

№ 287

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ  
Технологический университет



**И.Б. Кекало**

# **АМОРФНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**Курс лекций**

№ 287

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ  
Технологический университет



Кафедра физического материаловедения

**И.Б. Кекало**

## **АМОРФНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Раздел: *Получение, процессы аморфизации, атомное строение, свойства*

**Курс лекций**

для студентов направлений 651800 и 654100

УДК 539.213

К 33

К 33 *Кекало И.Б.* Аморфные магнитные материалы: Курс лекций.  
– М.: МИСиС, 2001. –276 С.

Книга посвящена новому и весьма перспективному классу материалов – аморфным магнитным сплавам, получаемым в виде лент методом закалки из расплава. Обладая уникальным сочетанием и уровнем физико-механических свойств, аморфные сплавы всё шире применяют не только взамен традиционных магнитно-мягких материалов, но используют в новых различного рода устройствах, создаваемых с учетом особенностей их свойств. В книге описаны современные методы получения аморфного состояния, особенности формирования аморфной ленты из жидкого состояния и факторы, определяющие её геометрию и качество, а также магнитные свойства. При описании процессов аморфизации используется концепция свободного объёма и модель гетерогенного строения жидкости с привлечением представлений теории перколяции. Должное внимание в книге уделяется критериям, определяющим склонность сплавов к аморфизации, в частности, кристаллохимическому фактору. Достаточно подробно представлены экспериментальные данные о строении аморфных сплавов, полученные современными методами исследования. Книга может быть полезной не только как учебное пособие для студентов соответствующих специальностей, но и для научных работников и инженеров, связанных с изучением и разработкой быстрозакаленных материалов.

Курс лекций издается в авторской редакции.

© Московский государственный  
институт стали и сплавов  
(Технологический университет)  
(МИСиС), 2001

КЕКАЛО Игорь Борисович

## **АМОРФНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Раздел: *Получение, процессы аморфизации, атомное строение, свойства*

### **Курс лекций**

для студентов направлений 651800 и 654100

Рецензент проф., докт.техн.наук Ю.Г. Андреев

---

	Объем 276 С.	Тираж 150 экз.
Заказ 931	Цена “С”	Регистрационный № 445

---

Московский государственный институт стали и сплавов,  
119991, Москва, Ленинский пр-т, 4  
Отпечатано в типографии издательства «Учеба» МИСиС,  
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	8
Глава 1. Методы получения аморфного состояния .....	14
1.1. Закалка из расплава .....	14
1.1.1. Метод спиннингования струи расплава .....	14
1.1.2. Метод экстракции расплава .....	20
1.1.3. Методы получения аморфной проволоки .....	24
1.2. Формирование аморфной ленты при спиннинговании расплава .....	28
1.2.1. Лужица расплава и геометрические параметры ленты .....	29
1.2.2. Качество аморфных лент. Роль граничного газового слоя .....	40
1.3. Влияние условий получения на магнитные свойства аморфных лент .....	47
1.4. Получение аморфного состояния методами, отличными от закалки из расплава .....	69
1.4.1. Метод ионного распыления .....	69
1.4.2. Методы плазменного и вакуумного напыления .....	73
1.4.3. Методы поверхностной аморфизации твердых тел .....	78
Глава 2. Особенности образования аморфного состояния из расплава .....	80
2.1. Критическая скорость охлаждения .....	80
2.2. Процесс аморфизации: модельные представления, эволюция структуры и свойств .....	89
2.2.1. Изменение термодинамических и кинетических параметров. Концепция свободного объема .....	90
2.2.2. Парадокс Козманна .....	108
2.2.3. Модель гетерогенного строения расплава в рамках теории перколяции .....	111
2.2.4. Структурные изменения при переходе жидкости в аморфное состояние .....	116

Глава 3. Критерии и параметры, определяющие склонность сплавов к аморфизации .....	122
3.1. Оценка склонности к аморфизации по критической толщине.....	125
3.2. Параметры, связанные с температурами плавления и аморфизации.....	128
3.3. Соотношение атомных радиусов компонентов .....	139
3.4. Параметры отражающие электронные свойства сплавов .....	145
3.5. Термодинамические подходы.....	155
3.6. Кристаллохимический фактор. Роль икосаэдрической координации атомов .....	166
3.7. Другие факторы и критерии .....	180
3.8. Сплавы со сверхвысокой склонностью к аморфизации .....	182
Глава 4. Атомная структура и её эволюция .....	189
4.1. Дифракционные методы изучения структуры.....	190
4.2. Экспериментальные данные .....	196
4.3. Высокора разрешающие методы.....	203
4.4. Метод электрон-позитронной аннигиляции .....	217
4.5. Малоугловое рассеяние рентгеновского и нейтронного излучения.....	231
4.6. Метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) .....	248
4.7. Химическая неоднородность (гетерогенность) аморфных сплавов и методы ее изучения.....	267
ЛИТЕРАТУРА .....	271

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия разработаны, изучены и внедрены в массовое производство новые классы магнитно-мягких материалов, хотя и отличающихся по своему атомному строению и комплексу физико-механических свойств, но объединенных одним признаком – способом получения, а именно, закалкой из расплава. К указанным материалам относятся аморфные, микро- и нанокристаллические магнитно-мягкие сплавы. Буквально в последние годы получило интенсивное развитие также новое направление в материаловедении постоянных магнитов – разработка и внедрение в производство постоянных магнитов на основе сплавов, получаемых путем закалки из расплава. Ранее изданные пособия<sup>\*)</sup> посвящены всем классам указанных выше быстрозакаленных материалов, за исключением аморфных. Таким образом, данная книга завершает выпуск серии пособий, охватывающих основной спектр современных магнитных материалов, определяемых как быстрозакаленных.

Аморфные сплавы занимают особое место среди быстрозакаленных материалов, в первую очередь, потому, что они уже прочно заняли свою нишу и в производстве, и в применении. В настоящее время выпуск аморфных сплавов достигает около пяти тысяч тонн в год и, очевидно, в ближайшем будущем приблизится 10-тысячной отметке. Основная масса производимых аморфных сплавов (сплавы на основе Fe) используется в качестве электротехнических материалов для различного рода трансформаторов и других устройств, где они применяются как магнитопроводы. Обладая почти идеальной фазово-структурной однородностью и высоким удельным электрическим сопротивлением, аморфные сплавы имеют чрезвычайно низкие потери на перемагничивание, что и предопределяет их применение как электротехнических материалов. Выпускаемая для этих целей лента обычно имеет толщину 30...40 мкм и ширину до 50 мм, хотя разработаны методы получения ленты шириной до 150...200 мм.

---

\*) Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы. – М.: МИСиС, 2000, 226 с.; Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Нуждин Г.А. Микроструктурные магнитно-мягкие материалы. – М.: МИСиС, 1999, 166 с.; Кекало И.Б., Менушенков В.П. Быстрозакаленные магнитно-твердые материалы системы Nd-Fe-B. – М.: МИСиС, 2000, 117 с.

Другая область современной техники, в больших объемах поглощающая аморфные сплавы – это радиоэлектронная промышленность и приборостроение. Для этих отраслей техники чаще всего используют сплавы на основе Со с близкой к нулю магнитоотрицательностью и вследствие этого с великолепными свойствами в малых полях (в данном случае, как правило, применяют ленту толщиной не более 20 мкм и шириной до 10...20 мм). Проявляется четкая тенденция к все большему производству готовых стандартных сердечников, выпуск которых на рынок достиг уже уровня 15 млн. Количество выпускаемых микротрансформаторов, в том числе импульсных, широко применяемых в радиоэлектронной промышленности, исчисляется десятками миллионов в год. Широко применяются высококобальтовые аморфные сплавы для изготовления головок магнитной аудио- и видеозаписи. Аморфные магнитные материалы находят также применение в бытовой технике и в сфере обслуживания (в частности, более 4 млрд. наклеек в год из аморфных сплавов применяют для фиксации потребительских товаров). Использование аморфных сплавов в современной технологической цивилизации обусловлено не только высоким уровнем их магнитных свойств, но и уникальным сочетанием этих свойств с другими физико-механическими характеристиками, в первую очередь, с такими, как прочность, твердость, сопротивление истиранию, высокое удельное электрическое сопротивление, стойкость к радиации. Не последнее значение в росте производства аморфных сплавов занимает то обстоятельство, что фактически создана новая технология металлургического производства, обеспечивающая получение конечного продукта непосредственно из расплава, минуя многоступенчатые и энергоемкие технологические циклы такие, как ковка, прокатка, промежуточные отжиги.

В представленном пособии описаны методы получения аморфного состояния, процессы формирования аморфной ленты из расплава, а также рассмотрены факторы, определяющие её геометрические параметры, качество и магнитные свойства. Описаны также современные физические представления о процессах аморфизации и о тех факторах, которые определяют склонность сплавов к аморфизации. Особое внимание отведено кристаллохимическому фактору. При обсуждении атомного строения аморфных сплавов широко использованы данные, полученные с помощью современных физических методов: рентгеновской дифракции и спектроскопии, электрон-позитронной аннигиляции, малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения,



ядерного гамма-резонанса и др. Описано влияние структурного состояния аморфных сплавов на их магнитные свойства.

В заключение не могу ни отметить, что весьма полезным было обсуждение ряда вопросов с проф. Белашенко Д.К., доц. Введенским В.Ю. и проф. Штремелем М.А. Выражаю также благодарность доц. Перминову А.С. и студенту гр. МФ – 97 – 3 Теймуразу Каранадзе за большую помощь в оформлении рукописи.

И.Кекало

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых металлических материалов, обладающих не только более высокими свойствами, чем существующие, но и таким сочетанием различных по своей природе свойств (физических, механических и химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных материалов. Таким новым классом материалов являются аморфные металлические сплавы.

Методом сверхбыстрой закалки расплава аморфное состояние в металлических сплавах впервые было получено в начале шестидесятых годов. Однако широкое изучение и первые попытки использования аморфных металлических сплавов в технике началось примерно через десять лет, когда были разработаны высокоэффективные методы их получения в виде тонкой ленты и проволоки. Наиболее распространенным и практически важным методом получения аморфных сплавов не только в больших количествах, но и в виде, пригодном для непосредственного использования в технике (например, в виде ленты), является метод закалки расплава на поверхности быстровращающегося металлического диска (метод спиннингования струи расплава). Этот и другие методы, основанные на создании контакта струи расплава с массивным вращающимся теплоприёмником, обеспечивают такую высокую скорость охлаждения жидкого металла (порядка  $10^6$  К/с), что для многих металлических материалов удаётся предотвратить процессы кристаллизации и получить конечный продукт в аморфном состоянии. Таким образом, понятие «металлическое тело» уже нельзя рассматривать как синоним понятия «кристаллическое тело», а необходимо различать два, существенно отличающихся по своей атомной структуре и свойствам, класса металлических тел – кристаллические и аморфные.

Отсутствие в аморфных сплавах дальнего порядка в расположении атомов (трансляционной симметрии), а следовательно, отсутствие кристаллической анизотропии и таких специфических для кристаллических тел дефектов атомной структуры, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойников и дефектов упаковки – есть та первопричина, которая предопределяет не только характер

ные особенности свойств аморфных сплавов, но и уникальное, не характерное для кристаллических тел, их сочетание.

Для аморфного состояния, которое можно рассматривать как предельный случай термодинамической неравновесности для твердых металлических систем (на противоположном полюсе термодинамического состояния можно расположить бездефектный кристалл), присуща не только близкая к идеальной атомно-структурная однородность, обусловленная отсутствием перечисленных выше дефектов с высоколокализованной избыточной энергией, но и чрезвычайно высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов и их природы, представляют собою однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого подобна атомной структуре переохлажденной жидкости. В них отсутствуют включения избыточной фазы, а также сильно отличающиеся по атомному строению и химическому составу объёмы, например, связанные с ликвацией или с различного рода сегрегациями. Таким образом, аморфные металлические сплавы – это система, в которой отсутствует трансляционная симметрия в расположении атомов и которая обладает почти идеальной атомно-структурной и фазово-химической однородностью. Именно эти особенности строения аморфных сплавов определяют характерный только для них комплекс физических, механических и химических свойств, в том числе магнитных.

Для всех аморфных сплавов, независимо от их состава, характерны высокие прочностные свойства и высокое удельное электросопротивление, а также повышенная стойкость к воздействию облучения. В зависимости от природы компонентов аморфные сплавы могут обладать прекрасными функциональными свойствами, которые определяют их широкое практическое использование. Аморфные сплавы – это материалы с высокой прочностью и коррозионной стойкостью; это и магнитно-мягкие материалы, обладающие гистерезисными магнитными свойствами, уровень которых характерен для лучших кристаллических магнитно-мягких материалов (пермаллой, сендаст); это и материалы с инварными свойствами; это и материалы с особыми упругими (элинварными) и магнитомеханическими свойствами (материалы с высоким коэффициентом магнитомеханической связи и пьезомагнитным коэффициентом); это и материалы с особыми электрическими свойствами.

Аморфные сплавы с теми или иными выдающимися функциональными свойствами следует рассматривать не только как заменители существующих материалов с особыми физико-механическими свойствами, но и как материалы для нового поколения приборов, устройств и систем, конструирование которых «подстраивается» под своеобразие и уровень физико-механических, в том числе и магнитных, свойств аморфных сплавов.

В середине 60-тых годов методом закалки из расплава был получен ферромагнитный аморфный сплав  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$  со свойствами магнитно-мягкого сплава, а уже в начале 70-тых годов было признано, что аморфные магнитно-мягкие сплавы должны сыграть важную роль в развитии современной техники, в первую очередь, таких ее отраслей, как электромашиностроение, приборостроение и радиоэлектроника. Этот прогноз полностью оправдался. И во многом потому, что аморфные магнитно-мягкие сплавы обладают не только высоким уровнем гистерезисных магнитных свойств, но и потому, что они сочетаются одновременно с комплексом других физико-механических свойств. Современные материалы с особыми функциональными физическими свойствами (прецизионные материалы) – это те материалы, которые характеризуются не только заданным уровнем основного (функционального) свойства, например, магнитного, определяющего его применение в конкретном устройстве, но одновременно – ещё рядом физико-механических свойств, которые обеспечивают стабильное и надежное функционирование изделий в самых жестких условиях эксплуатации во время всего срока службы. Часто бывает, что достичь сочетания требуемых свойств труднее, чем выйти на заданный уровень основного свойства. Для магнитно-мягких материалов наилучшим образом этого удается достичь в случае аморфных сплавов.

В настоящее время преобладающая доля выпускаемых промышленностью аморфных сплавов представляет собою магнитно-мягкие материалы. При этом наибольший объем из них составляют аморфные сплавы на основе железа, чаще всего применяемые в качестве сердечников для трансформаторов различного назначения. Аморфные магнитно-мягкие сплавы имеют чрезвычайно низкие потери на перемагничивание и высокие значения проницаемости. Их великолепные гистерезисные свойства сочетаются с высокой твердостью, износостойкостью и сопротивляемостью к механическим воздействиям. Они имеют высокое удельное электросопротивление, что

позволяет использовать эти материалы при повышенных частотах. Как известно, в традиционных кристаллических материалах обычно не удается достичь одновременно высокого уровня магнитных свойств и сопротивления пластической деформации, поскольку термические обработки, которые оптимизируют магнитные свойства, одновременно уменьшают прочностные характеристики. Аморфные магнитно-мягкие сплавы лишены этого недостатка.

В понятие «качество» прецизионного сплава все более явно входит экономический элемент. Он наглядно проявляется в отношении электротехнических материалов, применяемых в качестве сердечников трансформаторов. Стремление реализовать все более высокие рабочие индукции в силовых и распределительных трансформаторах приводит к квадратичному увеличению потерь. При определенном уровне цен за энергию наступает момент, когда выигрыш за счет использования высоких индукций (это обеспечивает уменьшение веса и габаритов трансформаторов на единицу мощности и соответственно веса материалов, необходимых на его изготовление, в частности, меди) не будет компенсировать затраты, связанные с потерями на перемагничивание, так что понижение рабочей индукции может стать экономической необходимостью. Отсюда становится понятным, почему возник большой интерес к аморфным сплавам на основе железа, лучшие марки которых после оптимизирующих обработок имеют потери почти на порядок более низкие, чем рядовая анизотропная трансформаторная сталь. Применение аморфных сплавов в силовых и распределительных трансформаторах, хотя и приводит к некоторому их удорожанию, поскольку аморфные сплавы на основе железа имеют более низкую индукцию насыщения (1,6...1,7 Тл), чем трансформаторная сталь (2 Тл), но экономический выигрыш за счет резкого понижения уровня потерь в условиях удорожания энергоресурсов может стать решающим фактором, определяющим целесообразность применения аморфных сплавов. Расчеты экономистов указывают на прогрессирующую экономическую эффективность повышения цен на трансформаторы при условии существенного снижения потерь на перемагничивание.

Аморфные сплавы находят широкое применение как материалы электронной техники. Уже выпускается в массовом количестве электронное оборудование, в котором используются головки для звуко- и видеозаписи и воспроизведения, выполненные из высококобальтовых аморфных сплавов. Основное преимущество таких голо-

вок – повышенная стойкость к истиранию и, как следствие этого, высокий ресурс работы оборудования. Эти аморфные сплавы широко используются также для импульсных малогабаритных трансформаторов, находящих применение при производстве широкой гаммы электронного оборудования. Аморфные сплавы могут оказать серьезную конкуренцию ферритам, применяемым в интерфейсных трансформаторах цифровых телекоммуникационных устройств. В ряде случаев оправдала себя замена магнитно-мягких высоконикелевых кристаллических сплавов на основе Fe – Ni более экономичными с точки зрения химического состава аморфными сплавами.

В настоящее время уже определены наиболее перспективные области применения магнитно-мягких аморфных сплавов. Перечислим наиболее значимые из них:

- сердечники для силовых и распределительных трансформаторов;

- сердечники для измерительных и малогабаритных высокочастотных трансформаторов, выполняющих роль вторичных источников питания (в том числе для «бортовых» трансформаторов в летательных аппаратах), а также импульсных трансформаторов и трансформаторов нулевого тока;

- сердечники для различного назначения дросселей, магнитных усилителей, модуляторов, фильтров, реле, высокочастотных регуляторов тока (например, автоматических выключателей) и контрольных устройств;

- сердечники роторов высокочастотных генераторов и электродвигателей;

- эластичные магнитные экраны и феррозонды;

- головки для звуко- и видеозаписи и воспроизведения;

- материалы для различного рода магнитомеханических преобразователей, в которых используются сильно выраженные магнитоупругие свойства аморфных сплавов.

Таким образом, можно выделить, по крайней мере, три основных фактора, определяющих эффективность применения в широких масштабах аморфных магнитно-мягких сплавов:

- повышение качества изделий вследствие применения аморфных сплавов, обладающих более высокими служебными характеристиками, чем традиционные кристаллические материалы, и возможность создания приборов и устройств нового поколения, па-

раметры которых основываются на уникальном комплексе их физико-механических свойств;

– замена кристаллических материалов на основе дефицитных металлов аморфными сплавами, состоящих или из более доступных элементов, или содержащих дефицитные элементы в меньших количествах;

– переход от традиционной многоступенчатой, трудоемкой и энергонасыщенной технологии получения конечного продукта к новой материало- и энергосберегающей технологии получения изделий методом закалки из расплава, которая во многом несет черты безотходной и экологически чистой технологии.

Экономическая целесообразность новой технологии во все большей степени будет проявляться по мере увеличения объема и номенклатуры продукции, а также совершенствования специализированного оборудования. Создание высокопроизводительных агрегатов, в том числе непрерывного действия, по производству аморфных сплавов (1000 т и более в год), насыщение спроса на эту продукцию приводит к непрерывному уменьшению её стоимости (из опыта формирования цен на мировом рынке на аналогичную продукцию следует, что при удвоении объема выпуска цены на неё снижаются на 20...30%). За последние 10...15 лет вследствие расширения выпуска аморфных магнитно-мягких сплавов цена на них снизилась во много раз, в частности, на аморфные сплавы на основе железа почти на порядок, так что цена этих аморфных сплавов (она составляет в настоящее время около 2...3 долл. за кг) вплотную приближается к цене электротехнической стали. В настоящее время промышленное производство аморфных магнитно-мягких сплавов успешно функционирует в большинстве промышленно развитых странах, в том числе и в России. Таким образом, можно заключить, что новый класс прецизионных материалов – класс аморфных магнитно-мягких сплавов – представляет собою, наряду с другими быстрозакаленными сплавами, те материалы, расширение выпуска и совершенствование свойств которых во многом определяет дальнейшее развитие ключевых отраслей современной промышленности.

# Глава 1. Методы получения аморфного состояния

## 1.1. Закалка из расплава

Любой способ получения аморфных сплавов путем закалки из жидкого состояния предполагает создание условий для такого быстрого охлаждения расплава, чтобы оно обеспечивало подавление процессов кристаллизации, то есть происходило со скоростью, превышающей характерную для каждого сплава критическую скорость охлаждения  $R_c$ .

### 1.1.1. Метод спиннингования струи расплава

Для получения быстрозакаленных сплавов в виде ленты наибольшее распространение получил метод непрерывного охлаждения струи расплава, вытесняемой из тигля под давлением инертного газа (эжектирование), на поверхности быстро вращающегося металлического диска, выполняющего функцию интенсивного поглотителя тепла. Такой способ закалки расплава часто определяют как метод спиннингования. Скорость охлаждения расплава при спиннинговании может достигать порядка  $10^6$  К/с.

Схемы некоторых установок для получения быстрозакаленных сплавов в виде ленты, в том числе и аморфных, приведены на рис. 1.1. Охлаждающую («закалочную») поверхность – диск, цилиндр, валки – изготавливают из металлов с высокой теплопроводностью. Тигли, в которых плавится металл и из которых через сопло-форсунку эжектируется расплав, выполняют из кварца или термостойкой керамики. В ряде случаев для интенсивного охлаждения закалочных поверхностей используют диски или валки, конструкция которых позволяет осуществлять принудительное охлаждение водой или даже криогенной жидкостью (например, жидким азотом). Всё шире используют установки, в которых закалка расплава осуществляется в вакууме или атмосфере различных инертных газов (He, Ar, N). Такая технология позволяет получать аморфные ленты с высоким качеством поверхности.



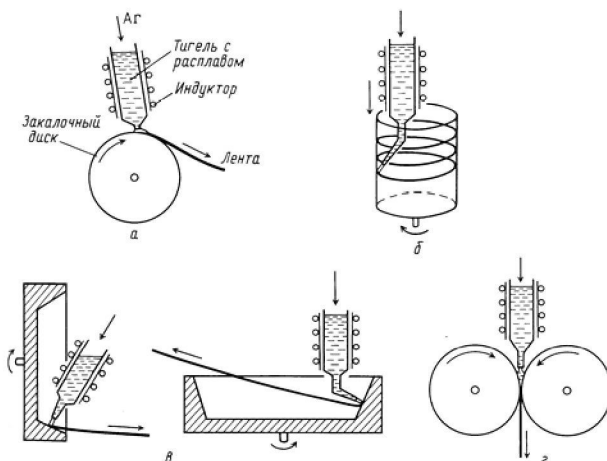


Рис. 1.1. Схемы получения быстрозакаленных лент методами спиннингования струи расплава (а-в) и методом закалки расплава в двух валках (г): а – спиннингование на внешнюю поверхность диска (одновалковая схема закалки); б – центробежная закалка в центрифуге; в – два варианта центробежной закалки на внутреннюю поверхность диска; г – двухвалковая схема закалки

Наиболее распространенным методом получения аморфных лент не только в лабораторных, но и в промышленных условиях, является метод спиннингования струи расплава на внешнюю поверхность быстро вращающегося диска, то есть метод закалки по одновалковой схеме (см. рис. 1.1, а). Скорость охлаждения при производстве ленты этим способом обычно не превышает  $10^5 \dots 10^6$  К/с. Это связано с тем, что под действием центробежной силы лента быстро сбрасывается с закалочной поверхности и поэтому время контакта затвердевающего металла с диском оказывается сравнительно малым. Для увеличения времени контакта используют, в частности, газовые сопла или синхронно движущийся металлический ремень (рис. 1.2).

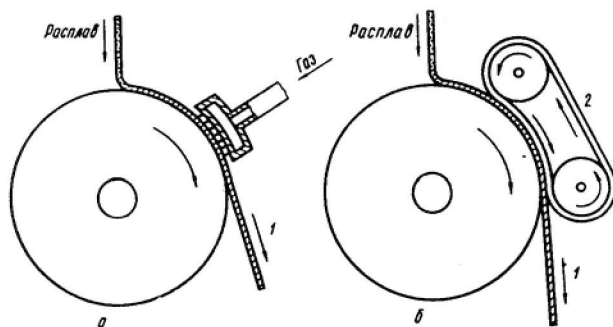


Рис. 1.2. Схемы устройств для увеличения времени контакта затвердевающей ленты с диском. Использование газовой струи (а) и прижимного металлического ремня из сплава Cu – Be (б)

Спиннингование струи расплава можно также осуществлять на внутреннюю поверхность быстровращающегося цилиндра (рис. 1.1, б). В этом случае (метод центрифугирования) струя быстро перемещается по направлению оси вращения цилиндра и в результате получается спираль из быстрозакаленной ленты. Преимуществом этого метода является то, что центробежное ускорение, сообщаемое расплаву, приводит к эффективному растеканию струи и обеспечивает хороший тепловой контакт затвердевающего расплава и теплоотводящего цилиндра. Однако, этот метод центробежной закалки не позволяет за один опыт получить большого количества ленты (длина ленты ограничена диаметром и длиной цилиндра), что делает его неприменимым для промышленного производства этой продукции.

Метод спиннингования на внутреннюю поверхность диска можно рассматривать как компромиссное решение двух предыдущих методов (рис. 1.1, в). Поскольку струя попадает на наклонную поверхность вращающегося диска, то это сообщает расплаву радиальное ускорение и, следовательно, способствует лучшему его контакту с закалочной поверхностью, а также более поздний сброс ленты. В отличие от метода закалки в центрифуге рассматриваемый метод является непрерывным и он может быть использован для получения узких аморфных лент в большом количестве.

На рис. 1.1, г показана схема закалки струи расплава между двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях. При этом необходимо, чтобы сопло было точно направлено в зазор между валками. К материалам валков предъявляются высокие требования –

они должны иметь не только высокую теплопроводность, но и высокую прочность и хорошее качество поверхности. Для материалов валков применяют, в частности, высокопрочные стали, а их поверхность покрывают слоем хрома. При закалке в валках длина контакта, а следовательно, и время контакта затвердевающего расплава с валками значительно меньше, чем при закалке методом спиннингования. Поэтому получение аморфных лент из сплавов, особенно с высокой температурой плавления, этим методом затруднено. Двухвалковый метод находит широкое применение для получения быстрозакаленных микрокристаллических материалов. Преимуществом метода закалки в валках является то, что теплоотвод происходит с обеих сторон ленты. Это обеспечивает относительно низкую разнотолщинность и весьма высокую структурную однородность получаемых лент. Увеличение скорости вращения валков приводит к уменьшению толщины и ширины ленты. В результате уменьшения исходного расстояния между валками получаемая лента, естественно, становится тоньше и шире. Увеличение скорости истечения расплава из тигля слабо влияет на изменение толщины ленты, но при этом увеличивает ее ширину.

Двухвалковым методом закалки можно также получать *аморфные порошки*. В этом случае подбирают такие режимы, при которых скорость подачи расплава недостаточна для получения сплошной ленты. Скорость охлаждения расплава в валках достигает порядка  $10^5$  К/с. Образующийся порошок дополнительно охлаждают или в резервуаре с жидкостью или на охлаждаемой плите. В случае порошков с размером частиц  $\leq 50$  мкм выход аморфной фракции обычно не превышает 80%.

Дальнейшее развитие метода спиннингования по одновалковой схеме привело к созданию установок для получения двухслойных (композиционных) аморфных материалов (рис. 1.3). Два сплава плавят в отдельных тиглях, а затем последовательно эжектируют жидкий металл на диск (диаметр 200 мм), который вращается со скоростью около 2500 об/мин. Вначале эжектируется расплав из тигля I. Затем на образующуюся ленту эжектируется расплав из тигля II. Важное значение имеет подбор технологических параметров ведения процесса. При получении композиционного материала в виде ленты из двух аморфных сплавов  $(\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{88}\text{Si}_8\text{B}_4$  и  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  оптимальными оказались следующие параметры: зазор между соплом тигля и поверхностью диска  $z = 0,2 \dots 0,5$  мм, давление эжекции  $P = 0,01 \dots 0,04$  МПа, расстояние между соплами тиглей I и II равно 20 ... 25 мм.

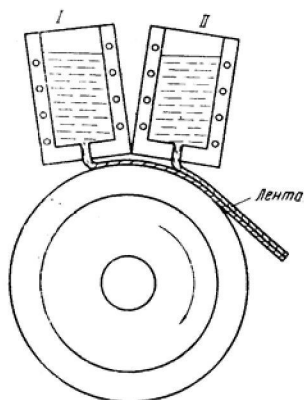


Рис. 1.3. Получение двухслойной аморфной ленты методом спиннингования

Однако не обязательно двухслойные аморфные ленточные материалы получают из разных сплавов. Можно путем последовательного нанесения слоев из одного и того же сплава создать многослойные монолитные *массивные аморфные ленты* (полосы), причем без видимой границы между слоями. Таким способом были получены массивные аморфные полосы магнитно-мягких сплавов  $\text{Fe}_{81,5}\text{V}_{14,5}\text{Si}_4$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{V}_{20}$  (закалку из расплава проводили в вакууме).

*Метод плоской струи* (planar flow casting method). Этот метод, являясь, по сути, разновидностью метода спиннингования в его «чистом» виде, отличается от него тем, что торцовая часть сопла («наконечник») располагается на очень небольшом расстоянии  $z$  от вращающегося диска, а прорезь в сопле имеет не круглое, а длинное щелевидное, чаще всего прямоугольное сечение, так что создается резервуар жидкого металла, расположенный поперек направления движения закалочной подложки (рис. 1.4). Создание метода плоской струи было вызвано необходимостью получения широких аморфных лент, поскольку метод спиннингования в его чистом виде (см. рис. 1.1, а – в), предполагает использование сопел с круглым сечением, а это не позволяет производить ленты хорошего качества шириной более 3 ... 4 мм. Отметим, что получение широких аморфных лент, в первую очередь, востребовано их применением в качестве сердечников трансформаторов, т.е. в качестве магнитно-мягких материалов. Метод плоской струи позволяет получать ленты шириной,

измеряемой в сантиметрах. Имеются данные о выпуске аморфной ленты для трансформаторов (сплав  $Fe_{82}B_{12}Si_4C_2$ ) шириной 100 мм и длиной 300 м (одноразовая садка – около 10 кг, закалочный диск имеет диаметр 1,2 м).

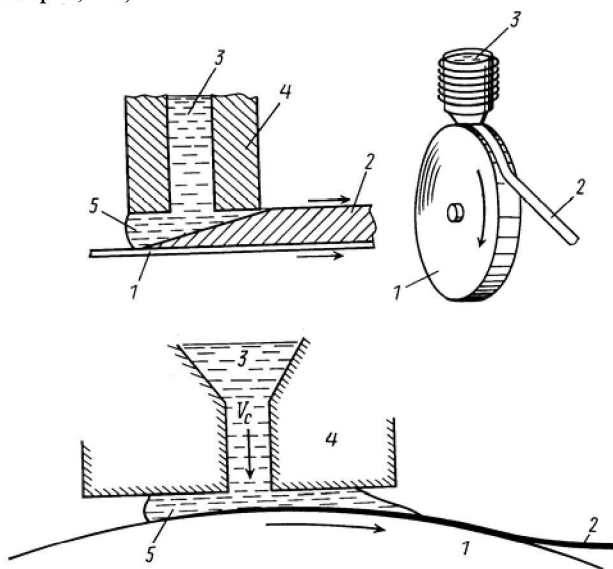


Рис. 1.4. Схемы получения широкой ленты методом плоской струи:  
1 – закалочный диск; 2 – лента; 3 – расплав; 4 – наконечник сопла;  
5 – лужица расплава

Однако применение метода плоской струи расплава создает дополнительные трудности вследствие дестабилизации формы струи, обусловленной большой величиной поверхностного натяжения и низкой вязкостью расплава. Чтобы избежать этих трудностей, сопло помещается на очень малом и оптимальном расстоянии  $z$  от поверхности диска. В результате различного вида возмущения в ванне расплава на поверхности диска (в «лужице» расплава), обусловленные газовым граничным слоем (см. ниже), неровностями на поверхности диска и другими факторами, существенно уменьшаются, гасятся из-за механического ограничивающего воздействия на расплав со стороны стенок наконечника сопла (см. рис. 1.4) и уменьшения поддувки воздуха в область контакта расплава с диском.

Отметим и другие весьма перспективные методы получения изделий из аморфных магнитно-мягких сплавов по одновалковой

схеме. Чтобы избежать операций штамповки (вырубки) при изготовлении деталей сложной формы (например, зубчатой – для статоров и роторов малогабаритных двигателей) применяют закалочные диски, состоящие из участков с повышенной и пониженной теплопроводностью. Получаемая на таком диске лента резко неоднородна по хрупкости, что позволяет легко отделить пластичные и эластичные аморфные участки заданной формы, пригодные к непосредственному использованию в тех или иных устройствах. Другой интересный метод – это получение изогнутых (спиральных) аморфных лент из магнитно-мягких сплавов вместо прямых, чтобы избежать их деформации при производстве витых сердечников. В основе данной модификации метода спиннингования лежит принцип удлинения зоны контакта ленты с диском. Этим методом получены изогнутые ленты сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  со средним диаметром от 2 до 6 см.

### 1.1.2. Метод экстракции расплава

В основе этого метода лежит процесс вытягивания (extraction) жидкого металла внешней поверхностью быстровращающегося диска. Основное отличие этого метода от метода спиннингования состоит в том, что расплавленный металл находится в свободном состоянии, так что нет необходимости использовать тигли с тонкими соплами и применять избыточное давление.

Распространение получили две схемы получения быстрозакаленных сплавов методом экстракции (рис. 1.5).

При реализации первой схемы (см. рис. 1.5, а и б) экстрагирование (вытягивание) расплава происходит путем его захвата диском, находящимся над расплавом (в тигле или на конце прутка), а при реализации второй схемы (см. рис. 1.5, в) экстракция производится диском, расположенным под расплавом. Расплав в последнем случае представляет собою подвешенную каплю, которая удерживается силами поверхностного натяжения.

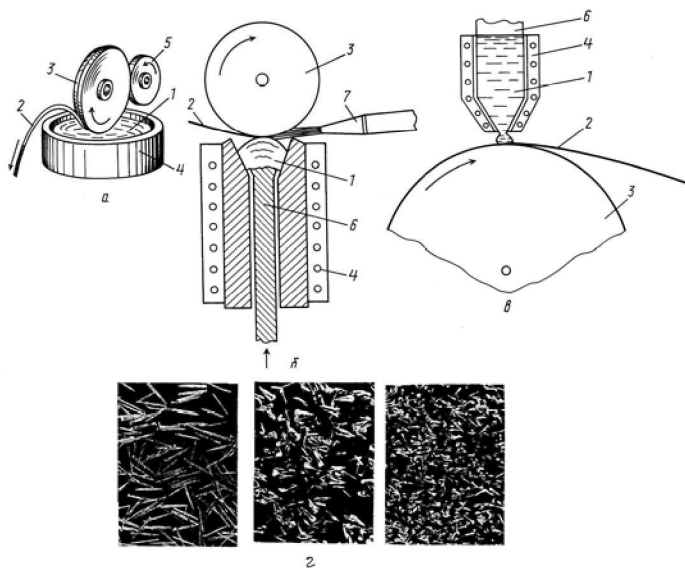


Рис. 1.5. Схемы осуществления закалки расплава методом его экстракции (а – в) и примеры продукции, получаемой экстрагированием расплава из тигля (г): а – экстрагирование расплава из тигля; б – из частично расплавленного слитка (прутка); в – из подвешенной капли, образуемой жидким металлом в отверстии тигля; г – вид продукции в зависимости от формы кромки дисков ( $\times 10$ ); 1 – расплав; 2 – быстрозакаленный сплав; 3 – диск; 4 – индукционный нагреватель; 5 – очиститель диска; 6 – пруток исходного материала; 7 – вспомогательная горелка

Технология экстракции расплава, основанная на затвердевании расплавленного металла в момент его прилипания к поверхности (кромке) вращающегося диска, позволяет в промышленном масштабе получать быстрозакаленные материалы в виде отрезков проволоки или ленты, волокна, а также в виде различной формы и размеров чешуек и порошка (см. рис. 1.5, г). Являясь по своей сути непрерывным процессом разливки металлов, метод экстракции в различных своих модификациях в настоящее время применяется для получения чешуйчатого и порошкообразного вида полуфабрикатов, в частности, из магнитных материалов, предназначенных для изготовления путем компактирования и методами порошковой металлургии массивных изделий с особыми магнитными свойствами. В зависимости от времени контакта диска с расплавом можно получать исходные магнитные материалы в

различных структурных состояниях: аморфном, нано- или микрокристаллическом. Чтобы получить сплав в аморфном состоянии время контакта диска с расплавом должно быть минимальным, поскольку это обеспечивает высокую скорость закалки захваченного диском расплава и, соответственно, быстрое охлаждение этих порций расплава до температур, лежащих ниже так называемой температуры стеклования (см. ниже). Сход металла с диска выше температуры стеклования приводит к развитию кристаллизации.

Сокращение времени контакта диска с расплавом в принципе можно реализовать двумя способами: увеличением скорости вращения диска и сокращением протяженности контакта диска с расплавом. Увеличение скорости вращения диска дает хорошие результаты, но до определенного предела. Это связано с тем, что скорость охлаждения на диске частично или полностью затвердевшего металла *после выхода его из расплава* зависит от продолжительности контакта этого металла с диском. В свою очередь, продолжительность такого контакта определяется соотношением сил адгезии затвердевшего материала к диску, с одной стороны, и центробежной силой – с другой. Поэтому чрезмерное увеличение скорости вращения диска приводит к сокращению времени контакта затвердевшего металла с диском и, соответственно, к уменьшению вероятности получения сплавов в аморфном состоянии. Таким образом, скорость вращения диска должна быть оптимальной – она должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечивать быстрое охлаждение расплава на кромке диска, погруженной в ванну, но в то же время не столь высокой, чтобы вызывать преждевременный сход затвердевшего металла с диска – сход должен происходить тогда, когда температура затвердевшего металла становится ниже его температуры стеклования<sup>\*)</sup>.

Одним из эффективных методов сокращения времени контакта диска с расплавом, т.е. повышения скорости закалки, является сокращение протяженности контакта диска с расплавом. Для этих целей используют различные приспособления. Например, в ванну расплава помещают щелевой капилляр, по которому расплав поднимается к диску (рис. 1.6, а), или используют плавающую пластину с отверстием под диском (б). Пластины изготавливают из материала, не взаимодействующего с расплавом и имеющего плотность ниже плотности расплава. Из-за давления пластины происходит выдавли-

---

<sup>\*)</sup> При очень высоких скоростях вращения диска возможен отрыв и выброс из ванны материала, затвердевающего на кромке диска.



вание капли жидкого металла из отверстия. Кроме того, пластина защищает поверхность расплава от окисления и охлаждения, а также помогает избежать колебаний и волн на поверхности расплава, что повышает устойчивость процесса получения соответствующей быстрозакаленной продукции (волокно, порошок, чешуйки).

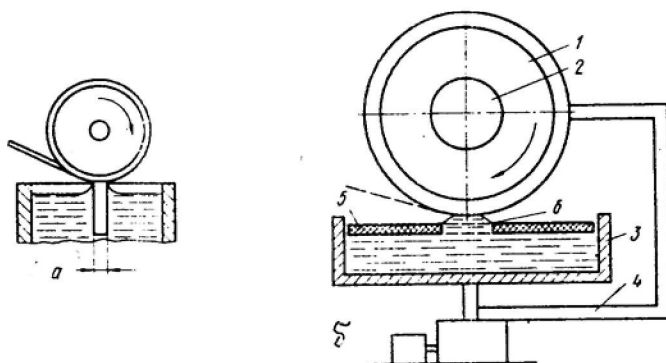


Рис. 1.6. Варианты приспособлений для уменьшения протяженности контакта диска с расплавом в процессе его экстрагирования: а – использование щелевого капилляра; б – применение плавающей на поверхности расплава пластины; 1 – диск; 2 – привод диска; 3 – тигель; 4 – система поддержания заданного уровня погружения диска в расплав; 5 – плавающая пластина; 6 – отверстие в пластине

Для повышения производительности получения продукции методом экстракции используют диски с несколькими рабочими кромками, например, как это показано на рис. 1.7. Геометрия и размерные параметры продукта зависят главным образом от формы рабочей кромки диска. При использовании острой V-образной кромки получается волокно, а нанесение на такую кромку поперечных надрезов позволяет получать порошки игольчатого вида. Затупив кромку диска и нанеся поперечные надрезы, получают чешуйчатые порошки (см. рис. 1.5, г). Нанесение поперечных надрезов делает процесс затвердевания периодически прерываемым, т.е. он приобретает циклический характер. Естественно, что при этом выход конечной продукции снижается вследствие уменьшения рабочей поверхности диска.

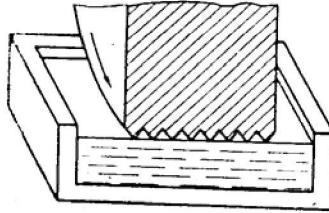


Рис. 1.7. Вариант схемы интенсификации производства быстроокаленных волокон методом экстракции путем применения диска с несколькими рабочими кромками

Диск-кристаллизатор обычно выполняют из материалов с высокой теплопроводностью, таких как медь или бронза. Скорость вращения диска может достигать более 15000 об/мин. С помощью системы поддержания заданного уровня погружения диска в расплав и скорости его вращения можно регулировать толщину получаемых игольчатых и чешуйчатых порошков. Как и в случае процесса спиннингования расплава, толщина экстрагированных из расплава лент, волокон и порошков уменьшается с ростом скорости вращения экстрагирующего диска (увеличение скорости вращения диска эквивалентно уменьшению времени контакта его с расплавом). На примере сплава  $Fe_{80}B_{20}$  показано, что толщина ленты  $h$ , полученной методом экстракции расплава из подвешенной капли в вакууме, зависит от линейной скорости на поверхности водоохлаждаемого медного диска  $V_d$  как  $h = kV_d^{-1/2}$ . При этом оказалось, что при  $h \leq 29$  мкм ленточные образцы этого сплава находятся в аморфном состоянии.

### 1.1.3. Методы получения аморфной проволоки

Схемы этих методов представлены на рис. 1.8. Первый из них (а), а именно, *метод экструзии расплава*, состоит в том, что расплав под влиянием избыточного давления выдавливается через тонкое сопло из тигля (1) в поток охлаждающей жидкости (охлажденные солевые растворы), которая под давлением (показано стрелками) направляется в горловину трубки (4) (форсунка, создающая струйное охлаждение расплава в трубке, на рис. 1.8, а не показана). Избыточное давление в камере (2) должно быть таким, чтобы обеспечивать скорость истечения жидкого металла из тигля с необходимой скоро-

стью (около 2 м/с). Температура охлаждающей жидкости регулируется с большой точностью. Та часть жидкости, которая оказалась в сливной ванне (5), через теплообменник (6) перекачивается в основной резервуар (3). Следует отметить, что в случае промышленного использования метода экструзии расплава для получения быстрозакаленной проволоки принципиальное значение приобретает проблема высокоскоростной намотки конечного продукта.

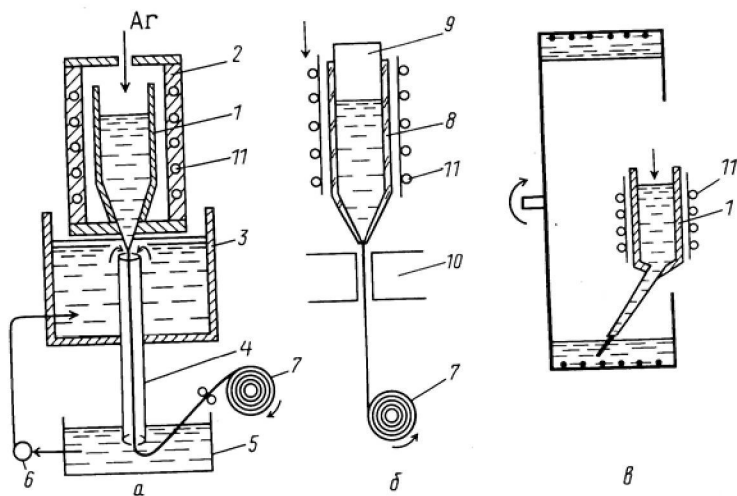


Рис. 1.8. Методы получения аморфной проволоки закалкой из расплава: а – протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава); б – вытягивание расплава в стеклянном капилляре (метод Улитовского – Тейлора); в – вытягивание расплава с внутренней поверхности вращающегося диска, охлаждаемого жидкостью; 1 – тигель; 2 – камера с отверстием для подачи инертного газа под давлением; 3 – резервуар с охлаждающей жидкостью; 4 – трубка, через которую протягивается расплав и где происходит его затвердевание; 5 – сливная ванна; 6 – теплообменник; 7 – приемное устройство (намоточная бобина); 8 – стеклянная трубка; 9 – шихтовой материал в виде прутка; 10 – охлаждающее устройство, обеспечивающее затвердевание жилы микропровода; 11 – высокочастотные нагреватели (индукторы)

Второй метод (см. рис. 1.8, б) используют для получения аморфной проволоки в изоляции (метод Улитовского – Тейлора). Суть этого метода заключается в механической вытяжке стеклянной оболочки с расплавленным металлом при их одновременном быстром