

На правах рукописи

Умнов Павел Павлович

**Получение и свойства одномерных наноаморфных композитов на
основе ферромагнитных сплавов**

Специальность 05.16.06

“Порошковая металлургия и композиционные материалы”

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Научный руководитель: академик РАН Ковнеристый Ю.К.
доктор физико-математических наук
Заболотный Владимир Тихонович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Герасимов Сергей Алексеевич

кандидат технических наук
Кобелева Любовь Ивановна

Ведущая организация: ФГУП “ЦНИИчермет им. И.П.Бардина”

Защита состоится 20 мая 2009 г. в 14-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.060.02 Учреждения Российской академии
наук Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по
адресу: 119991, ГСП – 1, Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения
Российской академии наук Института металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук



Шелест А.Е.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и в разработке новых металлических материалов, обладающих не только более высокими свойствами, но и таким сочетанием физических, механических, и химических свойств, которое не может быть достигнуто на базе традиционных материалов. Таким новым классом материалов являются одномерные композиты, в которых один из металлических компонентов имеет аморфную структуру.

Такие одномерные наноаморфные композиты обладают особым типом магнитной структуры, состоящей из продольного домена, окруженного кольцами или сеткой поперечных доменов. Взаимодействие доменов приводит к появлению сверхвысоких резонансных свойств таких композитов: гигантского магнитного импеданса, электромагнитных, акустомагнитных и других. Поэтому применение таких композитов нарастает лавинообразно.

Известно, что нанесение тонкого (0,5–10 мкм) покрытия оказывает существенное влияние на физико-механические свойства металлического материала в целом. Достижимый уровень свойств композиционного материала определяется синергетическим эффектом влияния измененного приповерхностного слоя на процессы деформации и разрушения материала. Использование этого эффекта является основой для создания принципиально нового типа композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, состоящих из высокопрочного провода – основы покрытого аморфным металлическим слоем.

Особенность получения таких одномерных композитов в том, что процесс получения идет непрерывно в две стадии: формирование композита заданной геометрии за счет взаимодействия аморфизируемого расплава со вторым компонентом и закалка композита для формирования аморфной структуры.

Для широкого использования нового класса материалов необходимо решить ряд задач:

Первая группа задач связана с разработкой и совершенствованием новых методов получения, обеспечивающих получение одномерного композита с аморфной структурой и стабильными геометрическими параметрами.

Вторая группа задач связана с выявлением особенностей формирования различных типов быстрозакаленных структур и влияния их на свойства композитов.

Третья группа задач связана с определением характерных типов дефектов, их влияния на свойства композитов и выборе путей, способствующих их снижению.

Четвертая группа задач вытекает из первых трех и связана с определением перспективных областей использования.

Цель работы.

1. Разработать лабораторные макеты установок по получению одномерных наноаморфных композитов: аморфный (нанокристаллический) провод-основа, покрытый стеклянной оболочкой и кристаллический провод-основа, покрытый аморфным (нанокристаллическим) металлическим слоем.
2. С использованием новой установки для получения одномерного композита определить возможный диапазон диаметров микропровода магнитомягкого Со-сплава. Исследовать влияние скорости вытяжки и условий закалки на стабилизацию аморфной структуры микропровода с различными диаметрами металлической жилы.
3. Исследовать влияние внутренних напряжений на структуру и свойства композита первого типа - аморфный (нанокристаллический) провод-основа Со-сплава, покрытый стеклянной оболочкой.
4. Определить основные типы дефектов наноаморфных композитов и возможные пути их снижения.
5. Определить перспективные области использования одномерных наноаморфных композитов.

Научная новизна.

Обнаружен эффект протекания процесса аморфизации металлической жилы в стеклянной оболочке при низких скоростях вытяжки ($V_d \geq 4$ м/с) за счет адиабатического сжатия, сопровождающего процесс затвердевания, даже без использования дополнительного охлаждения водой.

Показано, что при изменении скорости вытяжки в микропроводе может быть зафиксировано не только аморфное состояние, но и стадия расслоения исходного расплава с образованием двух аморфных фаз, а также начальная стадия процесса гетерогенной кристаллизации.

Установлено, что увеличение внутренних напряжений приводит к росту термической стабильности, прочностных и резистивных характеристик, повышению коэрцитивной силы и уменьшению амплитуды гигантского магнитного импеданса аморфной жилы микропровода.

Обнаружен эффект формирования двухфазной магнитной структуры в быстрозакаленной жиле микропровода. Определены условия проявления эффекта в “толстых” и “тонких” образцах.

Практическая значимость.

Разработаны лабораторные макеты установок по получению одномерных наноаморфных композитов: аморфный (нанокристаллический) провод-основа, покрытый стеклянной оболочкой, и кристаллический провод-основа, покрытый аморфным (нанокристаллическим) металлическим слоем.

Получен аморфный микропровод магнитомягкого Со-сплава с широким диапазоном диаметров жилы: от 0,6 до 120 мкм и образцы кристаллического провода-основы, покрытого аморфным металлическим слоем Со-сплава.

Определены основные типы дефектов одномерных наноаморфных композитов. Исследовано влияние дефектов на свойства композитов и предложены пути снижения дефектов.

Определены перспективные области использования новых наноаморфных композитов в качестве материалов с высокими магнитными, резистивными, оптическими и прочностными характеристиками.

Положения выносимые на защиту:

- Условия получения одномерных наноаморфных композитов;
- Влияние скорости вытяжки на формирование аморфной структуры в “толстой” и “тонкой” жиле микропровода;
- Влияние внутренних напряжений на структуру и свойства одномерного наноаморфного композита первого типа.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

- Thirteenth international conference on Liquid and amorphous metals LAM13, Ekaterinburg. (8-14 июля 2007);
- 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials. Greece. Corfu. (26-30 августа 2007);
- 1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications conference Jeju island, Korea. (28 мая-1 июня 2007);
- Международной научно-технической конференции “Материалы, изделия и технологии пассивной электроники”, г. Пенза. (18-21 сентября 2007 г.);
- Ежегодной конференции молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. (2005-2007гг.);
- Всероссийской научной конференции молодых учёных и специалистов «Материалы ядерной техники: от фундаментальных исследований к инновационным решениям» (МАЯТ-ОФИЭ-2006);
- IV Научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые градиентные и слоистые композиты», Ершово, Москва, (21 – 24 ноября 2006 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 131 странице, содержит 77 рисунков, 2 таблицы. Список литературы включает 113 источников.

Содержание работы.

Во введении показана актуальность проблемы создания одномерных наноаморфных композиционных материалов, обладающих сочетанием высоких физических, механических и химических свойств, которое не может быть достигнуто на базе традиционных быстрозакаленных материалов: аморфных, объемных аморфных, нанокристаллических. Сформулированы основные проблемы, которые необходимо решить для широкого использования нового класса материалов.

В первой главе дан обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный описанию известных методов получения, анализу основных факторов, влияющих на структуру и свойства одномерных наноаморфных композитов.

Одномерные композиты могут быть двух типов: первый тип - аморфный (нанокристаллический) провод-основа, покрытый оболочкой, второй тип - провод-основа (пучок проводов), покрытый аморфным (нанокристаллическим) металлическим слоем или несколькими слоями металлов с различными свойствами.

Показано, что существующие варианты конструкций установок нуждаются в доработке для получения наноаморфных композитов с высоким уровнем свойств.

Отмечено, что основным фактором, влияющим на структуру и свойства наноаморфных композитов первого типа – микропровода в стеклянной оболочке, является наличие значительных внутренних напряжений в аморфной жиле. Эти напряжения определяют уровень магнитных, физических свойств композита.

Систематических исследований по влиянию литого аморфного покрытия на свойства одномерного композита второго типа пока не проводилось. Наличие металлического покрытия с аморфной структурой позволяет создать особую доменную структуру композита, использовать такие материалы в качестве высокопрочных.

На основании обзора литературных данных сформулированы цели настоящего исследования.

Во второй главе сформулирован общий принцип получения одномерных наноаморфных композитов, рис.1.

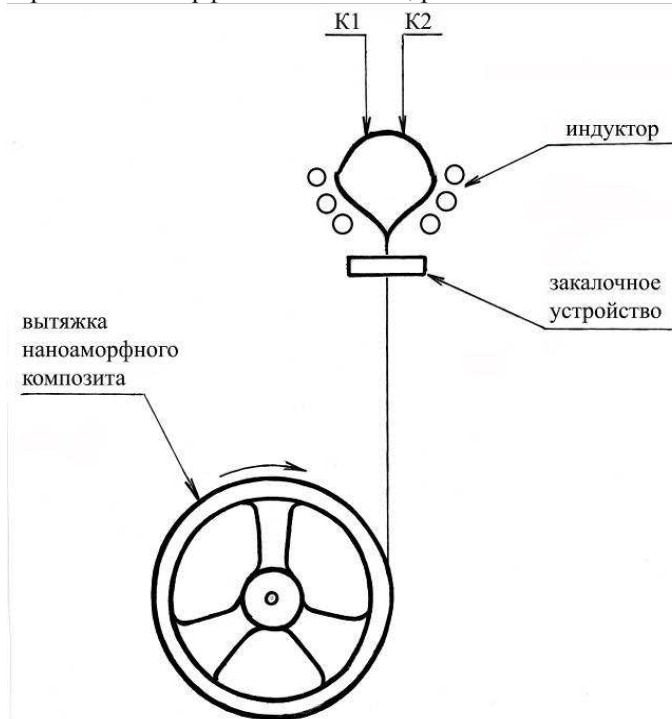


Рис.1. Принцип получения наноаморфного композита.

Каждый из двух компонентов K1 и K2 с заданной скоростью подается в зону нагрева. В этой зоне происходит расплавление одного из компонентов и формоизменение, приводящее к образованию композита заданной геометрии. После стадии закалки, обеспечивающей образование аморфной структуры замороженного расплава, композит сматывается на барабан.

Основным требованием поддержания непрерывного процесса получения композита является выполнение условия сохранения динамического баланса массы процесса.

Приведены описания разработанных лабораторных макетов установок по получению одномерных наноаморфных композитов. Отмечены основные преимущества новых установок по сравнению с существующими.

Установка для получения композита первого типа позволяет получать образцы в непрерывном и капельном режимах в атмосфере инертного газа. Она оснащена современными приборами для точного контроля и поддержания заданной температуры расплава. Конструкция установки

позволяет снизить уровень вибрационных воздействий на расплав. Механизмы перемещения и смотки обеспечивают возможность получения композитов в широком диапазоне диаметров.

В установке для получения композита второго типа реализована схема вертикального протягивания провода-основы через каплю расплава, с последующей закалкой в специально сконструированном закалочном устройстве. Предусмотрен точный контроль и поддержание температуры расплава, скорости протяжки провода, устройство регулирования зоны контакта провода с расплавом.

Для приготовления сплавов использовали компоненты чистотой не ниже 99,8%. Бор вводили в состав сплава в виде лигатуры $\text{Co} + 20\% \text{B}$. Слиток, весом 150 г., готовили в вакуумной печи сопротивления в корундовом тигле. Для повышения чистоты сплава в процессе подготовки расплава проводили вакуумирование, обработку гелий – водородной смесью и гомогенизацию.

Стержни быстрозакаленного прекурсора получали насыщением расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с последующей закалкой в воде. Соответствие слитка и прекурсора заданному составу контролировали методами химического и термического анализов.

Образцы - эталоны сплавов с аморфной структурой получали методами быстрой закалки. Ленту - спиннингованием струи расплава на медный диск (Melt Spinning). Провод – спиннингованием струи расплава во вращающийся слой воды (INROWASP). Микропровод - методом Улитовского – Тейлора на установке фирмы Tamag Ibérica S.L.

Термический анализ лент и микропровода в диапазоне 20-1500°C проводили с использованием микрокалориметров DSC-111 SETARAM, SETSYS EVOLUTION и установки ВДТА-7. Способность к стеклообразованию определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по величине теплового эффекта кристаллизации аморфной фазы. Полученный тепловой эффект сравнивали с величиной теплового эффекта кристаллизации аморфной ленты - эталона.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного CoK_α излучения. Интервал углов съемки $2\theta=10-130^\circ$, шаг съемки $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки 6 секунд. Объемные доли фаз оценивали по результатам “подгонки” экспериментального спектра к линейной комбинации расчетных спектров фаз и задаваемого полиномом фона.

Анализ образцов микропровода методом растровой электронной микроскопии проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. При определении размеров изображений, полученных в режимах вторичной эмиссии и обратно рассеянных электронов относительная погрешность составляла $\pm 5\%$.

Микроструктурный анализ проводили с использованием оптического микроскопа с цифровой обработкой изображения Axiovert 25 CA (Zeiss). Исследовали структуру слитка, прекурсора, поперечного среза микропровода, геометрические параметры по длине микропровода, структуру поверхностного слоя композитов.

Микротвердость быстрозакаленных стержней, лент и микропровода измеряли на нетравленных образцах методом Виккерса на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н и 1 Н. Погрешность измерений составляла около 5%.

Для анализа поперечного сечения микропровода методом Oliver-Pharr был использован атомно-силовой микроскоп. Наноиндентирование проводили с использованием Nanohardness testor (CSM Inst.) индентором Берковича при нагрузках 2-10 мкН с шагом перемещения индентора 250 нм. В этом случае размер стороны отпечатка не превышал 1 мкм.

Образцы композитов испытывали на универсальной испытательной машине "Instron 3382" на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин.

Уровень пластичности при изгибе оценивали по технологической пробе на способность микропровода к образованию узла. Противоположные концы микропровода с предварительно завязанным узлом растягивали со скоростью $\approx 0,02$ м/мин. Характер уменьшения размера узла контролировали оптическим методом. За критический диаметр (d_{cr}) принимали минимальный диаметр узла, фиксируемый до разрушения микропровода.

Магнитостатические свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре с чувствительностью до 10^{-6} Гс·см³ при комнатной температуре в полях до 9 кЭ. Эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ) в аморфных микропроводах в стеклянной оболочке длиной 4 мм измеряли при переменном синусоидальном токе с амплитудой 1 мА и частотой в диапазоне 0,5-10 МГц. Изменение коэрцитивной силы в диапазоне 10-400 А/м фиксировали при непрерывном протягивании протяженного микропровода через датчик, фиксирующий изменение запаздывания ЭДС индукции в измерительной катушке по отношению к изменению перемагничивающего поля.

Удельное электросопротивление аморфной металлической жилы микропровода измеряли стандартным четырехзондовым методом с использованием цифрового омметра (Щ-34). Расстояние между потенциальными контактами составляло 100 мм.

В третьей главе описаны результаты анализа одномерных композитов, полученных на новых лабораторных установках. На установке для получения одномерного композита первого типа получен аморфный микропровод в стеклянной оболочке сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с диапазоном диаметров жилы: от 0,6 до 120 мкм, рис.2.

Температуру закалки расплава выбирали исходя из условия получения максимальной стеклообразующей способности. Образцы получены по двум режимам: с охлаждением в струе воды и без охлаждения. Соответствие сплавов аморфному состоянию контролировали методами ДСК, рис.3., и РСА, рис.4.

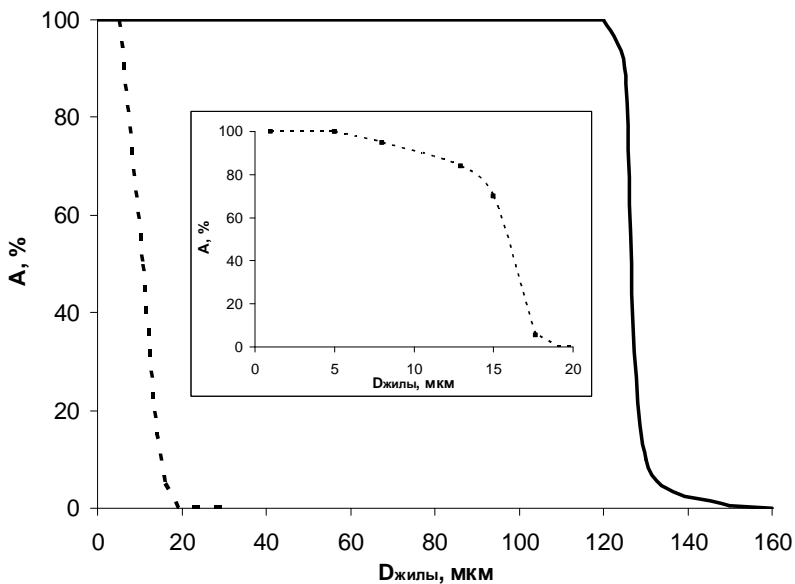
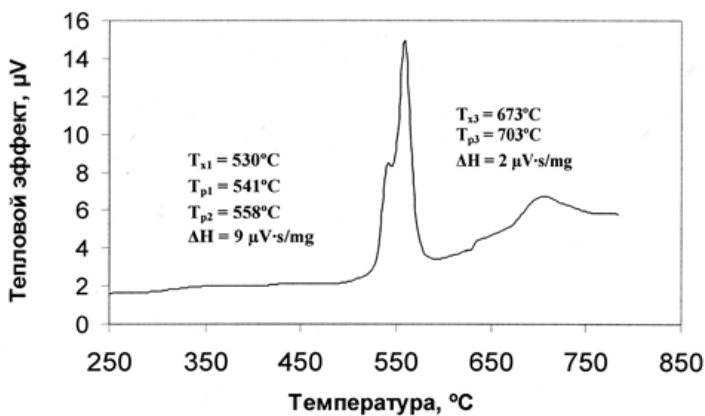
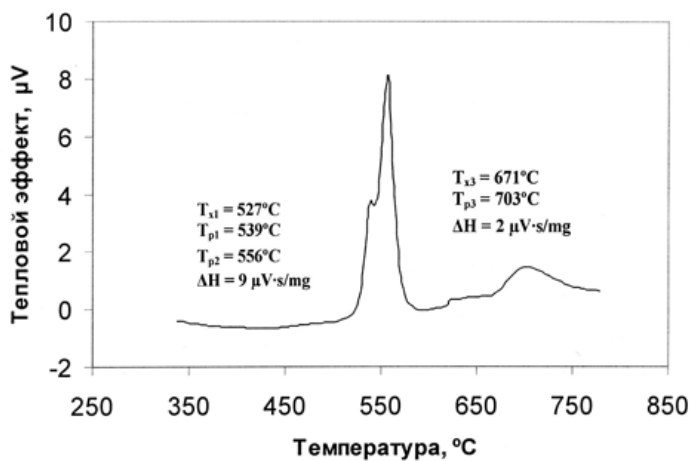


Рис.2. Наличие доли аморфной фазы в жиле микропровода сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ диаметром от 0,6 до 160 мкм. (Сплошная кривая относится к микропроводу, полученному с закалкой в струе воды. Пунктирная кривая относится к микропроводу, полученному без закалки).



а)



б)

Рис.3. ДСК-термограммы быстрозакаленной жилы микропровода сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

а) \varnothing 5 мкм (без закалки водой); б) \varnothing 92 мкм (закалка в воде).

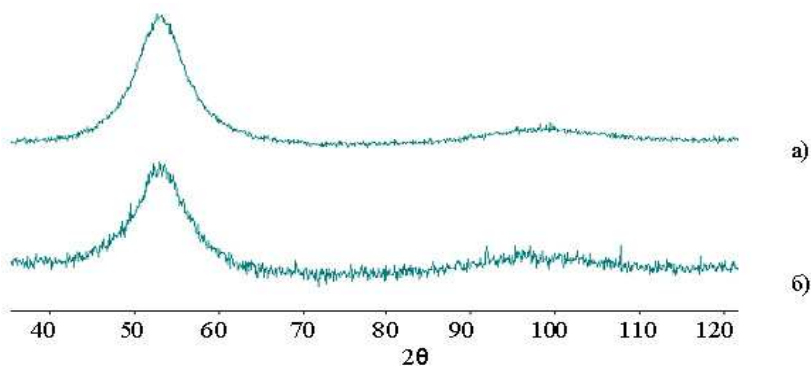


Рис.4. Дифрактограммы быстроокаленной жилы микропровода сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

а) \varnothing 5 мкм (без закалки водой); б) \varnothing 92 мкм (закалка в воде).

Показано, что закалка в воде необходима для получения 100 % аморфной структуры в микропроводах с диаметром жилы 5-120 мкм. Микропровод с диаметром 0,6-5 мкм может быть получен в аморфном состоянии без закалки водой. В интервале 5-17 мкм фиксируется аморфно-кристаллическое состояние с различным соотношением аморфной и кристаллической фаз.

На рис.5., приведена зависимость диаметра жилы микропровода от скорости вытяжки для сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

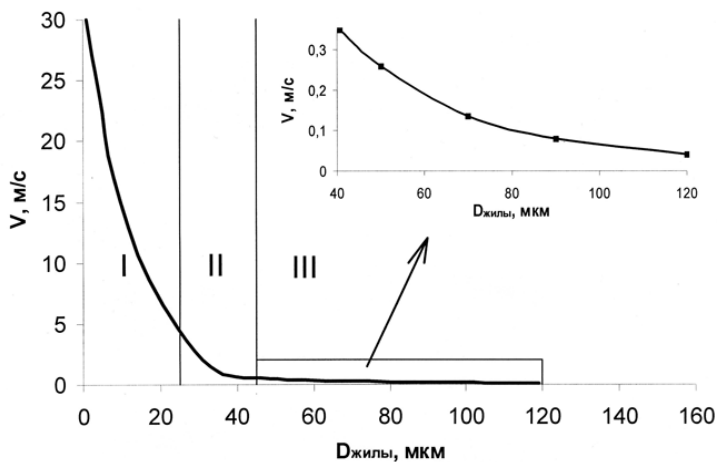


Рис.5. Зависимость диаметра аморфной жилы микропровода в стеклянной оболочке сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ от скорости вытяжки.

В области I малому изменению диаметра жилы “тонкого” микропровода соответствует значительное изменение скорости вытяжки. Например, чтобы уменьшить диаметр жилы с 10 до 5 мкм необходимо увеличить скорость вытяжки с 13 до 23 м/с. Область II характеризуется неустойчивым поведением процесса литья. В области III “толстых” микропроводов значительному изменению диаметра жилы соответствует малое изменение скорости вытяжки. Например, при увеличении диаметра жилы с 50 до 100 мкм требуется снижение скорости вытяжки с 0,25 до 0,08 м/с.

Совместное рассмотрение рисунков 2 и 5, позволяет предположить, что различия в I и III областях обусловлены различным влиянием напряжений на стабилизацию аморфной структуры. Полагали, что в области I напряжения, создаваемые стеклянной оболочкой, являются определяющими для получения аморфного состояния в объеме металлической жилы микропровода. Напротив, в области III, напряжения стеклянной оболочке не оказывают существенного влияния на стабилизацию аморфной структуры. Их действие сводится к формированию заданной геометрии жилы. Необходимым условием достижения аморфного состояния в III зоне является закалка водой. В области II, при уменьшении диаметра жилы напряжения постепенно переходят от контактной поверхности в объем, что определяет нестабильность процесса получения и свойств микропровода в данной зоне.

На установке для получения одномерного композита второго типа получен композит: высокопрочный провод-основа K17H9M14 диаметром 150 мкм, рис.6.а., с поверхностным слоем из эвтектического сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ толщиной 3...5 мкм. Получены варианты покрытия с кристаллической и аморфной структурой, рис.6.б.

Отмечено, что при получении аморфного покрытия прочность связи с основой (адгезия) является слабой из-за малого времени контакта расплава с основой. Оценочные испытания методом свободного изгиба показали, что изгиб образца приводит к образованию на поверхности аморфного покрытия ряда параллельных трещин и частичному отслоению покрытия, рис.6.в.

Для повышения сцепления покрытия с основой проведен твердофазный высокотемпературный отжиг композита по режиму 950°C – 30 мин. Установлено, что в результате вакуумного отжига композита в поверхностном слое формируется равноосная наноразмерная кристаллическая структура. Средний размер кристаллитов составляет 700...900 нм. При изгибе такого образца не отмечено следов разрушения поверхностного слоя, рис.6.г. Это свидетельствует о лучшей адгезии поверхностного слоя с наноразмерной структурой, полученного из аморфного прекурсора, и большей стойкости композиционного материала к деформационным воздействиям.

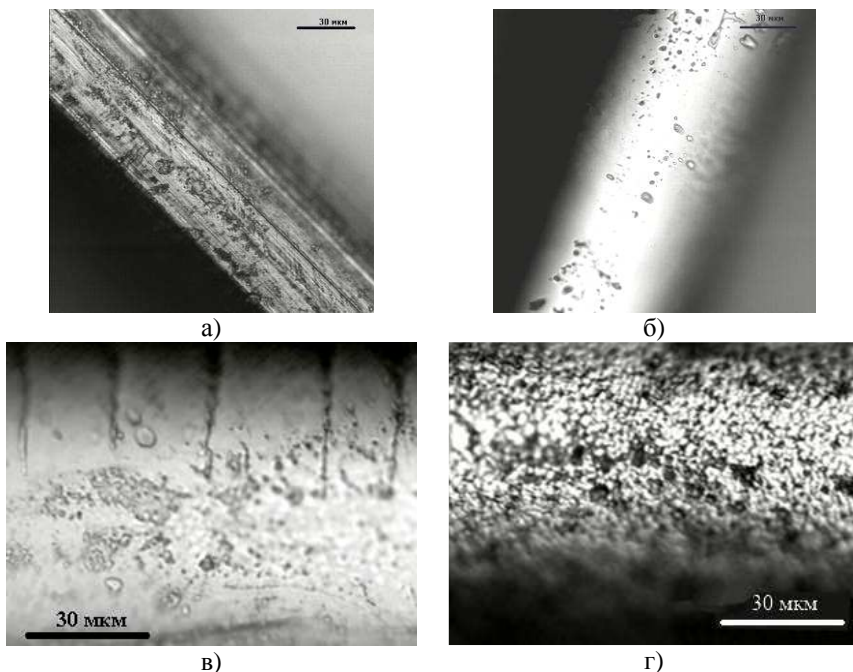


Рис.6. Одномерный композит - провод-основа K17N9M14, покрытый быстрозакаленным металлическим слоем расплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$: а) исходный провод-основа K17N9M14; б) аморфный слой; в) микроструктура аморфного поверхностного слоя после свободного изгиба на 180° ; г) вид наноструктурного покрытия после свободного изгиба на 180° .

В четвертой главе приведены результаты исследования структуры и свойств наноаморфных композитов первого типа.

Известно, что в зависимости от способа получения, формирование аморфной структуры происходит в условиях сжимающих или растягивающих напряжений. Сопоставление термической стабильности аморфных образцов сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, полученных разными методами показало, что наиболее высокую термическую стабильность имеет микропровод в стеклянной оболочке. Это позволило сделать вывод о наличии сильных сжимающих напряжений оболочки.

Изучено влияние толщины стеклянной оболочки на структуру и свойства “тонкого” микропровода, рис.7.

Показано, что увеличение толщины стеклянной оболочки приводит к возрастанию термической стабильности аморфной фазы и сопровождается подавлением стадии растрекловывания.

При минимальном отношении $D_{ст}/d_{жилы} = 1,15$ твердость аморфной жилы возрастает в 2 раза. Дальнейшее увеличение $D_{ст}/d_{жилы}$ до 1,8 приводит к дополнительному росту твердости аморфной фазы на 30%.

Удельное электросопротивление аморфной структуры ленты, полученной закалкой свободной струи расплава на медный диск, является высоким и составляет $\rho = 140$ мкОм·см. Формирование стеклянной оболочки при получении микропровода приводит к резкому возрастанию сопротивления аморфной структуры металлической жилы. При отношении $D_{ст}/d_{жилы} = 1,26$ удельное электросопротивление аморфной жилы возрастает в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение $D_{ст}/d_{жилы}$ до 3,16 приводит к дополнительному росту удельного электросопротивления аморфной жилы до 270 мкОм·см.

Зависимость изменения коэрцитивной силы H_c аморфной жилы микропровода от толщины стеклянной оболочки исследовали на модельном сплаве Fe-Si-B, имеющем положительную магнитострикцию. При возрастании толщины стеклянной оболочки отмечен значительный рост коэрцитивной силы от 1 до 6 Э. Это позволяет получать композиты с различными значениями H_c .

Амплитуда сигнала, характеризующая ГМИ микропровода, возрастает с 13 до 46 % при уменьшении толщины оболочки с 8 до 1,5 мкм.

Обнаружено, что процесс затвердевания предварительно расплавленного композита металл – стекло сильно зависит от соотношения металла и стекла. С увеличением доли стекла в композите возрастает доля металла, кристаллизующегося с эффектом переохлаждения. При отношении $D_{ст}/d_{жилы} > 1,9$ весь металлический расплав кристаллизуется с эффектом переохлаждения. При проведении экспериментов отмечено, что максимальный эффект переохлаждения расплава может достигать 240 °С.

Совместное рассмотрение кривой переохлаждения с кривыми изменения магнитных, механических и структурных характеристик, рис.7., позволяет фиксировать внутренние напряжения в композите и проводить оценку их влияния на свойства сплава.

Исследование свойств “толстого” микропровода с $d_{жилы}$ от 58 до 120 мкм и отношением $D_{ст}/d_{жилы}$ от 1,3 до 1,6 показало, что отсутствует эффект переохлаждения. Термическая стабильность, твердость, прочность, удельное электросопротивление нечувствительны к изменениям толщины стеклянной оболочки. Указанные результаты свидетельствуют об отсутствии напряжений в объеме металлической жилы “толстого” микропровода.

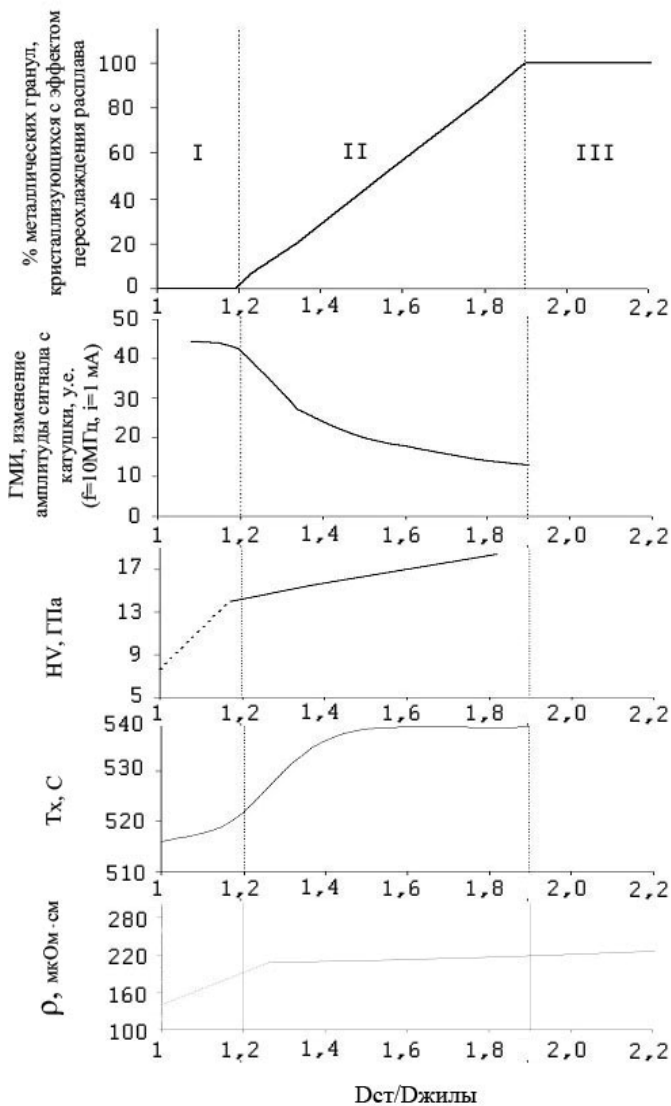


Рис.7. Свойства и эффект переохлаждения в зависимости от отношения $D_{ст}/d_{жилы}$ в микропроводе сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$.

При исследовании “тонкого” микропровода, полученного без закалки, обнаружено принципиально новое для рассматриваемого класса материалов явление – протекание процесса полной аморфизации “тонкой”

металлической жилы в стеклянной оболочке при скоростях вытяжки $V_d \geq 6$ м/с за счет адиабатического сжатия, сопровождающего процесс затвердевания, даже без использования дополнительного охлаждения водой.

Установлено, что в интервале скоростей вытяжки 1-6 м/с в “тонком” микропроводе, полученном без закалки водой, фиксируются стадии расстекловывания: расслоение исходного расплава с образованием двух аморфных фаз и начальная стадия процесса гетерогенной кристаллизации. Появление изолированных наноразмерных кристаллов в аморфной жиле сопровождается значительным возрастанием прочности и снижением способности к локальной пластической деформации при изгибе, рис.8.

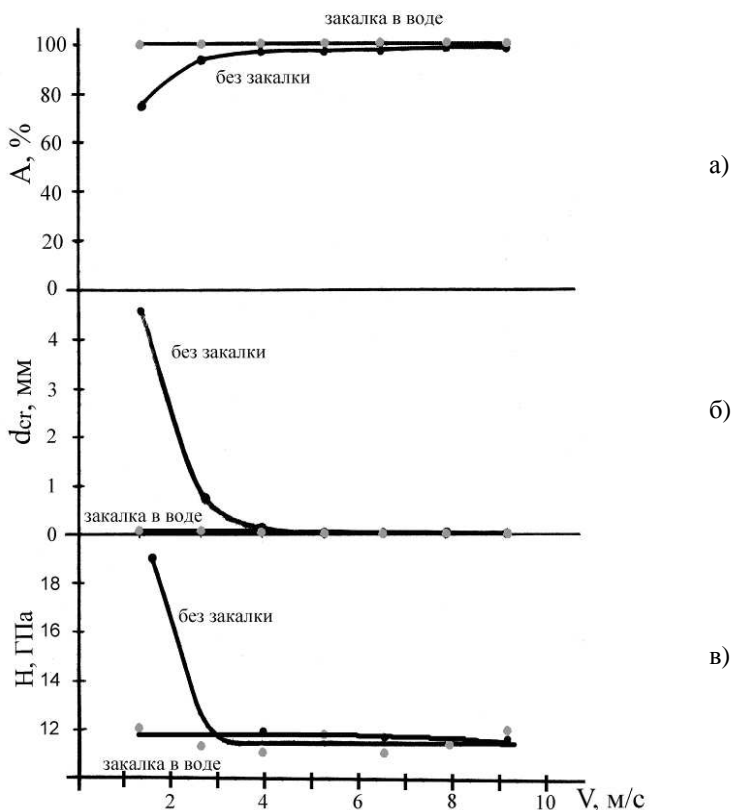


Рис. 8. Изменение доли аморфной фазы A (а), способности к образованию узла $d_{кр}$ (б), твердости H (в) микропровода в стеклянной оболочке сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, полученного при различных скоростях вытяжки с закалкой в струе воды и без закалки.

Исследование Нс микропровода, полученного без закалки с различными скоростями вытяжки, проведено на сплавах с положительной магнитострикцией и прямоугольной петлей гистерезиса систем Fe-Si-B и Fe-Co-Si-B.

Аморфно-кристаллическая структура микропровода приводит к формированию двухфазной магнитной структуры в обоих сплавах. Особенно отчетливо это фиксируется на сплаве $Fe_{45}Co_{30}Si_{10}B_{15}$, рис.9.б,в. Отжиг способствует дополнительной стабилизации эффекта, рис.9.в.

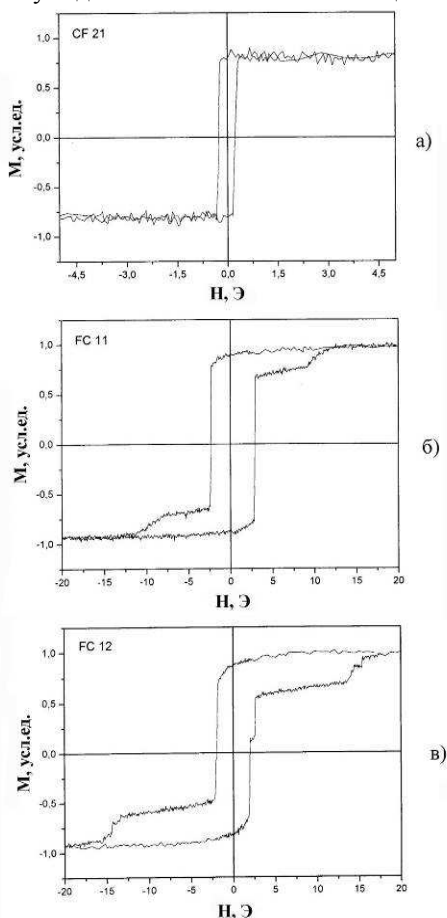


Рис.9 Характерный вид петли гистерезиса микропровода сплава $Fe_{45}Co_{30}Si_{10}B_{15}$ в стеклянной оболочке, полученного без закалки водой.

а) $V_{cm} = 10$ м/с, аморфная структура;

б) $V_{cm} = 3$ м/с, аморфно-кристаллическая структура;

в) вид петли гистерезиса полученной после отжига $250^\circ C$ образца б.

Формирование ступенек на петле гистерезиса, рис.9.б., свидетельствует о существовании в образце двух магнитных фаз с различающимися величинами полей перемагничивания. Отжиг приводит к дополнительной стабилизации полученного эффекта, рис.9.в.

Аналогичный эффект зафиксирован и в “толстых” микропроводах сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ после отжига 400°C . Формирование двухфазной магнитной структуры происходит при отсутствии структурных превращений в аморфной матрице. Это свидетельствует о том, что действиям напряжений подвергается не весь объем аморфной жилы микропровода, а поверхностный слой, что сопровождается изменением доменной структуры.

В пятой главе определены основные типы дефектов одномерных наноаморфных композитов.

Обнаружено, что для микропровода в стеклянной оболочке, характерны два основных типа дефектов: геометрические (газовые поры, волны Релея, нестабильность размеров, трещины и сколы стеклянной оболочки), рис.10, рис.11., и структурные (наличие участков кристаллической фазы на поверхности аморфной жилы микропровода и микронеоднородностей химического состава аморфной жилы).

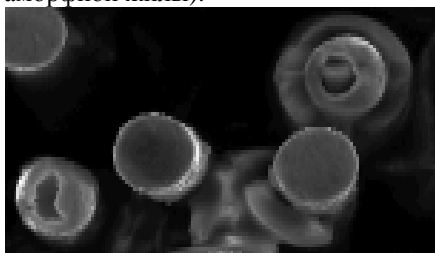


Рис.10. Характерный вид закрытых газовых пор в микропроводе сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$. РЭМ, режим вторичной эмиссии.

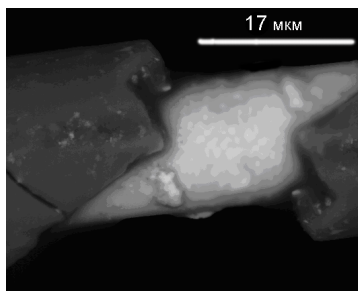


Рис.11. Участок микропровода сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ с разрушенной стеклянной оболочкой. РЭМ, режим обратно рассеянных электронов.

Отмеченные дефекты приводят к сильным локальным изменениям значений коэрцитивной силы и снижению механических свойств микропровода, рис.12.

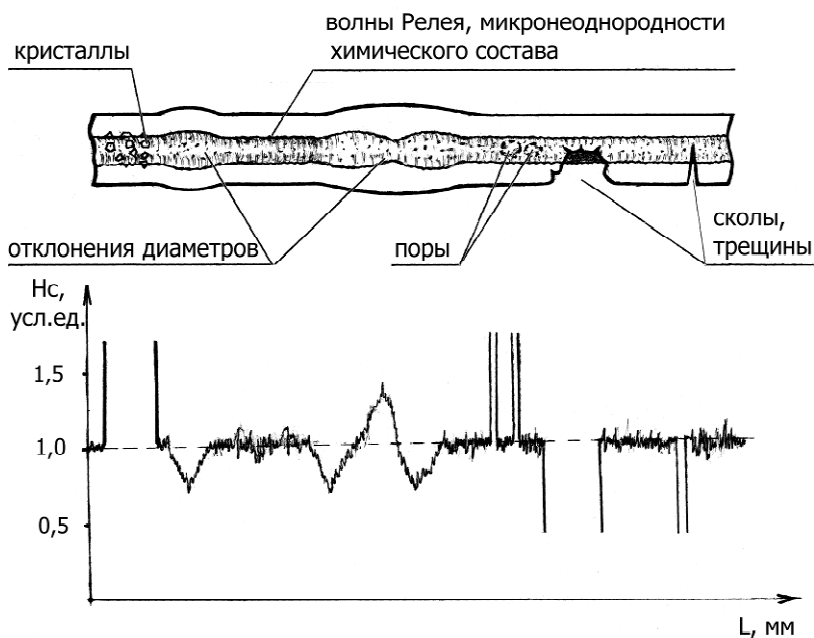


Рис. 12. Схема распределения характерных дефектов и соответствующие им изменения коэрцитивной силы H_c по длине L аморфного микропровода сплава $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$.

Для одномерного композита второго типа характерны следующие дефекты, рис.13:

- дефекты поверхностного аморфного слоя, связанные с парообразованием при контакте с охладителем;
- наличие участков кристаллической структуры;
- повреждения аморфного слоя, обусловленные выходом газа на поверхность и из-за отсутствия взаимодействия расплава с основой.

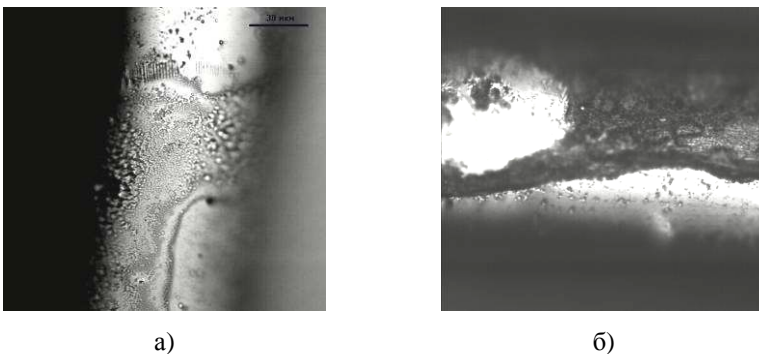


Рис.13. Примеры дефектов одномерного композита - провод-основа K17H9M14, покрытый быстрозакаленным металлическим слоем расплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$: а) область кристаллической структуры на поверхности аморфного слоя композита; б) локальное разрушение поверхностного слоя.

Обсуждены пути снижения указанных дефектов за счет использования высокочистых исходных материалов, вакуумных методов плавки и рафинирования расплава, оптимизации технологических режимов получения.

Шестая глава посвящена обсуждению перспективных областей использования одномерных наноаморфных композитов. Показано, что основные области использования связаны с высокими магнитными свойствами композитов.

Для развития технологий магнитной записи с высокой плотностью на жестких дисках компьютеров, техники неразрушающего контроля, мониторинга окружающей среды, безопасности и решения многих других задач необходимо внедрение нового поколения магнитных датчиков, имеющих миниатюрную форму, высокую чувствительность, минимальное время срабатывания и высокую температурную стабильность. К числу таких датчиков следует отнести датчики, содержащие наноаморфный композит.

Композит второго типа, моделирующий доменную структуру магнитомягкого провода, может позволить получить новые сочетания свойств и расширить области использования магниторезонансных датчиков, работающих на сверхвысоких частотах, порядка нескольких ГГц.

Одним из перспективных направлений использования нового класса материалов является создание новых типов меток для противокражных систем.

Композиты с двухфазной магнитной структурой, состоящей из магнитомягкой и магнитотвердой составляющих, могут быть использованы для создания нового типа меток, содержащих активный и деактивирующий

элемент в одном проводе. Области применения таких материалов – новые типы кодирующих и сенсорных устройств.

В настоящее время получили развитие методы кодирования, основанные на использовании микропроводов с различной коэрцитивной силой. Полученные в настоящей работе микропровода с различной коэрцитивной силой могут найти применение при создании новых методов кодирования.

Показана возможность использования микропровода в качестве армирующей добавки в бетон. Такой бетон, наряду с высокой прочностью, обладает высокой степенью поглощения электромагнитных волн широкого спектра частот и может служить для наружной и внутренней защиты помещений.

Показана возможность изготовления ткани, которая может быть использована для создания защитных экранов от электромагнитных воздействий.

Перспективным является также использование резистивных свойств этих композитов - изготовление резисторов, гибких нагревательных элементов.

Предполагается возможность создания нанокompозитных многослойных метаматериалов на основе “тонких” микропроводов с диаметром жилы 0,1-5мкм.

Выводы

1. Разработаны лабораторные макеты установок по получению одномерных наноаморфных композитов:
Первый тип - аморфный (нанокристаллический) провод-основа, покрытый стеклянной оболочкой;
Второй тип - кристаллический провод-основа, покрытый аморфным (нанокристаллическим) металлическим слоем.
2. Впервые с использованием новых лабораторных установок получены образцы:
- аморфного микропровода магнитомягкого Co-сплава с широким диапазоном диаметров жилы: от 0,6 до 120 мкм;
- кристаллического провода-основы, покрытого аморфным металлическим слоем Co-сплава.
3. Обнаружен эффект протекания процесса аморфизации металлической жилы в стеклянной оболочке при низких скоростях вытяжки ($V_d \geq 4\text{м/с}$) за счет адиабатического сжатия, сопровождающего процесс затвердевания даже без использования дополнительного охлаждения водой.
Установлено, что при изменении скорости вытяжки в микропроводе может быть зафиксировано не только аморфное состояние, но и стадия расслоения исходного расплава с образованием двух аморфных фаз, а

также начальная стадия процесса гетерогенной кристаллизации. Появление изолированных наноразмерных кристаллов в аморфной жиле сопровождается значительным возрастанием прочности и снижением способности к локальной пластической деформации при изгибе.

4. Исследовано влияние внутренних напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой на свойства аморфного микропровода. Показано, что увеличение внутренних напряжений приводит к росту термической стабильности, прочностных и резистивных характеристик, повышению коэрцитивной силы и уменьшению амплитуды гигантского магнитного импеданса аморфной жилы микропровода.
5. Отмечен эффект переохлаждения расплава композита металл – стекло после расплавления и кристаллизации исходного микропровода. Определены зависимости величины эффекта от толщины оболочки, температуры перегрева расплава и скорости охлаждения.
6. Обнаружен эффект формирования двухфазной магнитной структуры. Определены условия проявления эффекта в “толстых” и “тонких” образцах микропровода.
7. Определены основные типы дефектов одномерных наноаморфных композитов: газовые поры, участки кристаллической фазы, наличие химических микронеоднородностей, нестабильность геометрических параметров. Исследовано влияние дефектов на свойства композитов. Предложены варианты снижения указанных дефектов.
8. Определены перспективные области использования новых наноаморфных композитов в качестве материалов с высокими магнитными, резистивными, оптическими и прочностными характеристиками.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Молоканов, В.В. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава [Текст] / В.В. Молоканов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Т.А. Свиридова, А.Н. Шалыгин, Ю.К. Ковнеристый // Перспективные материалы. 2006. № 2. С.5-14.
2. Молоканов, В.В. Оптимизация технологии получения композиционного материала высокопрочная стальная проволока - аморфный поверхностный слой из магнитомягкого Со-сплава [Текст] / В.В. Молоканов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, А.Н. Шалыгин, Ю.К. Ковнеристый // Перспективные материалы. 2006, №4. С.93-98.
3. Умнов, П.П. Влияние технологических факторов на структуру поверхности композиционного материала – высокопрочная стальная

- проволока с аморфным металлическим поверхностным слоем [Текст] / П.П. Умнов, Н.В. Куракова, В.В. Молоканов, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, Ю.К. Ковнеристый // Деформация и разрушение. 2006. №12. С. 38-42.
4. Ковнеристый, Ю.К., Высокопрочные магнитные композиционные нано-аморфные материалы [Текст] / Ю.К. Ковнеристый, Н.В. Куракова, П.П. Умнов, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.В. Молоканов // Деформация и разрушение. 2007. №1. С.2-5.
 5. Куракова, Н.В. Сплав на основе никеля с высокой стеклообразующей способностью: выбор состава, получение, структура и свойства [Текст] / Н.В. Куракова, П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Т.А. Свиридова, Ю.К. Ковнеристый // Перспективные материалы. 2007. №4. С. 66-72.
 6. Колмаков, А.Г. Мультифрактальный анализ для исследования композиционного материала «высокопрочная мартенситно-старееющая проволока-основа с аморфным магнитомягким $C_{60}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ сплавом» после разрушения [Текст] / А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, В.В. Молоканов // Перспективные материалы 2007. Спец.выпуск. С.368-370.
 7. Севостьянов, М.А. Механические свойства композиционного материала «высокопрочная мартенситно-старееющая проволока-основа с аморфным магнитомягким $C_{60}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ сплавом» после отжига [Текст] / М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, П.П. Умнов, Н.В. Куракова, В.В. Молоканов // Перспективные материалы. 2007. Спец.выпуск. С.524-526.
 8. Умнов, П.П. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила - стеклянная оболочка [Текст] / П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Н.В.Куракова, А.Н. Шалыгин, В.Н. Гришин, А.Г. Колмаков, Ю.К.Ковнеристый // Деформация и разрушение. 2007. №10. С. 40-46.
 9. Умнов, П.П. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ [Текст] / П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Ю.С. Шалимов, М.И. Петржик, А.Н. Шалыгин, А.Г. Колмаков, В.В. Молоканов // Перспективные материалы. 2009. №1.