

**Р. Д. Гаджиев, Л. Г. Азимова\*, К. Г. Исмаилова\*,  
М. Б. Бабанлы\***

Институт проблем химии НАН Азербайджана, Баку

\*Азербайджанский технический университет, Баку

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ И  
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

*Рассмотрены новые разработки и существующие в настоящее время технологические процессы, предназначенные для производства таких быстрозакаленных материалов, как порошок, чешуйки, волокна, широкая лента и профилированный материал. Представленный обзор показывает, что разработанные процессы пригодны для получения новых материалов.*

**Ключевые слова:** технологические процессы, порошок, чешуйки, волокна, лента.

*Rozглянуто нові розробки та існуючі в теперішній час технологічні процеси, які призначені для виробництва таких швидкозагартованих матеріалів, як порошок, лусочки, волокна, широкі стрічки та профільований матеріал. Поданий огляд показує, що розроблені процеси придатні для отримання нових матеріалів.*

**Ключові слова:** технологічні процеси, порошок, лусочки, волокна, стрічка.

*There are considered present and new technological processes of manufacture such fast-hardening materials as powder, scale, fibre, wide strip and profiled material. The availability of usage the designed processes for obtaining new materials is shown.*

**Keywords:** technological processes, powder, scale, fibre, strip.

Аморфные сплавы – это новые материалы с необычными свойствами, которые представляют интерес не только для фундаментальной науки физики твердого тела, но и металлургии, химии поверхности, технологии. Для физика, занимающегося чисто научными исследованиями, аморфные сплавы представляют уникальную возможность изучать массивные неупорядоченные – металлические системы в твердом состоянии и находить связи с соответствующими свойствами жидкой фазы.

Существует множество методов получения аморфных сплавов. В соответствии с агрегатным состоянием исходного материала их можно классифицировать на три группы:

- получение аморфных сплавов из газовой (паровой) фазы;
- получение аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния;
- получение аморфных сплавов обработкой твердого материала.

Методы 1-й группы основаны на получении паровой фазы заданного химического состава и последующей фиксации аморфного состояния. К ним относятся методы вакуумного напыления; катодного, ионного, магнетронного распыления; химического осаждения пара и др. Все эти методы позволяют получать тонкие пленки (несколько микрометров) и имеют невысокую производительность, их целесообразно использовать лишь при нанесении покрытий.

Подавляющее количество аморфных сплавов получают методами 2-й группы. Эти методы рассмотрены ниже.

К 3-й группе относятся методы ионной имплантации, механического легирования порошков, интенсивной сдвиговой деформации (например, ударной волной) и нейтронного облучения.

Особенности структуры аморфных металлических сплавов приводят к формированию высоких механических, физических и химических свойств. В первую очередь, следует отметить высокую механическую прочность и твердость аморфных сплавов. У некоторых сплавов предел прочности на растяжение достигает 4000-5000 МПа. Большинство аморфных сплавов имеет превосходную коррозионную стойкость, превышающую в ряде случаев на несколько порядков стойкость коррозионностойких (нержавеющих) сталей.

Разработка методов получения аморфных металлов и широкая их доступность привела, во-первых, к все возрастающему внедрению этих материалов в производство, а во-вторых, – к появлению огромного числа работ, посвященных исследованию их физических свойств.

*Производство порошков.* Для получения объемных изделий в аморфном состоянии вне конкуренции методы порошковой металлургии. Аморфный порошок, полученный, например, методом высокоскоростного затвердевания расплава, можно сформировать в изделие практически любой конфигурации. Основная сложность заключается в получении хорошего контакта между частицами без их нагрева выше температуры перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Это возможно при использовании динамических методов компактирования, теплового формования (прессования, прокатки, экструзии) и т. д. В таблице представлены различные процессы получения металлических порошков, указаны методы, потенциально пригодные для производства аморфных и микрокристаллических материалов (скорость охлаждения  $> 10^4$  К/с), а также возможности создания непрерывной технологии.

В ряде случаев можно использовать контролируемый переход из аморфного состояния в кристаллическое для получения необходимых функциональных свойств (ЭПФ, сверхупругость, сверхпластичность и т. д.). При этом также очень эффективно применение методов порошковой металлургии.

Изделия и полуфабрикаты из порошков получают путем одновременного воздействия давления и температуры и давно используют в порошковой металлургии. Например, для получения высококачественных изделий из никелевых и титановых сплавов широко применяется горячее изостатическое прессование. Длинномерные профили и листы получают горячей экструзией или прокаткой исходных порошков. Реже используют горячее прессование в пресс-формах и спекание под давлением. Естественно, что такой широкий выбор методов компактирования дает возможность варьировать температуру, время и давление, приложенное на образец. Определенные их сочетания позволяют сохранить исходные свойства и структуру микрокристаллических материалов. Возможно также получение аморфных изделий.

*Ультразвуковая газовая атомизация.* На струю расплава воздействуют высокоскоростной газовой пульсацией (до 2, 5 м). Струя дробится на мелкие частички, 90 % которых имеют размер  $< 20$  мкм. Скорость охлаждения при полете частиц, оцениваемая по расстоянию между дендритными осями, составляет  $> 10^6$  К/с. При этом в зависимости от состава сплава получают микрокристаллическую дендритную или ячеистую структуру (размер ячейки  $< 1$  мкм). Процесс может осуществляться непрерывно и с высокой эффективностью.

*Метод быстровращающейся чаши.* Струя расплава поступает внутрь чаши, вращающейся со скоростью 8-16 тыс. об. мин, где дробится, а образованные капли с большим ускорением проходят через слой охлаждающей жидкости. Такое высокоскоростное перемещение в сочетании с большим статическим давлением, которое препятствует образованию паровой рубашки, обеспечивает для частиц сплавов железа размером  $< 50$  мкм скорость охлаждения  $> 10^5$  К/с.

Промышленное изготовление этим способом более крупных частиц с небольшими колебаниями гранулометрического состава ограничивается периодичностью процесса.

### Процессы получения металлических процессов

Метод	Вид продукции	Размер, мкм	Скорость охлаждения, К/с	Примечание
Распыление газом	ровный сферический порошок	Ø50-100	$10^2-10^3$	для предотвращения окисления используют инертный газ (He, N <sub>2</sub> )
Распыление водой	грубые частицы неправильной формы	Ø75-200	$10^2-10^4$	используется в промышленном масштабе
Распыление ультразвуком	ровный сферический порошок	Ø10-50	до $10^6$	узкий фракционный состав, высокая эффективность
Распыление сдвоенными потоками газа	ровный сферический порошок	Ø50	$10^5-10^6$	повышенная эффективность
Метод быстровращающейся чаши	сферический (иногда неправильной формы) порошок	Ø<50	$10^6$	узкий фракционный состав
Закачка капель на барабане	чешуйки	1-3 мм толщина 100 мкм	$10^4-10^5$	высокая производительность; свободный поток расплава отсутствует
Центробежное распыление с вращающегося электрода	ровный сферический порошок	Ø125-200	$10^2$	низкая скорость охлаждения; порошок чистый по примесям
Центробежное распыление	ровный сферический порошок	Ø25-80	$10^5$	слабоокисленный чистый порошок
Распыление из вращающегося перфорированного тигля	игольчатые гранулы	длина 1000-5000	$10^1$	очень экономичный метод
Атомизация между вращающимися и перфорированными тиглями	порошок, чешуйки	толщина чешуек 200	$10^5-10^6$	экономичный метод
Распыление с вибрирующего электрода	сферический порошок	10-2000	$10^1$	низкая скорость охлаждения, широкий фракционный состав
Распыление растворимым газом	сферический порошок	Ø20-100	$10^1-10^2$	очень чистый порошок, свободный от примесей
Электродинамическая атомизация	порошок, чешуйки, покрытия	0,01-100	до $10^1$	высокое качество, контролируемый фракционный состав
Электроэрозия	сферический порошок и частицы неправильной формы	Ø0,5-30	$10^5-10^6$	контроль фракционного состава затруднен
Плазменное напыление покрытий	плотное покрытие	толщина 1 мм	$10^7$	можно делать покрытия сложного профиля
Сверхбыстрая закалка на вращающийся диск	длинная лента	20-120	$10^5-10^6$	экономичный метод

*Метод центробежного распыления.* Расплав поступает на диск, вращающийся со скоростью 30 тыс. об. мин, и распыляется. Диск обдувают газом, обладающим высокой теплопроводностью (например, гелием). При этом методе скорость охлаждения для специальных сплавов достигает порядка  $10^5$  К/с. Процесс характеризуется получением чистого порошка (содержание оксидов низкое), хорошей производительностью и непрерывностью.

*Атомизация между двумя роликами.* Расплав инжектируют в зазор (0,5 мм) между двумя роликами, вращающимися со скоростью до 10 тыс. об. мин, где струя распадается на частички размером до 30 мкм. Частички могут быть охлаждены на воздухе, в воде или расплющены на третьем ролике, направление вращения которого перпендикулярно вращению «атомизаторов». Этот метод характеризуется экономичностью и возможностью создания непрерывного процесса производства материалов, к которым не предъявляются требования узкого размерного распределения.

*Плазменное напыление.* Металл (в виде порошка, стержня или проволоки) вводят в электрическую дугу, где он плавится, а затем подают на подложку со скоростью до 1000 м/с, покрытие получается благодаря последовательному затвердеванию капель, перекрывающих друг друга. При условии относительно холодной подложки скорость охлаждения оценивается величиной порядка  $10^7$  К/с. Этот метод можно использовать для производства сложных профилей, однако его возможности ограничены, поскольку он относится к периодическим процессам.

Важность процессов получения быстротвердеющих порошков для специальных сплавов инструментальных сталей давно известна, более очевидной она становится и для алюминиевых сплавов. Однако целесообразность применения процессов порошковой металлургии является очевидной для специальных сплавов и инструментальных сталей в виду высокой стоимости механической обработки и плохой структуры и свойств материалов, полученных традиционными методами, но не для алюминиевых сплавов. Эти процессы представляют интерес в алюминиевых сплавах, если их применение обеспечит существенное повышение как прочности, так и коррозионной стойкости, поскольку стоимость таких изделий по сравнению с литыми, коваными или полученными посредством механической обработки очень высокая.

Конечная продукция охватывает широкий сортамент изделий: от труб из нержавеющей материалов, полученных горячей экструзией [1], и инструмента из быстрорежущей стали до турбинных лопаток и статоров новых трансмиссионных устройств.

В настоящее время возможно появление новых процессов, которые смогут заменить или дополнить существующие, чему способствуют разработки в области «химического» стеклования (например, превращение твердого кристаллического материала под действием водорода в аморфный) и реакций, протекающих в твердом состоянии, благодаря взаимной диффузии.

*Ионно-плазменное распыление.* Еще один способ получения аморфных и микрокристаллических сплавов – высокоскоростное ионно-плазменное распыление металлов и сплавов. Наибольшее распространение получило устройство, основанное на 4-электродной схеме распыления (рис. 1). Вся система находится в вакуумной камере, содержащей газ аргон под давлением 0,5 Па. Нагревая вольфрамовую спираль 3 электрическим током, «добывают» электроны, которые перемещаются в сторону анода 2 под действием потенциала, создаваемого источником высокого напряжения (порядка 3 кВ). По пути электроны сталкиваются с атомами аргона и ионизируют их. Ионы аргона образуют плазму. После того как установился непрерывный процесс создания ионов, то есть «зажглась» плазма, к мишени 4 прикладывается отрицательный потенциал, чтобы вытянуть положительно заряженные ионы инерт-

ного газа из плазмы и направить их на мишень. Ионы аргона, имея достаточно большую энергию, сталкиваются с поверхностными атомами мишени и выбивают их. Этот процесс называется распылением. Распыляемые атомы покидают мишень и осаждаются на подложку 5. Процесс ведут таким образом, чтобы атомы, покидающие мишень, имели небольшую кинетическую энергию. Попадая на подложку, они не отскакивают, как упругие мячики, а сразу же прилипают к ее поверхности, то есть замораживаются. Этот процесс осаждения атомов на холодной подложке эквивалентен охлаждению с очень высокой скоростью. Расчеты показывают, что скорость охлаждения достигает значений  $10^{10}$  К/с. Аморфные металлические сплавы получают в виде напыленного слоя 6 толщиной от 1 до 1000 мкм.

**Производство волокон и сложных профилей.** Расплавы, подвергнутые быстрой закалке на вращающемся диске, затвердевают с более высокой (по сравнению с распыленными материалами) скоростью и поэтому характеризуются более высокой степенью однородности. В зависимости от состава быстроохлаждаемого сплава, то есть его склонности к аморфизации или затвердеванию с образованием кристаллической структуры, вращающийся цилиндр профилируют и обеспечивают наличие на его поверхности участков с разной теплопроводностью. Например, при использовании цилиндра с канавками, сделанными в перпендикулярном направлении к вектору линейной скорости, можно получать однородные волокна толщиной от 15 до 50 мкм, шириной от 0,5 до 1,5 мм и длиной, определяемой профилем поверхности цилиндра. В зависимости от геометрии сопла и профиля можно производить материал с заданной конфигурацией. Такая технология позволяет получать гофрированную ленту. Далее из произведенного материала можно изготавливать более массивные изделия или элементы, применяемые в катализе.

**Производство ленты.** Технологические трудности, связанные с получением широкой ленты непосредственно из расплава, часто рассматривают как один из главных недостатков, препятствующих широкому применению новых материалов. В основном используются два метода: в первом жидкий металл наносят на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса), во втором расплав извлекается вращающимся диском. На рис. 2 представлены схемы

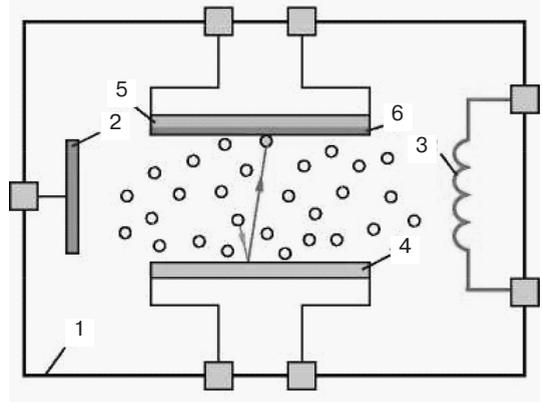


Рис. 1. Схема установки для 4-электродного распыления: 1 – вакуумная камера; 2 – анод; 3 – катод; 4 – мишень; 5 – подложка; 6 – аморфный материал

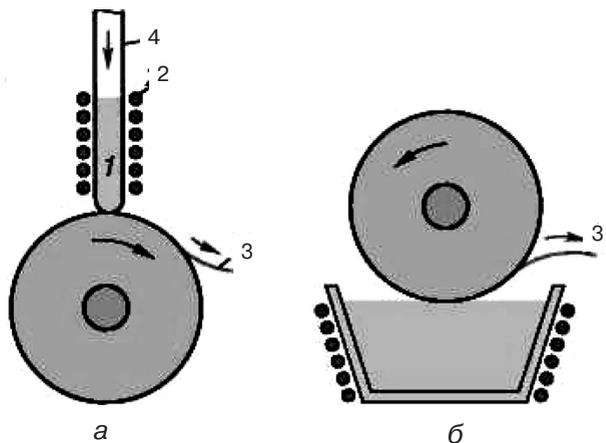


Рис. 2. Схема устройства для получения аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния: а – нанесение расплава на вращающийся металлический диск или цилиндр, б – извлечение расплава вращающимся диском; 1 – расплав, 2 – нагревательное устройство (индукционная печь), 3 – лента аморфного сплава, 4 – кварцевая трубка

устройств, реализующих указанные методы. Обод металлического диска или цилиндра изготавливается из материала, обладающего хорошей теплопроводностью (медь, бронза, латунь). Струя расплавленного металла вытекает под небольшим давлением (0,2 атм) через инжекционное сопло, которое сделано из плавящегося кварца или окиси алюминия. Струя попадает на поверхность быстровращающегося колеса и затвердевает в виде непрерывной ленты шириной от 1 до 20 мм и толщиной 20-40 мкм. Во втором методе заостренный обод диска захватывает расплав, который затем затвердевает и самопроизвольно отделяется в виде коротких проволочек. Частота вращения диска или цилиндра должна быть такой, чтобы обеспечить линейную скорость обода не менее 50 м/с.

В своих работах для получения быстрозакаленных фольг авторы использовали части слитков массой 15-20 г, которые расплавляли в высокочастотном индукторе во взвешенном состоянии с последующей закалкой расплава на наружной поверхности вращающегося вокруг горизонтальной оси медного цилиндра – «холодильника». На рис. 3 показана принципиальная схема установки для сверхбыстрой закалки металлов и сплавов из жидкого состояния [1]. Скорость закалки составляла от  $10^4$  до  $10^6$  К/с. Толщина получаемых образцов колебалась от 120 до 20 мкм в зависимости от скорости закалки.

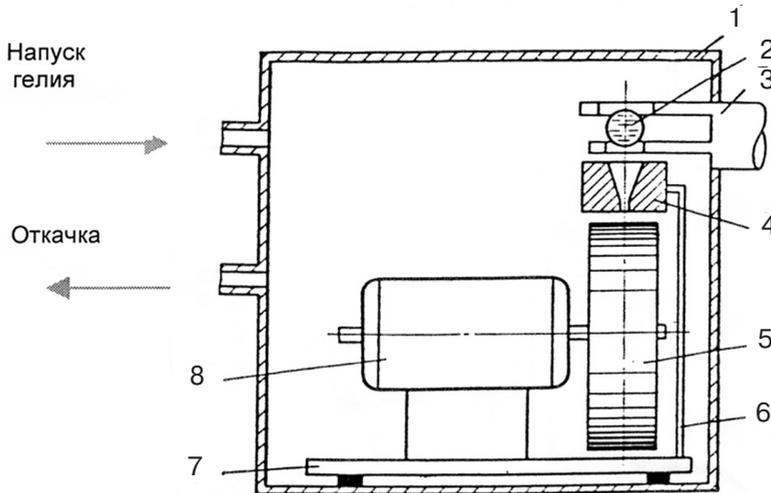


Рис. 3. Схема установки для сверхбыстрой закалки металлов и сплавов из жидкого состояния: 1 – герметизированная плавильная камера; 2 – «шарик» расплава; 3 – высокочастотный индуктор; 4 – разливочная воронка; 5 – цилиндр-холодильник; 6 – держатель воронки; 7 – опорная плита; 8 – высокооборотный электродвигатель

Быстрозакаленные ленты многокомпонентных сплавов на основе Ni-Ti в данной работе были получены планарным методом [2-4], по которому расстояние между диском и отверстием в кварцевом тигле постоянное (меньше 1 мм в общем и 0,15-0,2 мм в нашем случае) и ограничивает поток расплава. Отверстие в тигле представляет собой щель шириной 0,3-0,35 мм и длиной 7-10 мм, что позволило получить фольгу значительной ширины. Цилиндрические куски сплава (от 5 до 15 г) размещали в кварцевой трубке с отверстием и нагревали индукционным методом. Температуру контролировали пирометром. Температура, при которой начинали

слив, была на 50-150 К выше температуры ликвидуса, что зависело от вязкости расплава. Расплав наносили на диск под давлением аргона 0,2 МПа. Диск из медного сплава Cu (Co-Be) диаметром 200 мм, скорость диска – от 5 до 30 м/с, оптимальная скорость – 19 м/с, давление газа – 0,2 МПа в атмосфере гелия с давлением 1 бар (рис. 4).

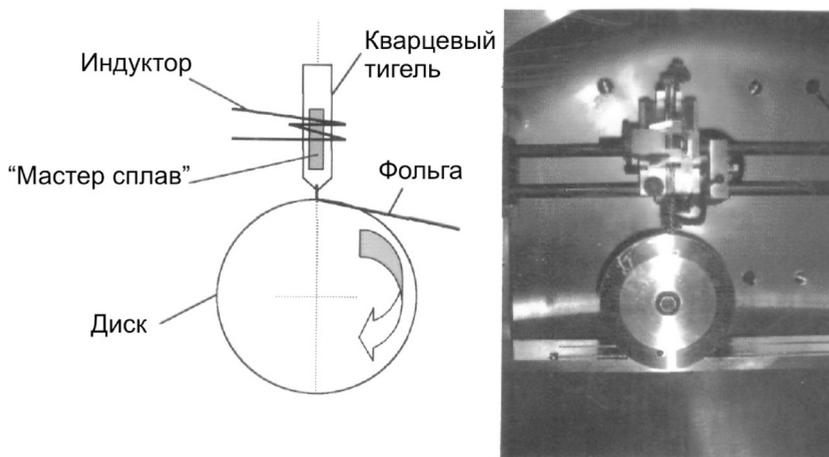


Рис. 4. Схема и установка получения быстроохлажденных фольг планарным методом

Следует учитывать влияние некоторых технологических параметров на качество и структурное состояние фольг: скорость диска; геометрию отверстия в тигле; температуру расплава в момент слива; материал диска; давление газа при инъекции расплава; расстояние между отверстием в тигле и диском. Все фольги после получения имели достаточно ровную поверхность, отсутствовали видимые дефекты.

Таким образом, рассмотрены технологические процессы, предназначенные для производства таких быстрозакаленных материалов, как порошок, чешуйки, волокна, широкая лента и профилированный материал. Выбор процесса производства материалов с аморфной, нано- и микрокристаллической структурой должен отвечать поставленной задаче.



### Список литературы

1. Бабанлы М. Б. Быстрозакаленные сплавы. – Баку: ЭЛМ, 2004. – 441 с.
2. Glass Forming Ability and Thermodynamic Properties of TiNiCu Shape Memory Alloys // V. Kolomytsev, V. Babanly, A. Sezonenko, P. Ochinnikov, R. Portier, P. Vermaut. – Paris: University J IV France. – 2003. – № 112. – P. 1055-1059.
3. Rapidly Solidified Multicomponent TiZrHfNiCuCo Alloys: Martensitic Transformation and Microstructural Evolution Scientific Articles // A. Pasko, V. Kolomytsev, A. Sezonenko, M. Babanly // Ti – 2005 in CIS». – Ukraine: Kyiv, 2005. (22-25 May). – P. 244-255.
4. Shape Memory Behavior in Some (Ti,Zr,Hf)<sub>50</sub>(Ni,Cu)<sub>50</sub> / V. Kolomytse, M. Babanly, A. Pasko, A. Shpak // Alloys Elaborated by Glass Devitrification Advances in Science and Technology. – 2008. – Vol. 59. – P. 113-118.

Поступила 20.06.2011