kazama and Watanabe: *Phys. Stat. Solid*, **49 (A)** (1978) K163
- 19) T. Mizoguchi, K. Yamauchi and H. Miyajima: "Amorphous Magnetism" (eds. H. O Hooper and A.M. DeGraff, Plenum, New York, 1973) p.325
- 20) J.J. Becker, F.E. Luborsky and J.L. Walter: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13** (1977) 988
- 21) H.S. Chen, R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13** (1977) 1538
- 22) R.C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C.P. Chou: *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 2095
- 23) R.C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C.P. Chou: *Appl. phys. Lett.* **29** (1976) 330.
- 24) A. Amamou: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-12** (1976) 948
- 25) H. Fujimori, H. Morita, Y. Ohi and S. Ohta: "Amorphous Magnetism II" (eds. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum, New York, 1977) p.393
- 26) A. K. Sinha: *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 338
- 27) N.S. Kazama, M. Kameda and T. Masumoto: *AIP Conf. Proc.* **34** (1977) 307
- 28) Y. Ohi, H. Morita and H. Fujimori: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-16** (1980) 1132
- 29) H. Fujimori and T. Masumoto: *Suppl. Sci. Rep. RITU, A* (1978) 181.

- 30) R.C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C.P. Chou: Appl. Phys. Letters 29 (1976) 330
- 31) H.S. Chen: Phys. Stat. Sol. 17 (1973) 561
- 32) H. Fujimori, M. Kikuchi, Y. Obi and T. Masumoto: Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ. A 26 (1976) 36
- 33) R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy, H.S. Chen, S.D. Ferris, G. Norman and H.J. Leamy: AIP Conf. Proc. 24 (1975) 745
- 34) T. Masumoto, K. Watanabe, M. Mitera and S. Ohnuma: "Amorphous Magnetism II" (Plenum, New York, 1977) 369
- 35) J. Durand: "Amorphous Magnetism II" (eds. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) 305
- 36) H.S. Chen, R.C. Sherwood, H.J. Leamy and H.J. Gyorgy: IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 933
- 37) N.S. Kazama, T. Masumoto and H. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 1171
- 38) G.S. Cargill III: AIP Conf. Proc. 24 (1975) 138
- 39) 高橋実: 私情
- 40) Y. Ishikawa: "Physics and Applications of Invar Alloys, Honda Memorial Series No. 3" (Maruzen Company, LTD., 1978) p.165
- 41) C.L. Chien and R. Hasegawa: AIP Conf. Proc. 31 (1976) 366
- 42) J.G. Wright: IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 95
- 43) G.S. Cargill III and R.W. Cochrane: J. Phys. 35 (1974) C4-269
- 44) C.L. Chien and R. Hasegawa: "Amorphous Magnetism" (eds. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) p.289
- 45) J.E. Gubernatis and P.L. Taylor: Phys. Lett. A 43 (1973) 211
- 46) C.C. Tsuei and H. Lilienthal: Phys. Rev. B 13 (1976) 4899
- 47) K. Handrich: Phys. Stat. Sol. 53 (1972) K17
- 48) H. Fujimori, H. Morita and Y. Obi: unpublished data
- 49) C. Kittel: Rev. Mod. Phys. 21 (1949) 541
- 50) Y. Nakagawa: J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 6, 1596
- 51) P. Duwez: Trans. ASM 60 (1967) 607, Appl. Phys. 38 (1967) 4096
- 52) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi: Japan J. Appl. Phys. 13 (1974) 1889
- 53) T. Egami, P.J. Flanders and C.D. Graham, Jr.: Appl. Phys. Letters 26 (1975) 128, AIP Conf. Proc. 24 (1975) 697
- 54) M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto: Japan J. Appl. Phys. 14 (1975) 1077
- 55) H. Fujimori, M. Kikuchi, Y. Obi and T. Masumoto: Sci. Repts. Rep. Inst. Tohoku Univ. A-26 (1976) 36, 日本金属学会誌, 第41巻 (1977) 111
- 56) H. Fujimori, K.I. Arai, H. Shirae, H. Saito, T. Masumoto and N. Tsuya: Japan J. Appl. Phys. 15 (1976) 705
- 57) R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy, H.S. Chen, S.D. Ferris, G. Norman and H.J. Leamy: AIP Conf. Proc. 24 (1975) 745
- 58) H.S. Chen, S.D. Ferris, E.M. Gyorgy, H.J. Leamy and R.C. Sherwood: Appl. Phys. Letters 26 (1975) 405
- 59) Y. Obi, H. Fujimori and H. Saito: Japan J. Appl. Phys. 15 (1976) 611
- 60) H. Fujimori, Y. Obi, T. Masumoto and H. Saito: Materials Sci. Eng. 23 (1976) 281
- 61) 高橋実, 宮崎照宣, 小野文久, 高倉敬一: 日本金属学会誌, 第40巻, 第11号 (1976) 1192
- 62) J.J. Becker: AIP Conf. Proc. 29 (1976) 204
- 63) S. Chikazumi: "Physics of Magnetism" (Wiley, New York, 1974)
- 64) N. Tsuya, K.I. Arai, Y. Shiraga and T. Masumoto: Phys. Letters 51 A (1975) 121
- 65) 荒井寛一, 津屋昇: 固体物理 15 (1980) 82
- 66) R.C. O'Handley: Solid State Comm. 21 (1977) 1119
- 67) S. Ohnuma, K. Shirakawa, M. Nose and T. Masumoto: IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 1129
- 68) H. Fujimori: Proc. 5th Int. Symp. on High Purity Materials in Science and Technology, Dresden, (1980), Part III, p.198
- 69) 谷口哲: 日本金属学会会報, 19巻 (1980) 420
- 70) M. Takahashi, T. Suzuki and T. Miyazaki: Japan J. Appl. Phys. 16 (1977) 521
- 71) 三寺正雄, 藤森啓安, 増本健: 日本金属学会大会講演概要 (1981, 11, 455) Proc. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals IV, Sendai, (1981)
- 72) M. Takahashi and M. Koshimura: Japan J. Appl. Phys. 16 (1977) 1711
- 73) M. Takahashi, F. Ono and K. Takakura: Japan J. Appl. Phys. 15 (1976) 183
- 74) M. Takahashi, M. Koshimura, T. Miyazaki and T. Suzuki: "Amorphous Magnetism II" (eds. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) 485
- 75) 高橋実: 日本応用磁気学会誌 1 (1977) 6
- 76) M. Takahashi and T. Miyazaki: Japan J. of Appl. Phys. 18 (1979) 743
- 77) D.I. Paul: "Amorphous Magnetism II" (eds. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) 403
- 78) K. Suzuki, F. Itoh, M. Misawa, M. Matsuura, T. Fukunaga and K. Ikeno: Suppl. Sci. Rept. Res. Inst., Tohoku Univ. A-28 (1980) 12, Japan J. Appl. Phys. 19 (1980) 1781
- 79) E.M. Gyorgy: "Metallic Glasses" (American Society for Metals, 1978) 275
- 80) H.J. Leamy, S.D. Ferris, D.C. Joy, R.C. Sherwood, E.M. Gyorgy and H.S. Chen: "Rapidly Quenched Metals, Section I" (eds. N.J. Grant and B.C. Giessen, M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1976) 511
- 81) H. Morita, H. Fujimori and Y. Obi: Japan J. Appl. Phys. 18 (1979) 683
- 82) M. Takahashi and S. Ishio: Japan J. Appl. Phys. 16 (1977) 2273
- 83) F.E. Luborsky, J.J. Becker and R.O. McCary: IEEE Trans. Magn. MAG-11 (1975) 1644
- 84) H. Fujimori and T. Masumoto: Trans. JIM 17 (1976) 175
- 85) N.C. Koon, C.M. Williams and B.N. Das: J. Appl. Phys. 52 (1981) 2535
- 86) H. Fujimori, T. Kato, T. Masumoto and H. Morita: "Rapidly Quenched Metals III" (ed. B. Cantor, The Metal Society, London, 1978) 240
- 87) H. Fujimori, S. Ohta, T. Masumoto and K. Nakamoto: "Rapidly Quenched Metals III" (ed. B. Cantor, The Metal Society, London, 1978) 232
- 88) M. Mitera, H. Fujimori and T. Masumoto: Proc. 4th Int. Conf. on RQM (1981) 1011
- 89) B.S. Berry and W.C. Pritchett: Phys. Rev. Letters 34 (1975) 1022
- 90) F.E. Luborsky and J.L. Walter: IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 953
- 91) H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi and S. Ohta: "Amorphous Magnetism II" (eds. R.A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977) 393
- 92) T. Miyazaki and M. Takahashi: Japan J. Appl. Phys. 17 (1978) 1755
- 93) H. Fujimori: unpublished data
- 94) L. Néel: Comp. Rend. 237 (1953) 1613

- 95) S. Taniguchi: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A 7 (1955) 269
- 96) C.D. Graham, Jr.: "Magnetic Properties of Metals and Alloys" (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1959) p.298
- 97) S. Taniguchi: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A 8 (1956) 173
- 98) L. Néel: J. de Phys. 12 (1951) 339 and 13 (1952) 249
- 99) H. Fujimori, H. Yoshimoto, T. Masumoto and T. Mitera: J. Appl. Phys. 52 (1981) 1893
- 100) 増本 健: 日本金属学会会報, 第15巻 (1976)
- 101) H. Morita, H. Fujimori and Y. Obi: J. Mag. Mag. Mater. 15-18 (1980) 1359
- 102) F.E. Luborsky, J.L. Walter and D.G. LeGrand: IEEE Trans. Magn. MAG-12(1976) 930
- 103) T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue and Y. Waseda: Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 141
- 104) S. Ohnuma and T. Masumoto: "Rapidly Quenched Metals III" (ed. B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) 197
- 105) H.R. Hilzinger and W. Kung: J. Magn. Magn. Mater. 15-18 (1980) 1357
- 106) 先納治文, 榎間 博, 広田栄一: 第3回日本応用磁気学会学術講演概要集 3 (1979) 71
- 107) M. Nose, J. Kanehira, S. Ohnuma, K. Shirakawa and T. Masumoto: J. Appl. Phys. 52 (1981) 1911
- 108) 直江正彦, 風間宏志, 星 陽一, 山中俊一: 第5回日本応用磁気学会学術講演概要集 5 (1981) 98
- 109) 奈賀正明, 藤森啓安, 風間典昭, 増本 健: 日本金属学会一般講演概要 (1981. 11) 457
- 110) 風間典昭, 奈賀正明, 藤森啓安: 第5回日本応用磁気学会学術講演概要集 5 (1981) 97
- 111) Y. Makino, K. Aso, S. Uedaira, M. Hayakawa, Y. Ochiai and H. Hotai: J. Appl. Phys. 52 (1981) 2477
- 112) 高橋 俊, 藤森啓安, 増本 健: 日本金属学会講演概要 (1977. 4) 393
- 113) 船越宜博, 金森照寿, 真鍋豊考: 電子通信学会講演概要 (1977) 1-221
- 114) 長谷川迪雄, 島貫専治, 猪俣浩一郎: 日本金属学会講演概要 (1978. 4) 72
- 115) H. Sakakima, H. Senno, Y. Yanagiuchi and E. Hirota: J. Appl. Phys. 52 (1981) 2480
- 116) 金平 淳, 大沼繁弘, 白川 究, 井上明久, 増本 健: 日本金属学会講演概要 (1981. 4) 162
- 117) O. Kohmoto, H. Fujishima and T. Ojima: IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 440
- 118) T. Matsuyama, K. Ohta, M. Kajiura and T. Teranishi: Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 55
- 119) M. Mitera, T. Masumoto and N. S. Kazama: J. Appl. Phys. 50 (1979) 7609
- 120) H. Fujimori, H. Yoshimoto and H. Morita: IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 1227
- 121) 津屋 昇, 荒井賢一: 金属 (アグネ), Vol. 50, No. 2 (1980) 57
- 122) 津屋 昇, 荒井賢一: 機能材料入門 (アグネ), 上巻 (1981) 119
- 123) 深道和明: 金属 (アグネ), Vol. 50, No. 1 (1980) 21
- 124) "Physics and Applications of Invar Alloys", Honda Memorial Series on Materials Science, No. 3 (1978), Maruzen, Tokyo
- 125) E.E. Luborsky: "Amorphous Ferromagnets" in "Ferromagnetic Materials, Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Structures" ed. by E.P. Wohlfarth, (North-Holland Publishing Company, 1980), 2, Chap. 6
- 126) "Metallic Glasses", Papers presented at a Seminar of the Materials Science Division of the American Society for Metals, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1978)

- 127) H.S. Chen: "Glassy Metals" in Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 353
- 128) C.D. Graham Jr. and T. Egami: "Magnetic Properties of Amorphous Alloys" in Ann Rev. Mater. Sci., 8 (1978) 423
- 129) 非晶質金属一特集一, "材料科学", 日本材料科学会, 15巻 (1978)
- 130) アモルファス合金の物性と応用, "金属アグネ", 9月号 (1979)~5月号 (1980)
- 131) 藤森啓安: "非晶質磁性材料", 機能材料入門, 本間基文, 北田正弘編, アグネ (1981)
- 132) 藤森啓安: 日本金属学会会報, 17 (1978) 959, 15 (1976) 188
- 133) 高橋 実: 日本応用磁気学会誌, 1-3 (1977) 6
- 134) 宮崎 健: "アモルファス電子材料", 桜井良文監修, サイエンスフォーラム, (1981) 96
- 135) T. Masumoto: "Amorphous Magnetic Alloys", Sci. Rep. RITU, A-29 (1980)

К гл. 6

- 1) J.J. Rehr and R. Alben: Phys. Rev. B 16 (1977) 2400
- 2) A. Rahman, M.J. Mandell and J.P. McTague: J. Chem. Phys. 64 (1976) 1564
- 3) R.J. Jelitto: J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 609
- 4) F. Cyrot-Lackmann: Adv. Phys. 16 (1967) 393
- 5) R. Yamamoto and M. Doyama: J. Phys. F 9 (1979) 617
- 6) T. Fujiwara and Y. Tanabe: J. Phys. F 9 (1979) L 73
- 7) T. Fujiwara: J. Phys. F 9 (1979) 2011
- 8) S.R. Nagel, G.B. Fisher, J. Tauc and B.G. Bagley: Phys. Rev. B 13 (1976) 3284
- 9) S.R. Nagel and J. Tauc: Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 380
- 10) J.D. Riley, L. Ley, J. Azoulay and K. Terakura: Phys. Rev. B 20 (1979) 776
- 11) U. Mizutani, K. T. Hartwig, T.B. Massalski and R.W. Hopper: Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 661
- 12) B.J. Wacławski and D.S. Boudreaux: Solid State Communications 33 (1980) 589
- 13) D.E. Polk: Acta Met. 20 (1972) 485
- 14) M. Matsuura, T. Nomoto, F. Itoh and K. Suzuki: Solid State Communications 33 (1980) 895
- 15) T. Fukunaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto and K. Suzuki: Rapidly Quenched Metals III, Vol. 2 (edited by B. Cantor, The Metal Society, London, 1978) p. 325
- 16) K. Suzuki, F. Itoh, M. Misawa, M. Matsuura and T. Fukunaga: J. de Phys. 41 (1980) C 8-179
- 17) T. Fujiwara: J. Phys. F 12 (1982) 661
- 18) A. Amamou and G. Krill: Solid State Commun. 33 (1980) 1087
- 19) a H.I. Güntherodt: J. de Phys. 41 (1980) C 8-381; P. Oelhafen, R. Lapka, H. U. Künzi, G. Indlekofer, J. Krieg, T. Laubscher, H. Rüdin, U. Gubler, F. Rösler, K.P. Ackermann, B. Delley, M. Fischer, F. Greuter, E. Hauser, M. Liard, M. Müller, J. Kübler, K.H. Bennemann and C.F. Hasue
b P. Oelhafen, E. Hauser, H.-J. Güntherodt, K.H. Bennemann: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1134
- 20) T. Fukunaga, K. Kai, M. Naka, N. Watanabe and K. Suzuki: Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p. 347

- 21) K. Suzuki and F. Itoh: Compton Scattering Studies in Materials Science (Applications of Electron Theory to Materials Science, edited by M. Doyama, Tokyo University, 1979) p.258
- 22) K. Suzuki, F. Itoh, M. Misawa, M. Matsuura and T. Fukunaga: J. de Phys. 41(1980) C8-179
- 23) K. Suzuki, F. Itoh, T. Honda, T. Fukunaga and K. Ikeno: Proceedings of Conference Metallic Glasses: Science and Technology, Vol. 1 (edited by C. Hargitai, I. Bakonyi and T. Kemény, Kultura, Hungarian Foreign Trading Company, Budapest, Hungary, 1981) p.475
- 24) T. Honda, F. Itoh, T. Fukunaga and K. Suzuki: Sci. Rep. PITU. A 28 (1980) 218
- 25) T. Honda, F. Itoh and K. Suzuki: Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p.1303
- 26) F. Itoh, T. Honda and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 122
- 27) F. Itoh, T. Honda and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 1201
- 28) E. Clementi: IBM J. Res. Dev. Suppl. 9 (1965) 2
- 29) K. Yamauchi and T. Mizoguchi: J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975) 541
- 30) H.S. Chen and S.Y. Chuang: Phys. Stat. Sol. (a) 25 (1974) 581
- 31) S.Y. Chuang, S.J. Tao and H.S. Chen: J. Phys. F 5 (1975) 1681
- 32) M. Doyama, S. Tanigawa, K. Kuribayashi, H. Fukushima, K. Hinode and F. Saito: J. Phys. F 5 (1975) L230
- 33) K. Suzuki, F. Itoh, M. Hasegawa, T. Fukunaga and T. Honda: Proc. 5th Int. Conf. Position Annihilation (Japan, 1979) p.861
- 34) K. Shima, S. Tanigawa and Y. Waseda: Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p.543
- 35) W. Triftshäuser and G. Kögel: Proc. Conf. Metallic Glasses: Science and Technology (Budapest, 1980) Vol. 1, p.347
- 36) T. Mizoguchi, N. Shiotani, U. Mizutani, T. Kudo and S. Yamada: J. de Phys. 41 (1980) C8-183
- 37) H.-J. Güntherodt, M. Müller, R. Oberle, C. Hauser, H.U. Künzi, M. Liard and R. Müller: Inst. Phys. Conf. Ser. 39 (1978) 436
- 38) A. Calka, M. Madhava, D.E. Polk, B.C. Giessen, H. Matyja and J.V. Saude: Scr. Metall. 11 (1977) 65
- 39) F. Sommer, G. Duddek and B. Predel: Z. Metallkunde 69 (1978) 587
- 40) P. Korn, W. Murer and G. Zibold: Phys. Letters 47 A (1972) 117
- 41) U. Mizutani: Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p.1279
- 42) U. Mizutani and Y. Yazawa: Sci. Metall. 14 (1980) 637
- 43) S. Takeuchi, K. Suzuki, M. Misawa, F. Itoh and K. Murakami: Sci. Report RITU A 25 (1974) 56
- 44) T. Matsuda and U. Mizutani: Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2 (edited by T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982) p.1315
- 45) T.-K. Kim, S. Ishio and M. Takahashi: ibid. p.1323
- 46) P.J. Cote: Solid State Commun. 18 (1976) 1311

- 47) A.K. Sinha: Phys. Rev. B 1 (1970) 4541
- 48) P. Maitre Pierre: J. Appl. Phys. 41 (1970) 498
- 49) B.Y. Boucher: J. Non-Cryst. Solids 7 (1972) 277
- 50) K.H. Buschow and N.M. Beekmans: Phys. Rev. B 19 (1979) 3843
- 51) S.R. Nagel, J. Vassilion, P.M. Horn and B.C. Giessen: Phys. Rev. B 17 (1978) 462
- 52) G.R. Gruzalski, J.A. Gerber and D.J. Sellmyer: Phys. Rev. B 19 (1979) 1469
- 53) K. Kai, T. Nomoto, M. Matsuura and K. Suzuki: Sci. Report RITU A 29 (1981) 204
- 54) T. Murata, S. Tomizawa, T. Fukase and T. Masumoto: Scripta Met. 10 (1976) 181
- 55) J.H. Mooij: Phys. Status Solidi A 17 (1973) 521
- 56) J.M. Ziman: Phil. Mag. 6 (1961) 1013
- 57) R. Evans, D.A. Greenwood and P. Lloyd: Phys. Letters A 35 (1971) 57
- 58) T.E. Faber and J.M. Ziman: Phil. Mag. 11 (1965) 153
- 59) C.C. Bradley, T.E. Faber, E.G. Wilson and J.M. Ziman: Phil. Mag. 7 (1962) 865
- 60) G. Bush and H.-J. Güntherodt: "Solid State Physics" 29 (edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York and London, 1974) p.235
- 61) J.M. Ziman: "The Physics of Metals, 1. Electrons" (edited by J.M. Ziman, Cambridge University Press, 1969) p.250
- 62) P.J. Cote and L.V. Meisel: Phys. Rev. Letters 39 (1977) 102
- 63) L.V. Meisel and P.J. Cote: Phys. Rev. B 16 (1977) 2978
- 64) L.V. Meisel and P.J. Cote: Phys. Rev. B 17 (1978) 4652
- 65) N.W. Ashcraft and D.C. Langreth: Phys. Rev. 159 (1967) 500
- 66) P.J. Cote and L.V. Meisel: Phys. Rev. Letters 40 (1978) 1586
- 67) R.W. Cochrane, R. Harris, J.O. Ström-Olson and M.J. Zuckermann: Phys. Rev. Letters, 35 (1975) 676
- 68) R. Hasegawa and C.C. Tsuei: Phys. Rev. B 2 (1970) 1631
- 69) J. Kästner, H.-J. Schink and E.F. Wassermann: Solid state Commun. 33 (1980) 527
- 70) U. Mizutani: 文部省科学研究費補助金「アモルファス材料物性」昭和56年度第2回研究会論文集 (昭和56年9月) p.24

K 7

- 1) H. Kamerlingh Onnes: Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14 (1911) 113, 818
- 2) D. Dew-Hughes: Cryogenics 15 (1975) 435
- 3) R.H. Willens, E. Buehler and B.T. Matthias: Phys. Rev. 159 (1967) 327
- 4) T. Masumoto and R. Maddin: Acta Met. 19 (1971) 725
- 5) W. Buckel and R. Hilsch: Z. Phys. 138 (1954) 109, 146 (1956) 27
- 6) T. Masumoto, A. Inoue, S. Sakai, H.M. Kimura and A. Hoshi: Trans. JIM 21 (1980) 115
- 7) A. Inoue, H.M. Kimura, T. Masumoto and A. Hoshi: J. Appl. Phys. 51 (1980) 5475
- 8) A. Inoue, C. Suryanarayana, T. Masumoto and A. Hoshi: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University, A 28 (1980) No.2, 182
- 9) A. Inoue, T. Masumoto, C. Suryanarayana and A. Hoshi: J. Phys. Colloque-8, 41 (1980) 758
- 10) G. Bergmann: Phys. Reports 27 C (1976) 161

- 11) B.T. Matthias: Progress in Low Temperature Physics, Interscience, New York, 2 (1957) 138
- 12) M.M. Collver and R.H. Hammond: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 92
- 13) W.L. Johnson, S.J. Poon and P. Duwez: Phys. Rev. **B11** (1975) 150
- 14) W.L. Johnson and S.J. Poon: J. Appl. Phys. **46** (1975) 1787
- 15) W.H. Shull and D.G. Naugle: Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1580
- 16) K. Agyeman, R. Müller and C.C. Tsuei: Phys. Rev. **B19** (1979) 193
- 17) K. Tagano and K. Tachikawa: Phys. Lett. **54A** (1975) 205
- 18) E. Domb and W.L. Johnson: J. Low Temp. Phys. **33** (1978) 29
- 19) J.E. Graebner, B. Golding, R.J. Schultz, F.S.L. Hsu and H.S. Chen: Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1480
- 20) R. Hasegawa and L.E. Tanner: Phys. Rev. **B16** (1977) 3925
- 21) R. Hasegawa and L.E. Tanner: J. Appl. Phys. **49** (1978) 1196
- 22) R. Ray, B.C. Giessen and J.J. Grant: Scripta Met. **2** (1968) 357
- 23) W.L. Johnson, S.J. Poon, J. Durand and P. Duwez: Phys. Rev. **B18** (1978) 206
- 24) W.L. Johnson: J. Appl. Phys. **50** (1979) 1557
- 25) A. Inoue, T. Masumoto, A. Hoshi and S. Sakai: Proc. of the Conf. on Metallic Glasses, Science and Technology, ed. by C. Hargitai et al., Cent. Res. Inst. Phys., Budapest (1980), vol. 1, p. 433
- 26) A. Inoue, S. Sakai, H.M. Kimura, T. Masumoto and A. Hoshi: Scripta Met. **14** (1980) 235
- 27) A. Inoue, Y. Takahashi, K. Aoki, S. Sakai and T. Masumoto: Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, 1982, The Japan Inst. Metals, p. 1245
- 28) N. Toyota, T. Fukase, A. Inoue, Y. Takahashi and T. Masumoto: Physica, **107B** (1981), 465
- 29) A. Inoue, Y. Takahashi, N. Toyota, T. Fukase and T. Masumoto: Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, 1982, The Japan Inst. Metals, p. 1221
- 30) A. Inoue, Y. Takahashi, N. Toyota, T. Fukase and T. Masumoto: J. Mater. Sci. **17** (1982)
- 31) O. Meyer: New Uses of Ion Accelerators, ed. by J.F. Ziegler, Plenum Press, New York, (1975). Ch. 6, p. 323
- 32) O. Meyer, H. Mann and E. Philing: Applications of Ion Beams to Metals, ed. by S.T. Picraux, E.P. ErNisse and F.L. Vook, Plenum Press, New York, (1974), 15
- 33) W.L. McMillan: Phys. Rev. **167** (1968), 331
- 34) W.L. Johnson, S.J. Poon, J. Durand and P. Duwez: Phys. Rev. **B18** (1978) 206
- 35) A. Inoue, Y. Takahashi, N. Toyota, T. Fukase, T. Masumoto: J. Mater. Sci. 印刷中
- 36) A. Inoue, Y. Takahashi and T. Masumoto: J. Mater. Sci., to be submitted.
- 37) C.C. Tsuei, W.L. Johnson, R.L. Laibowitz and J.M. Viggiano: Solid State Comm. **24** (1977), 615
- 38) J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957), 1175
- 39) たとえば, P. Duwez and W.L. Johnson: J. Less-Common Metals **62** (1978), 215
- 40) たとえば, W.L. Johnson: Rapidly Quenched Metals III, ed. by B. Cantor, Vol. 2, The Metals Society, London, (1978), 1
- 41) D. Saint-James, G. Sarma and E.J. Thomas: Type II Superconductivity, Pergamon Press, Oxford and London, (1969), Ch. 2 and 5

- 42) E.R. Domb and W.L. Johnson: J. Low Temp. Phys. **33** (1978), 29
- 43) K. Maki: Phys. **1** (1964), 21. Phys. Rev. **148** (1966), 362
- 44) N.R. Werthamer, E. Helfand and P.C. Hohenberg: Phys. Rev. **147** (1966), 295
- 45) A. Inoue, Y. Takahashi, A. Hoshi, C. Suryanarayana and T. Masumoto: J. Appl. Phys. **52** (1981), 4711
- 46) A. Inoue, Y. Takahashi, A. Hoshi and T. Masumoto: Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, 1982, The Japan Inst. Metals, p. 1249
- 47) A. Inoue, C. Suryanarayana, T. Masumoto and A. Hoshi: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. **A-28** (1980), 182
- 48) A. Inoue, C. Suryanarayana, T. Masumoto, A. Hoshi: Mater. Sci. Eng. **44** (1981), 69
- 49) A. Inoue, Y. Takahashi, C. Suryanarayana, A. Hoshi and T. Masumoto: J. Mater. Sci. **16** (1981), 3077
- 50) A. Inoue, Y. Takahashi, C. Suryanarayana and T. Masumoto: J. Mater. Sci. **17** (1982), 1753
- 51) C. Suryanarayana, A. Inoue and T. Masumoto: Scripta Met. **14** (1980), 1993
- 52) A. Inoue, C. Suryanarayana and T. Masumoto: J. Mater. Sci. **16** (1981), 1391
- 53) A.R. Sweedler, D.E. Cox and S. Moehlecke: J. Nucl. Mater. **72** (1978), 50
- 54) M.D. Lesuer: Acad. Sci. (Paris) **226** (1968), 1038
- 55) E.A. Kramer, W.L. Johnson and C. Cline: 私信, California Inst. Technology, U.S.A.
- 56) C.C. Tsuei: Appl. Phys. Lett. **33** (1978), 262
- 57) A. Inoue, H.M. Kimura and T. Masumoto: 未発表

K 図. 8

- 1) J.J. Gilman: J. Appl. Phys. **46** (1975) 1625
- 2) T. Masumoto: Sci. Rep. RITU **A-26** (1977) 246
- 3) H.S. Chen: Rep. Prog. Phys. **43** (1980) 353
- 4) R. Maddin and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. **9** (1972) 153
- 5) H.M. Kimura, T. Murata and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU **A-26** (1977) 270
- 6) H.S. Chen, H.J. Leamy and M. Barmatz: J. Non-Cryst. Sol. **5** (1971) 444
- 7) T. Soshiroda, M. Koiwa and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Sol. **22** (1976) 173
- 8) T. Masumoto and R. Maddin: Acta Met. **19** (1971) 725
- 9) T. Masumoto and R. Maddin: Mater. Sci. Eng. **19** (1975) 1
- 10) L.A. Davis: Metallic Glasses, (1978), 191, Metal Park, Ohio, ASM
- 11) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto: Met. Trans. **13A** (1982) 373
- 12) M. Naka and T. Masumoto: J. de Phys. **N°8** (1980) C8-839
- 13) 峯村哲郎: 東北大学工学部博士論文 (1978)
- 14) C.A. Pampillo: J. Mater. Sci. **10** (1975) 1194
- 15) T. Murata, T. Masumoto and M. Sakai: Proc. of 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. II (1980) 401
- 16) H.J. Leamy, H.S. Chen and T.T. Wang: Met. Trans. **3** (1972) 699
- 17) L.A. Davis: Script. Met. **9** (1975) 339
- 18) H. Kimura and T. Masumoto: Script. Met. **9** (1975) 211
- 19) C.A. Pampillo and H.S. Chen: Mater. Sci. Eng. **13** (1974) 181

- 20) S. Takayama: J. Mater. Sci. 11 (1976) 164
- 21) H. Kimura and T. Masumoto: Acta Met. 28 (1980) 1663
- 22) H. Kimura and T. Masumoto: Acta Met. 28 (1980) 1677
- 23) 和久芳孝, 増本 健: 日本金属学会誌 45 (1981) 1202
- 24) H. Kimura and T. Masumoto: Phil. Mag. A-44 (1981) 1005
- 25) H. Kimura and T. Masumoto: Phil. Mag. A-44 (1981) 1021
- 26) H.S. Chen and M. Goldstein: J. Appl. Phys. 43 (1972) 1642
- 27) J. Logan and M.F. Ashby: Acta Met. 22 (1974) 1047
- 28) T. Murata, H.M. Kimura and T. Masumoto: Script. Met. 10 (1976) 705
- 29) H. Kayano, T. Masumoto, S. Tomizawa and S. Yajima: Sci. Rep. RITU A-26 (1977) 240
- 30) 鈴木謙爾ら: 未発表
- 31) M. Kiritani: Suppl. of Sci. Rep. RITU A-28 (1980) 56
- 32) T. Masumoto and H.M. Kimura: Sci. Rep. RITU A-27 (1979) 172
- 33) L.A. Davis: J. Mater. Sci. 10 (1975) 711, 1557
- 34) T. Ogura, T. Masumoto and K. Fukushima: Script. Met. 9 (1975) 109, 979
- 35) D.G. Ast and D. Krenitsky: Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 241
- 36) M. Doi, K. Sugiyama, T. Tono and T. Imura: Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals (1981) 1349
- 37) D.E. Polk and D. Turnbull: Acta Met. 20 (1972) 493
- 38) F. Spaepen and D. Turnbull: Script. Met. 8 (1974) 563
- 39) F. Spaepen: Acta Met. 23 (1975) 615
- 40) W.C. Leavengood and T.S. Vong: J. Appl. Phys. 31 (1960) 1416
- 41) J.J. Gilman: J. Appl. Phys. 44 (1973) 675
- 42) M.F. Ashby and J. Logan: Script. Met. 7 (1973) 513
- 43) J.C.M. Li: Frontiers in Materials Science, Marcel-Decker, New York (1976)
- 44) J. C. M. Li: Treatise on Materials Science and Technology Vol. 20 (Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys) ed. H. Herman (1981), Academic Press

Kтл. 9

- 1) A. Brenner and G. Riddell: J. Research National Bureau of Standards 39 (1947) 385
- 2) A. Brenner, D.E. Couch and E.K. Williams: J. Research National Bureau of Standards 44 (1950) 109
- 3) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健: 日本金属学会誌 38 (1974) 835
- 4) T. Masumoto, K. Hashimoto and M. Naka: Proc. the 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2, p. 435, (1978), The Metals Society, London
- 5) M. Naka, K. Hashimoto, A. Inoue and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 31 (1979) 347
- 6) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 31 (1979) 355
- 7) K. Sugimoto and Y. Sawada: Corrosion Science 17 (1977) 425
- 8) K. Hashimoto, K. Kobayashi, K. Asami and T. Masumoto: Proc. 8th Int. Cong. Metallic Corrosion, Vol. 1, p. 70 (1981) DEHEMA, Frankfurt/Main
- 9) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 34 (1979) 257
- 10) K. Hashimoto, M. Kasaya, K. Asami and T. Masumoto: 防食技術 26 (1977) 445

- 11) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: The Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, A-vol. 17 No. 2 (1979), 243
- 12) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 30 (1978) 29
- 13) V. Brusic, R.D. MacInnes and J. Aboaf: "Passivity of Metals", R.P. Frankenthal, J. Kruger, Eds. p. 170, (1978), The Electrochemical Society, Inc.
- 14) L. Ley and J.D. Riley: Proc. of the 7th International Vacuum Congress and the 3rd International Conference on Solid Surfaces, 2031 (1977)
- 15) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corrosion Science 18 (1978) 151
- 16) K. Hashimoto, M. Naka, J. Noguchi, K. Asami and T. Masumoto: 文献 13), 156
- 17) K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto and S. Shimodaira: Corrosion Science 16 (1976) 909
- 18) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: 防食技術 28 (1979) 271
- 19) M. Hara, K. Hashimoto and T. Masumoto: Electrochimica Acta 25 (1980) 1215
- 20) K. Hashimoto, K. Osada, T. Masumoto and S. Shimodaira: Corrosion Science 16 (1976) 71
- 21) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 28 (1978) 403
- 22) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka, T. Masumoto: 防食技術 28 (1979) 271
- 23) K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami and T. Masumoto: 防食技術 27 (1978) 279
- 24) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: Corrosion Science 36 (1980) 679
- 25) M. Naka, K. Asami, K. Hashimoto and T. Masumoto: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, vol. 4, p. 2677 (1981) The Metallurgical Society of AIME
- 26) T.R. Anthony and H.E. Cline: J. Applied Physics 49 (1978) 1248
- 27) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: Corrosion Science 19 (1979) 857
- 28) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Crystalline Solids 29 (1978) 61
- 29) K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami and T. Masumoto: Corrosion Science 19 (1979) 165
- 30) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: Corrosion Science 19 (1979) 3
- 31) K. Asami, M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Electrochemical Society 127 (1980) 2130
- 32) T.W. Devine: J. Electrochemical Society 124 (1977) 38
- 33) R.B. Diegle: Corrosion Science 35 (1979) 250
- 34) R.B. Diegle: Corrosion Science 36 (1980) 362
- 35) A. Kawashima, K. Hashimoto and T. Masumoto: Corrosion Science 16 (1976) 935
- 36) A. Kawashima, K. Hashimoto and T. Masumoto: Corrosion Science 36 (1980) 577
- 37) T. Masumoto and H. Kimura: Science Reports of Research Institutes, Tohoku University, A 27 (1979) 172
- 38) A. Kawashima, K. Hashimoto and T. Masumoto: Scripta Metallurgica 14 (1980) 41
- 39) C.A. Pampillo: J. Materials Science 10 (1975) 1194
- 40) M. Hara, K. Hashimoto and T. Masumoto: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, T. Masumoto and K. Suzuki Eds. vol. 2, p. 1419, (1982), the Japan Institute of Metals, Sendai
- 41) A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto and H. Kimura: 文献 40), p. 1415
- 42) A. Kawashima and K. Hashimoto: 文献 40), p. 1423
- 43) 佐々木清男, 中村恵吉: 日本金属学会報 19 (1980) 494
- 44) K.H.J. Bushow and N.M. Beekmans: Phys. Rev. B 19 (1979) 3843

- 45) A. J. Maeland, L. E. Tanner and G. G. Libowitz: J. Less-Common Metals 74 (1980) 279
- 46) F. H. M. Spit, J. W. Drijver, W. C. Turkenburg and S. Radelaar: J. De Physique, Colloque C8, n°8, Tome (1980) C8-890
- 47) 青木清, 増本健: 未発表
- 48) R. M. Van Essen and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Metals, 64 (1979) 277
- 49) K. Suzuki: 未発表

Дополнительный библиографический список¹

1. Салли И. В. Физические основы формирования структуры сплавов. М.: Металлургиздат, 1963. 219 с.; Кристаллизация при сверхбыстром охлаждении. Киев: Наукова думка, 1972. 86 с.
2. Мирошниченко И. С., Салли И. В. — Заводская лаборатория, 1959, № 11, с. 1398—1399.
3. Вонсовский В. С., Туров Е. А. — Изв. АН СССР: Сер. физ., 1978, т. 42, № 8, с. 1570—1580.
4. Глазер А. А., Тагиров Р. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 8, с. 1600—1608.
5. Молотиллов Б. В., Грацианов Ю. А. — В кн.: Прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1979, № 5, с. 5—12.
6. Скаков Ю. А., Крапошин В. С. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1980, т. 13, с. 3—78.
7. Молотиллов Б. В., Прокошин А. Ф., Давыдова Н. М., Николаева Г. И. Аморфные прецизионные сплавы. Серия металловедение и термическая обработка. М.: Черметинформация, 1981, вып. 2, 43 с.
8. Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1982, т. 16, с. 3—68.
9. Кекало И. Б., Новиков В. Ю. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и терм. обраб. М.: ВИНТИ, 1984, т. 18, с. 3—56.
10. Глазер А. М., Молотиллов Б. В., Утевская О. Л. — Металлофизика, 1983, т. 5, № 1, с. 29—45.
11. Князева В. М., Ульянин Е. А., Янов Л. А. — В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1982, т. 9, с. 225—251.
12. Скаков Ю. А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 87—97.
13. Мирошниченко И. С. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 97—103.
14. Бокштейн Б. С., Карпов И. В., Клиггер Л. М. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1985, № 11, с. 87—99.
15. Аморфные металлические сплавы: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1983. 128 с.
16. Аморфные металлические материалы. М.: Наука, 1984. 132 с.
17. Аморфные прецизионные сплавы: Науч. тр./МЧМ СССР, М.: Металлургия, 1981. 88 с.
18. Структура аморфных металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: МИСиС, 1980. 207 с.
19. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: МИСиС, 1984. 246 с.
20. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: Наука, 1985. 143 с.

¹ Приводится редактором русского перевода.

21. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 167 с.
22. Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 144 с.
23. Манохин А. И., Митин Б. С., Васильев В. А., Ревякин А. В. Аморфные сплавы. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
24. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.
25. Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов. М.: Металлургия, 1985. 141 с.
26. Татарина Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 149 с.
27. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримангнетики: Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 296 с.
28. Магнетизм аморфных систем: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. 443 с.
29. Быстрозакаленные металлы: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. 472 с.
30. Металлические стекла: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 263 с.
31. Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 376 с.
32. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 242 с.
33. Бородин Г. Г., Копецкий Ч. В., Крапошин В. С. и др. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 7, с. 826—829.
34. Белащенко Д. К. — ФММ, 1985, т. 60, № 6, с. 1076—1080.
35. Белащенко Д. К., Гриценко А. Б. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1985, № 7, с. 102—112.
36. Белащенко Д. К., Фам Кхак Хуонг — ФММ, 1984, т. 57, № 6, с. 1050—1056.
37. Белащенко Д. К. — ФММ, 1982, т. 53, № 6, с. 1076—1084.
38. Кекало И. Б., Басаргин О. В., Цветков В. Ю. — ФММ, 1984, т. 57, № 5, с. 967—974.
39. Кекало И. Б., Тараничев В. Е., Цветков В. Ю. — ДАН СССР, т. 278, № 5, с. 1115—1120.
40. Chen H. S., Inoue A., Masumoto T. — J. of Mat. Science, 1985, v. 59, № 1, p. 2417—2438.
41. Кекало И. Б., Цветков В. Ю. — ФММ, 1985, т. 59, № 3, с. 490—497.
42. Кекало И. Б., Жданов А. Н., Цветков В. Ю. — ФММ, т. 59, № 1, с. 85—90.
43. Васильев В. Ю., Мельникова Е. В., Шабанова И. Н. — Защита металлов, 1985, № 1, с. 30.
44. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 2, с. 129.
45. Васильев В. Ю. — Защита металлов, 1983, № 3, с. 382.
46. Ohori Boniface A., Nowak Welvilles — JEE, 1983, v. 130, № 2, p. 290—296.
47. Васильев В. Ю., Зудин М. Б., Родин Н. Н. — Защита металлов, 1983, № 3, с. 1401.
48. Kobayashi S., Maeda K., Takeuchi S. — Jap. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, № 6, p. 1033—1037.
49. Глазер А. М., Утевская О. Л. — ФММ, 1984, т. 57, вып. 6, с. 1198.
50. Зусман А. И., Соснин В. В. — В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981, с. 13—21.
51. Matsuyama T. — «Proc. 4th Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981». Sendai: Jap. Inst. of Metals, 1982, v. 2, p. 1199—1203.
52. Кекало И. Б., Столяров В. Л., Цветков В. Ю. — ФММ, 1983, т. 55, вып. 6, с. 1117—1124.
53. Кекало И. Б., Цветков В. Ю., Жданов А. Н. — ФММ, 1983, т. 56, вып. 4, с. 824—826.
54. Кекало И. Б., Столяров В. Л., Цветков В. Ю. — ФММ, 1983, т. 55, вып. 2, с. 235—242.
55. Jagielski T. — J. Appl. Phys., 1982, v. 53, N 11, part 2, p. 7852.
56. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1967. 183 с.
57. Kolotyrkin Ya. M., Knyazheva V. M. — «Passivity of Metals. Proceeding of the fourth Intern. Symposium on Passivity». The Electrochemical Society, INC, New Jersey, Princeton, 1977, p. 678.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Амортизация:**
критическая толщина пленки 51
— скорость охлаждения 49, 59
процесс охлаждения жидкости 46
температура стеклования 47
- Аморфные материалы:**
абсорбаты водорода 290
высокопрочные 296
для магнитных сепараторов 302
— сердечников трансформаторов 170
инварные 303
катализаторы 282
коррозионностойкие 297
магнитно-мягкие 159, 298
сверхпроводники 212, 218, 222
с высокой магнитной индукцией 301
— — — проницаемостью 302
топливные элементы 283
электродные 280
элинварные 303
— — — получение ленты 39
— — — пластины 39
— — — порошка 44
— — — проволоки 43
- Аррениуса закон** 58
- Бернала дырки** 81, 88, 92
— полиэдры 82, 87
- Ближний порядок топологический** 112
— — химический 112
- Водородное охрупчивание** 276
Вороного полиэдры 81, 86
Вязкость кинематическая 46, 57
- Гинзбурга — Ландау параметр** 213, 217
- Дебая — Валлера фактор** 78, 206
Дебая температура 212, 215
— уравнение 65
- Де Гаазе — ван Алфена эффект** 178
- Дезаккомодация** 167
- Домены основные магнитные** 138
— разделенные 180°-ными границами 137, 139, 172
— стабилизация 156
- Закалка из расплава:**
метод выстреливания 30, 39, 212
— вытягивания через капилляр 30, 44
— молота и наковальни 30, 39, 212
— на диске 30, 40, 212
— центробежный 30, 40
— экстракционный 30, 39
— экструзионный 30, 44
процесс теплопереноса 41
скорость охлаждения 41
- Индукция магнитная** 169, 301
— насыщения 170
- Интенсивность:**
рентгеновского когерентного рассеяния 65, 75
— малоуглового рассеяния 102
- Интерференционная функция** 62, 66, 85
- Комптоновские профили** 190
- Кондо эффект** 207
- Коррозия:**
влияние легирующих металлов 270
— металлоидов 263
— основного металла 262
местная 274
поляризационные кривые 250, 253
скорость 248, 257
растрескивание 276
- Коэрцитивная сила** 139, 144, 156, 169, 212
- Коэффициент диффузии** 47
— поглощения рентгеновских лучей 77
- линейного расширения 56
- Кюри температура** 112, 127, 129
- Магнитострикция** 138—143, 163, 174, 302
- Металлизация химическая** 30, 37
— электролитическая 30, 36
- Механические свойства:**
вязкость 212, 244, 246, 291
деформация 224, 246, 293
модули упругости 224
прочность 226, 246
твердость 226, 246, 291
усталость 242, 246
- Момент магнитный** 126
- Нагеля — Таупа условие** 204
- Намагниченность** 132, 135, 138, 165
- Напыление вакуумное** 30
- Объем удельный** 56
- Осаждение ионное** 30
- Парная функция распределения** 62, 64, 84, 180
- Петля гистерезиса** 134, 149, 156
- Плотность состояний электронов** 177
— — — локальная 180
— — — парциальная 182, 186
— электронная 103
- Порода соотношение** 102
- Правдлы критерий** 42
- Прокатка расплава** 30, 40
- Проницаемость магнитная** 139, 163, 166
- Радиус ионный элементов** 51
- Распыление газообразных металлов** 30, 32, 34
— расплава вращающимся диском 30, 45
— — кавитационным методом 45
— — спрей-методом 30, 45
- Рассеяние комптоновское** 189
- Спектроскопия:**
рентгеновская мягкая 178, 189
— фотоэлектронная 178, 180, 258
- Стекло силикатное** 46
- Стеклование переохлажденной жидкости:**
изменение объема 108
— структуры 61
— термодинамических свойств 56
- критическая скорость** 59
- превращения** 55
- Степень аморфности** 110
- Структура аморфных тел:**
доменная 136, 139, 142, 173
случайная плотная упаковка 80, 107
— — — твердых сфер 81, 107
- Температура кристаллизации** 64, 115
— плавления 64
— стеклования 47, 56, 64
— хрупкости 115
- Теплоемкость удельная** 109
- ТТТ-диаграмма** 48, 59, 110
- Ферромагнетизм** 122, 124
- Ферромагнетизм** 122, 123, 133
- Фогеля — Фулчера коэффициент** 64
— — уравнение 57
- Эйнштейна — Стокса соотношение** 60
- Электросопротивление** 197—200, 291
— температурный коэффициент 198, 204
— теория Займана 202, 204, 205
— — — структурный фактор динамический 203
— — — статический 205
- Энергия магнитной анизотропии** 154
— магнитоупругая 138
— Ферми 181

- 45) A. J. Maeland, L. E. Tanner and G. G. Libowitz: J. Less-Common Metals 74 (1980) 279
- 46) F. H. M. Spit, J. W. Drijver, W. C. Turkenburg and S. Radelaar: J. De Physique, Colloque C8, n°8, Tome (1980) C8-890
- 47) 青木清, 増本健: 未発表
- 48) R. M. Van Essen and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Metals, 64 (1979) 277
- 49) K. Suzuki: 未発表

Дополнительный библиографический список¹

1. Салли И. В. Физические основы формирования структуры сплавов. М.: Металлургиздат, 1963. 219 с.; Кристаллизация при сверхбыстром охлаждении. Киев: Наукова думка, 1972. 86 с.
2. Мирошниченко И. С., Салли И. В. — Заводская лаборатория, 1959, № 11, с. 1398—1399.
3. Вонсовский В. С., Туров Е. А. — Изв. АН СССР: Сер. физ., 1978, т. 42, № 8, с. 1570—1580.
4. Глазер А. А., Тагиров Р. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 8, с. 1600—1608.
5. Молотилов Б. В., Грацианов Ю. А. — В кн.: Прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1979, № 5, с. 5—12.
6. Скаков Ю. А., Крапошин В. С. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1980, т. 13, с. 3—78.
7. Молотилов Б. В., Прокошин А. Ф., Давыдова Н. М., Николаева Г. И. Аморфные прецизионные сплавы. Серия металлостроение и термическая обработка. М.: Черметинформация, 1981, вып. 2, 43 с.
8. Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.: ВИНТИ, 1982, т. 16, с. 3—68.
9. Кекало И. Б., Новиков В. Ю. — В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и терм. обраб. М.: ВИНТИ, 1984, т. 18, с. 3—56.
10. Глазер А. М., Молотилов Б. В., Утевская О. Л. — Металлофизика, 1983, т. 5, № 1, с. 29—45.
11. Князева В. М., Ульянин Е. А., Янов Л. А. — В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1982, т. 9, с. 225—251.
12. Скаков Ю. А. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 87—97.
13. Мирошниченко И. С. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1982, № 7, с. 97—103.
14. Боштейн Б. С., Карпов И. В., Клиггер Л. М. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1985, № 11, с. 87—99.
15. Аморфные металлические сплавы: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1983. 128 с.
16. Аморфные металлические материалы. М.: Наука, 1984. 132 с.
17. Аморфные прецизионные сплавы: Науч. тр./МЧМ СССР, М.: Металлургия, 1981. 88 с.
18. Структура аморфных металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: МИСиС, 1980. 207 с.
19. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: МИСиС, 1984. 246 с.
20. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. Тезисы докладов. М.: Наука, 1985. 143 с.

21. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982 167 с.
22. Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 144 с.
23. Манохин А. И., Митин Б. С., Васильев В. А., Ревякин А. В. Аморфные сплавы. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
24. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.
25. Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов. М.: Металлургия, 1985. 141 с.
26. Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 149 с.
27. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферромагнетики: Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 296 с.
28. Магнетизм аморфных систем: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. 448 с.
29. Быстрозакаленные металлы: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. 472 с.
30. Металлические стекла: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 263 с.
31. Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 376 с.
32. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 242 с.
33. Бородин Г. Г., Копецкий Ч. В., Крапошин В. С. и др. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 7, с. 826—829.
34. Белащенко Д. К. — ФММ, 1985, т. 60, № 6, с. 1076—1080.
35. Белащенко Д. К., Гриценко А. Б. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1985, № 7, с. 102—112.
36. Белащенко Д. К., Фам Кхак Хуонг — ФММ, 1984, т. 57, № 6, с. 1050—1056.
37. Белащенко Д. К. — ФММ, 1982, т. 53, № 6 с. 1076—1084.
38. Кекало И. Б., Басаргин О. В., Цветков В. Ю. — ФММ, 1984, т. 57, № 5, с. 967—974.
39. Кекало И. Б., Тараничев В. Е., Цветков В. Ю. — ДАН СССР, т. 278, № 5, с. 1115—1120.
40. Chen H. S., Inoue A., Masumoto T. — J. of Mat. Science, 1985, v. 59, № 1, p. 2417—2438.
41. Кекало И. Б., Цветков В. Ю. — ФММ, 1985, т. 59, № 3, с. 490—497.
42. Кекало И. Б., Жданов А. Н., Цветков В. Ю. — ФММ, т. 59, № 1, с. 85—90.
43. Васильев В. Ю., Мельникова Е. В., Шабанова И. Н. — Защита металлов, 1985, № 1, с. 30.
44. Шабанова И. Н., Самойлович С. С., Журавлев В. А. — Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 2, с. 129.
45. Васильев В. Ю. — Защита металлов, 1983, № 3, с. 382.
46. Ohori Boniface A., Nowak Welvilles — JEE, 1983, v. 130, № 2, p. 290—296.
47. Васильев В. Ю., Зудин М. Б., Родин Н. Н. — Защита металлов, 1983, № 3, с. 1401.
48. Kobayashi S., Maeda K., Takeuchi S. — Jap. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, № 6, p. 1033—1037.
49. Глазер А. М., Утевская О. Л. — ФММ, 1984, т. 57, вып. 6, с. 1198.
50. Зусман А. И., Соснин В. В. — В кн.: Аморфные прецизионные сплавы. М.: Металлургия, 1981, с. 13—21.
51. Matsuyama T. — «Proc. 4th Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981». Sendai: Jap. Inst. of Metals, 1982, v. 2, p. 1199—1203.
52. Кекало И. Б., Столяров В. Л., Цветков В. Ю. — ФММ, 1983, т. 55, вып. 6, с. 1117—1124.
53. Кекало И. Б., Цветков В. Ю., Жданов А. Н. — ФММ, 1983, т. 56, вып. 4, с. 824—826.
54. Кекало И. Б., Столяров В. Л., Цветков В. Ю. — ФММ, 1983, т. 55, вып. 2, с. 235—242.
55. Jagielinski T. — J. Appl. Phys., 1982, v. 53, N 11, part 2, p. 7852.
56. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1967. 183 с.
57. Kolotyrkin Ya. M., Knyazheva V. M. — «Passivity of Metals. Proceeding of the fourth Intern. Symposium on Passivity». The Electrochemical Society, INC, New Jersey, Princeton, 1977, p. 678.

¹ Приводится редактором русского перевода.