

УДК 548.736.398+54-161

**Мирослава КОВБУЗ¹, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Оксана ГЕРЦИК¹,
Лідія БОЙЧИШИН¹, Богдан КОТУР¹, Віктор НОСЕНКО²**

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ НЕРІВНОВАЖНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: djunjer@gmail.com

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова,
вул. Академіка Вернадського, 36, 03680 ГСП Київ, Україна

Розглянуто способи одержання аморфних та мікро-(нано-)кристалічних сплавів. Показано, що від цільового прикладного застосування залежить вибір технології їх отримання, однак до цього часу найбільш універсальним способом залишається наддивидке охолодження розплаву (НШОР), за яким отримують стрічкові і масивні вироби у вигляді дротин та пластин.

Ключові слова: аморфні сплави, методи одержання, наддивидке охолодження розплаву

Існує багато способів одержання метастабільного, тобто «переохолодженого» нестабільного стану металевих матеріалів. Відомі способи одержання металічних сплавів в умовах далеких від рівноваги розвивалися незалежно для різних технологічних потреб. Згадаємо три первинні напрямки наукових досліджень, які стали основними чинниками розвитку проблеми метастабільного стану матеріалу.

Вперше металічну речовину в аморфному стані було отримано приблизно в 1845 р. Вуртцом в процесі осадження тонкого шару нікелю на залізі при розкладі його фосфату [1, 2]. Однак до відкриття дифракції рентгенівських променів, ніхто не здогадувався про природу стану такого покриття. В 1947-1950 роках методами електролітичного та хімічного осадження отримано корозійно тривкі, високоміцні плівки Ni-P і Co-P [1, 3–5] і через деякий час встановлено аморфність цих покриттів [6]. Перші систематичні дослідження аморфних металевих плівок, одержаних напиленням матеріалу на охолоджені до низьких температур підкладки належать групі дослідників В. Буккеля. Отримані ними покриття були аморфними, але швидко кристалізувалися вже при кімнатній температурі. В 1966 р. В. Фельш помітив, що додавання кремнію до таких же композицій не тільки сприяє їх аморфізації, але й суттєво підвищує тривкість такого стану при підвищених температурах.

Другим напрямком досліджень були роботи А.А. Бочвара [6], В. Гоффмана [7] та Н.В. Саллі [8] присвячені систематичному вивченню процесів кристалізації. Ними встановлено, що швидке затвердіння зумовлює пересичення твердих

розчинів евтектичних і перитектичних сплавів. Ці роботи стали підґрунтям технології швидкісного затвердіння металічних сплавів.

До третьої групи досліджень відносяться роботи групи П. Дювеза [9]. Вони помітили, що спосіб швидкого заморожування розплаву металеві композиції виключає явище несумісності компонентів. Однак, відвід тепла від розплаву металів повинен бути настільки швидким, щоб кінетично подавити виникнення зародків в переохоложеному металевому матеріалі (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив швидкості охолодження розплаву на структурний рівень після затвердіння [6]

Інтервал швидкостей охолодження, К/с	Процес	Отриманий ефект
$10 - 10^2$ $10^2 - 10^4$	Неперервна розливка, лиття під тиском, розпилення	Зменшення внутрішньо-дендритної ліквідації, розміру зерен, віддалей між гілками дендритів
$10^3 - 10^4$ $10^4 - 10^5$ $10^5 - 10^6$	Початок розвитку технології швидкого охолодження	
$10^6 - 10^7$ $10^7 - 10^8$ $10^8 - 10^9$	Надшвидке охолодження	Метастабільні пересичені тверді розчини, утворення нових метастабільних фаз, утворення аморфного стану
$10^9 - 10^{10}$	Окремі наукові експерименти	

Отже, швидкістю охолодження розплаву можна регулювати стан твердого матеріалу, однак фізико-хімічні властивості сплавів зумовлюють, в першу чергу, їх компонентним складом. Основні способи отримання [3] метастабільних аморфних сплавів подані в таблиці 2.

Із розширенням цілеспрямованого застосування нерівноважних металевих сплавів збільшується також кількість способів їх отримання і модифікацій вже відомих. Очевидно, методи гартування з рідкого стану, тобто надшвидкого охолодження розплавів (НШОР) із швидкостями $10^5 - 10^7$ К/с стали найперспективнішими для отримання матеріалів з особливими властивостями. Технології, що базуються на тих методах дозволяють в екстремально нерівноважних умовах твердіння реалізувати особливі структурні і фазові стани [4, 5, 9].

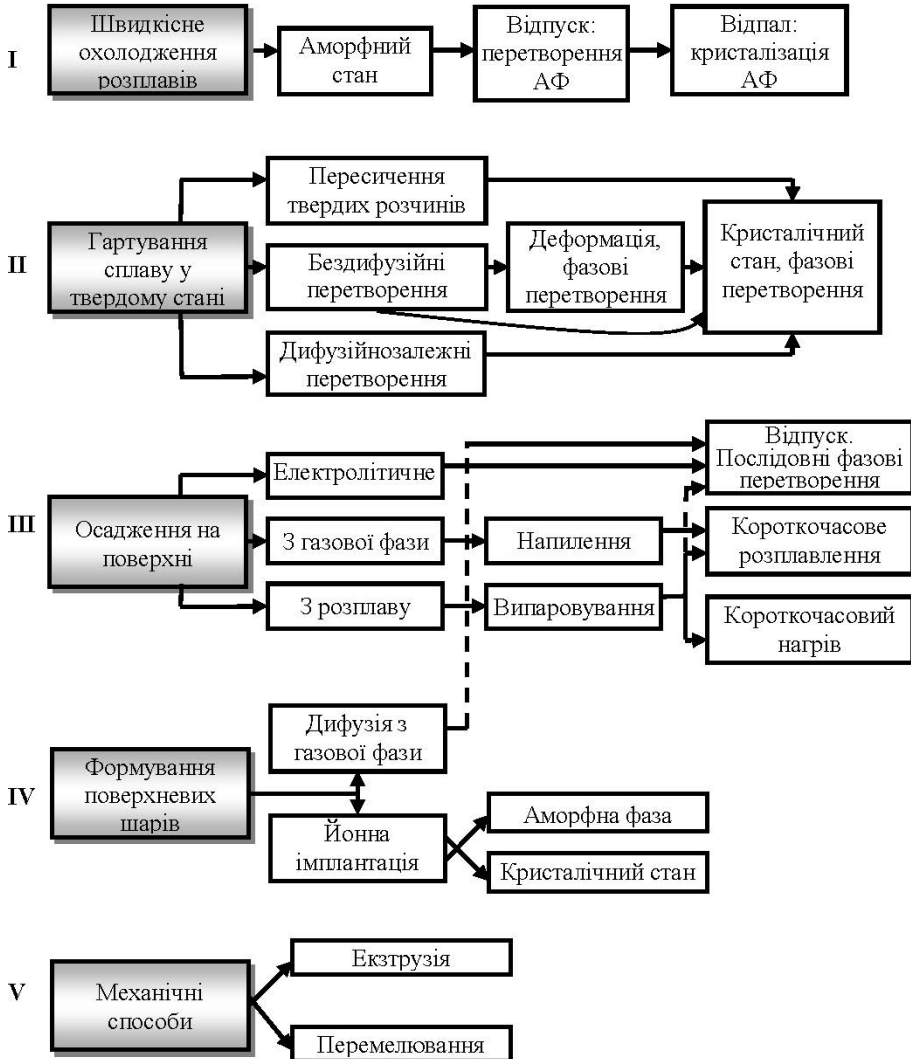
На рис. 1 зображена діаграма, яка ілюструє залежність утворення аморфної чи кристалічної фази від швидкості охолодження розплаву на прикладі алюмінієвих аморфних сплавів [10].

При T_g відбувається скачок фізико-хімічних параметрів сплаву: питомого об'єму, температурного коефіцієнту лінійного розширення, питомої теплоємності, енергії активації та ін. Експерименти показують, що T_g є менш чутлива до швидкості нагрівання, ніж T_m (температура кристалізації), і, отже, може служити надійнішим показником експлуатації АМС, в порівнянні до величин, які отримують за положенням максимумів ДСК [11]. Крива (а) відповідає такій швидкості, при якій розплав перетворюється в переохоложену рідину, а далі – у тверде аморфне тіло. При менших швидкостях охолодження розплаву можливе отримання частково кристалізованого АМС (крива (б)). Причому, в залежності від складу розплаву, а

також від швидкості його охолодження можливе утворення мікрокристалів Al і/або інтерметалічних сполук. Так, із сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ при швидкості обертання масивного охолоджувального барабану 8,25 м/с простежується виділення інтерметалічних сполук La_3Al_{11} та $LaAl_2$ без виділень нанокристалів Al.

Таблиця 2

Способи одержання аморфних, мікро-(нано-)кристалічних сплавів



При швидкості обертання охолоджуючого барабану 11,00 м/с виділяється тільки La_3Al_{11} , а при 22,00 м/с отримано цілком аморфний сплав [12]. Такий

характер аморфізації сплавів дозволяє стверджувати, що області існування різних інтерметалічних сполук на приведеній діаграмі, очевидно, не співпадають. Таким чином є можливість контролювати мікроструктуру деяких сплавів ще в стадії їх отримання без додаткової термічної обробки.

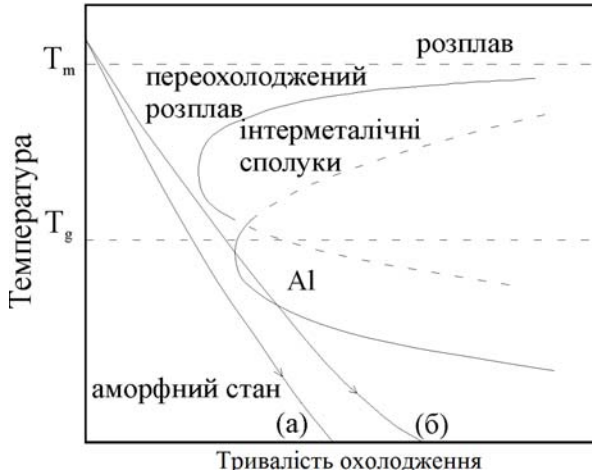


Рис. 1. Схематична ілюстрація двох типів кривих охолодження.

T_m – температура плавлення сплаву,

T_g – температура переходу переохолодженої рідини у твердий аморфний стан.

Крім цього, характер кристалізації АМС при охолодженні та нагріванні відрізняється. Наприклад, результати ДСК (швидкість сканування 20 К/хв) та рентгєнівської дифракції для сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ підтверджують виділення під час першого етапу кристалізації Al, а наступних етапів – інтерметалічних сполук [12]. Можна припустити, що область існування інтерметалічних сполук та Al на приведеній вище діаграмі перетинаються кривою нагрівання знизу. Тому, в залежності від швидкості нагрівання, можна на першому етапі кристалізації отримати нанокристали Al, які при охолодженні розплавую не утворюються.

Швидкість охолодження рідкого металу з метою одержання аморфної структури можна здійснювати різними способами. Як уже відмічалось раніше, загальною і основною вимогою до них є швидкість охолодження не нижче 10^6 град/с. Здійснювати їх можна катапультуванням краплі на холодну пластину, розпиленням струменя газом або рідиною, центрифугуванням краплі або струменя, розплавленням тонкої поверхневої плівки металу лазером із швидким відведенням теплоти масою основного металу, швидкісним охолодженням з газового середовища та інші. Ці методи використовуються для отримання стрічки різної ширини і товщини, вискодисперсних порошоків, дроту та об'ємних зразків (пластин, стержнів, фігурних деталей).

Найефективнішими способами промислового виробництва аморфної стрічки є (рис. 2 а, б, в, г) охолодження струменя рідкого розплаву на внутрішній (а), зовнішній (б) поверхнях охолоджуючого обертового барабана, або «прокатка розплаву між двома теплопровідними охолодженими валиками (рис. 2 в, г) [5].

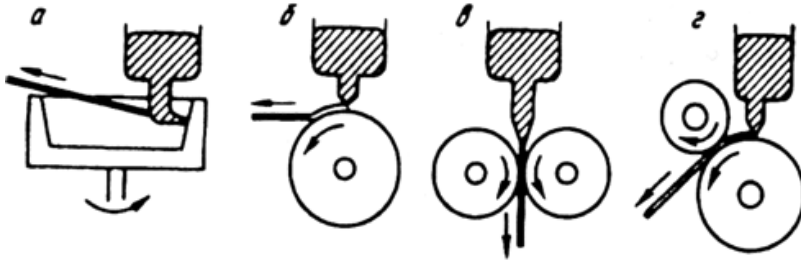


Рис. 2. Методи одержання тонкої стрічки гартуванням з розплаву: а) відцентрове гартування; б) гартування на обертовому барабані; в) прокатка розплаву; г) гартування на барабані з прокаткою [5].

Розплав, отриманий в індукційній печі, випорскують під тиском нейтрального газу із сопла на охолоджуючий елемент, при зіткненні з яким миттєво твердне. Внаслідок охолодження розплаву на барабані в процесі формування стрічки поверхня, що безпосередньо стикається з поверхнею барабану (контактна поверхня) і зовнішня поверхня стрічки можуть відрізнитись за фізико-хімічними характеристиками. Основною проблемою є достатній ступінь чистоти зовнішньої поверхні стрічки, яка піддається повільнішому охолодженню.

Метод прокатки розплаву забезпечує одночасне рівноцінне охолодження обох поверхонь (рис. 2, в), що забезпечує високу якість стрічки, яка необхідна для головок магнітного запису. Кожен метод обмежений розміром стрічки. Процеси затвердіння розплаву при різному апаратному оформленні швидкісного охолодження відбуваються з різними швидкостями.

Ширина отриманої внаслідок відцентрового гартування стрічки становить до 5 мм, а отриманої прокаткою – 10 мм і більше. Гартуванням на охолодженому барабані можна отримати стрічки різних розмірів від 0,1–0,2 мм до 100 мм в залежності від щілини сопла з точністю до ± 3 мкм. При умові постійного елементного складу розплаву швидкість охолодження залежить від товщини розплаву і швидкості обертання охолоджуючого барабану. Велике значення має вибір кута подачі розплаву на барабан, що регулює тривалість контакту металу з холодильником. Швидкість охолодження залежить також від властивостей композиції розплаву, його теплопровідності, теплоємності, в'язкості і густини.

Тонкий аморфний дріт отримують витягуванням волокон з розплаву. Для цього розплав протягується в трубці певного діаметру через водний сольовий розчин (рис. 3, а). За методом Тейлора скляну трубку, наповнену розплавом, розігрівають і витягують до бажаного діаметру аморфної дротини (рис. 3, б). В цьому випадку отримують найтонші дротини (до 2-5 мкм), однак їх відділення від скляного покриття є складним і може застосовуватись тільки для певних аморфних металевих композицій. Технічно складнішим є спосіб вилування розплаву на барабан, що швидко обертається разом з рідиною. Розплав розтікається тонкими нитками в рідині і по стінці барабану (рис. 3, в).

Відомі також механічні методи отримання аморфної фази металевих сплавів екструзією [13] та розмелюванням [14], сонохімічним способом [15].

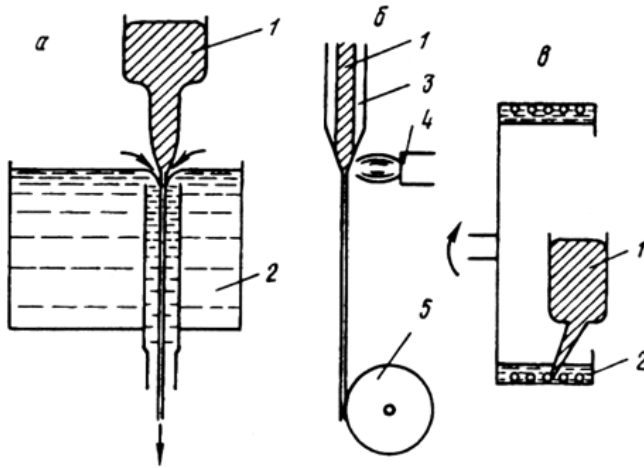


Рис. 3. Методи одержання тонкої дротини гартуванням з розплаву:
 а) протягування розплаву через охолоджуючу рідину (екструзія розплаву);
 б) витягування розплаву в скляному капілярі; в) витягування нитки з обертового барабану; 1 – розплав; 2 – охолоджуюча рідина; 3 – скло; 4 – форсунка; 5 – змотувач дроту [16].

Для цільового застосування аморфних металевих сплавів використовують комбіновані методи одержання, якими можна регулювати їх фізико-хімічні властивості [17, 18] не тільки наступною модифікацією готових виробів, але і безпосередньо в процесі затвердіння розплаву [19, 20, 21].

ЛІТЕРАТУРА

1. Гилман Дж. Дж., Лим Х. Дж. Металлические стекла. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.
2. Whang S. H. Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and application. – Woodhead Publishing, 2011. – 840 p.
3. Филимонов М. Р., Аникин Ю. А., Левин Ю. Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. Серия: Металлургия и материаловедение XXI века. – М.: МИСиС, 2006. – С. 302 – 326.
4. Шпак А. П., Маслов В. В., Носенко В. К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука і інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 92 – 111.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
6. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г., Мухин Г. Г. Метастабильные и неравновесные сплавы. – М.: Металлургия, 1988. – 383 с.
7. Falkenhagen, G., Hoffman W. Microstructure and Properties of Aluminum Alloys after Rapid Solidification // Zeitschrift für Metallkunde. – 1952. – V. 43. – P. 69 – 81.
8. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 239 с.
9. Duwez P., Willens R. H., Klement Jr. W. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31, Is. 6. – P. 1136 – 1139.

10. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mat. Sci.* – 1998. – Vol. 43. – P. 365–520.
11. *Tian N., Ohnuma M., Hono K.* Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of $Al_{88}Gd_6Er_2Ni_4$ metallic glass // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 681 – 685.
12. *Si P, Bian X., Li W., Zhang J., Yang Z.* Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy // *Phys. Lett. A.* – 2003. – V. 319. – P. 424–428.
13. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia.* – 2008. – V. 48, Is. 1. – P. 279 – 306.
14. US Patent 3861450. *Maringer R. E. and Mobley C. E.* An improved method of formation of filament directly from molten material. – *Battelle Development Corp*, 6.04.1972; publ. 21.01.1975. – 6 p.
15. *Suslick K. S., Choe S.-B., Cichowlas A. A., Grinstaff M. W.* Sonochemical synthesis of amorphous iron // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 414 – 416.
16. *Зборщик А. М.* Конспект лекцій по дисципліні «Новые материалы в металлургии». – Донецк: ГвУЗ «ДонНТУ», 2008. – 253 с.
17. *Fetch H. J.* Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition // *Nanostructured Materials.* – 1992. – V. 1, Is. 2. – P. 125 – 130.
18. *Tamura T., Amiya K., Rachmat R. S., Mizutani Y., Miwa K.* Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses // *Nature Materials.* – 2005. – V. 4. – P. 289 – 292.
19. *Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимов Е.А.* Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983. – 145 с.
20. *Ковнеристый Ю.К.* Объемно-аморфизирующие сплавы и наноструктурные материалы на их основе. – М.: Наука, 1999. – 80 с.
21. *Naploszek-Bilnik I., Budniok A.* Otrzymywanie i termiczna modyfikacja warstw kompozytowych Ni+Al // *Kompozyty (Composites).* – 2002. – V. 2, Is. 3. – P. 52 – 58.

SUMMARY

Myroslava KOVBUZ¹, Tetiana PEREVERZIEVA¹, Oksana HERTSYK¹, Lidia BOICHYSHYN¹,
Bogdan KOTUR¹, Victor NOSENKO²

OBTAINING METHODS OF NONEQUILIBRIUM METALLIC ALLOYS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
Acad. Vernadsky Boulevard, 36, 03680 Kyiv, Ukraine*

It was reviewed obtaining methods of amorphous and micro-(nano)-crystalline alloys. It is shown that from targeted application depends choice of their obtaining method.

Nonequilibrium alloys preparing by speed melt solidification. By cooling rate can be controlled condition of solid material, but physical and chemical properties of alloys depends from their component composition. With the widening of using nonequilibrium metallic alloys increases the number of obtaining ways and modifications of already known.

Methods of solidification from liquid state (melt spinning method) with rates of 10^5 - 10^7 K/s are the most perspective for materials with special properties. Technologies which based on such methods allows in extremely nonequilibrium solidification conditions implement specific structural and phase states.

The most effective industrial production of amorphous tape is cooling of melt jet on the inside and outside surfaces of the cooling rotating drum, or melt rolling between two cooled heat conductive rollers. The melt obtained in an induction furnace, under pressure of neutral gas from the nozzle set on the cooling element in

contact with which instantly hardens. Due to the melt cooling on the drum in the process of forming the tape surface that directly contact with the drum (contact surface) and the outer surface of the tape may be differed by physical and chemical characteristics.

For useful application of amorphous metallic alloys they producing by combined methods, which can control their physical and chemical properties not only by modification finished products but also directly in the process of melt solidification.

Keywords: amorphous alloys, obtaining methods, melt spinning method.

Стаття надійшла 25.05.2016.
Після доопрацювання 04.07.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.