

На правах рукописи



Чуева Татьяна Равильевна

**РАЗРАБОТКА «ТОЛСТЫХ» АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДОВ
В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ – $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ – $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$**

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Заболотный Владимир Тихонович**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Калошкин Сергей Дмитриевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
директор Института новых материалов и
нанотехнологий в составе НИТУ "МИСиС"

Курганова Юлия Андреевна
доктор технических наук, профессор кафедры
материаловедения МГТУ имени Н.Э. Баумана

Ведущая организация: **ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»**

Защита состоится «16» октября 2014 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/>

Автореферат разослан «__»_____2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Блинов В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Создание новых материалов, обладающих новым, недостижимым ранее, комплексом свойств, является необходимым условием успешного инновационного развития промышленности. Данная работа посвящена разработке таких материалов, создаваемых на основе «толстых» аморфных ферромагнитных микропроводов. Благодаря особой аморфной структуре и эффективной технологии получения, новые микропровода могут обладать экстремально высокой прочностью, пластичностью, уникальными упругими свойствами, высоким комплексом магнитных, резистивных, оптических и др. характеристик. Они могут найти применение в качестве высокочувствительных сенсоров поля, оригинальных датчиков напряжений и перемещений, новых типов сверхупругих композитов. Еще одним перспективным направлением, вызывающим растущий интерес исследователей, является создание стресс-композитов. В таких композитах аморфный ферромагнитный микропровод является силовым элементом и одновременно служит высокочувствительным бесконтактным датчиком уровня и вида напряжений в ответственных изделиях в процессе их эксплуатации. Благодаря таким материалам ожидается существенное повышение уровня безопасности и надежности работы сложных изделий новой техники в процессе эксплуатации. Базовой системой для получения большинства аморфных ферромагнитных сплавов является система $(\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}) - \text{Si} - \text{B}$.

Цель данной работы: на основе исследования базовой системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ определить составы ферромагнитных сплавов с высокой стеклообразующей способностью (СОС) для получения «толстых» пластичных микропроводов методом Улитовского-Тейлора. Исследовать структуру, механические и магнитные свойства полученных микропроводов и определить перспективные области их использования.

Задачи исследования

- Провести физико-химическое исследование сплавов системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ в равновесном и быстрозакаленном состоянии.
- Для аморфных сплавов системы определить концентрационные области, отвечающие различным механизмам кристаллизации.
- Определить тип механизма кристаллизации, благоприятный для получения микропроводов в стеклянной оболочке с высокой СОС.
- Определить концентрационную область составов «толстых» аморфных микропроводов, определить составы микропроводов с наиболее высокой СОС, отработать технологию их получения методом Улитовского-Тейлора.

- Провести систематические исследования структуры, механических и магнитных свойств «толстых» микропроводов оптимальных составов.
- Определить перспективные области использования новой группы «толстых» аморфных ферромагнитных пластичных микропроводов.

Научная новизна

С использованием физико-химического подхода проведено исследование сплавов системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ в равновесном и быстрозакаленном состоянии. Впервые в данной системе определена область составов сплавов «толстых» аморфных ферромагнитных микропроводов с диаметром жилы более 50 мкм, полученных методом Улитовского-Тейлора. Показано, что высокой СОС микропроводов отвечает особый двустадийный механизм кристаллизации из аморфного состояния. Определены составы сплавов $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$ и $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ с максимальной СОС для получения микропроводов диаметром 50 – 150 мкм с высоким комплексом механических и магнитных свойств. Показана возможность повышения магнитных свойств «толстых» аморфных микропроводов при приложении контролируемых механических воздействий.

Практическая значимость работы

Создан лабораторный стенд для исследования влияния растягивающих напряжений, напряжений кручения, термических и термомеханических воздействий на магнитные свойства микропровода и подготовки образцов композиционных материалов. Изготовлены демонстрационные образцы датчиков напряжений и перемещений, рабочим элементом которых является «толстый» аморфный микропровод. Определены перспективные направления применения микропроводов в качестве высокочувствительных сенсоров поля, датчиков напряжений и перемещений, стресс – композитов, композитов с особыми свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

Построение диаграммы состояния на основе эвтектик $Me_{75}Si_{10}B_{15}$ (где Me – Fe, Co, Ni), служащих базовыми компонентами диаграммы. Двустадийный механизм кристаллизации аморфной фазы как критерий получения микропроводов с высокой СОС методом Улитовского - Тейлора. Возможность реализации комплекса высоких механических и магнитных свойств для «толстых» аморфных микропроводов за счет оптимизации технологии получения, удаления стеклянной оболочки, приложения контролируемых упругих деформационных воздействий.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в разработке плана исследования, проведении основных экспериментов, разработке лабораторного стенда и образцов датчиков, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

Публикации по теме работы

Основные результаты работы изложены в 10 публикациях, включая: 7 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 2 статьи в сборниках трудов международных конференций, 1 статью в сборнике трудов российской конференции.

Апробация работы

Результаты, входящие в работу представлены и обсуждены на научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: Международная конференция Жидкие и аморфные металлы, ЛАМ-13 (Екатеринбург, июль 2007); семинар Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, МИСиС, октябрь 2009); V Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО-2013 (Звенигород, сентябрь 2013); XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России, RTAC-2013 (Санкт-Петербург, сентябрь 2013).

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 90 наименований. Работа содержит 89 страниц машинописного текста, 44 рисунка и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цели и задачи данной работы. Отмечена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В главе 1 дан обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Описаны особые свойства сплавов, обусловленные аморфной структурой. Дан анализ методов и подходов, используемых при разработке аморфных сплавов (АС). Отмечено, что большинство известных композиций, используемых для получения АС, являются околоэвтектическими. Это приводит к ограничению числа возможных базовых систем типа Ме - металлоид и Ме - Ме. Отмечено, что наибольшее практическое значение имеют ферромагнитные аморфные сплавы на основе Fe-Co-Ni. Сделано заключение о целесообразности использования физико-химического подхода для повышения СОС этой композиции. Такой подход основан на совместном исследовании диаграмм состояния и диаграмм состав-свойство. Суть данного подхода применительно к поиску АС состоит в определении низкотемпературной базовой эвтектики, образуемой с участием двух или нескольких фаз-стеклообразователей, и создании кинетических условий для протекания конкурирующих превращений при затвердевании расплава. Рассмотрено влияние фаз-стеклообразователей на СОС сплавов. Диаграмма состояния является геометрическим образом химического взаимодействия. Особые точки диаграммы – элементы, конгруэнтно плавящиеся химические соединения, эвтектики. Можно полагать, что если за компоненты принять эвтектики, то такие диаграммы будут более полно отражать взаимодействие в расплаве или аморфном состоянии. Очевидно, что при взаимодействии в расплаве и аморфном состоянии выбранных эвтектических компонентов могут быть обнаружены новые околоэвтектические составы с новым комплексом свойств, отсутствующих у исходных компонентов. Отмечено, что большинство критериев стеклообразования основаны на результатах термического анализа образцов АС, поэтому, в основе разработки большинства АС лежит выбор типа кристаллизации и оптимизация выбранного механизма кристаллизации. Дан анализ имеющихся публикаций по аморфному микропроводу. Показано, что имеется соответствие между максимально возможным диаметром аморфного микропровода и отвечающим ему механизмом кристаллизации. Проведен анализ основных методов получения АС: planar flow casting, литье в медную изложницу, механоактивационный синтез и отмечены их недостатки. Более подробно рассмотрены способы получения микропроводов INROWASP и метод Улитовского-Тейлора. Сделан вывод, что в наибольшей степени высокий комплекс свойств АС может быть реализован при изготовлении микропроводов методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса. Проведен анализ свойств существующих «толстых»

микропроводов и областей их применения. Сделан вывод, что перспективы расширения практического использования АС связаны с разработкой новых составов «толстых» аморфных микропроводов и разработкой технологий их получения. На основании обзора литературных данных сформулированы задачи настоящего исследования.

Глава 2 посвящена методам получения и исследования образцов. Выбор составов сплавов для проведения исследований проводили на основе формулы $[\text{Co}_{100-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ путем последовательного замещения Co на Fe и Ni от 0 до 100%, а долю и соотношение аморфизаторов Si и B сохраняли постоянным. Выбранные составы сплавов приведены на рис. 1.

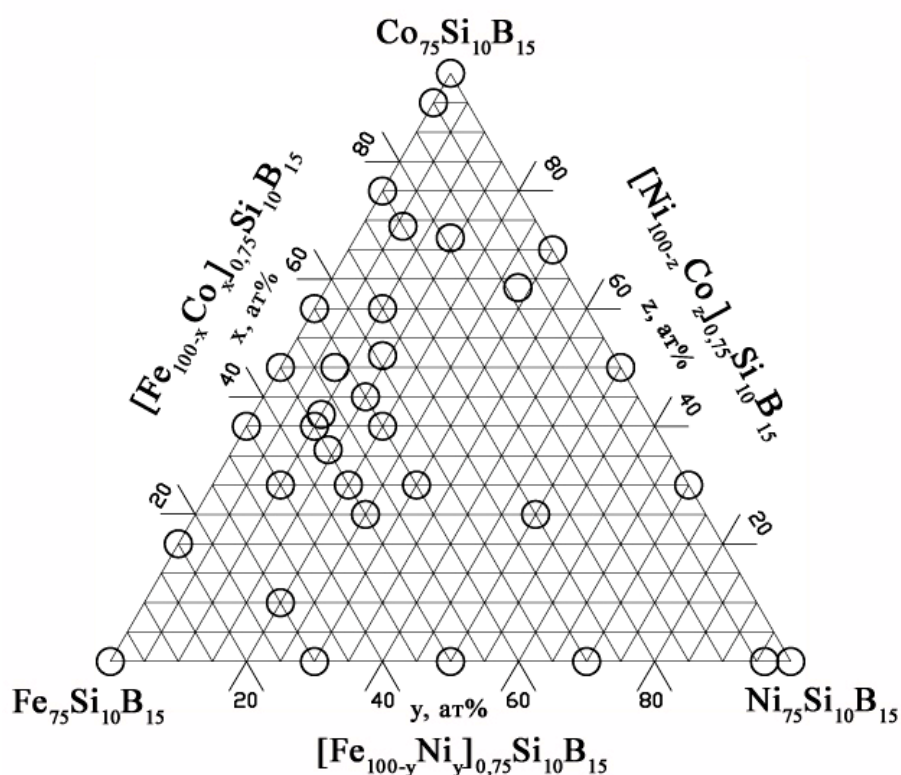


Рис. 1 – Составы сплавов, выбранные для исследования, в системе $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ - $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ - $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

Для приготовления сплавов использовали компоненты чистотой не ниже 99,8%. Бор вводили в состав сплава в виде лигатур Co + 6,8% B и Fe + 17% B. Плавку проводили в вакуумной печи сопротивления в корундовых тиглях. Стержни быстрозакаленных прекурсоров диаметром 4 мм, получали насыщением расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с последующей закалкой в воде. Быстрозакаленную ленту получали с использованием лабораторной установки методом спиннингования струи расплава на медный диск. Быстрозакаленные микропровода выбранных составов сплавов получали на лабораторной установке,

методом Улитовского–Тейлора. Получены быстрозакаленные микропровода в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы 10 – 200 мкм. Стеклянную оболочку с образцов удаляли. Геометрические параметры микропроводов, состояние поверхности, вид узла, участков, подвернутых пластической деформации исследовали с использованием оптической (Axiovert 25 CA (Zeiss)) и растровой (Tescan Vega II) микроскопии. Термический анализ образцов проводили (на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution) со скоростью 20°C/мин в защитной атмосфере Ar. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили (на дифрактометре ДРОН–4–07) с использованием монохроматизированного CoK_α и CuK_α излучений. Испытания на одноосное статическое растяжение проводили на установке Instron 5848 со скоростью 2 мм/мин. Модуль Юнга E рассчитывали по кривым растяжения. Оценку пластичности микропроводов проводили по технологической пробе на способность к образованию узла. Исследование магнитных свойств образцов быстрозакаленных лент и микропроводов проводили совместно с сотрудниками кафедры магнетизма физического факультета МГУ с использованием оборудования кафедры. Объемные магнитные характеристики образцов были измерены на вибрационном магнитометре с чувствительностью 10^{-6} Гс·см³. Приповерхностные магнитные характеристики лент (свободной стороны) и микропроводов были исследованы с помощью магнитооптического микромагнетометра. Исследование магнитоупругого поведения микропроводов под действием напряжений оболочки, растягивающих напряжений и напряжений кручения проводили на лабораторном стенде, который был разработан при участии автора (рис. 2).

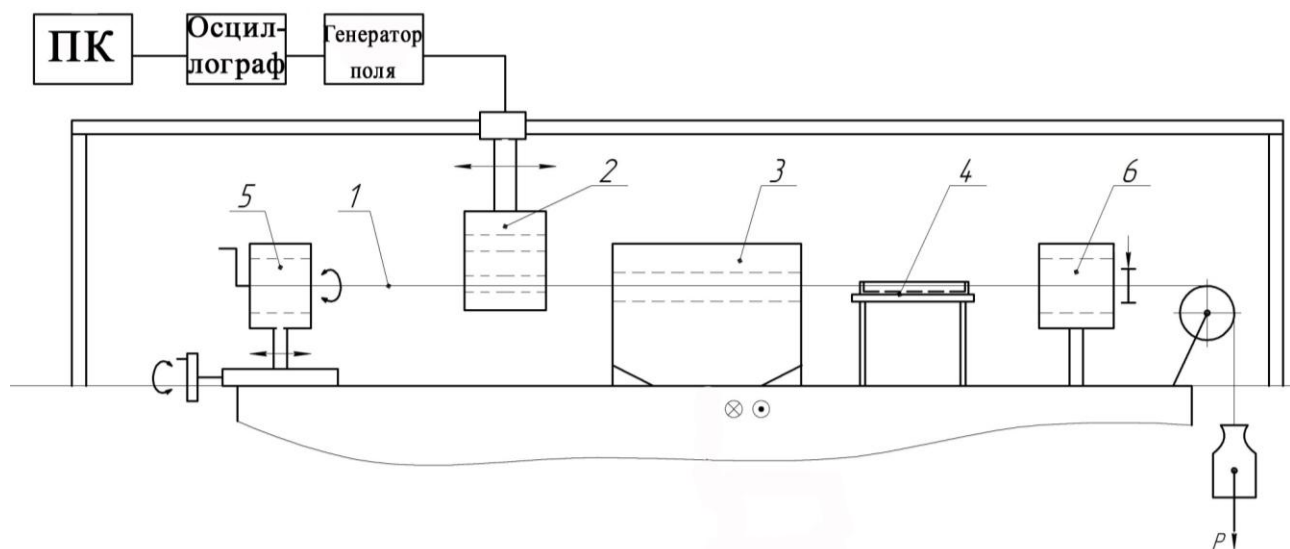


Рис. 2 – Схема лабораторного стенда:

1 – образец микропровода, 2 – датчик сигнала перемещения, 3 – печь сопротивления, 4 – стол с литевой формой, 5, 6 – вращающиеся захваты

Стенд позволяет фиксировать распределение напряжений по длине микропровода и образца композита, исследовать влияние растягивающих

напряжений, напряжений кручения, влияние термической обработки на способность к перемангничиванию в слабых электромагнитных полях. Кроме того, стенд позволяет подготовить образцы композитов с предварительно нагруженным и термообработанным по оптимальному режиму микропроводом.

В **главе 3** проведено построение и анализ диаграмм состав-свойство системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$. По результатам термического анализа образцов прекурсоров построен политермический разрез системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ в области температур плавления – кристаллизации. Полученные данные являлись основой выбора температуры перегрева расплава для получения быстрозакаленных образцов.

При исследовании механизма кристаллизации аморфных лент сплавов разреза методом ДСК установлено, что лента состава $[Fe_{100}Co_0]_{0,75}Si_{10}B_{15}$, кристаллизуется по эвтектическому типу (рис. 3 а), в остальных сплавах кристаллизация протекает в две стадии (рис. 3 б-г).

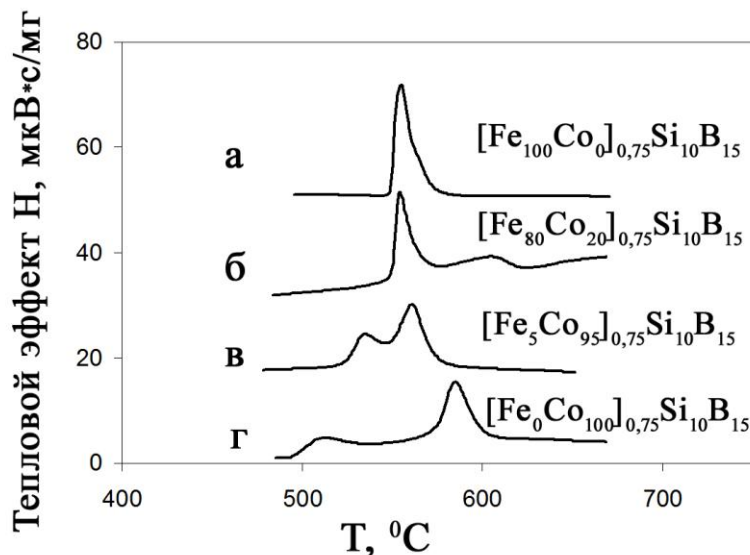


Рис. 3 – Термограммы аморфных лент сплавов различных составов разреза $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$

В сплавах, содержащих от 20 до 80% Co, температурный интервал между пиками кристаллизации изменяется мало и составляет 40 – 50°C; уменьшение значений ΔT_p до 25°C отмечено в сплавах с концентрацией Co 85 - 95% (рис. 4 а). Для сплавов, содержащих 20 - 80% Co, тепловой эффект первой стадии кристаллизации превосходит второй. При увеличении содержания Co более 90% наблюдается перераспределение интенсивностей тепловых эффектов (рис. 4 б).

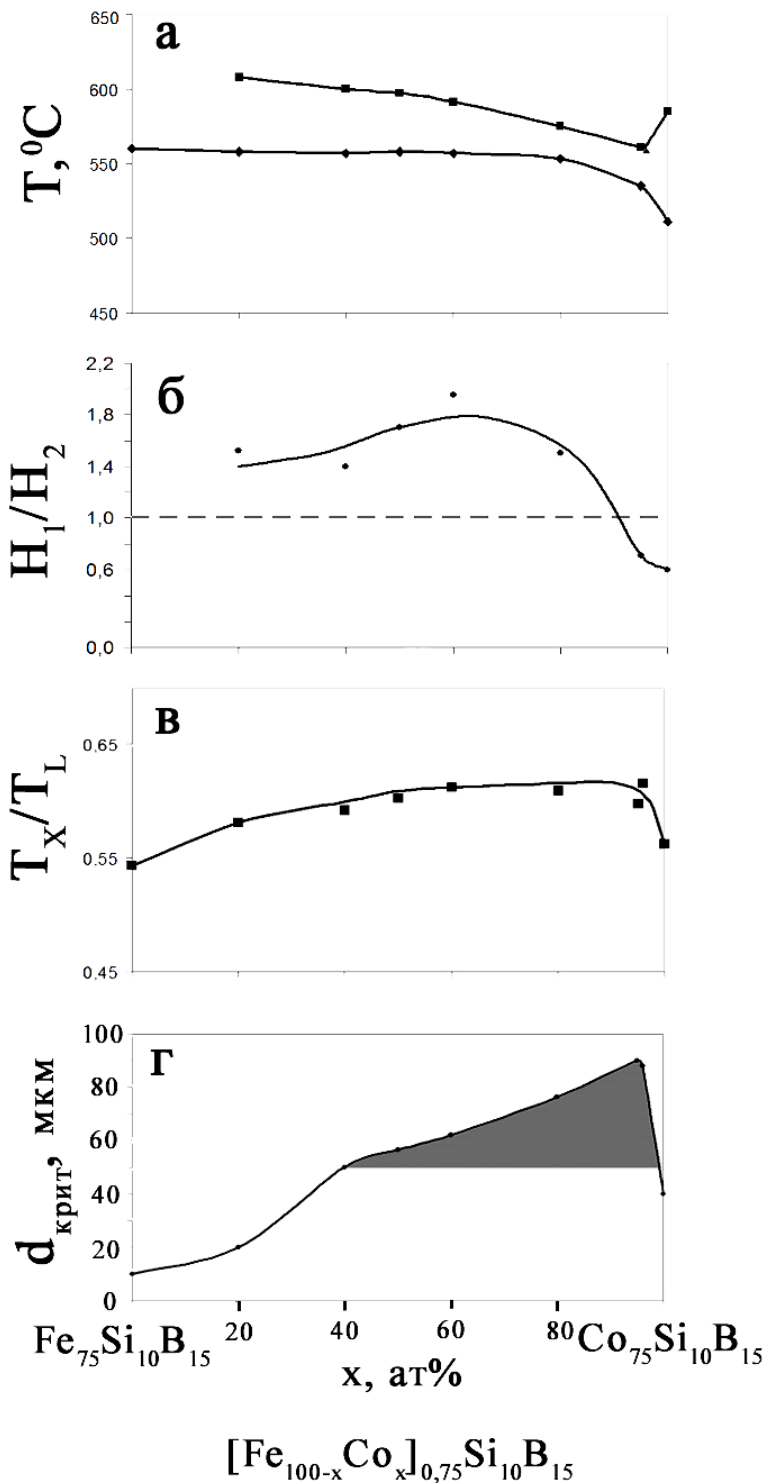


Рис.4 - Концентрационные зависимости свойств сплавов системы $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$:

- (а) температуры пиков кристаллизации T_{p1} , T_{p2} ;
- (б) отношение тепловых эффектов H_1/H_2 ;
- (в) эмпирический параметр стеклообразования T_X/T_L ;
- (г) критический диаметр микропровода, $d_{крит}$

Рентгеноструктурный анализ сплавов $[Fe_{60}Co_{40}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ и $[Fe_5Co_{95}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ с различным соотношением тепловых эффектов H_1/H_2 показал, что первая стадия в обоих случаях характеризуется образованием твёрдого раствора кубической симметрии и его частичным распадом. Сопоставление с данными ДСК анализа дает основание полагать, что полнота распада контролируется степенью экзотермического воздействия второй стадии на процесс кристаллизации первой стадии. Механизм кристаллизации второй стадии близок к механизму первой и завершается образованием нескольких неравновесных кристаллических фаз.

Оценка СОС исследованных аморфных лент сплавов разреза показывает, что эмпирический критерий стеклообразования T_X/T_L в пределах концентраций $Co = 40 - 95\%$ повышается до значений $0,59 - 0,62$ (рис. 4 в).

Концентрационная зависимость СОС, оцененная по максимальному диаметру жилы при котором сплав сохраняет пластичность, показывает, что группа «толстых» микропроводов с диаметром $d_{жилы} \geq 50$ мкм фиксируется при содержании Co более 40% (рис. 4 г).

С увеличением содержания Co

критическая толщина микропроводов растёт, затем, после достижения содержания Co 95%, резко снижается. Сплавы с $d_{\text{жилы}} > 80$ мкм лежат в узком интервале концентраций 85 - 95% Co.

Анализ толстых аморфных микропроводов $d_{\text{жилы}} \geq 50$ мкм методами РЭМ и ОМ показал, что микропровода с удаленной стеклянной оболочкой имеют гладкую зеркальную поверхность без видимых дефектов и сохраняют стабильные геометрические размеры (рис. 5 а). «Толстый» аморфный микропровод может быть затянут в полный узел без разрушения (рис. 5 б); пластическая деформация протекает по механизму зарождения и распространения сетки полос сдвига на поверхности микропровода (рис. 5 в); излом микропровода является вязким венозным и характеризуется наличием редких и крупных вен (рис. 5 г).

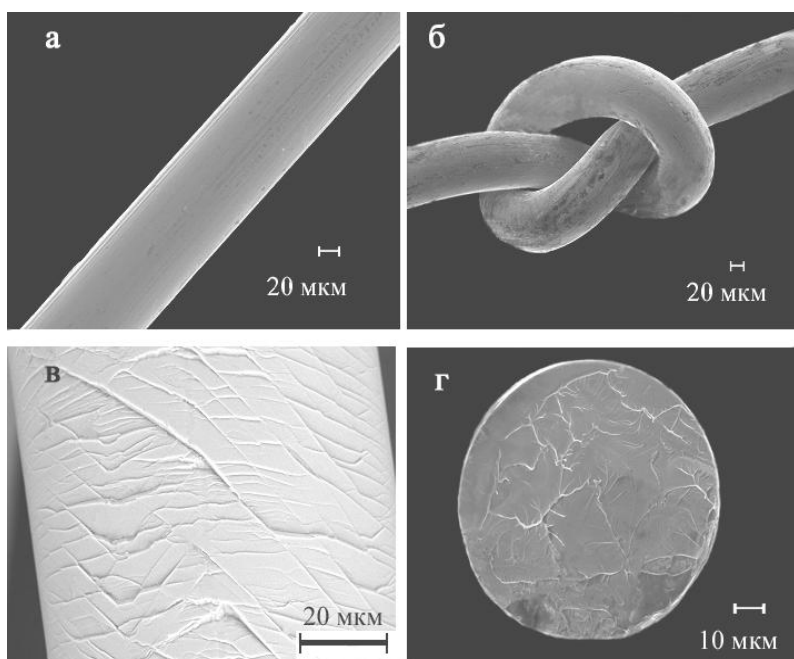


Рис. 5 – РЭМ микропровода $[Fe_5Co_{95}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$, $d = 85$ мкм без стеклянной оболочки: (а) поверхность микропровода; (б) вид полного узла; (в) сетка полос сдвига на поверхности микропровода после пластической деформации; (г) характерный вид излома

В **главе 4** проведено физико-химическое исследование сплавов системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$, определена концентрационная область устойчивости ферромагнитных микропроводов с высокой СОС и выявлены особенности магнитоупругого поведения аморфных микропроводов при различных деформационных воздействиях.

По результатам термического анализа образцов прекурсоров построена проекция поверхности ликвидус системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ (рис. 6). Наиболее высокие значения температуры ликвидус T_L около $1250^\circ C$ имеют сплавы на основе Fe. Увеличение доли Co и Ni сопровождается плавным снижением значений T_L до $960^\circ C$.

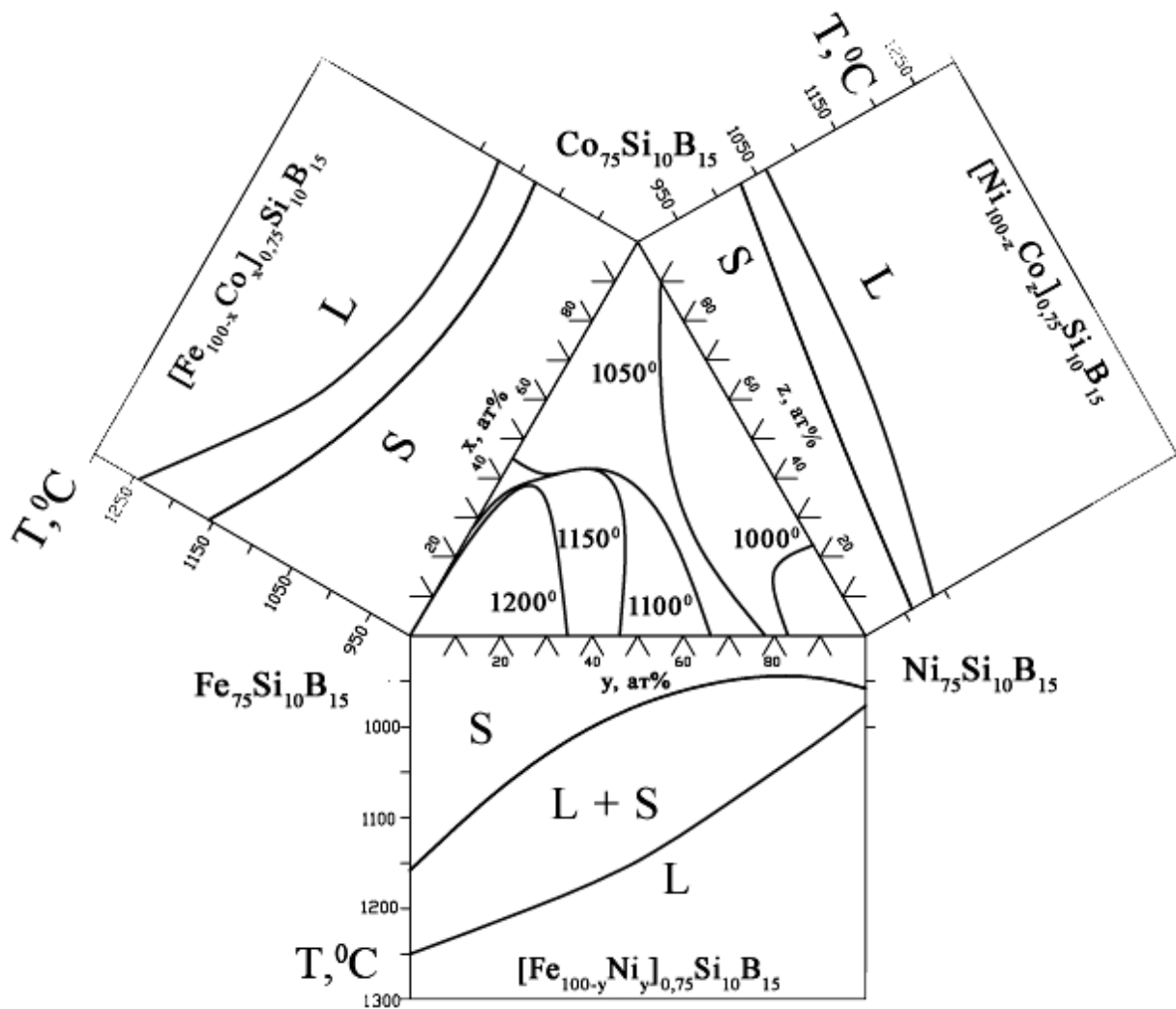


Рис. 6 – Развертка поверхности ликвидус системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

На быстрозакаленных лентах методом ДСК исследовали механизм кристаллизации сплавов системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$. Установлено, что аморфные сплавы системы кристаллизуются по одностадийному или двухстадийному механизму в зависимости от состава. При этом изменяется как соотношение тепловых эффектов кристаллизации (H_1/H_2), так и разность температур пиков кристаллизации $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$. Результаты исследования механизма кристаллизации аморфных сплавов системы приведены на рис. 7. Черные кружки соответствуют одностадийной кристаллизации. Двухцветные кружки соответствуют двухстадийной кристаллизации и показывают объемные доли первой (светло-серый цвет) и второй (темно-серый цвет) стадий.

Для проведения сравнительной оценки СОС сплавов исследуемой системы, методом Улитовского - Тейлора была подготовлена серия быстрозакаленных микропроводов с диаметром металлической жилы от 30 до 150 мкм.

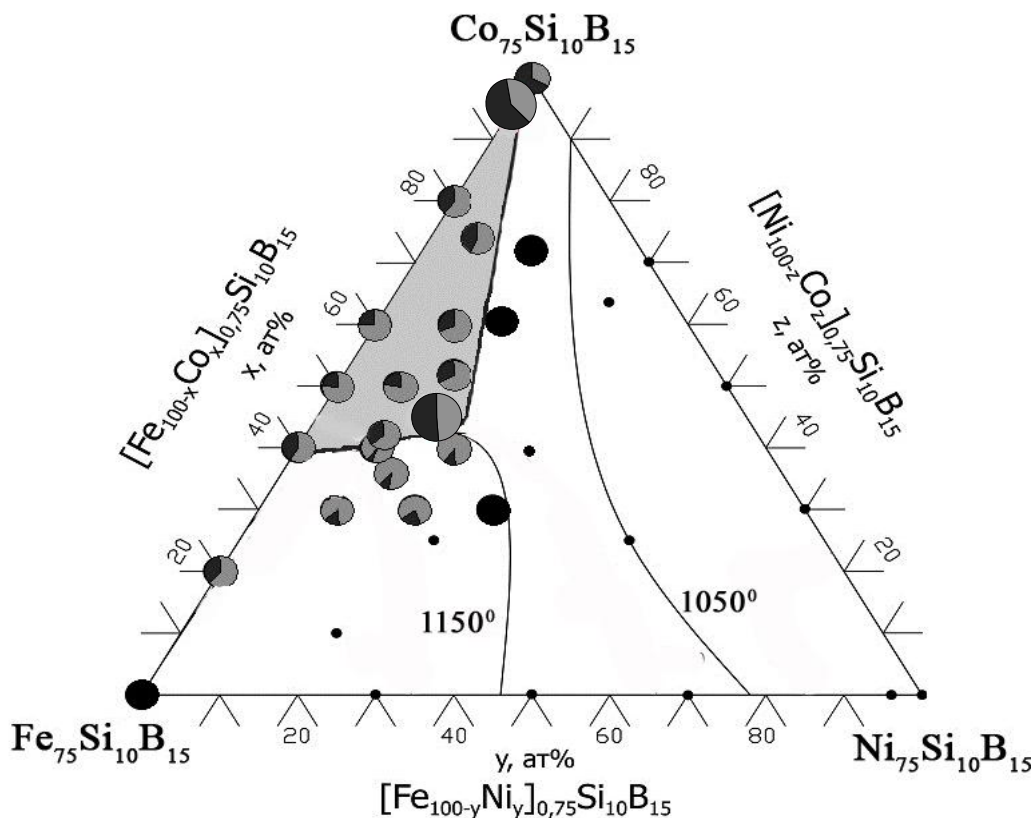


Рис. 7 – Концентрационная зависимость механизмов кристаллизации исследованных аморфных сплавов системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

Сопоставление СОС аморфных микропроводов проводили методом определения максимального диаметра жилы, при котором микропровод, стянутый в полный узел, не разрушается. Определена группа составов «толстых» пластичных микропроводов с диаметром $d_{\text{жилы}} \geq 50$ мкм (область выделена серым цветом на рис. 7). Группа располагается на диаграмме в пределах концентрационной устойчивости области составов сплавов с двустадийным механизмом кристаллизации аморфной фазы. Содержание Co в сплавах составляет не менее 40%, а содержание Ni не превышает 20% от общего содержания металла 75%. Как видно из представленных данных, группе «толстых» микропроводов отвечают составы с близкими по величине долями первой и второй стадий.

Проведено исследование магнитоупругого эффекта Виллари в сплавах системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ при приложении различных видов деформационных воздействий. Сравнение характера изменения амплитуд сигналов перемагничивания исходного микропровода в стеклянной оболочке, микропровода с удаленной стеклянной оболочкой, микропровода под действием растягивающих напряжений и напряжений кручения позволяет разделить сплавы исследуемой системы на две группы (рис. 8). В первой группе удаление стеклянной оболочки приводит к уменьшению сигнала перемагничивания, а приложение растягивающей

нагрузки - к его увеличению. Во 2-й группе отмечен обратный эффект: удаление стеклянной оболочки приводит к увеличению сигнала перемагничивания, а приложение растягивающей нагрузки - к его уменьшению. Приложение напряжений кручения приводит к увеличению сигнала перемагничивания в обоих случаях.

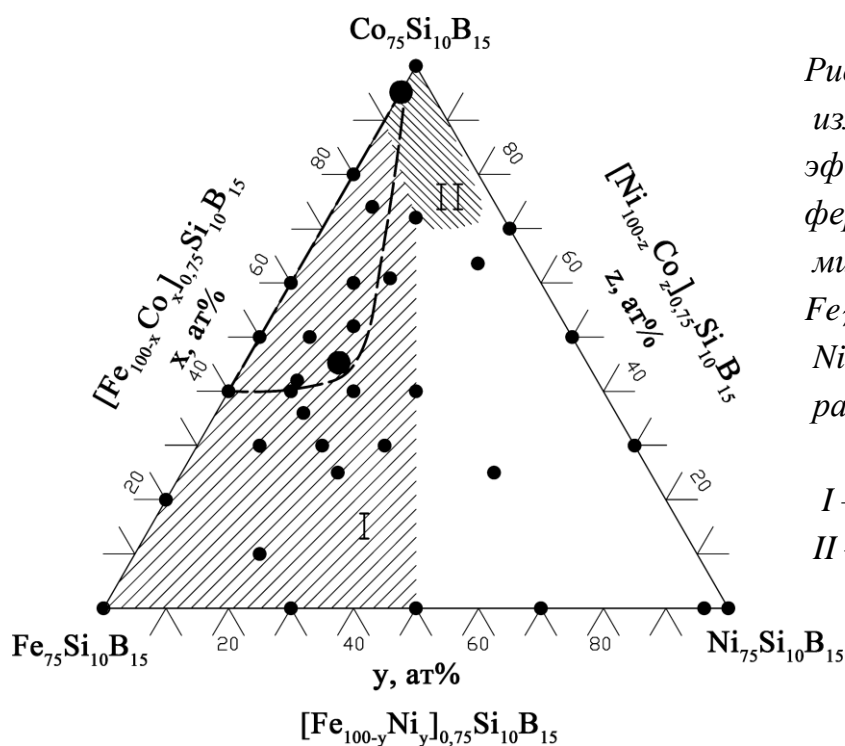


Рис. 8 – Характер изменения магнитоупругого эффекта Виллари в ферромагнитных аморфных микропроводах системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ под действием растягивающих напряжений:

*I – возрастание эффекта
II – снижение эффекта*

Полученные результаты показывают, что свойства «толстых» аморфных микропроводов исследованной системы могут быть повышены за счет приложенных упругих деформационных воздействий, даже без использования термической обработки, приводящей к охрупчиванию. Этот факт является важным при разработке стресс – композитов и высокочувствительных сенсоров поля.

Известно, что значения температур плавления сплавов, благоприятные для получения «толстых» микропроводов методом Улитовского - Тейлора, составляют 1050 - 1150°C. Этому условию отвечает область «толстых» микропроводов с двустадийным механизмом кристаллизации. Анализ показал, что наиболее высокую СОС в указанной области имеют микропровода двух составов $[Co_{95}Fe_5Ni_0]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ и $[Co_{45}Fe_{41}Ni_{14}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ (показаны на рис. 7 и рис. 8 кружками большего диаметра). Эти микропровода с диаметром металлической жилы более 90 мкм характеризуются близкими по величине долями тепловых эффектов и наиболее близким положением пиков кристаллизации T_p , а также имеют различный знак магнитоупругого эффекта Виллари (рис. 8). Основываясь, на совокупности полученных данных сплавы этих составов выбраны для проведения дополнительных исследований.

В **главе 5** приведены результаты исследования структуры и свойств сплавов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. В исходные базовые составы дополнительно был введен хром в количестве 2 - 5% для повышения стабильности ведения процесса получения микропроводов методом Улитовского-Тейлора на основе непрерывного варианта. Получены «толстые» микропровода с различными диаметрами металлической жилы в диапазоне от 50 до 200 мкм. Со всех микропроводов была удалена стеклянная оболочка. Методами ОМ и РЭМ установлено, что все полученные микропровода имеют гладкую блестящую поверхность, не содержащую заметных дефектов, и стабильные геометрические параметры. Технологическая проба на способность к формированию узла показала, что полный узел может быть получен для микропроводов сплава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ диаметром до 90 мкм и для микропроводов сплава $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ диаметром до 140 мкм.

Проведен термический анализ микропроводов различных диаметров. Установлено, что все пластиковые микропровода являются полностью аморфными. Не отмечено существенного снижения термической стабильности, величины тепловых эффектов, изменения величины температурного интервала между пиками кристаллизации при увеличении диаметра микропровода.

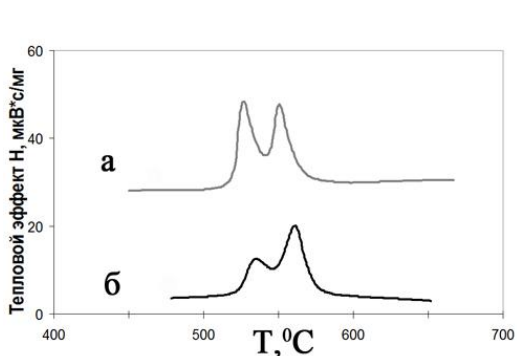


Рис. 9 – ДСК - термограммы быстроокаленных микропроводов сплавов:

(а) $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$,

(б) $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

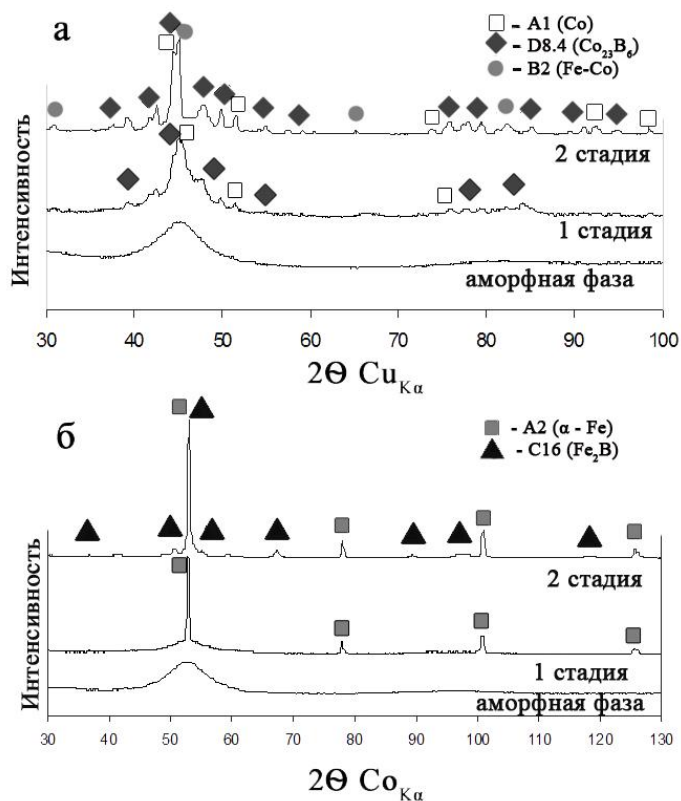


Рис.10 – Рентгеновские спектры микропроводов в исходном состоянии и после различных стадий кристаллизации:

(а) $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и

(б) $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

Кристаллизация микропроводов обоих сплавов протекает в две близкорасположенные и близкие по величине тепловыделения стадии (рис. 9). Температуры начала кристаллизации сплавов довольно высокие: для сплава $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ $T_x = 510^\circ\text{C}$ (рис. 9 а), а для сплава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ $T_x = 525^\circ\text{C}$ (рис. 9 б). Температурный интервал между пиками кристаллизации $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$ составляет 37 и 26°C соответственно. Рентгеноструктурный анализ также показал наличие 100% аморфной фазы в пластичных микропроводах двух исследуемых составов (рис. 10). Отмечено, что первая стадия кристаллизации в двух исследуемых сплавах характеризуется образованием твердого раствора кубической симметрии. В случае сплава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ выделяющаяся фаза является неустойчивой и претерпевает частичный распад. Сопоставление с данными ДСК анализа дает основание полагать, что полнота распада контролируется степенью экзотермического воздействия второй стадии на процесс кристаллизации первой стадии. Вторая стадия кристаллизации в сплаве $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ сопровождается выделением фазы Fe_2B , а в сплаве $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ – образованием смеси фаз со структурами типа А1 и В2. Результаты РСА показали, что процесс кристаллизации исследуемых «толстых» аморфных микропроводов происходит без участия фаз-стеклообразователей. Данные ДТА и РСА позволяют предположить, что вместо ожидаемого процесса упорядочения в расплаве происходит процесс расслоения: полученные микропровода содержат две близкие по составу аморфные фазы, образовавшиеся в результате замораживания исходной расслоившейся жидкости в условиях адиабатического сжатия расплава стекляннной оболочкой. Достижимое за счет расслоения благоприятное соотношение вязкостей расплава и стекла позволяет вести процесс совместной вытяжки в узком температурном интервале технологического окна $\Delta T = 50^\circ\text{C}$, что обеспечивает возможность получения «толстых» аморфных микропроводов. Можно полагать, что в рассматриваемом случае, СОС – не свойство расплава, а результат благоприятного сочетания термодинамических (реакция расслоения, вязкость, давление оболочки, температура) и кинетических (скорость совместной вытяжки, скорость закалки) факторов.

Результаты исследования механических свойств сплавов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, полученных в виде аморфных микропроводов $d = 85$ мкм и аморфных лент, в сравнении со свойствами кристаллического провода $d = 80$ мкм из прецизионного сплава 40КХНМВ с повышенной упругостью приведены в табл. 1. Как видно из таблицы 1, прочность аморфных микропроводов при растяжении в 1,5 - 3 раза выше, чем прочность лент того же состава и превышает прочность высокопрочного кристаллического провода.

Таблица 1 - Механические свойства микропроводов и лент исследуемых сплавов

Сплав	Образец	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Модуль Юнга E , ГПа
$Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$	лента	1750 - 1850	120
	микропровод	2900 - 3000	130
$Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$	лента	800 - 1000	100
	микропровод	3000 - 3100	100
40КХНМВ	провод	2200 - 2400	140

В отличие от кривой растяжения провода 40КХНМВ, кривая растяжения «толстого» аморфного микропровода сохраняет вид близкий к линейному вплоть до разрушения (рис. 11). Все образцы «толстых» аморфных микропроводов после испытания на растяжение имеют характерный вязкий венозный излом, отличающийся наличием крупных редких магистральных вен.

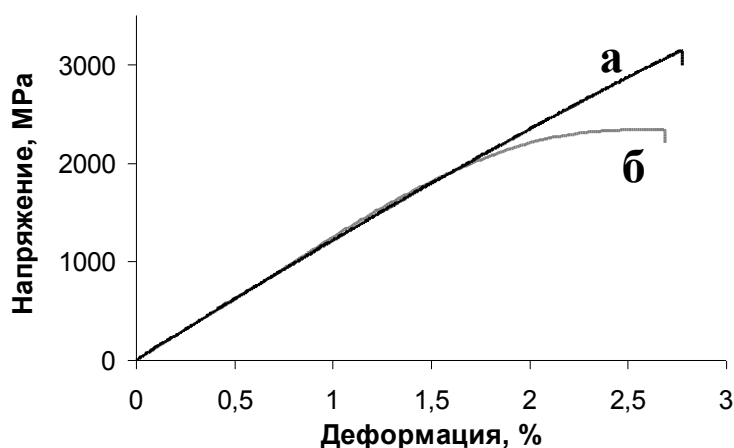


Рис. 11 – Типичный вид кривой растяжения:

(а) для «толстых» пластичных аморфных микропроводов исследуемых сплавов,
(б) для кристаллического провода 40КХНМВ

Отмечены высокие упругие свойства аморфных микропроводов при кручении. Установлено, что образцы можно упруго деформировать кручением на 90 - 100 оборотов на длине 1 м без следов пластической деформации. Пластическая деформация начинается при нагрузках, близких к пределу прочности и локализуется в узкой зоне разрушения, составляющей несколько миллиметров. Начало пластической деформации характеризуется появлением сетки полос сдвига на поверхности микропровода под углом 45° к продольной оси микропровода. Вблизи места разрушения шаг сетки уменьшается (рис. 12 а) и происходит раскрытие и углубление полос сдвига (рис. 12 б). Разрушение происходит по одной или нескольким наиболее нагруженным полосам, в месте отрыва наблюдается вязкий венозный излом (рис. 12 в).

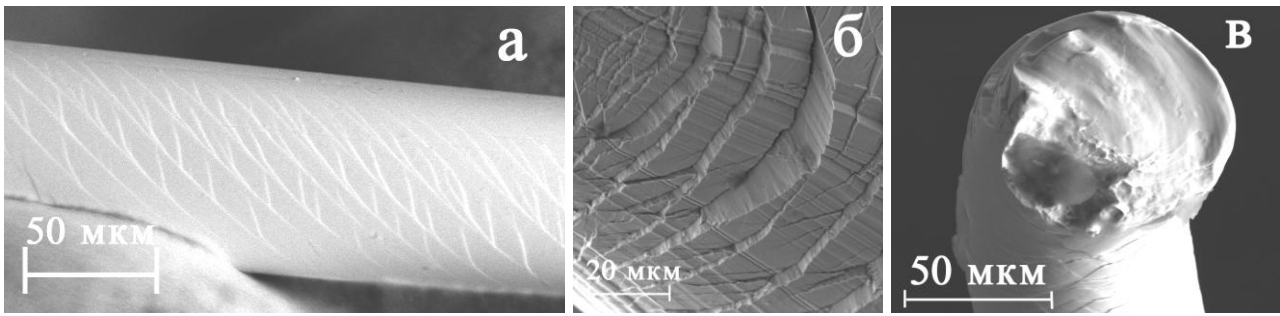


Рис. 12 - Вид поверхности микропровода аморфного сплава $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ ($d = 80$ мкм) после испытания на кручение:

(а) боковая поверхность, (б) раскрытие полос сдвига, (в) излом после кручения

Были измерены приповерхностные (рис. 13 а) и объемные (рис. 13 б) магнитные характеристики аморфных микропроводов в широком диапазоне их диаметров. Отмечено, что как приповерхностные, так и объемные значения поля насыщения (H_S) и коэрцитивной силы (H_C) микропроводов увеличиваются с ростом их диаметра.

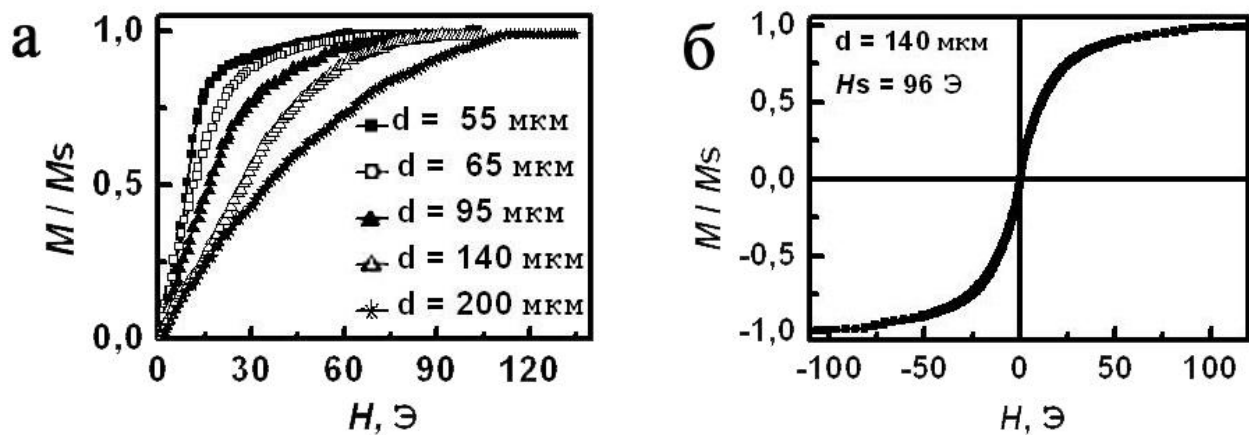


Рис. 13 – Магнитные характеристики аморфных микропроводов различных диаметров сплава $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$:

(а) приповерхностные локальные кривые намагничивания; (б) петля гистерезиса

Экспериментально найденные зависимости $H_S(d)$ и $H_C(d)$ можно объяснить усилением влияния макроскопического размагничивающего фактора на магнитные свойства изучаемых образцов. Увеличение поля насыщения позволяет расширить диапазон величин нагрузок, поддающихся регистрации. Отмеченный факт может иметь важное практическое значение при использовании высокопрочных микропроводов больших диаметров в качестве сенсоров напряжений

Магнитооптические измерения петель гистерезиса на микропроводах различных диаметров, подвергнутых торсионной деформации в упругой области, позволили получить зависимость коэрцитивной силы от приложенных напряжений.

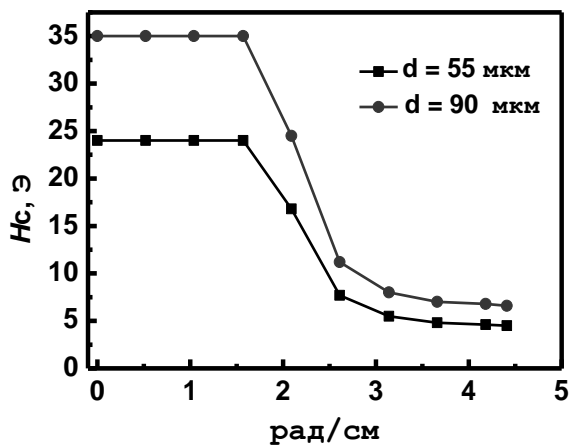


Рис. 14 – Зависимость коэрцитивной силы H_c от относительного угла закручивания для микропроводов сплава $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ различных диаметров.

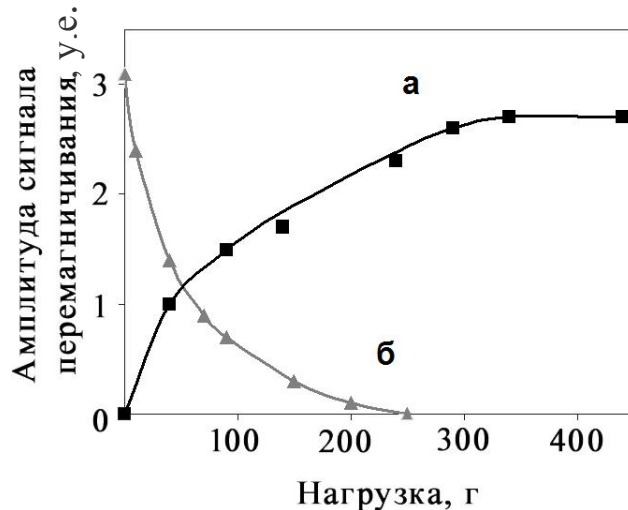


Рис. 15 – Зависимость амплитуды сигнала перемагничивания от упругих растягивающих напряжений для микропроводов $d = 90$ мкм сплавов: (а) $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ и (б) $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$

Отмечено пятикратное снижение коэрцитивной силы после закручивания микропровода на 4 рад/см (рис. 14). На рис. 15 показана зависимость амплитуды сигнала перемагничивания для микропроводов с диаметром жилы 90 мкм под действием растягивающих напряжений (эффект Виллари). Для сплава $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ – амплитуда растет, для сплава $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$ – плавно снижается.

Полученные результаты свидетельствуют, что магнитные свойства аморфных микропроводов могут быть значительно повышены за счет приложения контролируемых упругих деформационных воздействий без использования традиционной высокотемпературной термомагнитной обработки, приводящей к необратимому охрупчиванию.

В главе 6 оценены перспективы промышленного использования «толстых» аморфных ферромагнитных микропроводов. Выделены четыре основных направления: высокочувствительные сенсоры поля, датчики напряжений и перемещений, композиты с высокими упругими свойствами и стресс – композиты.

Известно, что тонкие аморфные ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке в виде отрезков применяются в качестве *сенсоров поля* для защиты от несанкционированного доступа и краж. Протяженные микропровода используются для создания широкого спектра радиопоглощающих и экранирующих материалов, работающих в МГц диапазоне и метаматериалов. Удаление стеклянной оболочки у «толстых» микропроводов обеспечивает высокий уровень и стабильность магнитных и механических характеристик микропровода, поэтому существенно расширяются области применения микропроводов в защитных технологиях: увеличивается

частотный диапазон использования; могут быть созданы новые виды защитных покрытий, тканей, экранов, с использованием раскладки микропровода или различных видов плетения.

Совокупность механических и магнитных свойств «толстого» микропровода делает перспективным использование таких микропроводов для создания новой группы длинномерных высокочувствительных датчиков напряжений и перемещений. Отличительная особенность такого датчика – высокопрочный микропровод требуемой длины (0,1 – 100 м) и снятие сигнала бесконтактным способом с небольшого участка микропровода. Такие датчики могут быть использованы для контроля состояния ледовых переправ и аэродромов, шахт, подвесов, мостов, крыш стадионов, схода лавин и оползней и т.п. Нами совместно с заинтересованными организациями ведется разработка датчиков на основе «толстого» аморфного ферромагнитного микропровода и системы регистрации. На рис. 16 показаны принципиальные схемы предложенных датчиков напряжений (рис. 16 а) и перемещений (рис. 16 б).

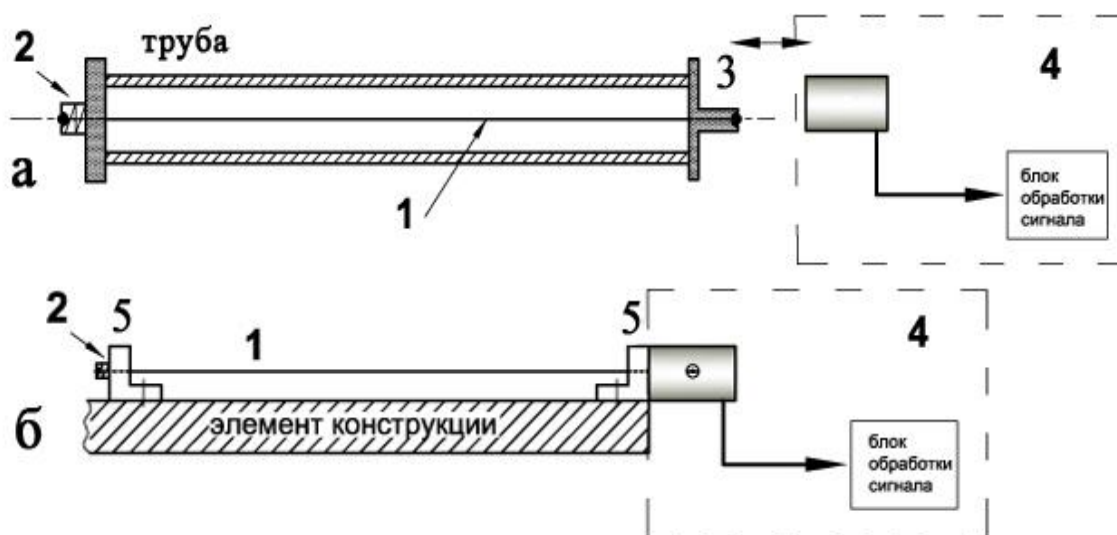


Рис. 16 – Примеры датчиков перемещений и напряжений: (а) со съёмным блоком регистрации, фиксирующий тепловое расширение трубы строительной конструкции; (б) закрепленный на элементе строительной конструкции со стационарным блоком регистрации

1 – микропровод, 2 – натяжной винт, 3 – место посадки блока регистрации, 4 – блок регистрации, 5 – элемент крепления

Среди сплавов, обладающих высокой упругостью, известна группа сплавов на основе титана, получившая название «gum metal». Упругая деформация в этих сплавах при растяжении достигает 2,5% при прочности 1100 МПа и модуле упругости 70 ГПа. Как было показано выше, прочность аморфных микропроводов при одноосном растяжении в три раза превышает значение прочности «gum metal». При

этом упругая деформация достигает 2,5 - 4%. Кроме того, аморфные ферромагнитные микропровода имеют более высокий модуль упругости 100 - 130 ГПа, т.е. обладают более высокой запасенной энергией. Важным преимуществом *упругих композитов* на основе аморфного ферромагнитного микропровода является возможность контролировать вид и уровень напряжений в процессе изготовления и эксплуатации. Также высокие упругие свойства аморфного микропровода могут быть использованы при изготовлении пружин (рис. 17 а). Возможными областями использования композитов с упругими свойствами могут быть: спортивный инвентарь (горные лыжи, сноуборды, шесты, серфинги, мачты, ракетки, столы для тенниса), торсионы, амортизаторы, композитные рамы для велосипедов, мотоциклов, спорткаров; системы безопасности (щиты полиции, бамперы, отбойники).

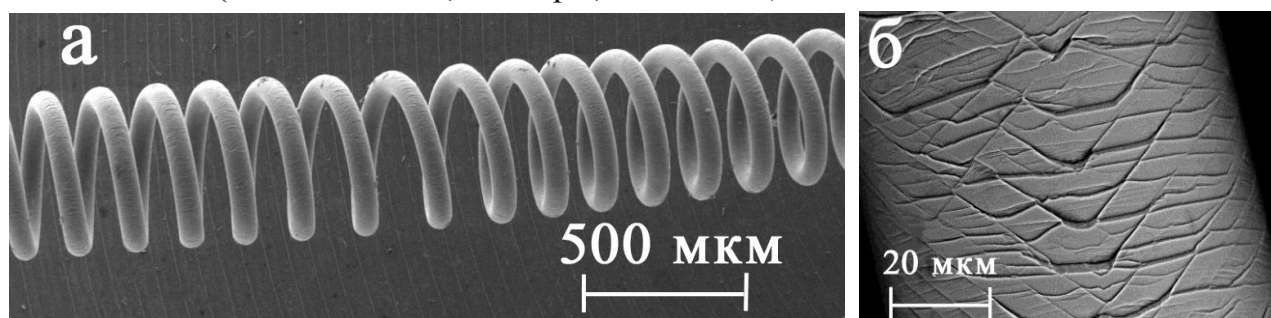


Рис.17 - Цилиндрическая пружина из ферромагнитного аморфного микропровода *Co*-сплава ($d = 80$ мкм): (а) общий вид; (б) боковая поверхность

Определенный интерес могут вызывать *оптические свойства*. Протекание пластической деформации аморфных микропроводов сопровождается появлением сетки полос сдвига на поверхности микропровода которая содержит набор зеркально отражающих поверхностей (рис. 17 б). Глубина полос сдвига близка к световому диапазону длин волн, поэтому такая поверхность может эффективно рассеивать направленный световой поток. Возможность рассеяния светового потока микропроводами в сочетании с возможностью обогрева стекол может применяться для защиты стекол кабин пилотов и лобовых стекол автомобилей от направленного светового потока.

Стресс-композит представляет собой полимер (стеклопластик, углепластик, смола и др.), содержащий в качестве силового армирующего элемента «толстый» аморфный микропровод. Отличительной особенностью таких стресс-композитов является бесконтактный мониторинг уровня и вида действующих напряжений в ответственных конструкциях (узлы летательных аппаратов, строительные конструкции, трубы и др.) в процессе эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. С использованием физико-химического подхода проведено исследование сплавов системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ в равновесном и быстрозакаленном состоянии в интервале температур плавления – кристаллизации. Изучены диаграммы состав-свойство и исследована концентрационная зависимость механизма кристаллизации аморфных сплавов данной системы.

2. Определена область «толстых» микропроводов с диаметром более 50 мкм. Отмечено, что наибольшей СОС обладают микропровода с двустадийным механизмом кристаллизации. Установлено, что высокая СОС «толстых» микропроводов является результатом благоприятного сочетания термодинамических (реакция расслоения расплава, вязкость, давление стеклянной оболочки, температура) и кинетических (скорость совместной вытяжки, скорость закалки) факторов.

3. На основании результатов проведенного физико-химического исследования, определены два состава пластичных микропроводов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ с наиболее высокой СОС. Максимальный диаметр аморфного микропровода сплава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ составляет 90 мкм, а сплава $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ – 140 мкм.

4. Изучены структура и свойства «толстых» микропроводов сплавов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Показано, что микропровода имеют высокие прочностные (3000 МПа), пластические и упругие свойства. Установлено, что пластическая деформация протекает за счет образования мелкой регулярной сетки полос сдвига на поверхности микропровода. Излом микропроводов является вязким и характеризуется наличием крупных редких магистральных вен.

5. Изучены приповерхностные и объемные магнитные свойства аморфных микропроводов выбранных составов. Установлено, что магнитные свойства микропроводов изменяются с увеличением их диаметра: возрастают значения поля насыщения H_S , коэрцитивной силы H_C и наклон петли гистерезиса.

6. Показано, что в «толстых» аморфных микропроводах системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ уровень и вид приложенных внешних напряжений может контролироваться величиной коэрцитивной силы и магнитоупругим эффектом Виллари.

7. На основании результатов исследования структуры и свойств «толстых» пластичных аморфных ферромагнитных микропроводов определены перспективные области их практического применения в качестве стресс-композитов, композитов с упругими свойствами, сенсоров поля и датчиков напряжений и перемещений.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Воркачев К.Г., Мохирев И.И., **Чуева Т.Р.**, Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. (2010) Механические свойства «толстых» аморфных металлических проводов, полученных методом Улитовского – Тейлора. *Металлы*, **4**, 93-98.
2. Воркачев К.Г., **Чуева Т.Р.**, Мохирев И.И., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. (2010) Дефекты аморфных металлических проводов, полученных различными методами быстрой закалки расплава. *Перспективные материалы*, **4**, 76-82.
3. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., **Чуева Т.Р.**, Заболотный В.Т. (2010) Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. *Перспективные материалы*, **2**, 87-91.
4. Мохирев И.И., **Чуева Т.Р.**, Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. (2010) Прочностные и пластические свойства протяжённых аморфных проводов из Со-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава. *Деформация и разрушение материалов*, **7**, 31-35.
5. **Чуева Т.Р.**, Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. (2014) Условия формирования «толстых» пластичных аморфных Fe-Co микропроводов в системе $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$. *Перспективные материалы*, **1**, 49-54.
6. **Чуева Т.Р.**, Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В. (2014) Формирование «толстых» пластичных аморфных ферромагнитных микропроводов, полученных методом Улитовского-Тейлора, в системе $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$. *Перспективные материалы*, **3**, 34-39.
7. **Чуева Т.Р.**, Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Шалыгина Е.Е., Шалыгин А.Н., Харламова А.М. (2014) Составы, получение, структура и свойства «толстых» ферромагнитных аморфных микропроводов. *Физика и химия обработки материалов*, **2**, 48-55.
8. Umnov P.P., Kurakova N.V., Molokanov V.V., Shaligin A.N., **Shueva T.R.**, Kovneristy Yu.K. (2007) The effect of glass cover on the melt solidification process in microwires. *Thirteenth international conference on Liquid and amorphous metals, LAM13. Book of abstracts*, p.74.
9. **Чуева Т.Р.**, Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. (2013) Особенности кристаллизации и свойства «толстых» аморфных пластичных ферромагнитных Fe-Co микропроводов, полученных методом Улитовского-Тейлора. *Сб. мат. V Всероссийской конференции по наноматериалам*. М.: ИМЕТ РАН, с. 252-253
10. **Чуева Т.Р.**, Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. (2013) Термический анализ – основа определения составов сплавов для получения

«толстых» аморфных пластичных ферромагнитных Fe-Co микропроводов методом Улитовского-Тейлора. *Сб. мат. XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013)*. С-Пб.: Издательство политехнического университета, с. 204-207.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор диссертации выражает глубокую благодарность научному руководителю зав. лаб. №8, д.ф.-м.н. Заболотному В.Т..

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории №8 ИМЕТ РАН, к.т.н. Молоканову В.В. за всестороннюю помощь, советы и поддержку работы, к.т.н. Умнову П.П. за помощь в получении образцов; сотруднику кафедры магнетизма МГУ д.ф.-м.н Шальгиной Е.В. за помощь в проведении измерений магнитных характеристик и консультации.