

№ 1936

Ю.А. Пустов

# **Перспективные коррозионно-стойкие материалы и технологии защиты металлов от коррозии**

Аморфные и нанокристаллические материалы  
(методы получения, структура и коррозионная  
стойкость)

Курс лекций

№ 1936

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра защиты металлов и технологии поверхности

Ю.А. Пустов

# **Перспективные коррозионно-стойкие материалы и технологии защиты металлов от коррозии**

Аморфные и нанокристаллические материалы  
(методы получения, структура и коррозионная  
стойкость)

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением по образованию  
в области металлургии в качестве учебного пособия для студен-  
тов высших учебных заведений, обучающихся по направлению  
150700 – Физическое материаловедение, специальности  
150701 – Физико-химия процессов и материалов



Москва 2010

УДК 669.018.8:539.213  
П89

Рецензент  
канд. техн. наук, доц. *Н.И. Полушин*

**Пустов Ю.А.**

П89 Перспективные коррозионно-стойкие материалы и технологии защиты металлов от коррозии: Аморфные и нанокристаллические материалы (методы получения, структура и коррозионная стойкость): Курс лекций. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 70 с.

ISBN 978-5-87623-383-7

Описана история создания аморфных металлических сплавов. Приведены методы получения и условия образования аморфных структур. Изложены современные представления о структуре аморфных сплавов и процессах ее эволюции. Систематизированы сведения о влиянии природы химических элементов, входящих в состав сплавов, на их коррозионную стойкость. Рассмотрены особенности и закономерности коррозионно-электрохимического поведения аморфных сплавов системы Fe–Si–B–Cu–Nb (типа Finemet) в связи с процессами нанокристаллизации.

Курс лекций предназначен для студентов специальности 150701 «Физико-химия процессов и материалов». Может быть также полезен студентам, обучающимся по специальностям 150702 «Физика металлов» и 210602 «Нanomатериалы» при изучении курса «Нanomатериалы и нанотехнологии»

**УДК 669.018.8:539.213**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1. История создания аморфных металлических сплавов.....	6
2. Основные классы аморфных сплавов.....	8
3. Методы получения и условия образования аморфных структур .....	9
3.1. Осаждение металлов из газовой фазы и металлизация.....	11
3.1.1. Вакуумное напыление .....	11
3.1.2. Метод распыления .....	11
3.1.3. Методы металлизации .....	13
3.2. Закалка из жидкого состояния .....	14
3.3. Введение дефектов в металлический кристалл (ионная имплантация).....	15
4. Явление стеклования в аморфных сплавах .....	16
5. Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах .....	18
5.1. Композиционный (химический) ближний порядок.....	19
5.2. Топологический (геометрический) ближний порядок .....	19
6. Структура аморфных сплавов .....	20
7. Эволюция структуры аморфных сплавов .....	21
8. Коррозионная стойкость аморфных сплавов.....	25
8.1. Пассивация аморфных сплавов .....	26
8.2. Влияние металлоидов на коррозионную стойкость хромсодержащих аморфных сплавов.....	27
8.3. Местная коррозия.....	29
Состояние поверхности и стойкость к питтинговой коррозии аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B и Fe–Si–B–C после изотермического отжига.....	30
9. Наноструктурируемые аморфные сплавы системы Fe–Si–B–Cu–Nb (Finemet).....	33
9.1. Влияние легирующих компонентов на коррозионную стойкость сплавов системы Fe–Si–B–Cu–Nb .....	34
9.2. Особенности и закономерности коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы Fe–Si–B–Cu–Nb на ранних стадиях эволюции структуры.....	37
9.2.1. Изменение тонкой структуры сплавов при низкотемпературном отжиге .....	37
9.2.2. Поверхностные сегрегации и кинетика изменения электрохимических характеристик сплавов в процессе эволюции структуры.....	41
Заключение.....	67
Библиографический список.....	68

## ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс в современном материаловедении немислим без разработки новых материалов и технологий их получения. К таким материалам относятся металлы и сплавы, не имеющие кристаллического строения и названные аморфными. Их создание связано с разработкой новых высокоэффективных способов сверхскоростной закалки из жидкого состояния, обеспечивающей получение аморфных сплавов в виде ленты, проволоки и даже массивных образцов. Неослабевающий интерес исследователей к изучению этих материалов вызван уникальными магнитными, механическими, электрическими и коррозионными свойствами, которые значительно превосходят свойства их кристаллических аналогов.

В большинстве аморфных металлических сплавов при отсутствии дальнего порядка существует ближний порядок, т.е. порядок в расположении ближайших соседей атомов. Поэтому *аморфными* принято называть металлы и металлические сплавы, у которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. При этом аморфные сплавы лишены кристаллографической анизотропии и дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойники и дефекты упаковки.

Независимо от концентрации и природы компонентов, входящих в состав сплавов, они являются однофазной системой, состоящей из пересыщенного аморфного раствора со структурой, подобной атомной структуре переохлажденной жидкости.

Аморфное состояние, зафиксированное сверхбыстрой закалкой расплава, является не только метастабильным, но и неравновесным. Перевод аморфной фазы в состояние, приближенное в определенной степени к равновесному, осуществляется отжигом при температуре ниже температуры кристаллизации. Структурная релаксация (переход от менее стабильного состояния к более стабильному) аморфной фазы связана с перегруппировкой атомов, сопровождающейся рядом превращений, вызывающих изменение физико-механических и физико-химических свойств аморфных сплавов.

Понимание природы и закономерностей превращений в аморфных металлических системах, протекающих при отжиге, привело к созданию наноструктурируемых аморфных сплавов, которые по комплексу магнитных свойств (коэрцитивная сила, магнитная проницаемость, потери на перемагничивание, индукция насыщения) оказались

сопоставимыми с лучшими аморфными и кристаллическими сплавами, в том числе высококремнистыми электротехническими сталями. Первый такой сплав системы Fe–Si–B–Cu–Nb, синтезированный более 20 лет назад, по комплексу гистерезисных магнитных свойств является непревзойденным среди исследованных нанокристаллических сплавов.

Несмотря на очевидные преимущества аморфных сплавов по сравнению с кристаллическими, следует подчеркнуть, что аморфные сплавы могут служить не столько заменителями существующих материалов, сколько материалами нового поколения различных устройств, приборов и систем, создание которых невозможно без материалов с таким комплексом свойств, как в аморфных сплавах.

Вместе с тем, особенности наиболее распространенной промышленной технологии получения аморфных сплавов путем закалки расплава ограничивают номенклатуру форм получаемых изделий, поскольку позволяют получать их только в виде лент различной ширины с толщиной порядка 30...50 мкм. При соответствующем легировании аморфные сплавы на основе благородных металлов (например, палладия) используют в качестве нерастворимых анодов при электролизе поваренной соли, а также в качестве катализаторов органического синтеза. Однако в настоящее время основными потребителями ленточных аморфных и нанокристаллических сплавов являются предприятия электротехнической и электронной промышленности. При этом важно отметить, что внешняя агрессивная атмосфера оказывает отрицательное влияние на магнитные характеристики аморфных сплавов. Поэтому разработка аморфных композиций ведется с учетом необходимости достижения комплекса эксплуатационных характеристик.

К настоящему времени синтезировано и изучено более 300 аморфных металлических систем, и в рамках ограниченного объема издания не представляется возможным рассмотреть все имеющиеся сплавы и их свойства. Поэтому в данном курсе лекций представлены сведения о структуре, коррозионной стойкости, структурных превращениях и их взаимосвязи с коррозионно-электрохимическим поведением только основных аморфных и аморфных наноструктурируемых сплавов на основе железа.

# 1. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Первым сообщением о попытке приготовить аморфные сплавы были статьи американского физика Дж. Крамера в 1934 и 1937 гг. При этом использовалось вакуумное напыление. В 1950 г. было опубликовано известие о получении аморфных металлических сплавов путем электроосаждения сплава Ni–P (Бреннер с сотрудниками). В течение многих лет такие сплавы использовались в качестве твердых, износо- и коррозионно-стойких покрытий.

Положение не менялось вплоть до 1959 г., когда П. Дювезом в Калифорнийском институте технологии был открыт способ получения аморфных сплавов путем прямого охлаждения расплава. Изначально программа исследования Дювеза имела целью не изучение металлических стекол, а получение твердых растворов в бинарных сплавах Cu–Ag. Фазовая диаграмма этой системы относится к эвтектическому типу, поэтому, как считал Дювез, разделение однородной жидкости на фазу с высоким содержанием меди и серебра возможно только при очень быстром охлаждении расплава, когда для атомов Cu и Ag будет недостаточно времени на образование кластеров (скоплений) и они окажутся в состоянии твердого раствора.

Для экспериментов было собрано очень простое устройство, при этом капля расплава выстреливалась на медную подложку (метод пушки). С кусочков закаленной фольги снимали рентгенограммы и фиксировали однофазный твердый раствор с гранцентрированной кристаллической структурой.

Однако в большей степени Дювеза интересовало, что произойдет с системой, в которой два компонента не могут образовать твердый раствор ни при каких обстоятельствах, например, вследствие различия их кристаллических структур и сильно различающихся валентностей.

По некоторым соображениям были выбраны сплавы Cu, Ag и Au с четырехвалентными полуметаллами Si и Ge с концентрацией до 40 % ат. Рентгенограмма закаленного из жидкого состояния сплава Au–20 % Si показала отсутствие кристаллической структуры, но Дювез был не вполне уверен, что даже вторично воспроизведенная рентгенограмма была безусловно типичной для аморфного твердого тела, и хотел задержать публикацию результатов. Однако работавшие с ним