

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
ИМ. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Научный руководитель: д.ф. - м.н. Заболотный Владимир Тихонович

Москва – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Особые свойства сплавов, обусловленные аморфной структурой.....	10
1.2. Области применения ферромагнитных АС.....	11
1.3. Основные методы и подходы к созданию АС и повышению СОС.....	13
1.3.1. Выбор композиций, склонных к аморфизации.....	13
1.3.2. Пути повышения стеклообразующей способности.....	14
1.3.3. Выбор критериев для оценки СОС аморфных сплавов.....	16
1.3.4. Механизм кристаллизации - основа выбора АС с требуемыми свойствами.....	17
1.4. Анализ методов получения АС.....	22
1.4.1. Метод INROWASP.....	23
1.4.2. Метод Улитовского – Тейлора.....	23
Капельный метод.....	24
Непрерывный метод.....	25
1.5. Аморфные ферромагнитные микропровода, их свойства и области применения.....	25
1.5.1. Тонкие микропровода.....	25
1.5.2. «Толстые» микропровода.....	26
1.6. Постановка задачи исследования.....	28
Глава 2. Методы получения и исследования.....	31
2.1. Методы получения образцов.....	31
2.1.1. Выбор составов сплавов и получение прекурсоров.....	31
2.1.2. Метод получения быстрозакаленных лент.....	32
2.1.3. Метод получения микропроводов.....	33
2.2. Методы исследования образцов.....	35

2.2.1. Оптическая и растровая микроскопия.....	35
2.2.2. Термический анализ.....	35
2.2.3. Рентгеноструктурный анализ.....	36
2.2.4. Механические свойства.....	36
Испытания на растяжение.....	36
Оценка пластичности.....	36
2.2.5. Магнитные свойства.....	37
Объемные магнитные свойства.....	37
Приповерхностные магнитные свойства.....	37
Магнитоупругие свойства.....	38
Глава 3. Построение и анализ диаграмм состав-свойство системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ .....	40
3.1. Политермический разрез системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$ в области температур плавления-кристаллизации.....	40
3.2. Концентрационные зависимости теплофизических параметров аморфных микропроводов сплавов системы.....	41
3.2.1. Механизм кристаллизации и структура АС системы.....	41
3.2.2. Анализ стеклообразующей способности сплавов системы.....	45
Выводы по главе 3.....	47
Глава 4. Диаграмма состояния и свойства быстрозакаленных сплавов системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ .....	48
4.1. Поверхность ликвидус системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ .....	48
4.2. Исследование механизма кристаллизации АС системы.....	50
4.3. Определение концентрационной области устойчивости микропроводов с высокой СОС в системе $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ .....	52
4.4. Особенности проявления магнитоупругого эффекта Виллари в АС системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ .....	52
4.5. Обоснование выбора составов сплавов в системе $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ , для получения «толстых» микропроводов методом	

Улитовского – Тейлора.....	55
Выводы по главе 4.....	56
Глава 5. Исследование структуры и свойств сплавов $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$ и $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$ .....	57
5.1. Получение и контроль геометрических параметров «толстых» аморфных пластичных микропроводов.....	57
5.2. Термическая стабильность и механизм кристаллизации.....	58
5.3. Рентгеноструктурный анализ.....	59
5.4. Факторы, определяющие СОС «толстых» аморфных микропроводов, полученных методом Улитовского – Тейлора.....	61
5.5. Механические свойства.....	62
5.5.1. Испытания на растяжение.....	62
5.5.2. Испытания на кручение.....	64
5.6. Магнитные свойства.....	66
5.6.1. Приповерхностные и объемные магнитные свойства.....	66
5.6.2. Магнитоупругое поведение микропроводов.....	68
Выводы по главе 5.....	69
Глава 6. Перспективы промышленного использования «толстых» аморфных ферромагнитных микропроводов.....	71
6.1. «Защитные» технологии.....	71
6.2. Датчики напряжений и перемещений.....	72
6.3. Композиты .....	74
с высокими упругими свойствами.....	74
с особыми оптическими свойствами.....	75
6.4. Стресс-композиты.....	77
Выводы.....	78
Список литературы.....	80

## Список используемых сокращений

АС – аморфные сплавы

ВМ – вибрационный магнитометр

ГМИ – гигантский магнитный импеданс

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МАС – механоактивационный синтез

ОАС – объемные аморфные сплавы

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

СОС – стеклообразующая способность

INROWASP (In Rotating Water Spinning Process) – закалка во вращающийся слой воды

## ВВЕДЕНИЕ

### *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 [1-4]. Поэтому 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 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.

### ***Основные задачи работы***

- Провести физико-химическое исследования 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 работы***

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. 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  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  с 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 соискателя***

Личный вклад соискателя 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).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИМЕТ РАН, поддержана программами ПРАН П-7, ПРАН П-8 и ОХМН-02 РАН. Тематика работы включена в план работ ИМЕТ РАН на 2014-2016 гг.

### ***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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Особые свойства сплавов, обусловленные аморфной структурой

В настоящее время продолжают интенсивные исследования аморфных сплавов (АС), открытых в 60-е годы XX века [5-6]. Аморфные металлические сплавы любых составов представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого аналогична атомной структуре переохлажденного расплава. В таких сплавах отсутствует дальний порядок в расположении атомов, они обладают идеальной атомно-структурной и фазовой однородностью; в них отсутствуют такие источники фазовой неоднородности, как избыточные фазы, ликвация, различного рода сегрегации. Данные особенности аморфной структуры обуславливают высокий уровень и уникальное сочетание механических, физических и магнитных свойств, недостижимых для кристаллических аналогов. Особый научный и практический интерес вызывают АС основных промышленных металлов Fe, Co, Ni и многочисленных композиций на их основе.

#### *Магнитные свойства*

В настоящее время преобладающая доля выпускаемых промышленностью АС представляет собой Fe - Co магнитомягкие материалы, поставляемые в виде тонких быстрозакаленных лент толщиной 15 - 40 мкм и шириной 5 - 50 мм. Основными преимуществами аморфных лент, по сравнению с кристаллическими материалами являются чрезвычайно низкие потери при перемагничивании и высокие значения начальной магнитной проницаемости [7-11]. Однако, наличие в составе ферромагнитных АС немагнитных элементов, таких как бор, кремний, углерод, фосфор и др. снижает максимальные значения индукции насыщения в аморфных сплавах по сравнению с кристаллическими.

### *Электрические свойства*

Наличие только ближнего порядка у АС обуславливает более низкую электропроводность. Их удельное электрическое сопротивление гораздо выше, чем у кристаллических аналогов (100 – 300 мкОм·см). При нагреве электросопротивление АС не растет, как у большинства обычных кристаллических металлов, а либо остается постоянным, либо незначительно уменьшается [12-14]. Температурный коэффициент электрического сопротивления низкий и равен  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [15].

### *Механические свойства*

Известно, что механическая прочность аморфных металлов и сплавов очень высока по сравнению с прочностью кристаллических металлов [16-17]. Значения прочности 3000 МПа достигают лишь сложнелегированные мартенситностареющие стали, прошедшие многостадийную термическую обработку, а АС при соответствующем составе и без термообработки могут иметь предел прочности 3500 – 3700 МПа. Однако реализовать эти значения в протяженных аморфных лентах или объемных аморфных полуфабрикатах не удастся из-за значительного числа дефектов. Наиболее стабильные значения прочности при растяжении имеют аморфные микропровода, т.к. они более однородны и обладают наименьше дефектностью, однако сведения о них ограничены [18-19].

## **1.2. Области применения ферромагнитных АС**

С начала 80-х годов аморфные ферромагнитные ленты начали применяться в радио- и электротехнических изделиях вместо пермаллоев, ферритов, электротехнических сталей. К настоящему времени, области практического применения АС определены и изучены достаточно подробно [15].

- Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери обуславливают широкое применение аморфных лент сплавов на основе Fe в качестве сердечников трансформаторов и магнитопроводов.

- Высокая магнитострикция АС позволяет их использовать в качестве магнитострикционных вибраторов, линий задержки.

- Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила обуславливает применение высококобальтовых АС для изготовления головок магнитной аудио- и видеозаписи, сенсоров поля, магнитометров, экранов электромагнитных полей.

- Аморфные ленты сплавов на основе железа с высоким удельным электросопротивлением нашли применение в качестве различных нагревателей в быту и на производстве, резисторов, эталонных сопротивлений.

- Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения позволяют использовать АС как инварные и элинварные материалы.

- Высокая прочность, высокая вязкость АС используются при создании композитов, пружин, режущего инструмента.

- Высокая коррозионная стойкость и поверхностная активность АС находят применение при изготовлении электромагнитных фильтров, электродных материалов, катализаторов.

- Разработана группа магнитотвердых АС системы Fe – Nd – В и налажен выпуск сильных постоянных магнитов.

Как следует из литературных данных, основные применения ферромагнитных АС ограничены использованием тонких аморфных лент, получаемых методом спиннингования расплава. Очевидно, что расширение областей использования и возможности реализации высокого комплекса свойств АС сдерживаются низкой стеклообразующей способностью и отсутствием необходимых промышленных технологий. Поэтому дальнейшее развитие использования АС, особенно ферромагнитных, связано с решением

проблем повышения СОС и разработкой технологий, реализующих это свойство.

### **1.3. Основные методы и подходы к созданию АС и повышению СОС**

#### ***1.3.1. Выбор композиций, склонных к аморфизации***

Большинство известных композиций, используемых для получения АС, являются околэвтектическими [15-17, 20]. Исследованию этих эвтектик и влиянию легирующих компонентов посвящено основное число работ, связанных с разработкой составов сплавов [21-23]. Такие композиции обязательно содержат в равновесном кристаллическом состоянии интерметаллические соединения с сильными ковалентными связями. Поэтому кристаллические прекурсоры аморфных сплавов являются хрупкими, а выделение кристаллических фаз в аморфной матрице приводит к катастрофическому снижению механических свойств. Корректировка состава возможна и проводится, как правило, лишь вблизи базовой эвтектики. Это приводит к ограничению числа базовых систем типа Ме - металлоид и Ме - Ме. Основными представителями коммерческих аморфных сплавов на основе Ме - металлоидных систем могут служить эвтектики, содержащие в качестве металла группу (Fe-Co-Ni) и группу металлоидов (Si, В, С, Р) в качестве аморфизаторов; или в качестве Ме – группу (Fe-Al) и металлоидную группу – (Р, В, С, Si). Представителями коммерческих АС на основе систем Ме – Ме служат эвтектические сплавы систем Zr-Ti-Cu-Ni и Ni-Nb. Наибольшее практическое значение имеют ферромагнитные сплавы на основе Fe-Co-Ni, однако такие сплавы обладают невысокой СОС.

Результаты анализа данных показывают, что число базовых эвтектик сильно ограничено, а практическое значение для ферромагнитных сплавов по существу имеет одна эвтектика на основе Fe-Co-Ni группы.

### *1.3.2. Пути повышения стеклообразующей способности*

Для формирования аморфной структуры необходимо обеспечить высокие скорости закалки, составляющие  $10^3 - 10^6$  К/с. Поэтому АС получают обычно только в виде полуфабрикатов тонких сечений, не превышающих нескольких десятков микрон. В 80-90 годах XX века усилия исследователей были направлены на повышение СОС. Основные направления исследований были связаны с поиском глубоких эвтектик с использованием физико-химического подхода [20]. 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.

Систематические исследования многокомпонентных диаграмм на базе переходных металлов, также как и поиск фаз-стеклообразователей были выполнены в ИМЕТ РАН. Выдвинута идея определяющего влияния интерметаллических фаз-стеклообразователей на СОС эвтектических композиций. Исследованы двойные и многокомпонентные диаграммы на основе фаз-стеклообразователей  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_2Cu$ ,  $Zr_2Cu$ ,  $Zr_2Ni$  и впервые установлены базовые низкотемпературные (800 - 900°C) эвтектические композиции на их основе [24]. Критическую толщину аморфного слоя околоэвтектических составов удалось повысить в десятки раз, доведя ее до нескольких миллиметров, рис. 1.1.

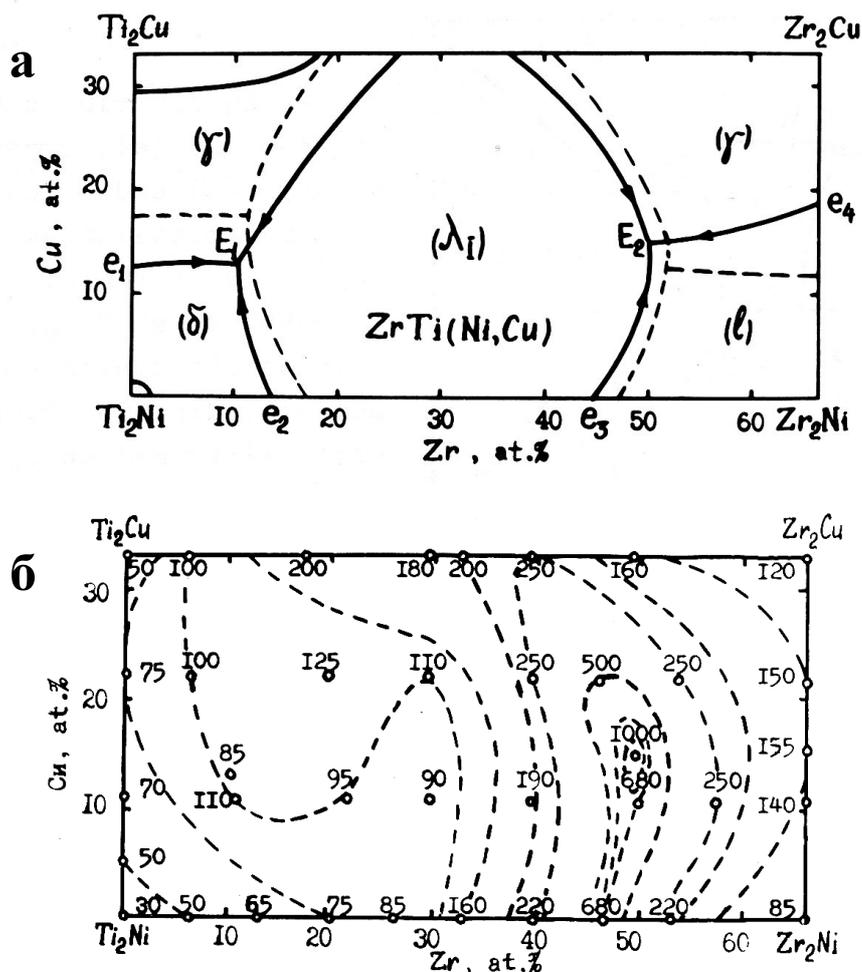


Рис.1.1. Диаграмма состояния  $Ti_2Ni - Ti_2Cu - Zr_2Cu - Zr_2Ni$  на основе фаз-стеклообразователей (а) и концентрационная зависимость СОС этой системы (б) [24]

Последующее введение добавки бериллия в полученные эвтектические составы позволило дополнительно снизить температуру плавления, и главное, существенно повысить СОС до 2 – 3 см [21].

Проведены систематические исследования сплавов на основе Fe с высокой СОС, полученных разными методами: закалкой расплава и твердофазным сплавлением. Сопоставление полученных данных позволило выделить основные фазы-стеклообразователи, участвующие в эвтектических реакциях, такие как: фаза Лавеса (тип  $MgZn_2$ ),  $\tau$ -фаза (тип  $Fe_{23}(C,B)_6$ ) и  $Fe_3P$  [24 -30].

В начале 90-х годов сплавы, с толщиной аморфного слоя выше 1 см, полученные закалкой расплава, стали называть объемными аморфными сплавами (ОАС).

### 1.3.3. Выбор критериев для оценки СОС аморфных сплавов

В Японии, США, России выполнен большой объем исследований связанный с разработкой и выбором критериев стеклообразования: эмпирических, термодинамических, кинетических, кристаллохимических и др. Эти критерии используются в качестве основного инструмента оценки СОС при разработке ОАС.

В работе [31] на основе предложенных критериев был разработан ряд оригинальных композиций с высокой СОС, рис. 1.2.

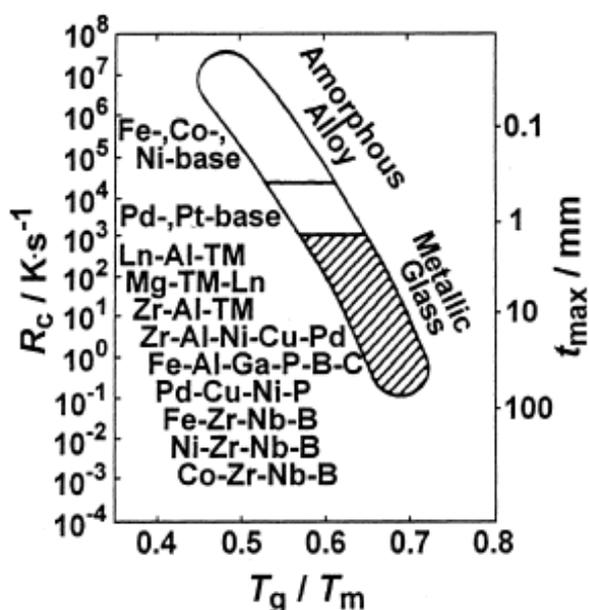


Рис.1.2. Зависимость максимальной толщины образца  $t_{max}$  и критической скорости охлаждения  $R_c$  для стеклообразования от приведенной температуры стеклования  $T_g/T_m$  для известных ОАС [31]

Примером исследования практически важной системы (Fe-Co-Ni)-Si-B с целью выявления закономерностей формирования составов с высокой СОС может служить работа [32]. В этой работе на основе сопоставления

эмпирических критериев стеклообразования найден ОАС состава  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ . Из этого сплава получены аморфные отливки в виде стержней диаметром до 1,2 см.

Большинство эмпирических критериев СОС основаны на результатах термического анализа образцов аморфных сплавов при непрерывном нагреве. Эти данные позволяют определить основные теплофизические параметры АС: температуру стеклования ( $T_g$ ), температуру кристаллизации из аморфного состояния ( $T_x$ ), температуру плавления ( $T_m$ ) и их соотношения, рассчитать тепловые эффекты стадий кристаллизации ( $\Delta H$ ) и определить механизм кристаллизации. Поэтому, в основе разработки большинства аморфных сплавов лежит выбор типа кристаллизации и оптимизация выбранного механизма кристаллизации.

#### ***1.3.4. Механизм кристаллизации - основа выбора АС с требуемыми свойствами***

Основными типами механизмов кристаллизации АС по классификации профессора Кестера являются: первичный, эвтектический и полиморфный [33]. В зависимости от требуемых свойств ведется разработка сплавов на базе одного из механизмов.

Например, для группы нанокристаллических сплавов типа FINEMET оптимальным является механизм первичной кристаллизации с преобладающей долей первой стадии, рис. 1.3 [34].

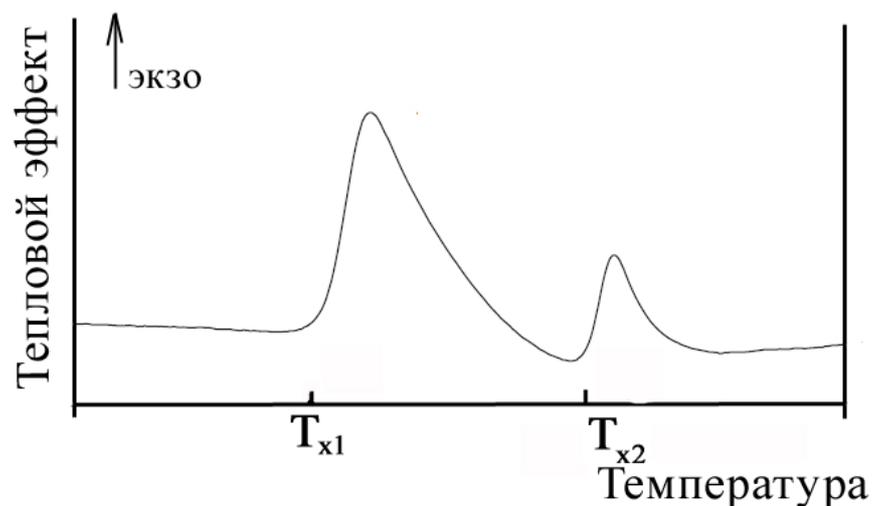


Рис.1.3. Пример характерной термограммы сплава типа FINEMET

Высокие магнитомягкие свойства FINEMETа достигаются при термомагнитной обработке на первой стадии кристаллизации за счет наноразмерных выделений  $\alpha$ -Fe (10 - 12 нм), рис. 1.4 [35-37].

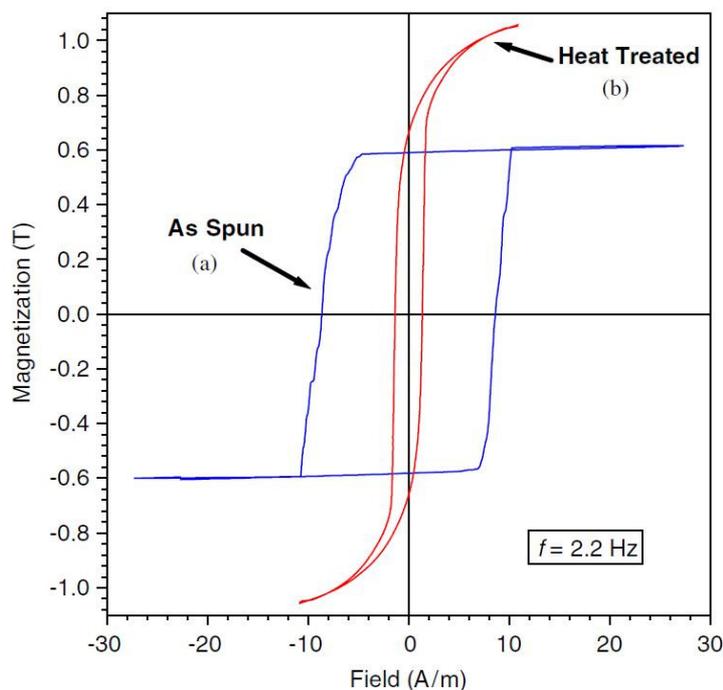


Рис.1.4. Пример влияния термомагнитной обработки на вид петли гистерезиса для сплава Файнмет [37]:  
до термообработки (а) и после термообработки (б)

Для группы ОАС характерно наличие особого полиморфного механизма кристаллизации с широким температурным интервалом расстекловывания  $\Delta T = 60 - 120^\circ$  ( $\Delta T = T_x - T_g$ ), рис.1.5 [26, 31].

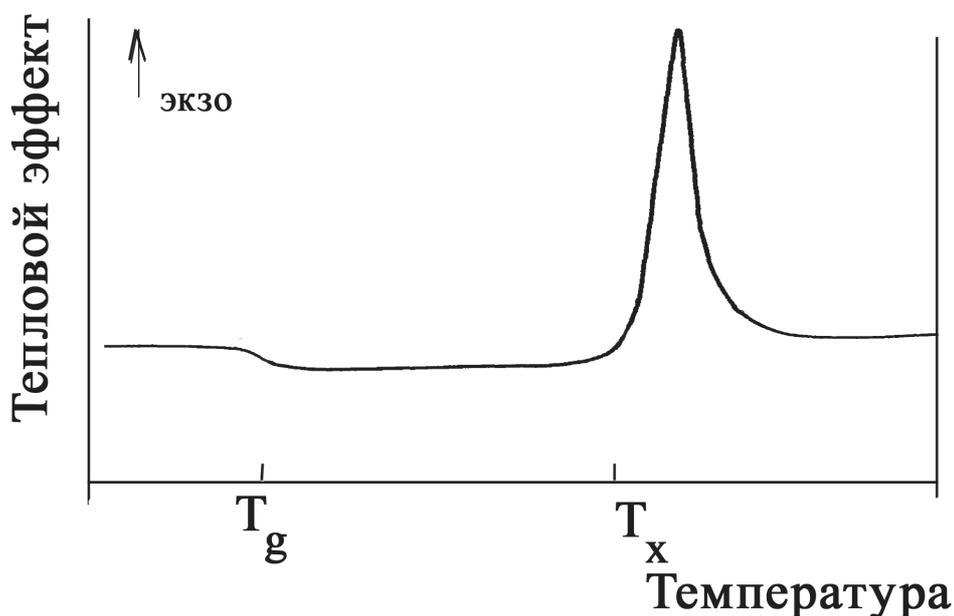


Рис.1.5. Пример характерной термограммы ОАС [38]

При получении аморфных микропроводов в стеклянной оболочке с использованием метода Улитовского–Тейлора, напряжения, создаваемые стеклянной оболочкой, оказывают существенное влияние на диффузионную подвижность компонентов расплава, кластерную структуру и механизм кристаллизации аморфной фазы [39-41]. Очевидно, что наличие этого дополнительного фактора будет определять иной особый механизм кристаллизации, необходимый для получения максимальной СОС микропроводов.

Первые данные по «толстому» аморфному микропроводу на основе Со-сплава были опубликованы в России. В исследовании, выполненном с участием автора [42], отмечено, что аморфному микропроводу модельного сплава  $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$  с высокой СОС отвечает двустадийный механизм с налагающимися стадиями кристаллизации, рис.1.6.

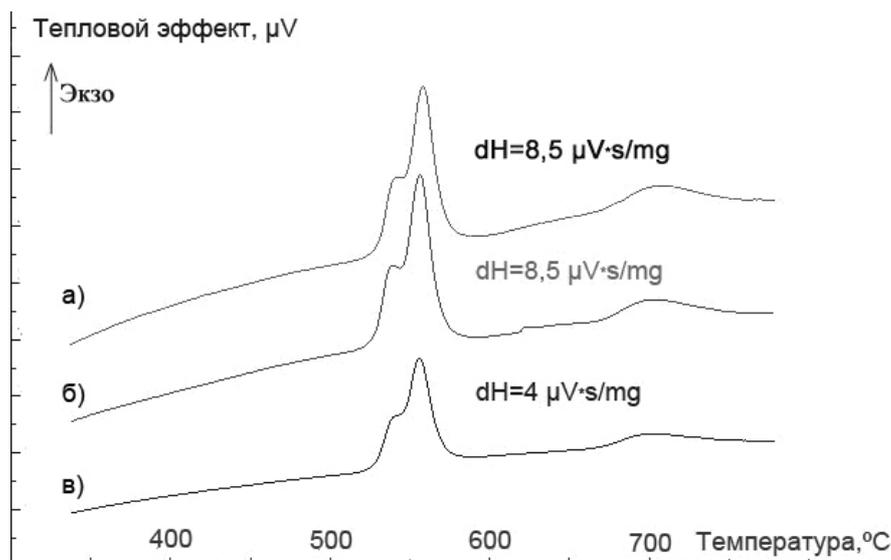


Рис.1.6. ДСК-термограммы быстроокаленной жилы провода сплава  $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$  [42]:

диаметр 1 мкм (а); диаметр 120 мкм (б); диаметр 140 мкм (в)

Недавно, в работе [43] при анализе аморфных микропроводов Fe-сплавов с различными механизмами кристаллизации было показано, что более высокую СОС проявляет сплав (alloy 2) с двумя близко расположенными стадиями кристаллизации, рис.1.7.

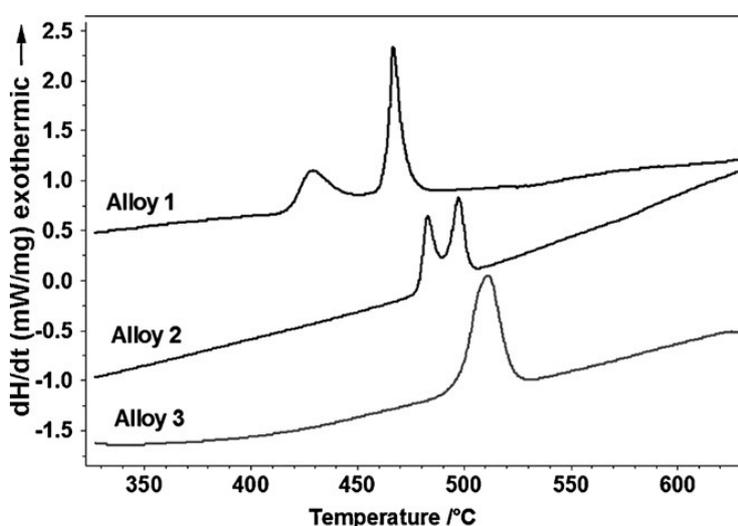
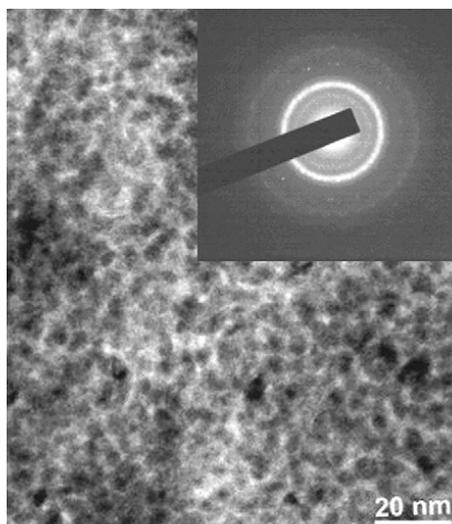


Рис.1.7. ДСК - кривые аморфных микропроводов диаметром 40 мкм сплавов на основе Fe [43]

Установлено, что нагрев исходной аморфной матрицы сплава 2 (alloy 2) приводит к развитию процесса спинодального распада [44]. Микроструктура такого сплава состоит из матрицы металлического стекла с периодическим окружением наноразмерных кластеров, рис.1.8.



*Рис.1.8. Микрофотография начальной стадии спинодального распада в аморфном микропроводе сплава на основе Fe (alloy 2), полученная методом просвечивающей микроскопии [43]*

Известно, что литые аморфные стержни различных диаметров, тонкие аморфные ленты и аморфные микропровода одного состава имеют идентичный полиморфный механизм кристаллизации и одинаковые значения температур переходов и величин тепловых эффектов [45-48]. Отмеченная особенность, на наш взгляд, может существенно расширить возможности проведения исследований микропроводов, опираясь на данные ДСК-анализа быстрозакаленных лент.

Полученные результаты показывают, что имеется соответствие между максимально возможным диаметром аморфного микропровода и отвечающим ему механизмом кристаллизации. Наибольший диаметр имеют микропровода с двустадийным механизмом кристаллизации.

#### 1.4. Анализ методов получения АС

Для получения коммерческих быстрозакаленных Fe-Co-Ni сплавов наиболее широко используется метод planar flow casting [49]. Этим методом в России производят аморфные ленты толщиной 5 – 50 мкм и шириной 20 мм [50]. Получение широких лент до 0,5 м не нашло широкого применения из-за нестабильности ведения процесса. Также для быстрозакаленных лент остается проблема неоднородности магнитомягких свойств на свободной и на контактной поверхности из-за разности в скоростях охлаждения на три порядка [51]. Даже применение отжига не приводит к стабилизации свойств.

Литые изделия простых форм можно получать из ОАС [38, 52-53]. Однако существуют факторы, существенно ограничивающие толщину и форму литых аморфных изделий. Это - снижение коэффициента теплоотдачи от расплава к изложнице при увеличении толщины изделий и локальная кристаллизация расплава, создающая большие внутренние напряжения. Механические свойства получаемых отливок, как правило, невысокие, поэтому примеры широкого промышленного использования таких ОАС отсутствуют.

Изделия из АС любой толщины и формы можно получать прессованием аморфных порошков, полученных распылением [54] или механоактивационным синтезом (МАС) [55-56]. Проблемы порошковой металлургии – загрязнение получаемых материалов и слабое сцепление с основой. Механические и магнитомягкие свойства таких изделий довольно низкие и они, на наш взгляд, не имеют перспектив широкого промышленного использования.

В наибольшей степени высокий комплекс свойств АС, на наш взгляд, может быть реализован при изготовлении микропроводов. Предполагается, что аморфная жила микропровода не содержит внутренних и наружных дефектов, а условия закалки обеспечивают всестороннее охлаждение, закалочные напряжения распространяются равномерно.

Существует два основных метода изготовления аморфных микропроводов: INROWASP и метод Улитовского-Тейлора.

#### ***1.4.1. Метод INROWASP***

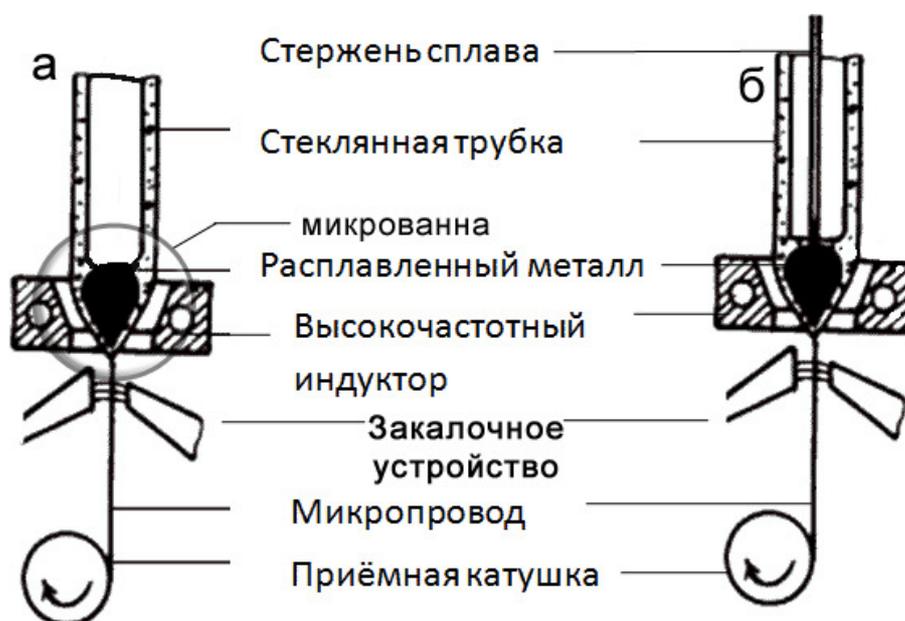
Метод заключается в спиннинговании (выдавливании) струи расплава под избыточным давлением из кварцевой ампулы через калиброванное отверстие во вращающийся слой закалочной жидкости [57-58]. Методом INROWASP получают быстрозакаленные провода диаметром 120 – 180 мкм. Существенным фактором, ограничивающим применение этого метода, является необходимость использовать дорогие высокочистые компоненты класса High Purity. Главным недостатком данного метода является нестабильность геометрических параметров провода и неравномерность закалки. Различная скорость перемещения струи расплава в газе и в слое воды приводит к возникновению стоячих волн Релея, турбулентности и гидродинамической нестабильности и искажению геометрических параметров провода. При вхождении струи расплава в воду на поверхности струи образуется паровая рубашка, которая является причиной возникновения локальных неглубоких каналов и пор на поверхности закаленного провода. Кроме того, взаимодействие железосодержащего расплава с водой может приводить к коррозии провода. Пластичность провода, полученного методом INROWASP, также является невысокой. Диаметр узла 3 – 4 мм для такого провода является критическим, дальнейшее уменьшение диаметра узла, приводит к разрушению провода. Основные дефекты провода, полученного данным методом, проанализированы в работе [59], выполненной с участием автора.

#### ***1.4.2. Метод Улитовского – Тейлора***

Впервые тонкие металлические нити в стеклянной оболочке получил Тейлор в 1924 г. [60-61]. В 1948 г. профессор А. Улитовский предложил новый способ получения литых микропроводов в стеклянной оболочке [62].

### **Капельный метод**

Небольшое количество (3 - 5 г) металла или сплава, помещенного в стеклянную трубку, расплавляется в поле высокочастотного индуктора, рис. 1.9 а. Часть стеклянной трубки, примыкающая к расплавленному металлу, размягчается, и из стекла формируется оболочка, обволакивающая каплю. Из размягченного стекла вытягивается стекловолокно, которое заводится и наматывается на катушку приёмного устройства. При определённых режимах вытяжки возникают условия затекания металла в образующийся стеклянный капилляр. Таким образом, формируется микропровод, состоящий из металлической жилы и сплошной стеклянной оболочки.



*Рис.1.9. Получение металлического микропровода в стеклянной оболочке по методу проф. А. Улитовского: капельный способ (а), непрерывный способ (б)*

С использованием модифицированного капельного метода Улитовского – Тейлора на существующих установках получают микропровод с диаметром металлической жилы 5 - 20 мкм и толщиной стеклянной оболочки 2 - 15 мкм. Такие микропровода используют, в основном, для получения резисторов.

### ***Непрерывный метод***

Модификацией капельного метода является «непрерывный» метод литья микропровода [63-64]. В этом способе уровень металла в капле (микрованне) непрерывно восстанавливается вводимым в неё стержнем исходного металла или сплава, рис. 1.9 б. Этот метод используется в основном для получения микропроводов из меди, серебра, и ряда их сплавов [65].

## **1.5. Аморфные ферромагнитные микропровода, их свойства и области применения**

### ***1.5.1. Тонкие микропровода***

В конце 90-х годов резко возрос научный и практический интерес к аморфным микропроводам. Это в первую очередь связано с реализацией эффекта гигантского магнитного импеданса (ГМИ) в аморфных и нанокристаллических микропроводах Co- и Fe- сплавов с нулевой магнитострикцией ( $\lambda_s \sim 0$ ) [42, 66-69]. Обнаружена сверхвысокая чувствительность к намагничиванию в слабых полях, обусловленная возникновением скин-эффекта и формированием особой доменной структуры на внешней поверхности металлической жилы. Начались интенсивные исследования этого эффекта для создания сверхчувствительных датчиков слабых электромагнитных полей [70]. Высокие магнитные свойства аморфных микропроводов открывают перспективы широкого их практического применения для изготовления высокочувствительных сенсоров магнитных полей, датчиков магнитных возмущений, систем ориентации, радиопоглощающих и экранирующих материалов.

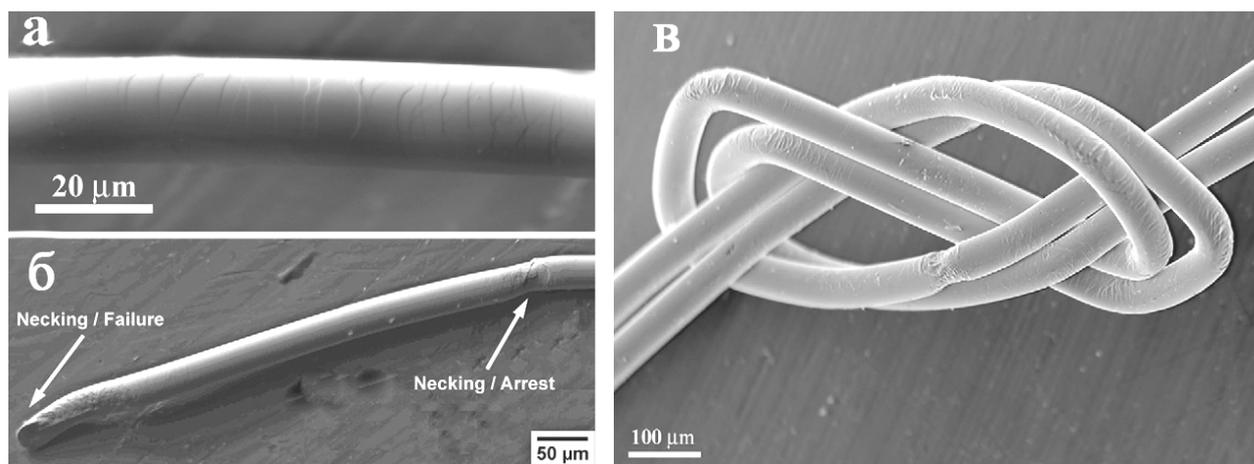
Однако, перечисленные выше области использования аморфных микропроводов с диаметрами металлической жилы 5 - 30 мкм ограничивают их применение только в качестве функциональных материалов. Перспективы

дальнейшего развития, на наш взгляд, связаны с разработкой технологий получения аморфных микропроводов большого диаметра.

### ***1.5.2. «Толстые» микропровода***

Литературных данных по получению и исследованию микропроводов с диаметром металлической жилы более 50 мкм (так называемых «толстых» микропроводов) пока немного.

В работе [43] приведены результаты исследования микропроводов сплава на основе Fe в стеклянной оболочке диаметром до 160 мкм. Показано, что аморфные микропровода диаметром 80 мкм обладают высокой прочностью (4,8 ГПа) и пластичностью: микропровода можно стянуть в узел. Однако деформация при изгибе протекает неравномерно, полосы сдвига локализуются в отдельных зонах, образуя шейки, рис 1.10.



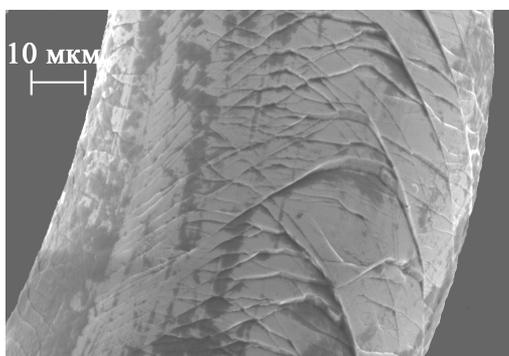
*Рис.1.10. РЭМ микропроводов после протекания пластической деформации [43]: боковая поверхность (а); шейки (б); узел (в)*

Большая часть исследований «толстого» микропровода выполнена в лаборатории аморфных и нанокристаллических сплавов ИМЕТ РАН на модельном сплаве на основе кобальта. На этом сплаве отработана технология получения с использованием рассмотренного выше варианта непрерывного процесса [42]. Отмечено, что при получении «толстых» аморфных микропроводов, обладающих пластичностью, важнейшим условием является

выбор и точность поддержания основных технологических параметров: температуры расплава и положение закалочной струи [71]. Для «толстого» микропровода не характерно взаимодействие со стеклом, которое служит лишь инструментом при его изготовлении. Наличие трещин в стеклянной оболочке приводит к сильной неоднородности магнитных свойств по длине микропровода [72]. Была разработана технология удаления стеклянной оболочки, учитывающая особенности ее разрушения при изгибе [73-74].

На аморфном микропроводе модельного Co-сплава с удаленной стеклянной оболочкой были проведены исследования магнитных и механических свойств. Показано, что «толстые» микропровода сохраняют стабильные геометрические параметры по длине микропровода, имеют зеркальную поверхность, практически не содержащую дефектов. В работах [3, 59, 85], выполненных с участием автора, показано, что такие микропровода проявляют высокие прочностные (3 ГПа) и пластические свойства (способны образовывать полный узел при стягивании без разрушения). Отмечено, что пластичность при изгибе в «толстых» микропроводах реализуется за счет формирования мелкой регулярной сетки полос сдвига на поверхности. Увеличение напряжений изгиба сопровождается измельчением сетки, рис. 1.11.

Отмечена способность аморфного микропровода к деформации методом холодного волочения на 40% без образования полос сдвига на поверхности микропровода [1].



*Рис.1.11. Пример сетки полос сдвига на поверхности деформированного микропровода*

Установлено, что вид петли гистерезиса сильно изменяется в зависимости от диаметра микропровода и режима термической обработки, рис. 1.12 а. Деформация волочением приводит к снижению магнитных свойств микропровода, однако низкотемпературный отжиг позволяет восстановить исходный уровень [1, 4]. Зафиксировано наличие ГМИ – эффекта в мегагерцовом диапазоне в микропроводах больших диаметров, рис 1.12 б [76].

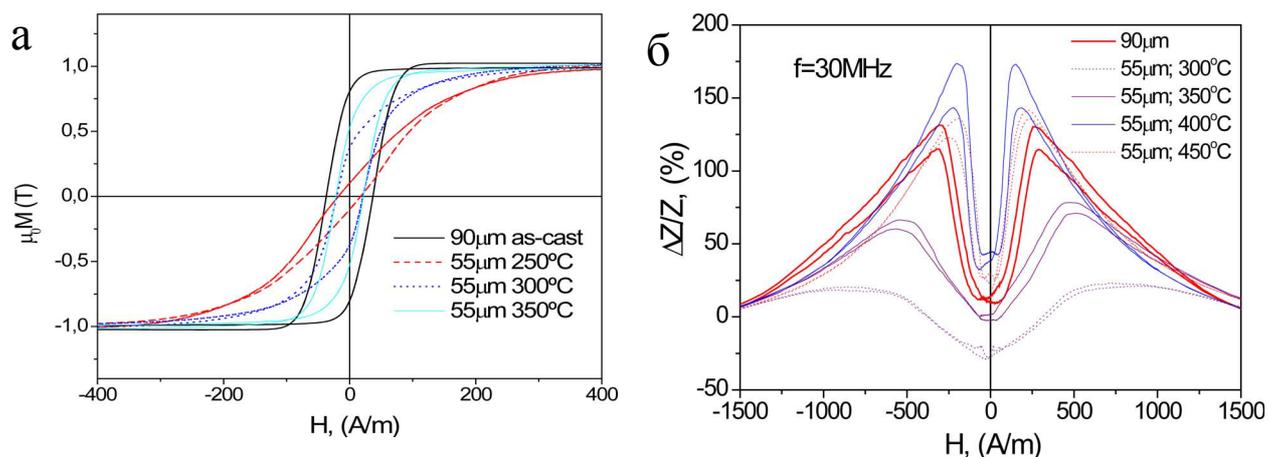


Рис.1.12 – Вид петли гистерезиса (а) и ГМИ-эффекта (б) в зависимости от диаметра микропровода [76]

Высокие механические свойства в сочетании с хорошими магнитными характеристиками открывают перспективы широкого применения таких микропроводов в качестве нового класса конструкционных аморфных материалов.

## 1.6. Постановка задачи исследования

Диаграмма состояния является геометрическим образом химического взаимодействия [85]. Особые точки диаграммы – элементы, конгруэнтно плавящиеся химические соединения, эвтектики [78]. Элементы и соединения характеризуются наибольшей термодинамической устойчивостью в кристаллическом состоянии, а эвтектики – в жидком. Принято строить

диаграммы между элементами, элементами и соединениями и даже между соединениями. Такие диаграммы отражают взаимодействие компонентов в кристаллическом состоянии. Можно полагать, что если за компоненты принять эвтектики, то такие диаграммы будут отражать взаимодействие в расплаве или аморфном состоянии. Подавляющее большинство составов аморфных сплавов являются околоэвтектическими. Исходные эвтектические составы, служащие компонентами диаграммы, могут иметь в аморфном состоянии различную атомную структуру, различную доменную структуру, механические, электрические и магнитные свойства, различную СОС, различные теплофизические параметры: температуру стеклования ( $T_g$ ), термическую стабильность ( $T_x$ ), теплоту кристаллизации ( $\Delta H$ ) и т.п. Совокупностью вышеперечисленных параметров является механизм кристаллизации выбранного сплава, поэтому, механизм кристаллизации является основой исследований АС. 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.

Проведенный анализ литературных данных показал, что базовые эвтектические композиции для промышленно важных быстрозакаленных сплавов установлены, основной метод исследования СОС основан на анализе механизма кристаллизации АС, а технологии получения аморфных изделий из расплава продолжают совершенствоваться. Перспективы расширения практического использования АС связаны с разработкой новых составов «толстых» аморфных микропроводов и разработкой технологий их получения

Для решения этой задачи необходимо:

1. Провести систематические исследования характера взаимодействия равновесных и быстрозакаленных сплавов в практически важной базовой системе  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$  (компоненты системы – эвтектики  $Me_{75}Si_{10}B_{15}$ ) с использованием физико-химического подхода.

2. Для аморфных сплавов системы определить концентрационные области, отвечающие различным механизмам кристаллизации.
3. Определить тип механизма кристаллизации, благоприятный для получения микропроводов в стеклянной оболочке с высокой СОС.
4. Определить концентрационную область составов «толстых» аморфных микропроводов, определить составы микропроводов с наиболее высокой СОС и отработать технологию их получения методом Улитовского-Тейлора.
5. Провести систематические исследования структуры, механических и магнитных свойств «толстых» микропроводов оптимальных составов.
6. Определить перспективные области использования новой группы «толстых» аморфных пластичных микропроводов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы получения образцов

#### 2.1.1. Выбор составов сплавов и получение прекурсоров

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. 2.1.

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 объемом 0,1 л. Для повышения чистоты сплавов использовали технологию комплексной металлургической обработки расплава, включающую в себя стадии вакуумирования, обработки гелий-водородной смесью и высокотемпературной гомогенизации [27].

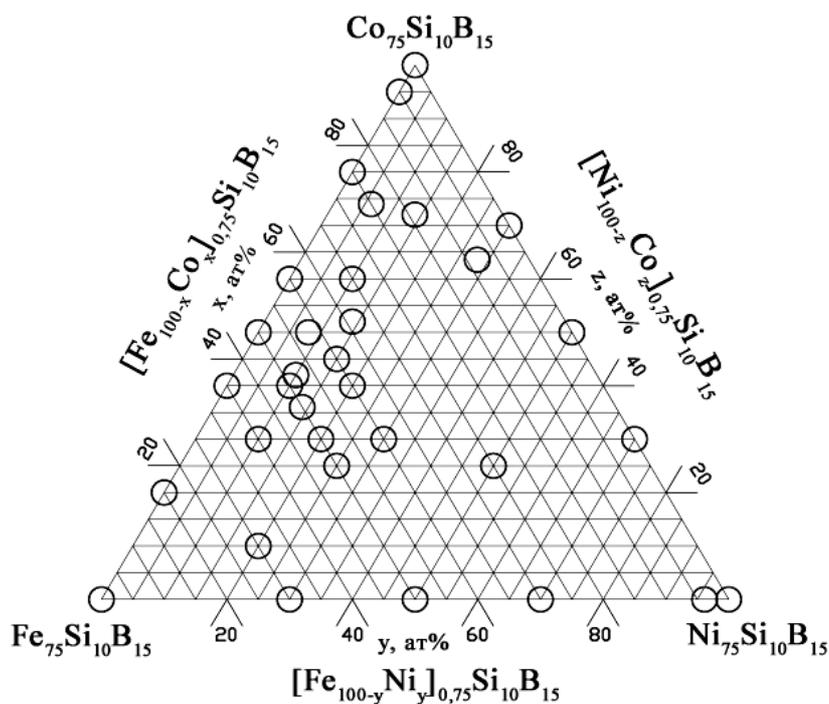
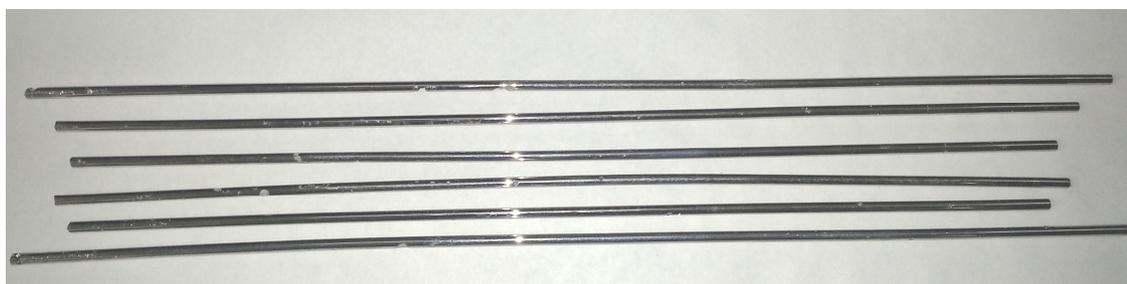


Рис.2.1. Составы сплавов, выбранные для исследования, в системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

Стержни быстрозакаленных прекурсоров диаметром 4 мм, рис. 2.2, получали насасыванием расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с последующей закалкой в воде. Вес одного стержня составлял 30 – 40 г. Соответствие прекурсоров заданному составу контролировали методами химического и термического анализов. Отклонение полученного состава от расчетного не превышало 0,2 вес.%. Часть прекурсора сплава (около 10 г) использовали для получения быстрозакаленной ленты, а основную часть – для получения микропроводов.



*Рис.2.2. Вид прекурсоров для получения микропроводов и лент*

### **2.1.2. Метод получения быстрозакаленных лент**

Быстрозакаленную ленту получали с использованием лабораторной установки методом спиннингования струи расплава на медный диск (melt spinning).

Навеску исследуемого сплава весом 3 – 5 г помещали в кварцевую ампулу с круглым отверстием диаметром 0,7 мм. Затем производили продувку He. Рабочее избыточное давление He над расплавом составляло 0,3 ат. Скорость вращения диска ~ 30 м/с. Зазор между диском и выходным отверстием ампулы составлял 1,2 мм. Ширина быстрозакаленных лент составляла 1,5 - 3 мм, толщина – 15 - 30 мкм. Соответствие быстрозакаленных лент аморфному состоянию контролировали методами термического и рентгеноструктурного анализов.

### 2.1.3. Метод получения микропроводов

Быстрозакаленные микропровода выбранных составов сплавов получали на лабораторной установке, разработанной в ИМЕТ РАН, методом Улитовского–Тейлора [79], рис. 2.3.

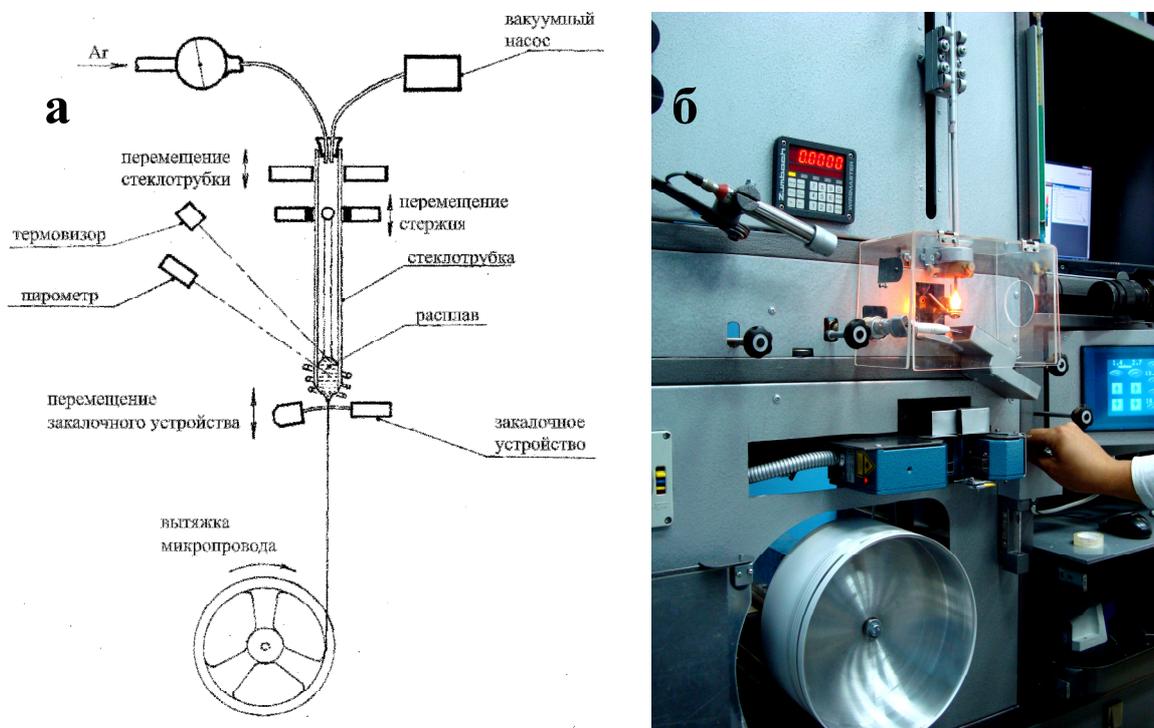


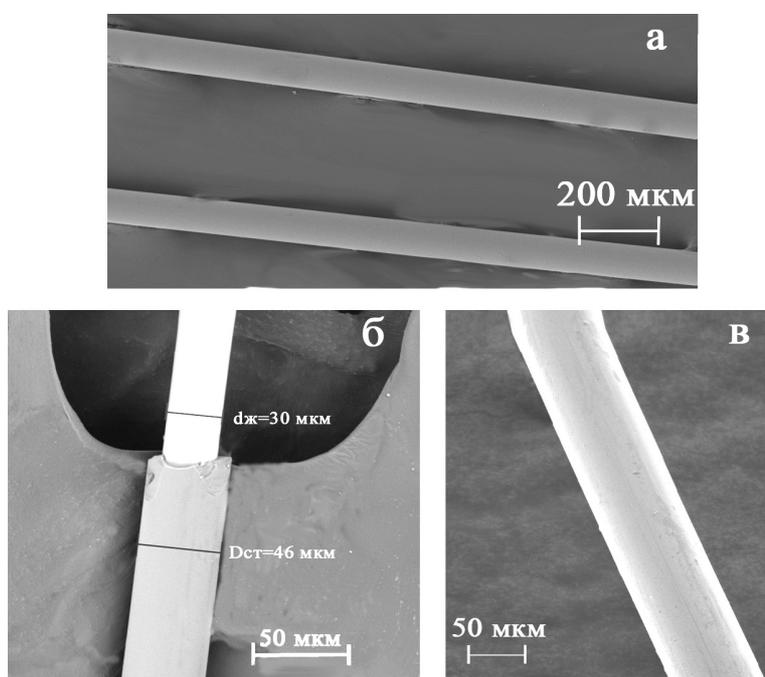
Рис.2.3. Лабораторная установка для получения микропровода методом Улитовского-Тейлора: принципиальная схема (а); общий вид (б)

Отличительными чертами установки являются: непрерывный контроль и поддержание основных параметров процесса – температуры расплава, положения закалочной струи, скоростей перемещения стеклотрубки и стержня прекурсора, скоростей вытяжки и раскладки, диаметра микропровода. Использование широкого барабана большого диаметра 250 мм позволяет осуществлять различные варианты градиентной раскладки, рис. 2.4.



*Рис.2.4. Пример градиентной раскладки микропровода на барабане*

В зависимости от решаемой задачи использовали капельный или непрерывный варианты получения микропроводов. Температуру расплава исследуемого состава сплава выбирали на основе предварительно определенных температур плавления прекурсоров. Получены быстрозакаленные микропровода в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы 10 – 200 мкм, рис. 2.5. Для проведения исследований структуры и механических свойств стеклянную оболочку с образцов удаляли [73]. Соответствие быстрозакаленных микропроводов аморфному состоянию контролировали методами термического анализа и РСА.



*Рис.2.5. Примеры микропроводов: в стеклянной оболочке,  $D = 100$  мкм (а);  
с частично удаленной стеклянной оболочкой (б);  
без стеклянной оболочки,  $d = 80$  мкм (в)*

## **2.2. Методы исследования образцов**

### **2.2.1. Оптическая и растровая микроскопия**

Геометрические параметры микропроводов, состояние поверхности, вид узла исследовали с использованием оптического микроскопа с цифровой обработкой изображения Axiovert 25 CA (Zeiss).

Исследования геометрических размеров, боковой поверхности микропроводов, участков, подвернутых пластической деформации проводили с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ-изображения получали при помощи растрового электронного микроскопа Tescan Vega II SBU в режиме действия вторичных электронов (SE) и вторичных отраженных электронов (BSE) при ускоряющем напряжении 10 – 20 кэВ. При исследовании материалов, содержащих непроводящие ток фазы (стекло) для снятия электрического заряда, образующегося на образце, на поверхность наносили токопроводящее покрытие – золото при помощи напылительной установки Q150R фирмы Quorum Technologies. При определении размеров образцов на изображении относительная погрешность не превышала 5 отн. %.

Данные исследования проводили на отрезках микропровода, взятых равномерно на длине исследуемого образца длиной 1 м.

### **2.2.2. Термический анализ**

Термический анализ образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution. Использовали Pt/PtRh 10% термопары. Чувствительность регистрации сигнала составляла 0,3 – 1 мкВ/мВт.

Исследуемый образец массой 10 – 100 мг помещали в корундовый цилиндрический тигель объемом 100 мкл. В качестве эталона сравнения использовали пустой тигель. Эксперименты проводили в режиме непрерывного нагрева со скоростью 20°C/мин в интервале температур 20 – 1500°C в защитной

атмосфере аргона марки ВЧ. Обработку полученных термограмм проводили с помощью встроенного пакета программ.

### ***2.2.3. Рентгеноструктурный анализ***

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}_\alpha$  и  $\text{CuK}_\alpha$  излучений. Схема съемки – симметричная, интервал углов съемки  $2\theta = 10 - 130^\circ$  для излучения  $\text{CoK}_\alpha$  и  $10 - 110^\circ$  для излучения  $\text{CuK}_\alpha$ , шаг съемки  $0,1^\circ$  (для аморфных образцов –  $0,2^\circ$ ), экспозиция на точку съемки 4 – 8 сек. Обработка полученных спектров проводилась при помощи пакета программ [80]. Объемные доли фаз оценивали по результатам «подгонки» экспериментального спектра к линейной комбинации расчетных спектров фаз и задаваемого полиномом фона.

### ***2.2.4 Механические свойства***

#### ***Испытания на растяжение***

Испытания быстрозакаленных лент и микропроводов на одноосное статическое растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 5848 со скоростью 2 мм/мин. Модуль Юнга  $E$  рассчитывали по кривым растяжения.

#### ***Оценка пластичности***

Оценку пластичности микропроводов проводили методом свободного упругого изгиба и по технологической пробе на способность к образованию узла при стягивании противоположных концов микропровода [72]. За критический диаметр принимали минимальный диаметр узла, фиксируемый перед разрушением микропровода. Такой вид испытаний имитирует условия нагружения при изгибе.

### **2.2.5. Магнитные свойства**

Магнитные свойства образцов быстрозакаленных лент и микропроводов проводили совместно с сотрудниками кафедры магнетизма физического факультета МГУ с использованием оборудования кафедры.

#### ***Объемные магнитные свойства***

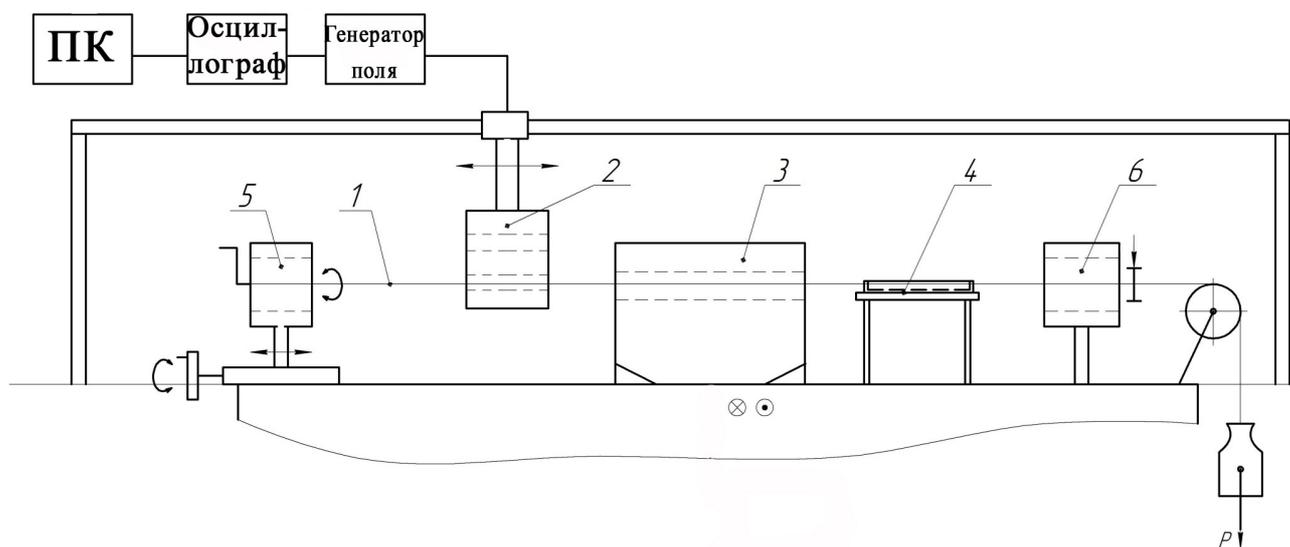
Объемные магнитные характеристики образцов были измерены на вибрационном магнитометре (ВМ) с чувствительностью  $10^{-6}$  Гс·см<sup>3</sup>, позволяющем проводить измерения при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей вплоть до  $\pm 10$  кЭ при дискретности изменения поля в диапазоне  $\pm 10$  Э, равной 0,02 Э.

#### ***Приповерхностные магнитные свойства***

Исследование приповерхностных магнитных характеристик лент (свободной стороны) и микропроводов было проведено с помощью магнитооптического микромагнетометра [68]. Измеряемые образцы имели длину 20 мм. Толщина изучаемого приповерхностного слоя была порядка 20 нм. Внешнее перемагничивающее магнитное поле было приложено параллельно длине изучаемых микропроводов. Измерение приповерхностных петель гистерезиса было выполнено с помощью экваториального эффекта Керра (ЭЭК),  $\delta$ . Здесь  $\delta = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  интенсивность света, отраженного от намагниченного и ненамагниченного образца, соответственно. Фактически регистрировались зависимости  $\delta(H)/\delta_S \sim M(H)/M_S$ , где  $\delta_S$  – значение ЭЭК при  $M = M_S$ ,  $M_S$  – намагниченность насыщения образца. Петли гистерезиса измерялись при изменении внешнего магнитного поля от  $+H$  до  $-H$  и от  $-H$  до  $+H$ , причем значение  $H$  существенно превышало величину  $H_S$  ( $H_S$  – поле насыщения измеряемого образца).

## *Магнитоупругие свойства*

Исследование магнитоупругого поведения микропроводов под действием напряжений оболочки, растягивающих напряжений и напряжений кручения проводили на лабораторном стенде, который был разработан при участии автора, на образце микропровода длиной 700 мм. Стенд состоит из датчика, соединенного с генератором поля накачки, цифровым осциллографом и компьютером. Цилиндрический датчик диаметром 7 мм свободно перемещается по направляющей вдоль микропровода, рис. 2.6. Принцип действия датчика основан на дистанционном воздействии переменного магнитного поля частотой  $f = 1$  кГц на исследуемый участок микропровода, помещенный в поле катушки, и анализе возбуждаемых микропроводом собственных электромагнитных колебаний. Фиксируется изменение амплитуды сигнала перемещения под действием приложенных напряжений (эффект Виллари).



*Рис.2.6. Схема лабораторного стенда:*

*1 – образец микропровода, 2 – датчик сигнала перемещения, 3 – печь сопротивления, 4 – стол с литьевой 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 перемагничиванию в слабых электромагнитных полях. Кроме того, стенд позволяет подготовить образцы композитов с предварительно нагруженным и термообработанным по оптимальному режиму микропроводом.

### ГЛАВА 3. ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТАВ- СВОЙСТВО СИСТЕМЫ $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ - $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ .

В тройной системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  –  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  –  $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  сторона  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  –  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  является основой для выбора большинства практически важных составов ферромагнитных аморфных сплавов. Поэтому проведение систематических физико-химических исследований этой системы является необходимым для выявления закономерностей изменения свойств сплавов от состава. Основные результаты исследования системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  –  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  опубликованы нами в работе [81].

Выбор составов сплавов для проведения исследований проводили на основе формулы  $[\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  путем последовательного замещения Fe на Co от 0 до 100%, а долю и соотношение аморфизаторов Si и B сохраняли постоянным.

#### 3.1. Политермический разрез системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ - $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ в области температур плавления-кристаллизации

Знание температуры ликвидуса  $T_L$  необходимо при выборе оптимальной температуры закалки расплава для достижения максимальной СОС [30]. По результатам термического анализа образцов прекурсоров построен политермический разрез системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  –  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  в области температур плавления – кристаллизации, рис. 3.1.

Кривые плавления и кристаллизации плавно снижаются при увеличении содержания кобальта, перегибы на кривых отсутствуют. Основываясь на полученных результатах, для получения аморфных лент и микропроводов выбранных составов определяли температуры перегрева расплава под закалку  $T_q \geq T_L + 50^\circ\text{C}$ .

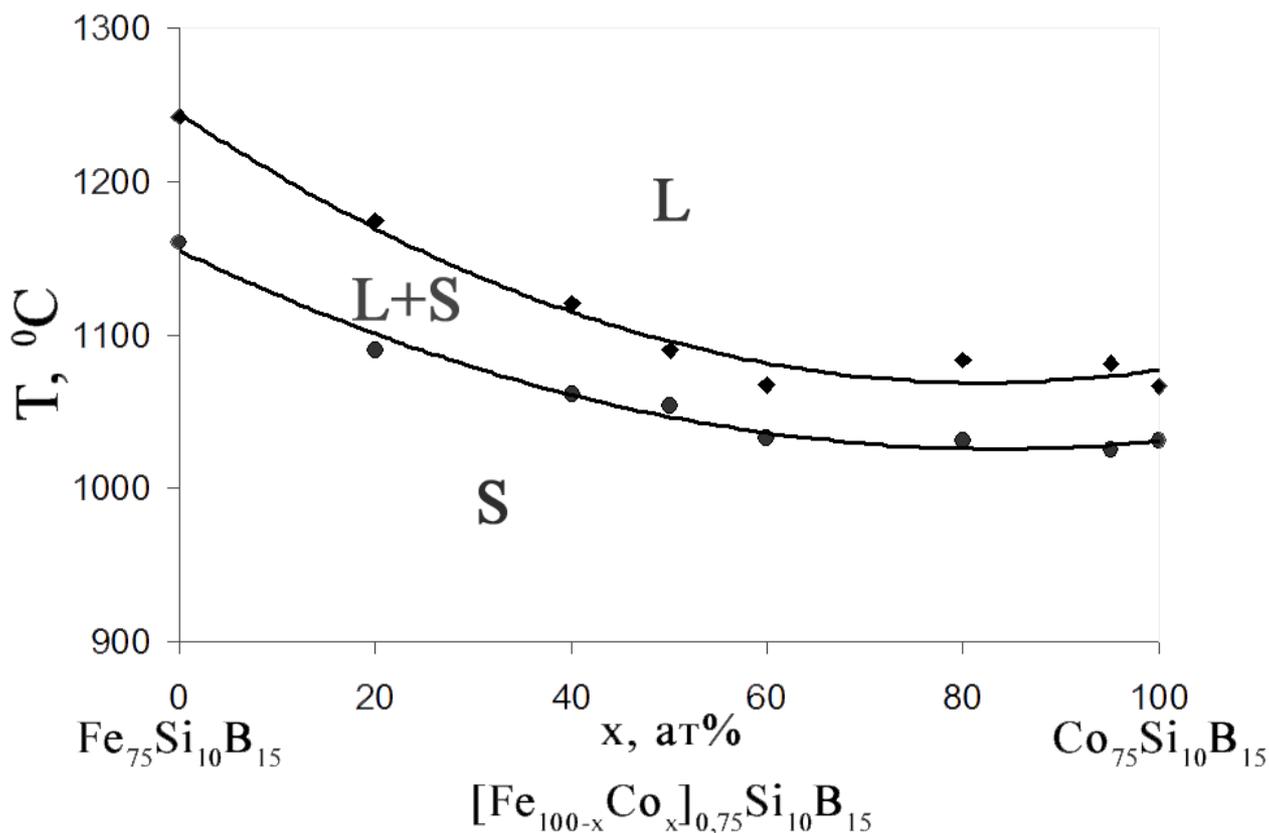


Рис.3.1. Политермический разрез  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$

### 3.2. Концентрационные зависимости теплофизических параметров аморфных микропроводов сплавов системы

#### 3.2.1. Механизм кристаллизации и структура АС системы

При исследовании механизма кристаллизации аморфных лент методом ДСК, рис. 3.2, установлено, что лента состава  $[Fe_{100}Co_0]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ , кристаллизуется по эвтектическому типу, рис. 3.2 а. При дальнейшем замещении Fe на Co кристаллизация протекает в две стадии, рис. 3.2 б-г.

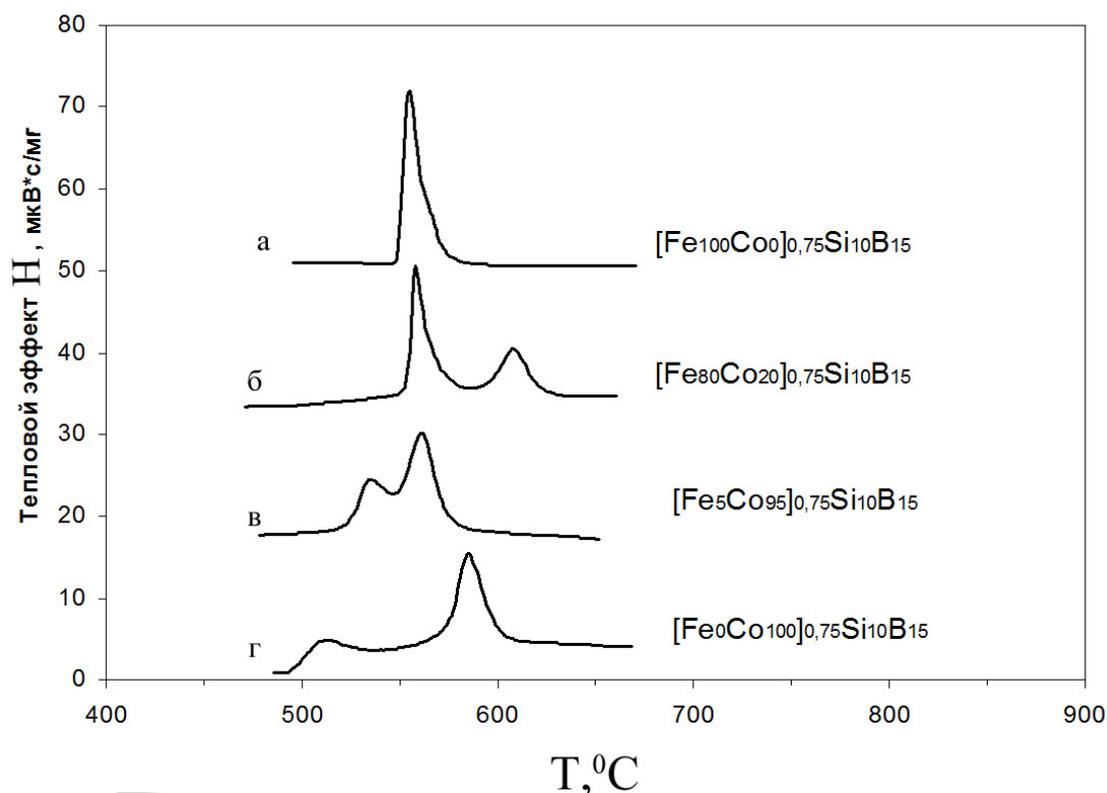


Рис.3.2. Термограммы аморфных лент сплавов различных составов разреза  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15}$

Был проведен анализ механизма кристаллизации, рассчитаны разница температур пиков кристаллизации  $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$  и отношение тепловых эффектов  $H_1/H_2$ , рис. 3.3. В сплавах, содержащих от 20 до 80% Co, температурный интервал между пиками кристаллизации изменяется мало и составляет 40 – 50°C; уменьшение значений  $\Delta T_p$  до 25°C отмечено в сплавах с концентрацией Co 85 - 95%, рис. 3.3 а. Сопоставление величин тепловых эффектов, отвечающих за 1 и 2 стадию показывает, что для сплавов, содержащих 20 - 80% Co, тепловой эффект первой стадии кристаллизации превосходит второй, рис. 3.2 б, 3.3 б. При увеличении содержания Co более 90% на термограммах сплавов фиксируется перераспределение интенсивностей тепловых эффектов: наблюдается резкий рост второго эффекта и уменьшение первого, рис. 3.2 г, 3.3 б.

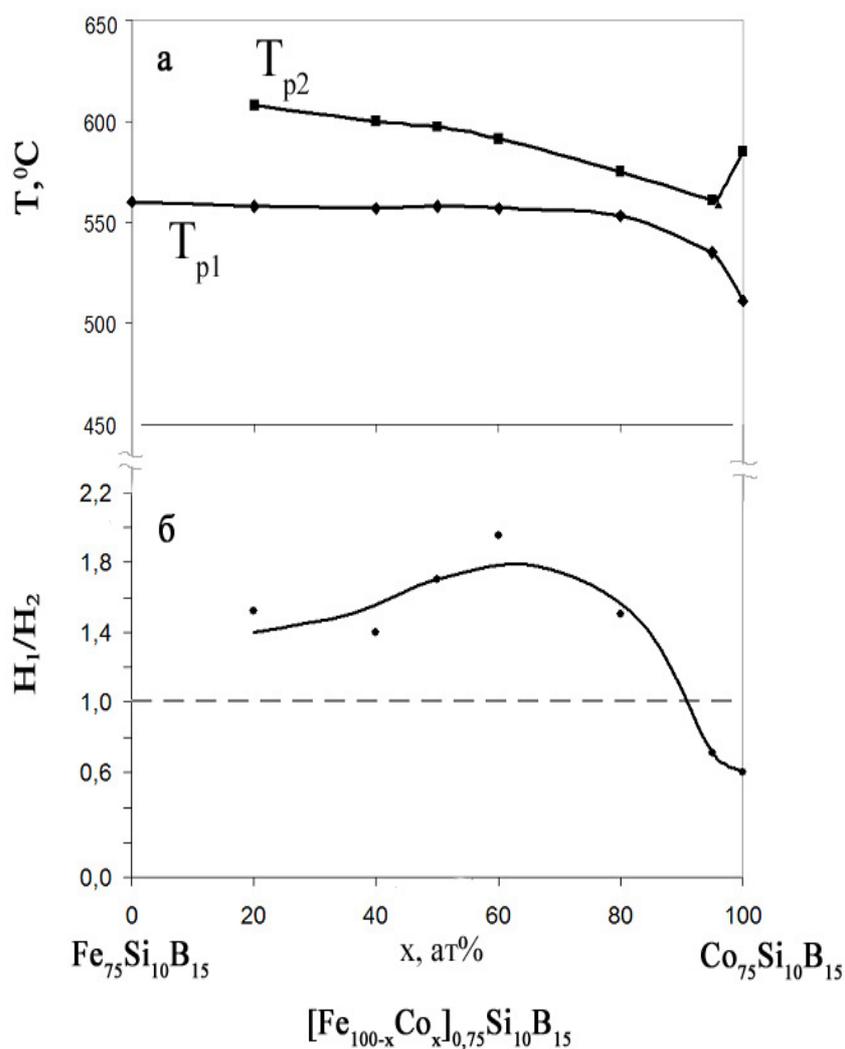


Рис.3.3. Концентрационные зависимости свойств сплавов системы  $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ : температуры пиков кристаллизации  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  (а) и отношение тепловых эффектов  $H_1/H_2$  (б)

Для выявления структурных особенностей протекания двустадийной кристаллизации в аморфных сплавах разных составов проведен сравнительный 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 величин тепловых эффектов. Дифрактограммы сплавов, полученные после первой и второй стадий кристаллизации, показаны на рис. 3.4.

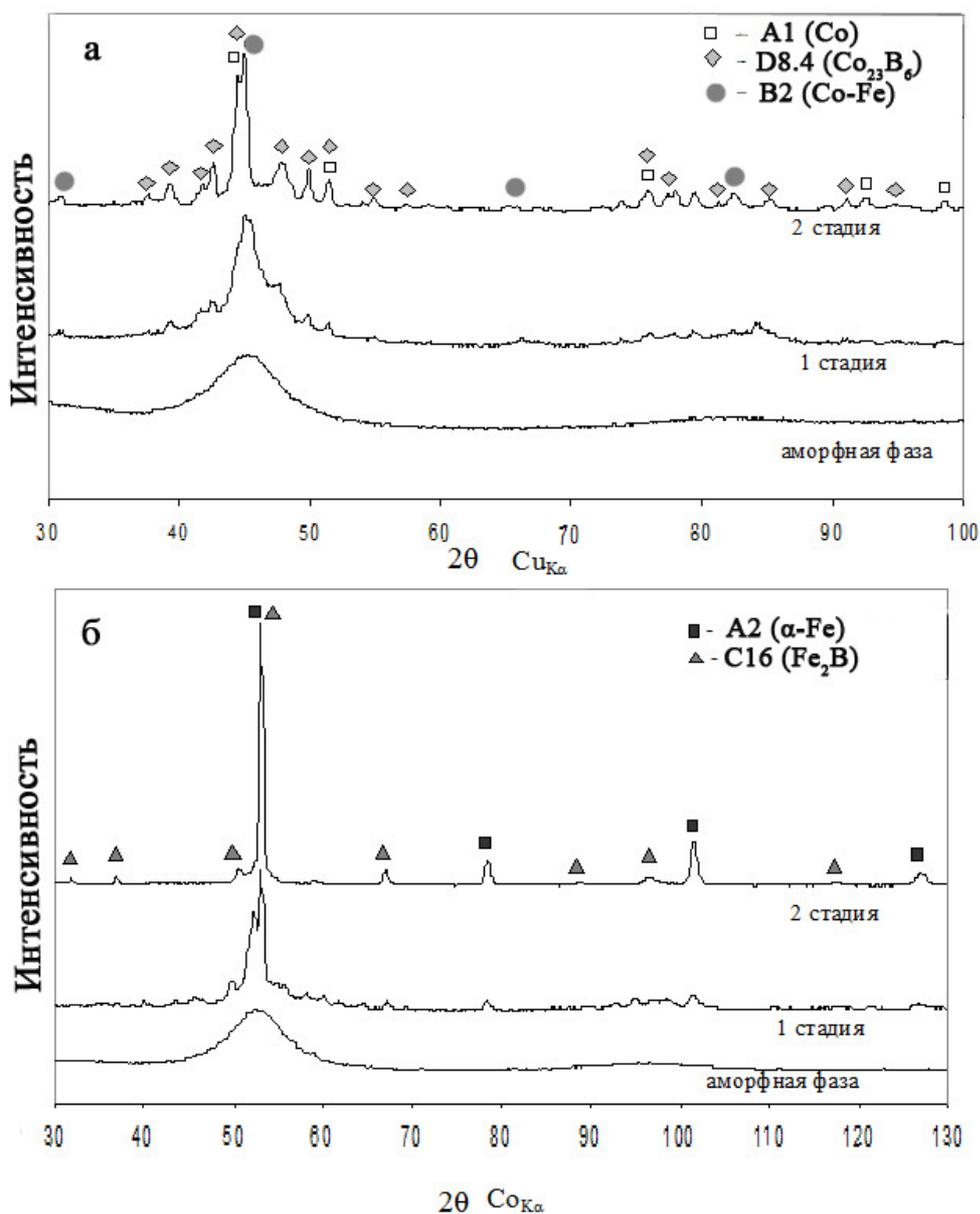


Рис.3.4. Дифрактограммы сплавов  $[Fe_5Co_{95}]_{0.75}Si_{10}B_{15}$  (а) и  $[Fe_{45}Co_{30}]_{0.75}Si_{10}B_{15}$  (б) в аморфном состоянии и после различных стадий кристаллизации

Отмечено, 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. Однако распад

исходной аморфной фазы протекает гораздо интенсивнее и полнее и завершается образованием нескольких неравновесных кристаллических фаз.

### 3.2.2. Анализ стеклообразующей способности сплавов системы

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. 3.5 а.

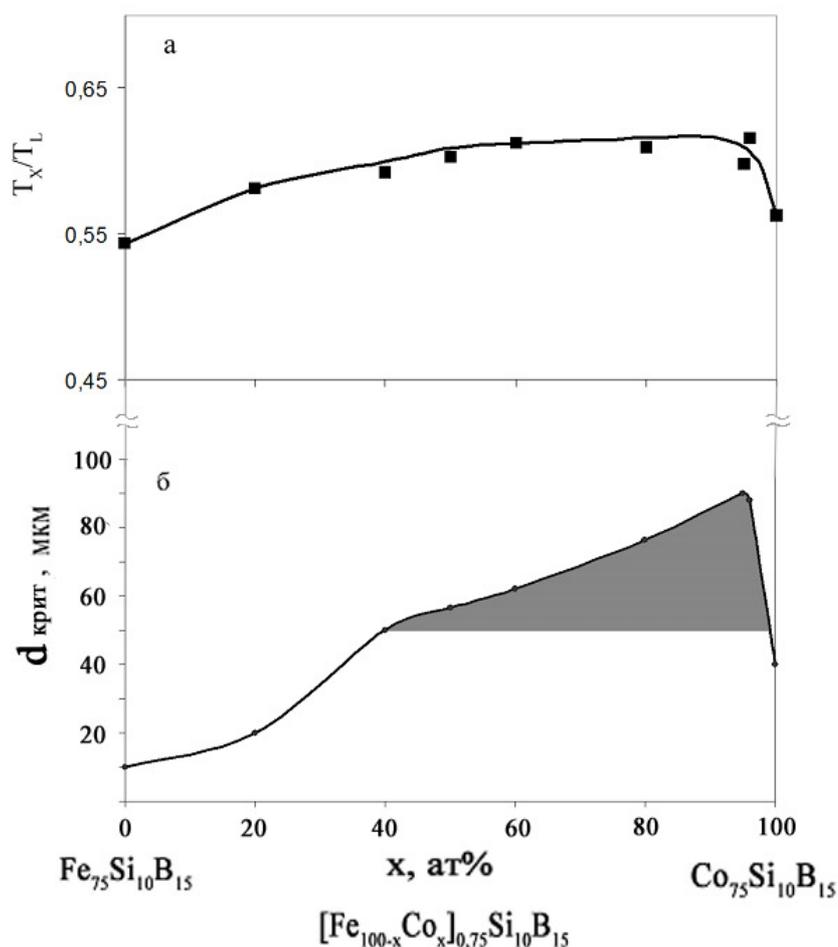
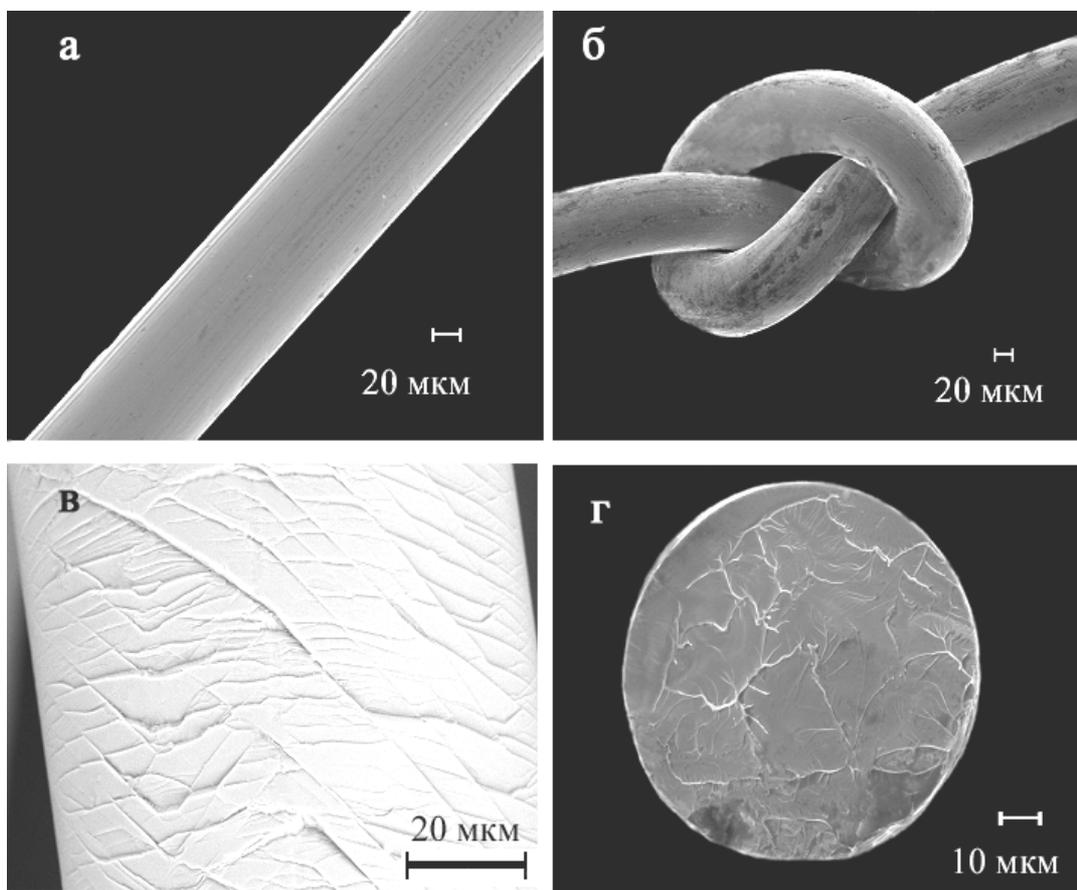


Рис.3.5. Концентрационные зависимости свойств сплавов системы  $[Fe_{100-x}Co_x]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ : эмпирический параметр стеклообразования  $T_X/T_L$  (а) и критический диаметр микропровода,  $d_{крит}$  (б)

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 Со более 40% рис. 3.5 б. С увеличением содержания Со критическая толщина микропроводов растёт, затем, после достижения 95%, резко снижается. Сплавы с  $d_{\text{жи́лы}} > 80$  мкм лежат в узком интервале концентраций 85 - 95% Со.

Анализ толстых аморфных микропроводов  $d_{\text{жи́лы}} \geq 50$  мкм методами РЭМ и ОМ показал, что микропровода с удаленной стеклянной оболочкой имеют гладкую зеркальную поверхность без видимых дефектов, рис. 3.6 а, и сохраняют стабильные геометрические размеры – изменение диаметра жилы по длине 1 м не превышает 1 – 2 мкм. Высокие пластические свойства аморфных микропроводов проиллюстрированы на рис. 3.6 б-г.



*Рис.3.6. РЭМ микропровода  $[Fe_5Co_{95}]_{0,75}Si_{10}B_{15}$ ,  $d_{\text{жи́лы}} = 85$  мкм без стеклянной оболочки: поверхность микропровода (а); вид полного узла (б); сетка полос сдвига на поверхности микропровода после пластической деформации (в); характерный вид излома (г)*

«Толстый» аморфный микропровод может быть затянут в полный узел без разрушения, рис. 3.6 б; пластическая деформация протекает по механизму зарождения и распространения сетки полос сдвига на поверхности микропровода, рис. 3.6 в; излом микропровода является вязким венозным и характеризуется наличием редких и крупных вен, рис. 3.6 г.

### ***Выводы по главе 3***

✓ Построен политермический разрез системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  в области температур плавления и кристаллизации.

✓ Методом Улитовского-Тейлора в системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  получены аморфные микропровода с диаметрами металлической жилы ( $d_{\text{жилы}}$ ) 10 – 95 мкм.

✓ Установлено, что группа «толстых» аморфных пластичных микропроводов с  $d_{\text{жилы}}$  более 50 мкм фиксируется при содержании Co более 40%. Сплавы с  $d_{\text{жилы}} > 80$  мкм лежат в узком интервале концентраций 85 – 95% Co.

✓ Показано, что в системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  формированию «толстых» аморфных пластичных микропроводов, получаемых в условиях адиабатического сжатия расплава стеклянкой оболочкой, соответствует особый двустадийный механизм кристаллизации.

## ГЛАВА 4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

Задачи, решаемые в настоящей главе: провести физико-химическое исследование сплавов системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ , определить концентрационную область устойчивости ферромагнитных микропроводов с высокой СОС, полученных методом Улитовского-Тейлора, и выявить особенности магнитоупругого поведения аморфных микропроводов при различных деформационных воздействиях. Основные результаты исследования данной системы опубликованы нами в работе [82].

Выбор составов сплавов для проведения исследований проводили на основе формулы  $[Co_{100-x-y}Fe_xNi_y]_{0,75}Si_{10}B_{15}$  путем последовательного замещения Co на Fe и Ni от 0 до 100%, а долю и соотношение аморфизаторов Si и B сохраняли постоянным.

### 4.1. Поверхность ликвидус системы $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

Как было отмечено в главе 3, характер концентрационной зависимости температур ликвидуса ( $T_L$ ) в исследуемой системе позволяет определить область составов сплавов, благоприятных для стеклообразования, выбрать температуры перегрева расплава под закалку.

На рис. 4.1 приведена проекция поверхности ликвидус исследуемой системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ , построенной по результатам термического анализа образцов прекурсоров.

Наиболее высокие значения  $T_L$  около  $1250^{\circ}C$  имеют сплавы на основе Fe. Увеличение доли Co и Ni сопровождается плавным снижением значений  $T_L$  до  $960^{\circ}C$ .

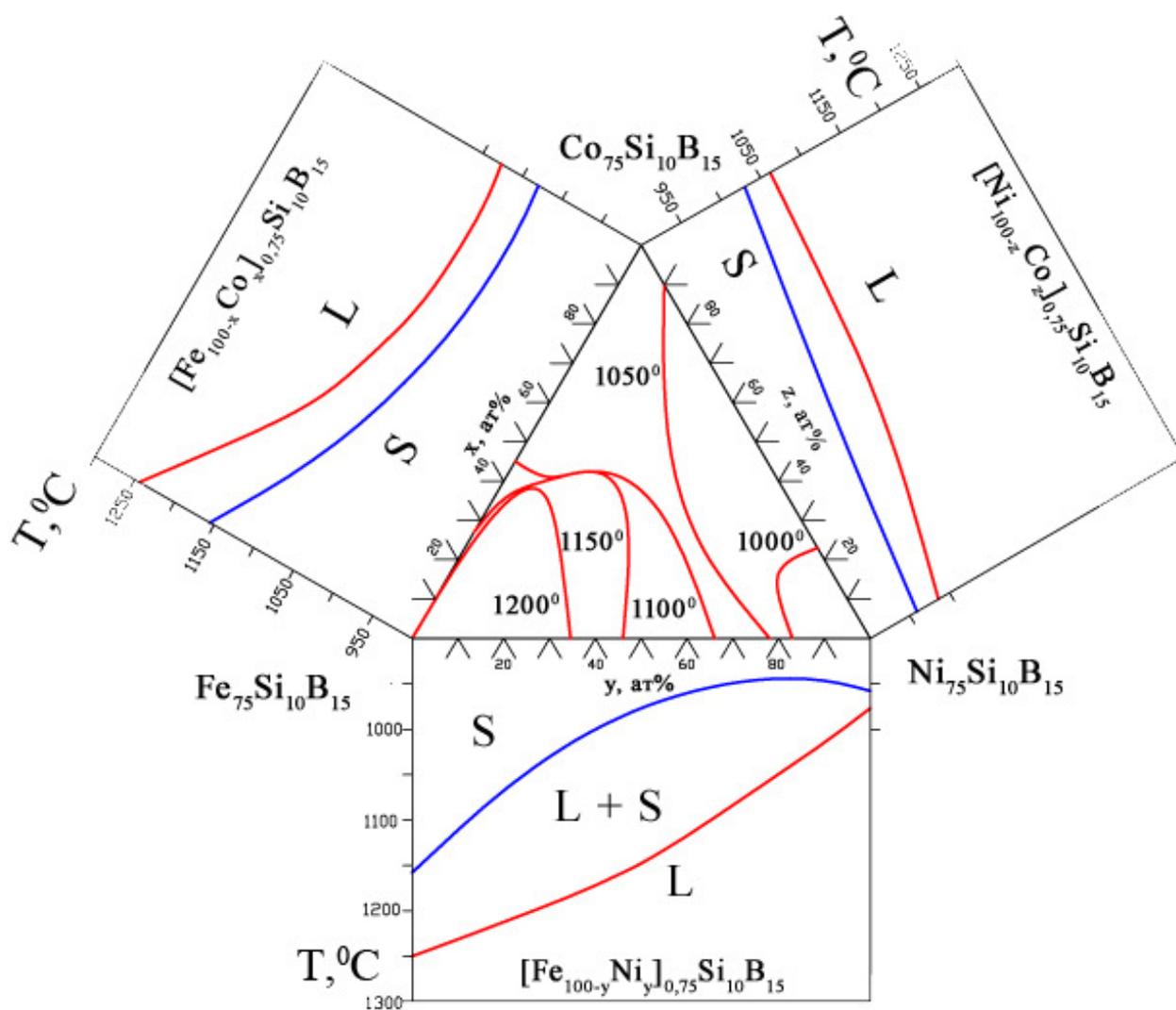


Рис.4.1. Развертка поверхности ликвидус системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

Основываясь на полученных результатах, для получения аморфных лент и микропроводов выбранных составов определяли температуры перегрева расплава под закалку  $T_q \geq T_L + 50^\circ C$ .

## 4.2. Исследование механизма кристаллизации АС системы

На быстрозакаленных лентах методом ДСК исследовали механизм кристаллизации сплавов системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ .

Характерные термограммы некоторых сплавов приведены на рис. 4.2.

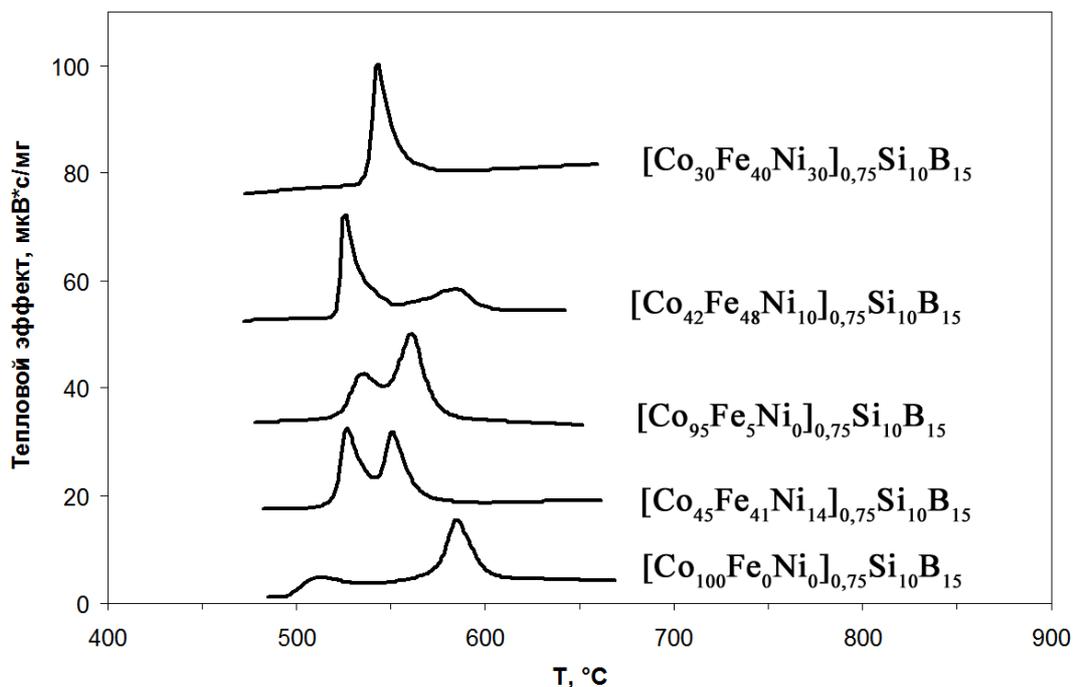


Рис.4.2. Характерные термограммы аморфных лент сплавов системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$  с различными механизмами кристаллизации

Установлено, что аморфные сплавы системы кристаллизуются по одностадийному или двустадийному 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 исследованных сплавов системы приведены на рис. 4.3. Черные кружки соответствуют одностадийной кристаллизации. Двухцветные кружки соответствуют двустадийной кристаллизации и показывают объемные доли первой (светло-серый цвет) и второй (темно-серый цвет) стадий.

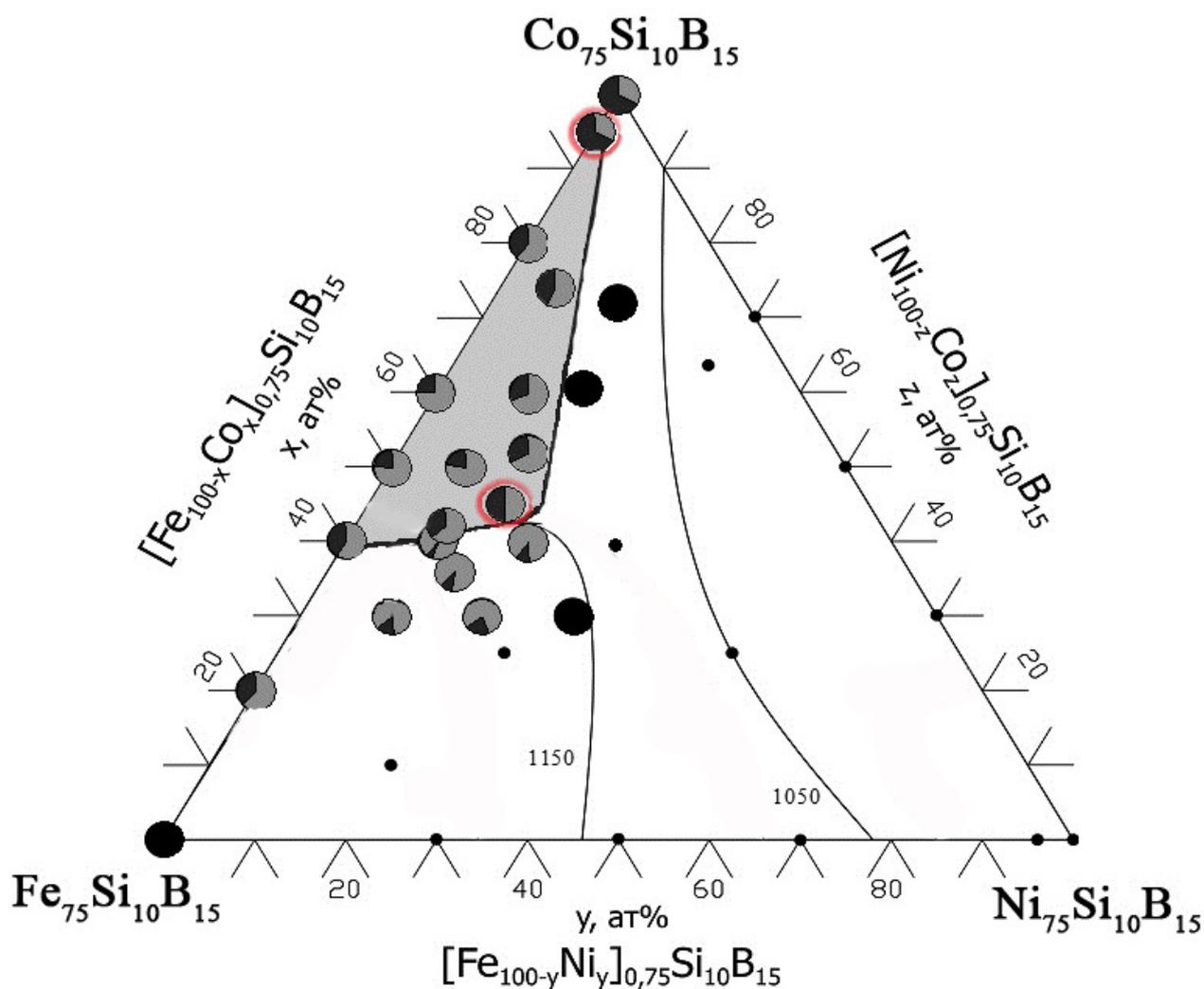


Рис.4.3. Концентрационная зависимость механизмов кристаллизации исследованных аморфных сплавов системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$

Концентрационная область двухстадийной кристаллизации аморфных лент довольно широкая. Она прилегает к стороне Fe – Co и распространяется вглубь диаграммы при увеличении содержания Ni.

### **4.3. Определение концентрационной области устойчивости микропроводов с высокой СОС 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 проведения сравнительной оценки СОС сплавов исследуемой системы, методом Улитовского - Тейлора была подготовлена серия быстрозакаленных микропроводов с диаметром металлической жилы от 30 до 150 мкм. По данным рентгеноструктурного и ДСК анализов установлено, что все полученные микропровода содержат аморфную фазу. Дальнейшее сопоставление СОС 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. 4.3). Группа располагается на диаграмме в пределах концентрационной устойчивости области составов сплавов с двустадийным механизмом кристаллизации аморфной фазы. Содержание Со в сплавах составляет не менее 40%, а содержание Ni не превышает 20% от общего количества металла 75%. Как видно из представленных данных, группе «толстых» микропроводов отвечают составы с близкими по величине долями первой и второй стадий тепловых эффектов кристаллизации.

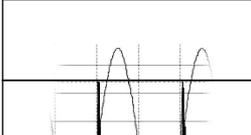
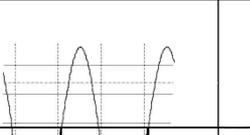
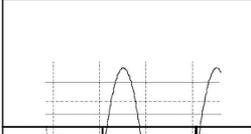
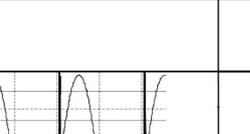
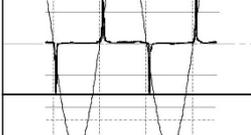
### **4.4. Особенности проявления магнитоупругого эффекта Виллари в АС системы $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$**

Известно, что ферромагнитные аморфные сплавы имеют высокие магнитоупругие свойства [20]. Для высокопрочных «толстых» микропроводов реализация этих свойств может представлять особый практический интерес при определении областей использования [2]. Проведено исследование магнитоупругого эффекта Виллари в сплавах системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} -$

$Ni_{75}Si_{10}B_{15}$  при приложении различных видов деформационных воздействий. Результаты показаны в табл. 4.1 и на рис. 4.4.

Таблица 4.1

*Особенности проявления магнитоупругого эффекта Виллари в аморфных микропроводах системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$ , полученных методом Улитовского - Тейлора*

Группа сплавов тройной системы	Амплитуда сигнала перемагничивания микропровода			
	в стеклянной оболочке	после удаления стеклянной оболочки	вид приложенных напряжений	
			растяжение	кручение
I			↑	↑
			↓	↓
II			↓	↑
			↑	↓

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. 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.

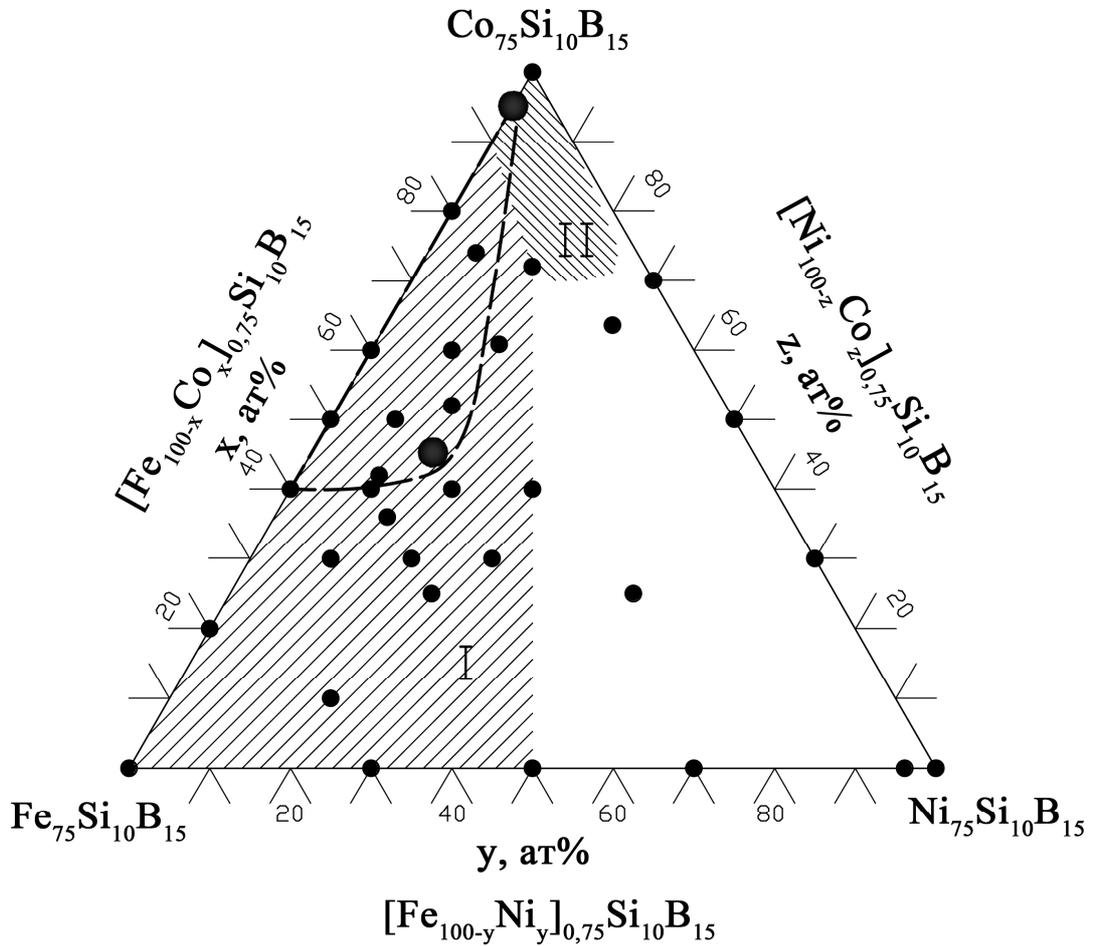


Рис.4.4. Характер изменения магнитоупругого эффекта Виллари в ферромагнитных аморфных микропроводах системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$  под действием растягивающих напряжений: область I – возрастание эффекта, область II – снижение эффекта.

Из приведенных на рис.4.4 данных следует, что концентрационные области проявления эффекта Виллари при приложении растягивающих напряжений и магнитоупругого эффекта при приложении внешнего электромагнитного поля практически совпадают [83]. Различие в том, что, в отличие от магнитоупругого эффекта, эффект Виллари может быть

зафиксирован во всем диапазоне действия приложенных упругих напряжений. Полученные результаты показывают, что для «толстых» аморфных микропроводов исследованной системы магнитные свойства могут быть повышены за счет приложенных упругих деформационных воздействий, табл. 4.1, даже без использования термической обработки, приводящей к охрупчиванию. Этот факт является важным при разработке стресс - композитов и высокочувствительных сенсоров поля.

#### **4.5. Обоснование выбора составов сплавов 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 получения «толстых» микропроводов методом Улитовского – Тейлора.**

Было показано, что значения температур плавления сплавов, благоприятные для получения «толстых» микропроводов методом Улитовского - Тейлора, составляют 1050 – 1150°C [42]. В этом случае может быть реализовано оптимальное соотношение вязкостей расплава и стекла в процессе совместной вытяжки. Этому условию отвечает область «толстых» микропроводов с двустадийным механизмом кристаллизации (выделена серым цветом на рис. 4.3). Анализ показал, что наиболее высокую СОС в указанной области имеют микропровода двух составов  $[\text{Co}_{95}\text{Fe}_5\text{Ni}_0]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $[\text{Co}_{45}\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{14}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  (обведены красным на рис. 4.3). Эти микропровода с диаметром металлической жилы более 90 мкм характеризуются близкими по величине долями тепловых эффектов и наиболее близким положением пиков кристаллизации  $T_p$ . Результаты исследования также показали, что выбранные сплавы имеют различный знак магнитоупругого эффекта Виллари, рис. 4.4.

Совокупность полученных результатов показывает, что выбранные сплавы  $[\text{Co}_{95}\text{Fe}_5\text{Ni}_0]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $[\text{Co}_{45}\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{14}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  являются наиболее перспективными и требуют проведения дополнительных исследований.

#### ***Выводы по главе 4***

✓ Построена поверхность ликвидус системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ .

✓ Методом Улитовского-Тейлора в системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  получены аморфные микропровода с диаметрами металлической жилы до 150 мкм.

✓ Определена концентрационная зависимость механизмов кристаллизации исследованных сплавов системы  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ . Отмечено, что формированию аморфных пластичных Fe-Co-Ni микропроводов, получаемых в условиях адиабатического сжатия расплава стеклянной оболочкой, соответствует особый двустадийный механизм кристаллизации.

✓ Определена группа составов «толстых» пластичных аморфных микропроводов с диаметром металлической жилы более 50 мкм.

✓ Установлено, 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 магнитоупругим эффектом Виллари, магнитные свойства микропроводов могут быть повышены за счет приложенных упругих деформационных воздействий.

✓ Проведено обоснование выбора двух составов микропроводов с наиболее высокой СОС  $[\text{Co}_{95}\text{Fe}_5\text{Ni}_0]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $[\text{Co}_{45}\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{14}]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  для проведения дальнейших исследований.

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ

### $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ И $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

#### 5.1. Получение и контроль геометрических параметров «толстых» аморфных пластичных микропроводов

Ранее нами на основе сравнительного анализа механизмов кристаллизации аморфных сплавов в двойной системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  [81] и в тройной системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  [82] определена область составов  $[\text{Co}_{100-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y]_{0,75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  (где  $x \leq 60\%$ ,  $y \leq 20\%$ ), перспективных для изготовления «толстых» пластичных аморфных микропроводов с  $d_{\text{жилы}} \geq 50$  мкм. В данной области выбраны два состава  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  с благоприятным соотношением стадий кристаллизации и различным по знаку магнитоупругим эффектом Виллари. В исходные базовые составы дополнительно был введен хром в количестве 2-5% для повышения стабильности ведения процесса получения микропроводов методом Улитовского-Тейлора. Из сплавов выбранных составов 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 стабильные геометрические параметры – отклонение по диаметру на длине 1 м не превышает 2 мкм. Микропровода имеют гладкую блестящую поверхность, не содержащую заметных дефектов, рис. 5.1 а.

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, рис 5.1 б.

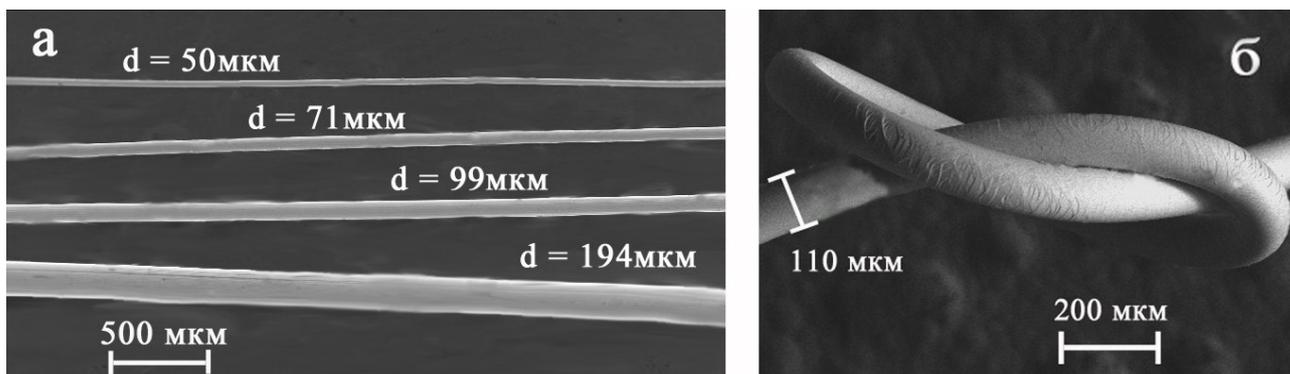


Рис.5.1. Серия микропроводов различных диаметров с удаленной стеклянной оболочкой (а) и вид узла микропровода,  $d_{жс} = 110$  мкм (б) сплава  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$

## 5.2. Термическая стабильность и механизм кристаллизации

Проведен термический анализ микропроводов различных диаметров. Примеры термограмм микропроводов аморфных сплавов двух исследованных составов приведены на рис. 5.2.

Установлено, что все пластичные микропровода являются полностью аморфными. Не отмечено существенного снижения термической стабильности, величины тепловых эффектов, изменения величины температурного интервала между пиками кристаллизации при увеличении диаметра микропровода. Кристаллизация микропроводов обоих сплавов протекает в две близкорасположенные и близкие по величине тепловыделения стадии.

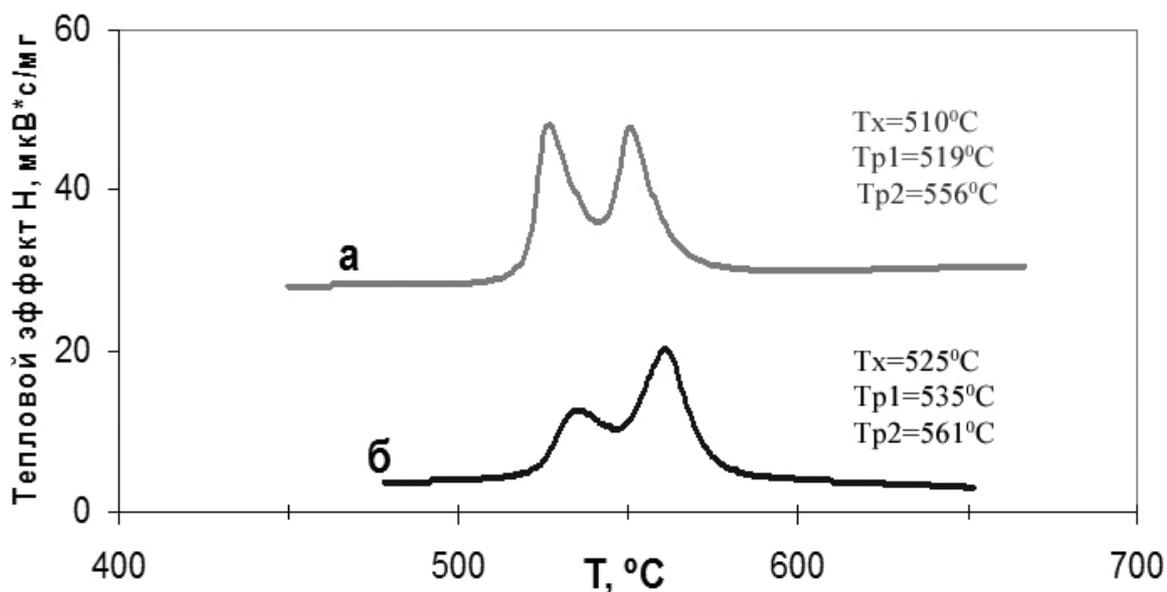


Рис.5.2. ДСК - термограммы быстрозакаленных микропроводов сплавов  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  (а) и  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  (б)

Температуры начала кристаллизации сплавов довольно высокие. Для сплава  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$   $T_x = 510^\circ C$  (рис. 5.2 а), а для сплава  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$   $T_x = 525^\circ C$  (рис. 5.2 б). Температурный интервал между пиками кристаллизации  $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$  составляет 37 и  $26^\circ C$  соответственно.

### 5.3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ также показал наличие 100% аморфной фазы в пластичных микропроводах двух исследуемых составов, рис. 5.3. На этом рисунке также приведены результаты анализа фаз, выделяющихся на первой и второй стадиях кристаллизации. Отмечено, что первая стадия кристаллизации в двух исследуемых сплавах характеризуется образованием твердого раствора кубической симметрии. В случае сплава  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  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  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а в сплаве  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  – образованием смеси фаз со структурой типа A1 и B2.

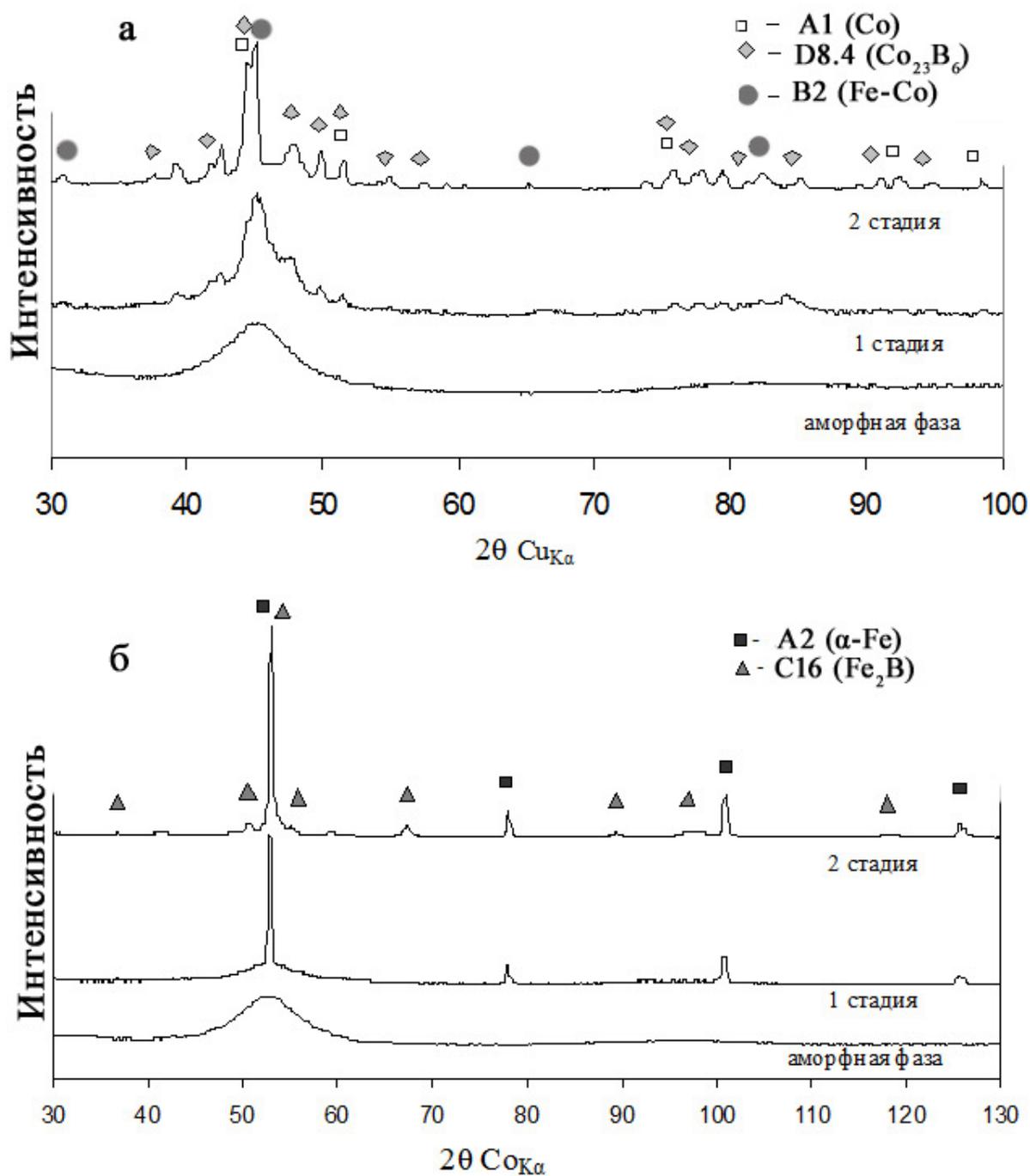


Рис.5.3. Рентгеновские спектры микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  (а) и  $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  (б) в исходном состоянии и после различных стадий кристаллизации

#### **5.4. Факторы, определяющие СОС «толстых» аморфных микропроводов, полученных методом Улитовского – Тейлора**

Обычно высокую СОС объясняют наличием в расплаве кластеров фаз-стеклообразователей с определенными типами решеток [84-86]. При нагреве аморфного сплава с высокой СОС фиксируется широкий температурный интервал устойчивости переохлажденной жидкости  $\Delta T = 60 - 120^\circ\text{C}$  с последующей кристаллизацией фазы-стеклообразователя по полиморфному механизму [31, 87-88]. Ранее, с нашим участием, были установлены структурные типы фаз-стеклообразователей для группы ферромагнитных сплавов с высокой СОС: фаза Лавеса (тип  $\text{MgZn}_2$ ),  $\tau$ -фаза (тип  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{V})_6$ ) и  $\text{Fe}_3\text{P}$  [25-30]. Однако результаты РСА показали, что процесс кристаллизации исследуемых «толстых» аморфных микропроводов происходит без участия фаз-стеклообразователей. Данные ДСК 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 стеклянкой 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.

## 5.5. Механические свойства

### 5.5.1 Испытания на растяжение

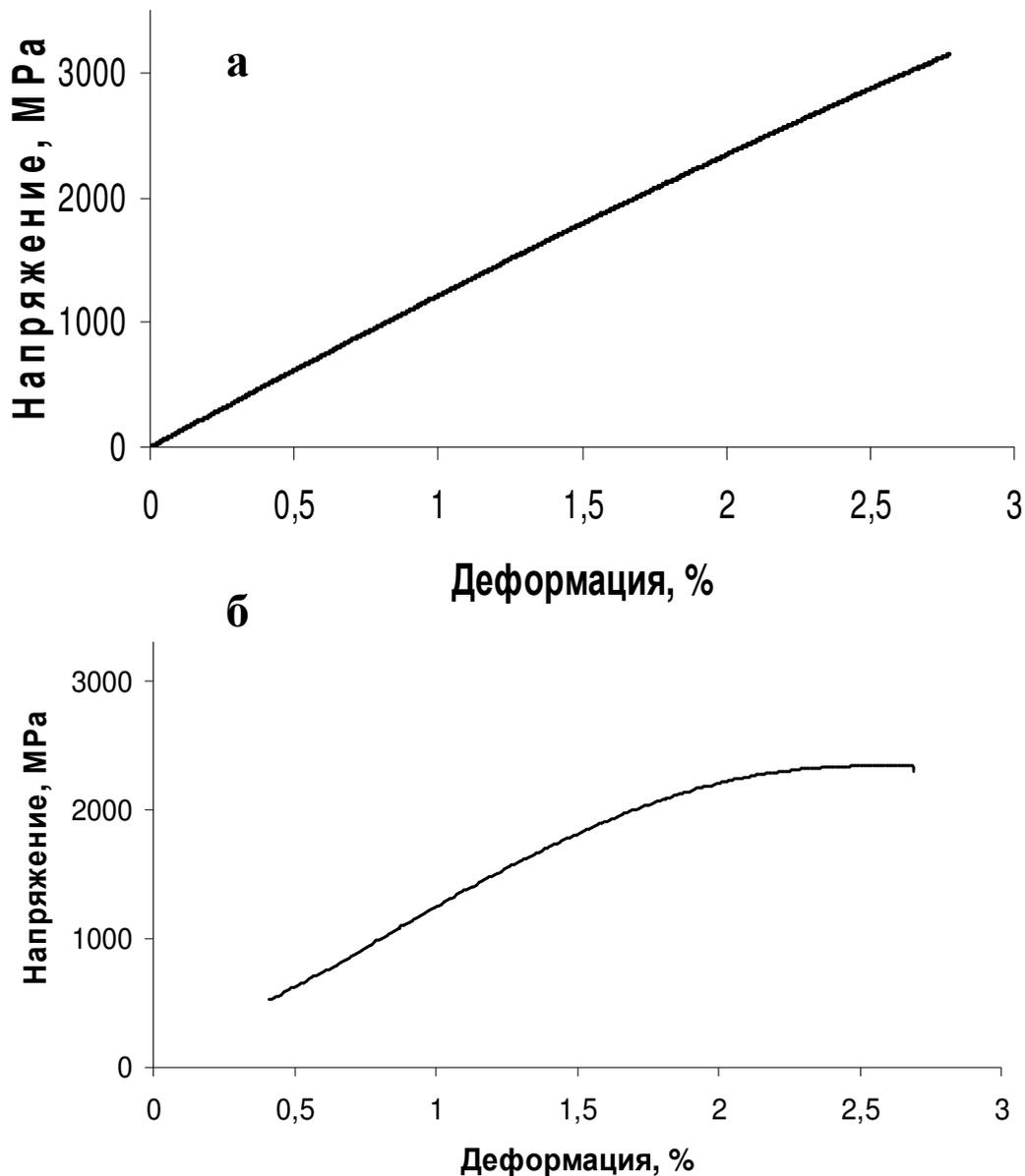
Проведены сравнительные исследования механических свойств сплавов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ , полученных в виде аморфных микропроводов диаметром 85 мкм и аморфных лент. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования свойств стального кристаллического провода из прецизионного сплава 40КХНМВ с повышенной упругостью. Результаты испытаний на растяжение приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

*Механические свойства микропроводов и лент исследуемых сплавов*

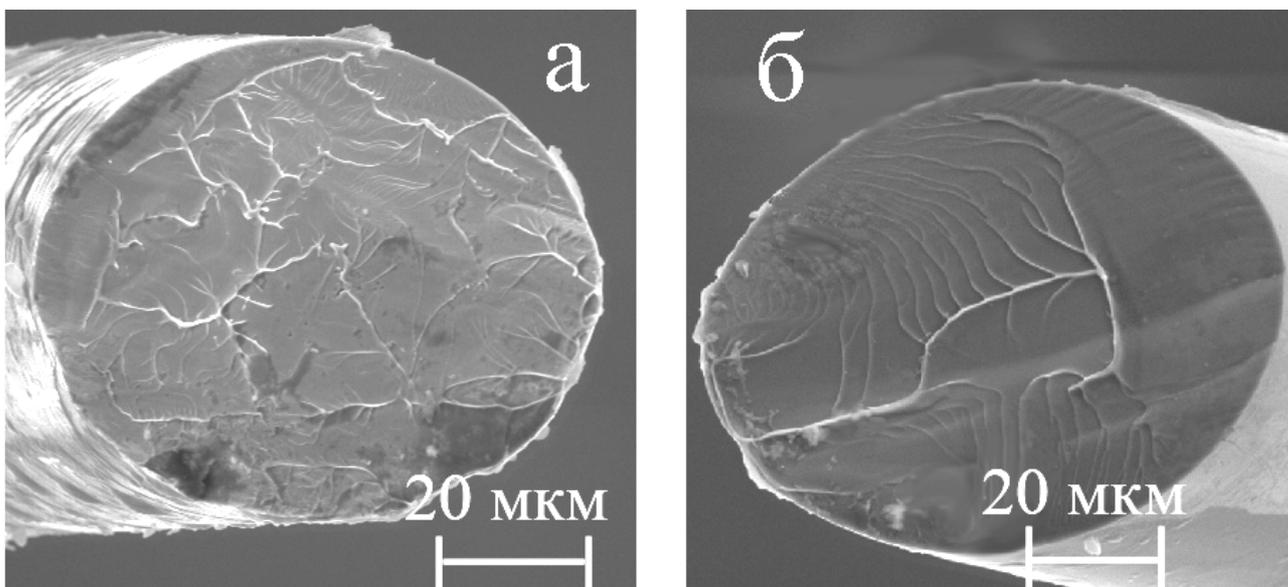
Сплав	Образец	Предел прочности при растяжении $\sigma_b$ , МПа	Модуль Юнга $E$ , ГПа
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	лента	1750 - 1850	120
	микропровод	2900 - 3000	130
$\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	лента	800 - 1000	100
	микропровод	3000 - 3100	100
40КХНМВ	провод	2200 - 2400	130

Как видно из таблицы 5.1, прочность аморфных микропроводов при растяжении в 1,5 - 3 раза выше, чем прочность лент того же состава и превышает прочность высокопрочного стального провода. В отличие от кривой растяжения провода 40КХНМВ, кривая растяжения «толстого» аморфного микропровода сохраняет вид близкий к линейному вплоть до разрушения, рис. 5.4.



*Рис.5.4. Типичный вид кривой растяжения:  
 для «толстых» пластичных аморфных микропроводов исследуемых сплавов (а);  
 для кристаллического провода 40КХНМВ (б)*

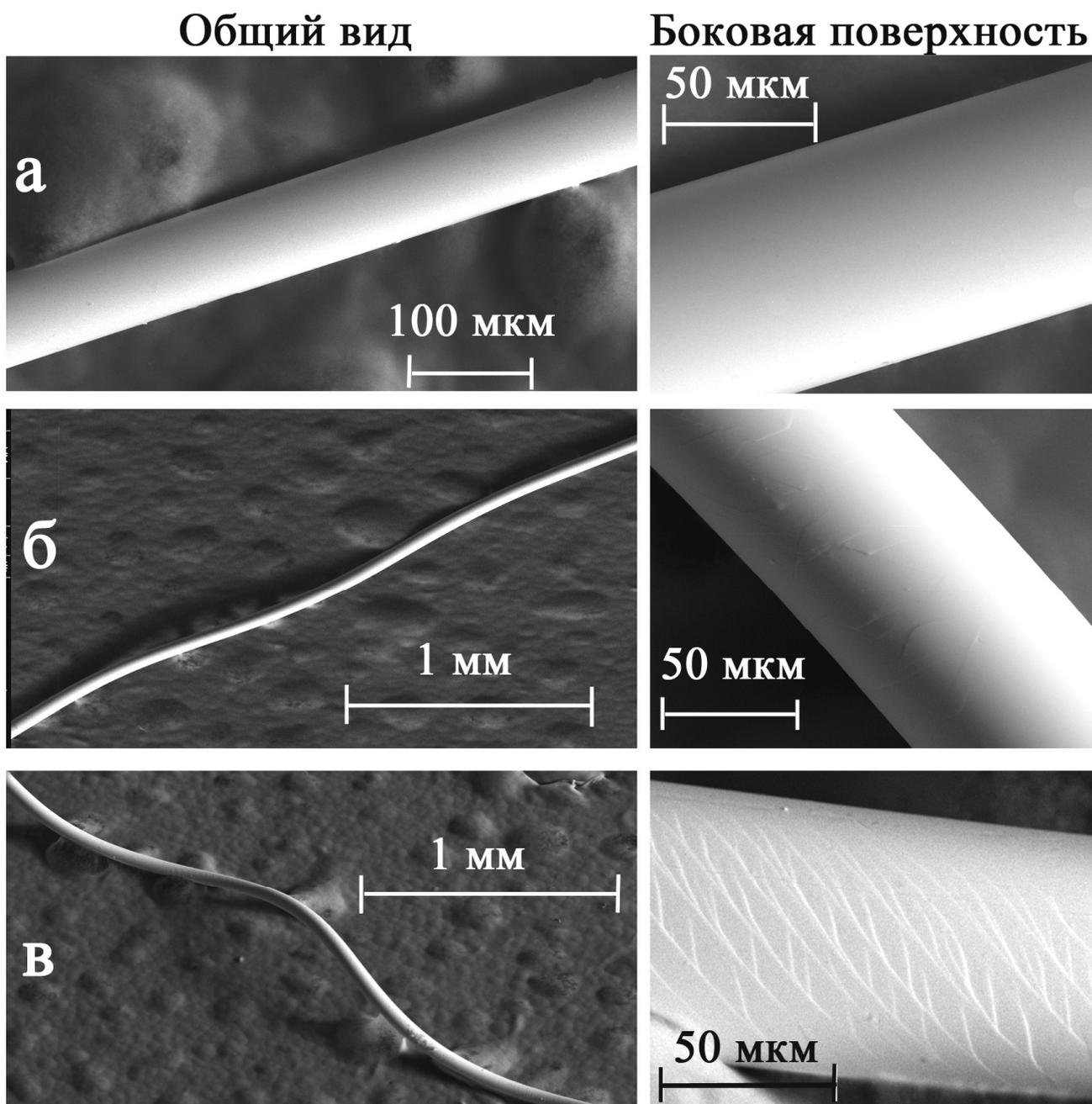
Вид излома «толстых» аморфных микропроводов обоих составов после испытания на растяжение показан на рис. 5.5. Все образцы имеют характерный вязкий венозный излом, отличающийся наличием крупных редких магистральных вен.



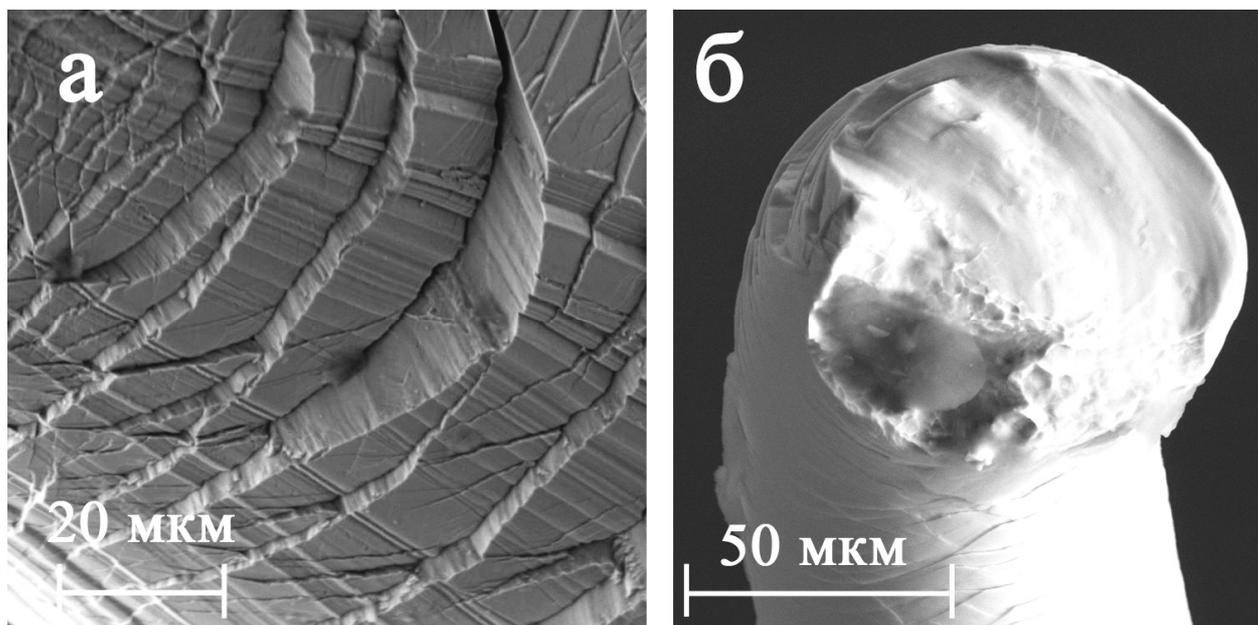
*Рис.5.5. Вид излома аморфных микропроводов  $d = 85$  мкм после испытания на растяжение: сплав  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  (а); сплав  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  (б)*

### **5.5.2. Испытания на кручение**

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, рис. 5.6 а. 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  $45^\circ$  к продольной оси микропровода, рис. 5.6 б. Вблизи места разрушения шаг сетки уменьшается (до 10 мкм) и происходит раскрытие и углубление полос сдвига, рис. 5.6 в, рис. 5.7 а.



*Рис.5.6. Вид поверхности микропровода аморфного сплава  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  ( $d = 80$  мкм) после испытания на кручение:  
 вне зоны пластической деформации (а);  
 в зоне начала пластической деформации (б);  
 в зоне интенсивной пластической деформации вблизи места разрушения (в)*



*Рис.5.7. Вид поверхности микропровода аморфного сплава  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  ( $d = 80$  мкм) после испытания на кручение в месте разрушения: раскрытие полос сдвига (а); вид излома (б)*

Разрушение происходит по одной или нескольким наиболее нагруженным полосам, в месте отрыва наблюдается вязкий венозный излом, рис. 5.7 б.

## **5.6. Магнитные свойства**

### ***5.6.1 Приповерхностные и объемные магнитные свойства***

Были измерены приповерхностные и объемные магнитные характеристики аморфных микропроводов в широком диапазоне их диаметров. Результаты этих измерений представлены на рис. 5.8 и 5.9. Видно, что как приповерхностные, так и объемные значения поля насыщения  $H_S$ , и коэрцитивной силы  $H_C$ , микропроводов увеличиваются с ростом их диаметра. Экспериментально найденные зависимости  $H_S(d)$  и  $H_C(d)$  можно объяснить усилением влияния макроскопического размагничивающего фактора на магнитные свойства изучаемых образцов [89].

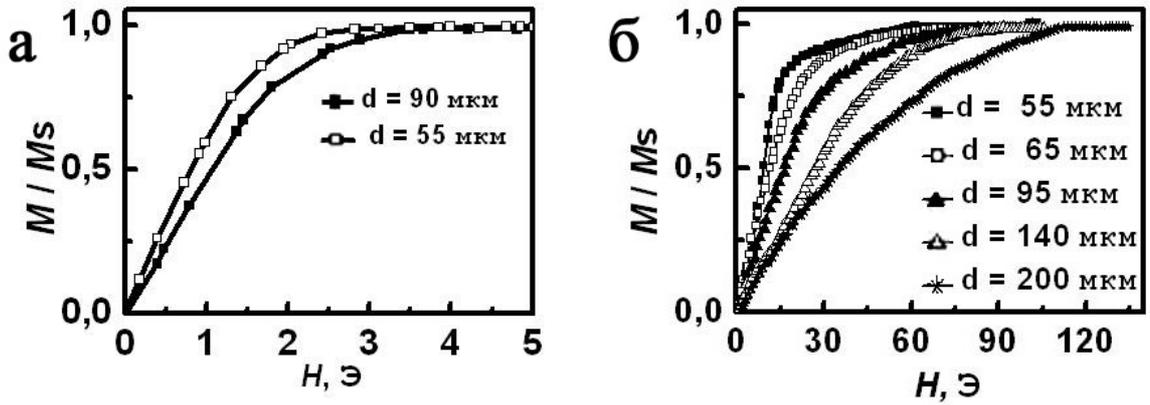


Рис.5.8. Приповерхностные локальные кривые намагничивания, наблюдаемые для  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  (а) и  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  (б) микропроводов на магнитооптическом магнетометре при регистрации магнитооптического сигнала с участка  $(1 \times 0.01) \text{ мм}^2$

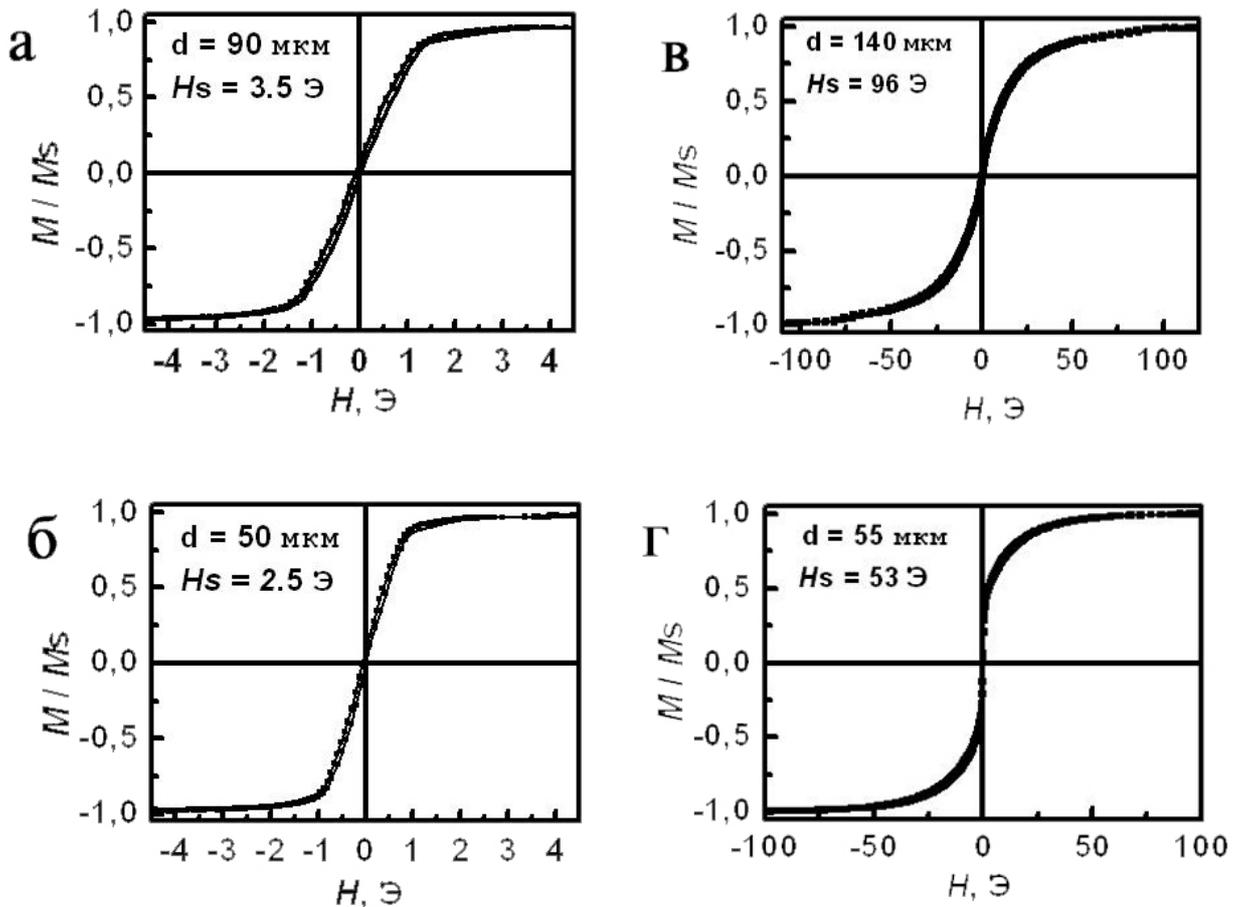


Рис.5.9. Объемные петли гистерезиса, наблюдаемые для  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  (а, б) и  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  (в, г) микропроводов в магнитном поле, приложенном параллельно длине микропровода

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.

### 5.6.2. Магнитоупругое поведение микропроводов

Исследованы особенности магнитоупругого поведения аморфных микропроводов выбранных сплавов при различных деформационных воздействиях. Магнитооптические измерения петель гистерезиса на микропроводах различных диаметров, подвергнутых торсионной деформации в упругой области, позволили получить зависимость коэрцитивной силы от приложенных напряжений. Отмечено пятикратное снижение коэрцитивной силы после закручивания микропровода на 4 рад/см, рис. 5.10.

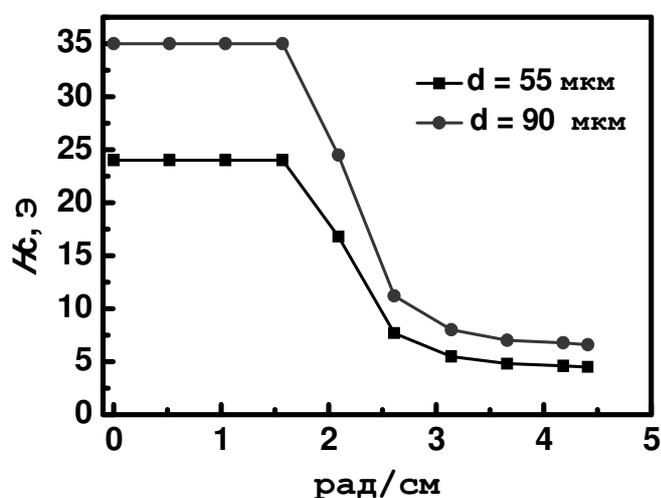
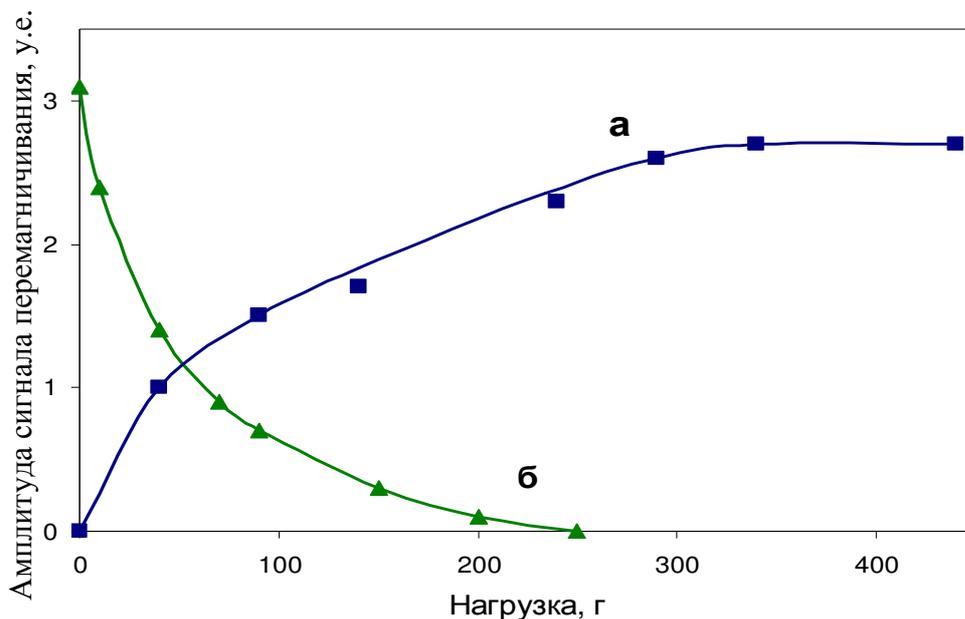


Рис.5.10. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от относительного угла закручивания для микропроводов сплава  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  различных диаметров

На рис. 5.11 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 растёт, для сплава  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  – плавно снижается.



*Рис.5.11. Зависимость амплитуды сигнала перемагничивания от упругих растягивающих напряжений для микропроводов сплавов  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  (а) и  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  (б)*

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.

### **Выводы по главе 5**

✓ Методом Улитовского - Тейлора из сплавов  $Fe_{31}Co_{34}Ni_{10}Si_{10}B_{15}$  и  $Co_{71}Fe_4Si_{10}B_{15}$  получена серия «толстых» пластичных микропроводов без стеклянной оболочки с диаметрами  $d = 50 - 140$  мкм. Микропровода имеют гладкую блестящую поверхность, практически не содержащую дефектов, и сохраняют стабильные геометрические параметры по всей длине.

✓ Аморфные микропровода сплавов  $\text{Fe}_{31}\text{Co}_{34}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  имеют высокую термическую стабильность ( $T_x > 500^\circ\text{C}$ ). Кристаллизация микропроводов при нагреве происходит в две близкорасположенные и близкие по величине тепловыделения стадии без образования фаз – стеклообразователей.

✓ Установлено, что высокая СОС «толстых» микропроводов является результатом благоприятного сочетания термодинамических (реакция расслоения, вязкость, давление оболочки, температура) и кинетических (скорость совместной вытяжки, скорость закалки) факторов.

✓ Микропровода имеют высокие прочностные (3000 МПа) и упругие свойства. Пластическая деформация начинается при нагрузках, близких к пределу прочности и локализуется в узкой зоне разрушения в виде мелкой регулярной сетки полос сдвига на поверхности микропровода. Излом характеризуется наличием крупных редких магистральных вен.

✓ Установлено, что с увеличением диаметра микропроводов их магнитные свойства значительно изменяются: возрастают значения поля насыщения  $H_s$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и наклон петли гистерезиса. Показано, что в «толстых» аморфных микропроводах уровень и вид приложенных внешних напряжений может контролироваться величиной коэрцитивной силы и магнитоупругим эффектом Виллари.

## **ГЛАВА 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ «ТОЛСТЫХ» АМОΡФНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ**

Основываясь на результатах проведенных исследований можно полагать, что совокупность высоких прочностных, пластических, упругих и магнитных свойств микропроводов открывает новые широкие перспективы их использования не только в качестве функциональных, но и в качестве конструкционных материалов. Практический интерес, на наш взгляд, представляют четыре основных направления использования: высокочувствительные сенсоры поля, датчики напряжений и перемещений, композиты с высокими упругими свойствами, стресс – композиты.

### **6.1 «Защитные» технологии**

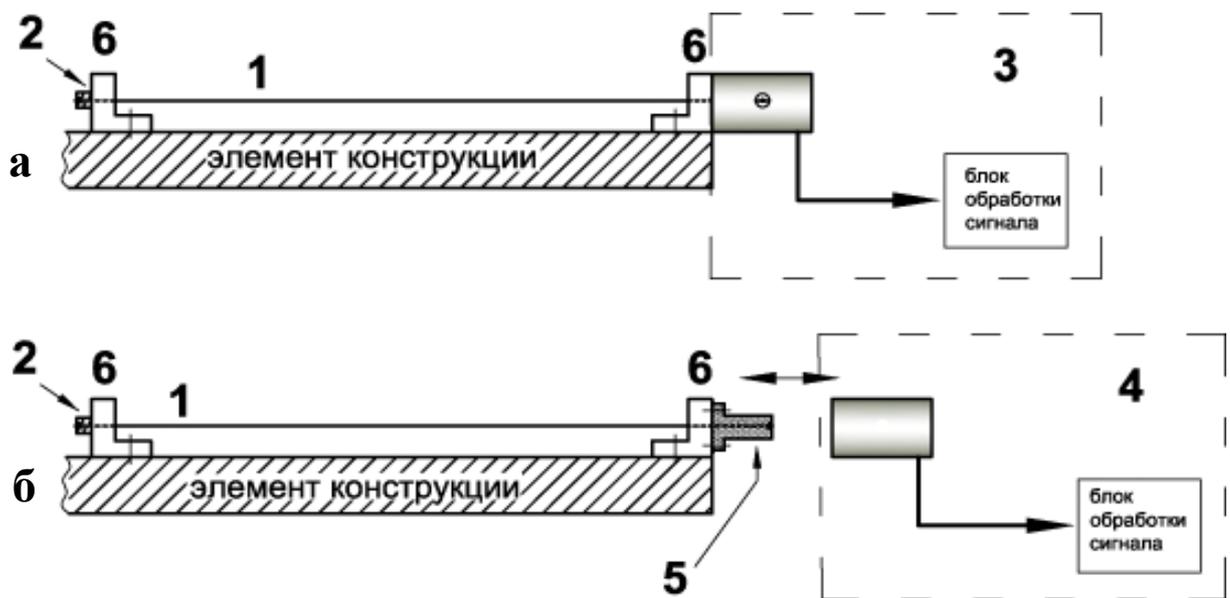
Сенсоры поля – традиционный вид использования аморфных ферромагнитных микропроводов в виде отрезков, которые применяются для защиты от несанкционированного доступа и краж, в качестве высокочувствительных трехмерных магнетометров.

Протяженные микропровода используются для создания широкого спектра радиопоглощающих и экранирующих материалов, работающих в МГц диапазоне, и метаматериалов.

Отсутствие стеклянной оболочки у «толстых» микропроводов обеспечивает высокий уровень и стабильность магнитных и механических характеристик микропровода. Благодаря этому существенно расширяются области применения микропроводов в защитных технологиях: увеличивается частотный диапазон использования; могут быть созданы новые виды защитных покрытий, тканей, экранов, с использованием планарной градиентной раскладки микропровода или различных видов плетения.

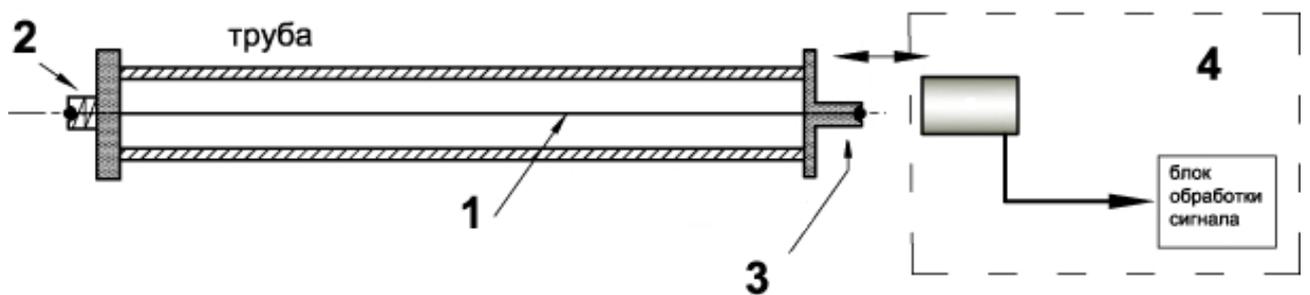
## 6.2 Датчики напряжений и перемещений

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 способ снятия сигнала. Информация о напряжениях, действующих по всей длине микропровода, снимается с небольшого участка микропровода бесконтактным способом. Нами совместно с НПП «Вичел» ведется разработка датчиков на основе «толстого» аморфного ферромагнитного микропровода и системы регистрации. На рисунках показаны принципиальные схемы предложенных датчиков напряжений (рис. 6.1) и перемещений (рис. 6.2) для мониторинга состояния ответственных конструкций. В настоящее время нами проводятся работы по определению областей применения. В принципе, такие датчики могут быть использованы для контроля состояния ледовых переправ и аэродромов, шахт, подвесов, мостов, крыш стадионов, схода лавин и оползней и т.п. Высокие упругие свойства микропровода при приложении торсионных напряжений, контролируемые величиной сигнала перемагничивания микропровода, могут служить основой разработки новых конструкций датчиков момента.



*Рис.6.1. Примеры датчиков напряжений, неподвижно закрепленных на элементе строительной конструкции: со стационарно закрепленным блоком регистрации (а) и со съемным блоком регистрации (б)*

*1 – микропровод, 2 – натяжной винт, 3 – стационарный блок регистрации, 4 – съемный блок регистрации, 5 – место посадки блока регистрации, 6 – крепление*



*Рис.6.2. Пример датчика со съемным блоком регистрации, фиксирующего тепловое расширение трубы строительной конструкции*

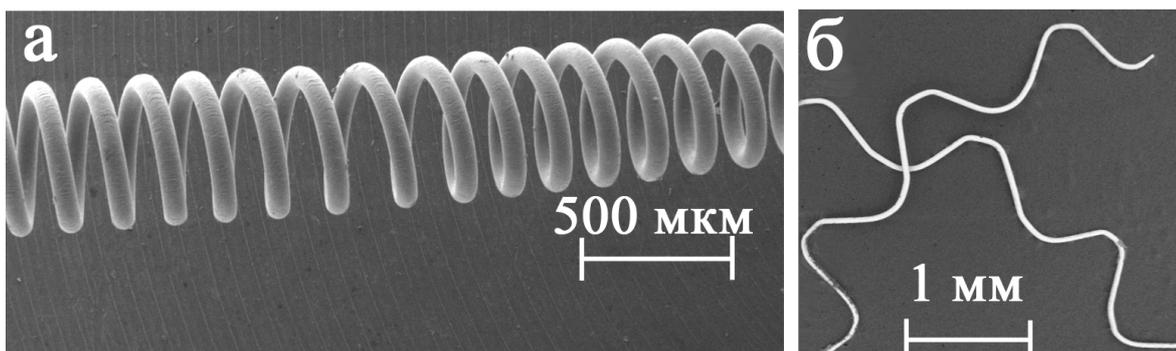
*1 – микропровод, 2 – натяжной винт, 3 – место посадки блока регистрации, 4 – съемный блок регистрации*

### 6.3 Композиты

#### *с высокими упругими свойствами*

Известно, что аморфные сплавы могут быть подвергнуты упругим деформациям растяжением или кручением вплоть до разрушения, однако наличие дефектов в обычных аморфных полуфабрикатах (лентах, отливках, тонких микропроводах) не позволяет реализовать эти свойства. Конструкционный микропровод большого диаметра без стеклянной оболочки, в котором практически отсутствуют дефекты, обеспечивает возможность реализации высоких упругих свойств, обусловленных аморфной структурой.

Среди сплавов, обладающих высокой упругостью, известна группа сплавов на основе титана, получившая название «gum metal» [90]. 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. Дополнительное расширение использования высоких упругих свойств аморфного микропровода может быть связано с возможностью навивки из этого микропровода пружин. Пример пружин, полученных вхолдную в лаборатории ИМЕТ РАН, показан на рис. 6.3.



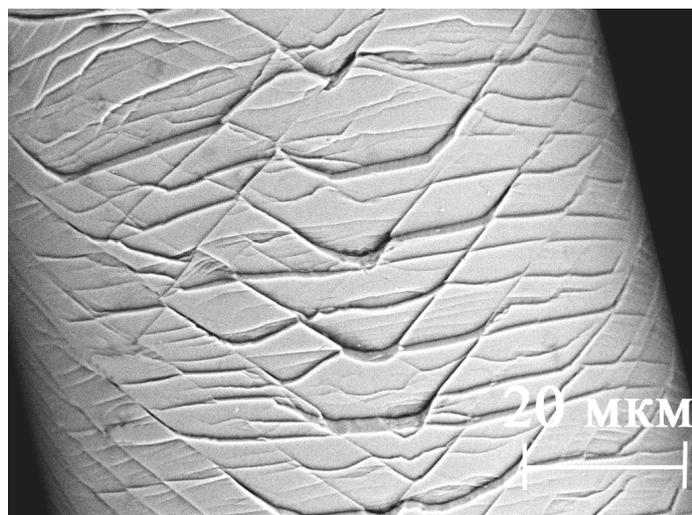
*Рис.6.3. Примеры пружин, полученных из ферромагнитного аморфного микропровода  $d = 80$  мкм Co-сплава: цилиндрическая (а) и плоская (б)*

Возможными областями использования композитов с упругими свойствами могут быть:

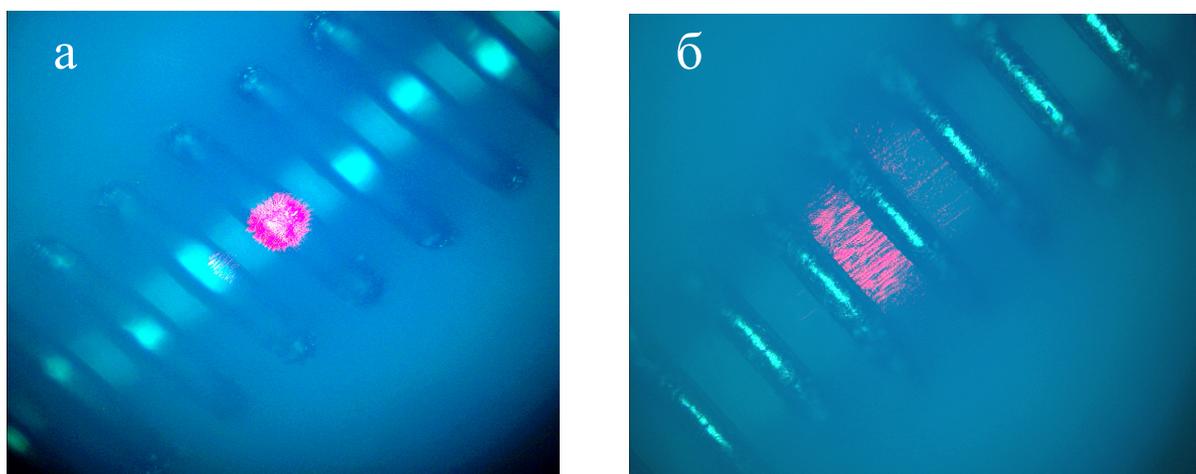
- спортивный инвентарь: горные лыжи, сноуборды, шесты, серфинги, мачты, ракетки, столы для тенниса;
- торсионы, амортизаторы, композитные рамы для велосипедов, мотоциклов, спорткаров;
- системы безопасности: щиты полиции, бамперы, отбойники.

***с особыми оптическими свойствами***

Определенный интерес могут вызывать оптические свойства. Протекание пластической деформации аморфных микропроводов сопровождается появлением сетки полос сдвига на поверхности микропровода [3]. Сетка полос сдвига содержит набор зеркально отражающих поверхностей, рис. 6.4.



*Рис.6.4. Сетка полос сдвига на поверхности пружины из микропровода*



*Рис.6.5. Оптический эффект рассеивания луча лазера на внешней (а) и внутренней (б) поверхности пружины*

Глубина полос сдвига близка к световому диапазону длин волн, поэтому такая поверхность может эффективно рассеивать направленный световой поток. На рисунке показаны оптические эффекты рассеивания луча лазера на внешней (рис. 6.5 а) и внутренней (рис. 6.5 б) поверхности пружины из микропровода.

Возможность рассеяния светового потока микропроводами в сочетании с возможностью нагрева может применяться для защиты стекол кабин пилотов и лобовых стекол автомобилей от направленного светового потока.

## 6.4 Стресс-композиты

Еще одним перспективным направлением применения «толстых» аморфных ферромагнитных микропроводов являются стресс-композиты, интерес к которым в последнее время возрастает [2].

Отличительная особенность стресс-композитов – бесконтактный мониторинг уровня и вида действующих напряжений в ответственных конструкциях в процессе эксплуатации.

Стресс-композит представляет собой полимер, содержащий в качестве силового армирующего элемента «толстый» аморфный микропровод. В качестве связующего полимера в зависимости от задачи могут быть: стеклопластики, углепластики, смолы и другие виды полимеров. Перспективные области использования таких стресс-композитов: узлы летательных аппаратов, строительные конструкции (трубы, панели, арматура) и т.д.

Но для широкого применения таких композитов необходимо решить ряд проблем, связанных с выбором составов микропроводов, разработкой технологии изготовления стресс-композитов, разработкой конструкции датчиков, разработкой принципов регистрации, анализа и обработки информации. Исследования по этим проблемам включено в тематический план работ ИМЕТ РАН на 2014 - 2016 гг.

## 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, вязкость, давление 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 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 с

увеличением диаметра микропроводов их магнитные свойства значительно изменяются: возрастают значения поля насыщения  $H_S$ , коэрцитивной силы  $H_C$  и наклон петли гистерезиса.

6. Показано, что в «толстых» аморфных микропроводах системы  $Fe_{75}Si_{10}B_{15} - Co_{75}Si_{10}B_{15} - Ni_{75}Si_{10}B_{15}$  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.

## Список литературы

1. Zhukova V., Umnov P., Molokanov V., Shalygin A.N. and Zhukov A. Studies of magnetic properties of amorphous microwires produced by combination of by quenching, glass removal and drawing techniques // Key Engineering Materials. – 2012. - V. 495. - P. 280-284.
2. Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials // Progress in Materials Science. – 2013. - V. 58 - P. 183–259.
3. Мохирев И.И., Чуева Т.Р, Заболотный В.Т., Умнов П.П, Умнова Н.В., Молоканов В.В. Прочностные и пластические свойства протяжённых аморфных проводов из Со-сплава, полученных с использованием различных методов быстрой закалки расплава // Деформация и разрушение материалов. – 201. - №7. - С. 31-35.
4. Шалыгина Е.Е., Умнова Н.В, Умнов П.П., Молоканов В.В., Самсонова В.В, Шалыгин А.Н., Рожновская А.А. Особенности магнитных свойств «толстых» микропроводов, полученных методом Улитовского-Тейлора // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54. - Вып.2. - С. 271-276.
5. Davies H. A. Rapid quenching and formation of metallic glasses // Rapidly quenched metals III. - 1978. - Т. 1. - С. 1-21.
6. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния.– М.: Металлургия, 1983. – 168 с.
7. Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. – М.:МИСИС, 2002. – 173 с.
8. Грахам С.Д., Эгами Т. Магнитные свойства аморфных материалов // Сб. Быстрозакаленные металлы. – М.: «Металлургия», 1983. – С.269-274.
9. Masumoto T. // Materials Science of Amorphous Alloys. Ohmu, Tokyo.– 1983.–P.97.
10. Smith C. H. Rapidly Solidified Alloys / ed. H. H. Liebermann. // Marcel

Dekker, New York.–1993.–P.617.

11. Inoue A. et al. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting // Materials Transactions-JIM. – 1995. – Т. 36. – №. 12. – С. 1427-1433.

12. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: «Металлургия», 1986. – 176 с.

13. Цюи С.С. Электрические свойства металлов, закаленных из жидкого состояния // Сб. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. - М.: «Металлургия». – 1986, – С.317-343.

14. Buschow K.H.J. Stability and Electrical transport Properties of Amorphous alloys // J. Physics. F. Metal Physist. – 1983. – №3. – P. 563.

15. Аморфные металлы / Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.; под ред. Ц. Масумото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

16. Глейзер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: «Металлургия», 1992. – 208 с.

17. Inoue A., Shen B. L., Chang C. T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in  $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  system // Acta Materialia. –2004. –V. 52. – Is. 14. – P. 4093-4099.

18. Khandogina E.N., Petelin A.L. Magnetic, mechanical properties and structure of amorphous glass coated microwires // J. Magn. Magn.Mater. – 2002. – V. 249. – P. 55-59.

19. Хандогина Е. Н., Петелин А. Л. , Бирман Ю. А., Фролова И. В. Сверхпластичность аморфного микропровода // Металлофизика. – 1989. – Т. 11.– №2. – С. 106-108.

20. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983, – 145 с.

21. Schneider S., Thiagarajan P. and Johnson W. L. Formation of nanocrystals based on decomposition in the amorphous  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  alloy // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68. – P. 493.

22. Chen H. S. Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses // *Materials Science and Engineering*. – 1976. – Т. 23. – №. 2. – С. 151-154.

23. Lu Z. P., Liu C. T., Porter W. D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses // *Applied physics letters*. – 2003. – Т. 83. – №. 13. – С. 2581-2583.

24. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N. Glass Forming Ability, Structure and Properties of Ti- and Zr- Intermetallic Compound Based Alloys // *Key Eng. Mater.* – 1990. –V. 40-41. – P. 319-332.

25. Дьяконова Н.П., Захарова Е.А., Молоканов В.В., Петржик М.И., Свиридова Т.А. Формирование аморфного состояния в сплаве с высокой стеклообразующей способностью  $Fe_{61}Co_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$  методами механического сплавления и закалки расплава // *Перспективные материалы*. – 2002. – №5. – С. 46-53.

26. Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Дьяконова Н.П., Свиридова Т.А., Захарова Е.А. Новый объемно-аморфизируемый сплав на основе железа: выбор состава, получение, структура и свойства // *Перспективные материалы*. – 2003. – №1. – с.1-8.

27. Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Кашин В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П., Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых стержней объемного аморфного сплава на основе железа // *Перспективные материалы*. – 2003. – №3. – С.10-16.

28. Diakonova N.P., Sviridova T.A., Zakharova E.A., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. Formation of amorphous state in bulk glass-forming Fe-based and Zr-based alloys by mechanical alloying *Materials Sciences Forum // Journal of Metastable & Nanocrystalline Materials*. – 2003. – V. 15-16. – P. 673-678.

29. Чуева Т.Р. Влияние способов аморфизации объемного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5Ga_2C_6B_4P_{10}Si_1$  на механизм кристаллизации // *Перспективные*

материалы. Спец. выпуск. Доклад на V ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – 2008. – С. 371-375.

30. Lad'yanov V.I., Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Chueva T.R. and Molokanov V.V. On the solidification of the  $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$  bulk-amorphized alloy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – Is.2/ – P. 65-71.

31. A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. // *Acta materialia*.–2000.–V.48.–P.279-306.

32. Zhang T., Inoue A. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B System // *Materials Transactions (Japan)*. – 2001. – Т. 42. – №. 6. – С. 1015-1018.

33. Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / Под ред. Г-Й Гюнтеродта и Г. Бека – М.: Мир. 1983, – С. 330-333.

34. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 360 с.

35. Гойхенберг Ю.Н. и др. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации // *Вестник ЮУрГУ*. – 2011. – № 14. – С. 24-28.

36. Lee M.C., Lin C.Y., Chin T.S. High permeability nano-crystalline FeSiBTaAg ribbons obtained by direct casting // *Intermetallics*. – 2007. – Т. 15. – №. 12. – С. 1564-1567.

37. Shahri F. et al. Structural characterization and magnetoimpedance effect in amorphous and nanocrystalline AlGe-substituted FeSiBNbCu ribbons // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2007. – Т. 312. – №. 1. – С. 35-42.

38. Inoue A. et al. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method // *Materials Transactions, JIM (Japan)*. – 1992. – Т. 33. – №. 10. – С. 937-945.

39. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В. и др., Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава // *Перспективные материалы*. – 2006. – №2. – С. 5-14.

40. Astefanoaei I., Radu D. and Chiriac H. Internal stress distribution in DC joule-heated amorphous glass-covered microwires // *J.Phys.:Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. –P. 2689-2716.
41. Carara M., Sossmeier K.D., Viegas A.D.C., Geshev J., Chiriac H., Sommer R.L. Study of CoFeSiB glass-covered amorphous microwires under applied stress // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – C. 033902.
42. УМНОВ П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т., Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья // *Перспективные материалы.* – 2010. – №2. – С. 87-91.
43. Sergueeva A.V., Walleser J., Zhou J., Meacham B.E., Branagan D.J. Ductile high strength microwires from glassy nanosteel alloys // *Materials Science and Engineering.* – 2012. –V. A 534. – P. 603– 608.
44. Branagan D.J., Zhou J., Meacham B.E., Sergueeva A.V. Achieving Usable Ductility in Glassy Nanomaterials // *Advanced Materials & Processes.* – 2010. – V. 168. – Is.10. – P. 25–31.
45. Inoue A. et al. Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  Alloy // *Materials transactions-JIM.* – 1993. – Т. 34. №12– С. 1234-1234.
46. Zhang T. et al. Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K // *Mater. Trans. JIM.* – 1991. – Т. 32. – №. 11. – С. 1005-1010.
47. Amiya K., Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-Cu-M (M = Ag, Pd) bulk amorphous alloys // *Materials Transactions, JIM(Japan).* – 2000. – Т. 41. – №. 11. – С. 1460-1462.
48. УМНОВ П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при

получении микропровода из магнитомягкого сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  // Перспективные материалы. – 2009. – №1. – С. 79-85.

49. M.C. NARASIMHAN, US Patent 4 142 571 (1979).

50. ОАО «Ашинский металлургический завод» – <http://www.amet.ru/>

51. Шалыгина Е.Е. Абросимова Н.М, Комарова М.А, Молоканов В.В. Исследование магнитных свойств и микромагнитной структуры многокомпонентных  $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$  аморфных лент // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – №. 9. – С. 127-130.

52. W. L. Johnson. Bulk amorphous metal –An emerging engineering material // JOM. – 2002. – V. 54. – Is.3. – P. 40-43

53. Inoue A., Zhang T., Masumoto T. Production of amorphous cylinder and sheet of  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  alloy by a metallic mold casting method // Mater. Trans. JIM. – 1990. – Т. 31. – №. 5. – С. 425-428.

54. Саунин В. Н. и др. Формирование объемных магнитно-мягких материалов с нано-и аморфной структурой методом плазменного напыления // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №. 1. – С. 22-31.

55. Koch C.C. Amorphization by mechanical alloying. // J. of Non-Crystalline Solids.–1990.–V.117-118.–P.670-678.

56. Chueva T.R., Dyakonova N.P., Molokanov V.V., Sviridova T.A. Bulk amorphous alloy  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{P}_{10}\text{Si}_1$  produced by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. –2007. – V. 434–435. – P. 327–332.

57. Masumoto T., Ohnaka I., Inoue A., Hagiwara M. Production of Pd-Cu-Si amorphous wires by melt spinning method using rotating water // Scripta Metallurgica. – 1981. – V. 15. – P. 293-296.

58. Inoue A., Hagiwara M., Masumoto T. Production of Fe-P-C amorphous wires by in-rotating-water spinning method and mechanical properties of the wires // J. Mat.Sci. – 1982. – V. 17. – P. 580-588.

59. Воркачев К.Г., Чуева Т.Р., Мохирев И.И., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. Дефекты аморфных металлических

проводов, полученных различными методами быстрой закалки расплава // Перспективные материалы. – 2010. – №4. – С. 76-82.

60. Taylor G.F. Method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses // *Physical Review*. – 1924. – V. 23. – P. 655-660.

61. Taylor G.F. Process and apparatus for making Filaments, Patented Feb. 24, 1931, United States Patent Office, 1, 793, 529.

62. Улитовский А.В., Аверин Н.М., А.С. № 161325 СССР, МКИ G 01 C 29/00. Способ изготовления металлической микропроволоки. Заявлено 01.04.48г., опубликовано 19.03.64г., Бюл. №7, стр.14.

63. Улитовский А.В., Маянский И.М., Авраменко А.И., А.С. № 128427 СССР, МКИ H 01 B 13/06. Способ непрерывного изготовления микропроволоки в стеклянной изоляции. Заявлено 08.09.50г., опубликовано 15.05.60г., Бюл. №10, стр.14.

64. Красиньков В.Г., Рейман Л.В., Трояновский В.В., А.С. №149138 СССР МКИ H 01 B 13/06. Способ непрерывного изготовления литых микропроводов в сплошной стеклянной изоляции. Заявлено 05.08.57г., опубликовано 05.02.65г., Бюл. №3, стр.131.

65. Шпирнов В.А. Тонкие нити. – М.: Московский рабочий, 1980. – 152 с.

66. Vázquez M. Giant magneto-impedance in soft magnetic "Wires" // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 226-230. – Part 1. – P. 693-699.

67. Kraus L., Frait Z., Pirota K.R. and Chiriac H., Giant magnetoimpedance in glass-covered amorphous microwires // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V.254-255. – P. 399-403.

68. Шалыгина Е.Е., Комарова М.А., Молоканов В.В. Магнитооптическое исследование микромагнитной структуры и процессов намагничивания  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{15}$  аморфных микроволокон // *ЖЭТФ*. – 2002. – Т.122. –№3 (9). – С. 593.

69. Morón C. and García A. Giant magneto-impedance in nanocrystalline glass-covered microwires // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – V. 290-291. – Part 2. – P. 1085-1088.

70. Hauser H., Kraus L., Ripka P. GIANT Magnetoimpedance Sensors // IEEE Instrumentation & Measurement Magazine. – 2001. – V.4. – Is.2. – P. 28-32.

71. Умнов П.П., Умнова Н.В., Стегнухин А.А., Лавренюк А.В., Самсонова В.В., Молоканов В.В. Влияние условий закалки на структуру и свойства «толстого» провода, полученного методом Улитовского – Тейлора // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – №11. – С. 11-14.

72. Умнов П.П., Молоканов В.В., Куракова Н.В., Шалыгин А.Н., Гришин В.Н., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила – стеклянная оболочка // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – №10. – С. 40-46.

73. Умнов. П.П., Шалимов Ю.С., Шалыгин А.Н., Филиппов А.В. Способ изготовления проволоки из аморфного сплава // Патент РФ №2430443. Заявка 20.10.2009. Опубликовано 27.04.2011. (RU2009138455 (A) — 2011-04-27)

74. Умнов П.П., Стегнухин А.А., Лавренюк А.В., Петракова Н.В., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. Механизм удаления стеклянной оболочки с "толстого" аморфного провода из Со-сплава, полученного методом Улитовского-Тейлора // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 4. – С. 78-83.

75. Воркачев К.Г., Мохирев И.И., Чуева Т.Р., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. Механические свойства «толстых» аморфных металлических проводов, полученных методом Улитовского – Тейлора // Металлы. – 2010. – №4. – С. 93-98.

76. Zhukova V., Umnov P., Molokanov V., Shalygin A.N., Talaat A., and A. Zhukov. Magnetic Properties and GMI Effect of Ductile Amorphous Microwires // IEEE transactions on magnetics. – 2012. – V. 48. – №. 11. – P. 4034-4037.

77. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов и С.А. Погодин / АН СССР, Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – М.- Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.

78. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Издание четвертое дополненное. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1940. – 562 с.

79. Larin V.S., Torcunov A.V., Zhukov A., González J., Vazquez M. and Panina L. Preparation and properties of glass-coated microwires // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – V. 249. – Is.1-2. – P. 39-45.

80. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Митом.– 2000.–№8.– С. 16-19.

81. Чуева Т.Р., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В. Условия формирования «толстых» пластичных аморфных Fe – Co микропроводов в системе  $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$  –  $Co_{75}Si_{10}B_{15}$  // Перспективные материалы. – 2014. – №1. – С. 49-54.

82. Чуева Т.Р., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В. 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. – 2014. – №3. – С. 34 -39.

83. Qin F.X., Pankratov N., Peng H.X., Phan M.H., Panina L.V., Ipatov M., Zhukova V., Zhukov A. and Gonzalez J. Novel magnetic microwires-embedded composites for structural health monitoring applications // Journal of applied physics. – 2010. – V.107. – P. 09A314.

84. Петржик М.И., Молоканов В.В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // Изв. РАН, сер. Физическая. – 2001. – Т. 65. – №10. – С. 1384-1389.

85. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N. Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system: Glassforming ability, structure and properties // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – V. 117–118. – Part 2. – P. 789–792.

86. Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G. e.a. Preparation of amorphous  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying // J. Appl. Lett. – 1983. – V. 43. – №11. – P. 1017-1019.
87. Inoe A., Wang X. M. Bulk amorphous FC20 (Fe-Si-B) alloys with small amount of B and thin crystallized structure and mechanical properties // Acta Materia. – 2000. – V.48. – P. 1383.
88. Schlorke N., Eckert J., Schultz L. Thermal and magnetic properties of bulk glass forming Fe–Al–P–C–B–(Ga) alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – V. 32. – P. 855-861.
89. Nderu J.N., Shinokawa Y., Yamasaki J., Humphrey F.B., Ogasawara I. Dependence of magnetic properties of  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{78}\text{Si}_7\text{B}_{15}$  amorphous wire on the diameter // IEEE Trans. Magn. – 1996. – V. 32. – P. 4878-4880.
90. Saito T., Furuta T., Hwang J.-H., Kuramoto S., Nishino K., Suzuki N. et al. Multi functional titanium alloy "Gum Metal" // Materials Science Forum. – 2003. – V. 426-432. – Is.1. – P. 681-688.