

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЁКЛА



*П.Н.Вьюгов, А.Е.Дмитренко*

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения  
и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Приведены некоторые обобщённые данные о металлических стёклах. Описаны способы получения металлических стёкол, их отличие от кристаллических аналогов, свойства и характеристики. Приведены критерии лёгкой аморфизации и аморфизирующиеся составы. Затронуты вопросы структурной релаксации и термической стабильности. Уделено внимание квазикристаллам и объёмным металлическим стёклам. Перечислены возможные варианты применения металлических стёкол.

Впервые аморфные сплавы были получены закалкой из пара и электроосаждением ещё в 30-е годы прошлого века, а в 1960 г. Клемент, Уилленс и Дувез сообщили о получении аморфного металла закалкой из жидкости [1]. Путём быстрой закалки жидкого сплава Au-Si до температуры жидкого азота, они получили аморфное твёрдое тело. Первоначально аморфные металлические сплавы были предметом лишь научного интереса, как новое, необычное состояние твёрдого тела. Однако развитие методов спиннингования расплава в 70-х годах позволило получить промышленные аморфные сплавы, что, в свою очередь, стимулировало изучение их физических свойств [2].

Аморфные сплавы (АС) изготавливаются закалкой из расплава при скоростях охлаждения порядка  $10^6$  К/с для того, чтобы задержать процесс кристаллизации и перевести переохлажденную жидкость в твердое состояние. Хотя по плотности металлические стекла близки к кристаллическим сплавам, их структура характеризуется случайным хаотическим расположением атомов и подобна структуре жидкого состояния [3].

Термин "металлический" имеет, конечно, свое обычное значение: металлическое стекло (МС) обладает проводимостью, близкой по величине к проводимости твердых и жидких металлов (хотя температурный коэффициент проводимости при низких температурах может быть в некоторых случаях отрицательным), и оптическими свойствами (например, блеск), типичными для металлов. По внешнему виду МС и обычный металл не различимы. Термин "стекло" в своем первоначальном смысле означает аморфное твердое тело (т. е. некристаллическое твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок в расположении атомов), получаемое охлаждением соответствующей жидкости. В отличие от кристаллизации жидкости (превращения I рода), когда твердый кристалл сосуществует с жидкой фазой и прорастает в нее, образование стекла из жидкости происходит гомогенно и в интервале температур.

Как уже указывалось выше, структура МС аналогична структуре жидких металлических расплавов. Это подтверждается также тем, что некоторые физические свойства МС, например электропроводность и теплоемкость, близки по своим численным значениям свойствам жидких расплавов.

Различие структур МС и жидких расплавов состоит в том, что ближний порядок в МС имеет большую упорядоченность, чем в жидкости. Полагают [4], что это различие, с одной стороны, обусловлено различием интенсивности тепловых колебаний атомов, а с другой стороны, – большей упорядоченностью в твердых аморфных сплавах по сравнению с жидкими.

Для описания структуры МС были предложены их различные модельные представления [5,6]. Структурные модели служат для определения пространственного расположения атомов в твердых телах. Модели, составленные из шариков, обычно используются для иллюстрации расположения атомов в различных типах кристаллов, структуру которых можно построить путем пространственного повторения в трех направлениях элементарной единичной ячейки, характеризующей однозначное расположение атомов внутри нее. Модельные представления элементарных ячеек кристаллов обычно очень просты и играют роль визуальных наглядных пособий. Структурным моделям в аморфных твердых телах отводится более существенная роль: они служат основой для понимания физических свойств МС и получения МС с определенными свойствами. Трудности создания модельных представлений связаны с тем, что в аморфных твердых телах отсутствует периодичность в расположении атомов и не разработаны корректные математические методы описания структур с хаотическим расположением атомов в пространстве. Большинство структурных моделей построено на использовании физической интуиции в сочетании с определенной информацией о структурном состоянии МС. По построенным моделям рассчитывают плотность, функцию радиального распределения и другие характеристики МС, а затем

сравнивают с аналогичными значениями из эксперимента. Следует, однако, отметить, что связь между модельными представлениями и истинной структурой аморфных твердых тел остается неопределенной. Некоторые из этих моделей приведены ниже.

1. Модель случайной плотной упаковки жестких сфер (СПУЖС) (относится к непрерывным хаотичным моделям).

2. Микрористаллические модели.

3. Случайная упаковка мягких сфер.

4. Некристаллографические кластерные модели.

5. Полимерная структурная модель МС.

Эксперименты по рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции показали, что в МС имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух–трех соседних атомов ближний порядок. Однако корреляция между атомами по их расположению быстро затухает с увеличением расстояния от выбранного за точку отсчета атома [7]. Несмотря на отсутствие пространственного порядка, измерения плотности МС показали, что атомы упакованы достаточно плотно [8], их плотность меньше плотности кристаллических аналогов не более чем на 1...2%. Эти результаты привели к тому, что исследователи взялись за изучение плотноупакованных моделей с корреляцией затухания в пространстве без резкого структурного изменения.

Продолжается дальнейшее развитие структурных моделей МС с целью создать модели, которые должны не только описывать структуру, но и предсказывать физические свойства МС.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЁКОЛ

### Закалка из жидкого состояния

Большинство известных в настоящее время металлов можно получить закалкой соответствующих расплавов только при достаточно высоких скоростях охлаждения (например,  $10^5$  К/с и выше). При этом метод охлаждения должен обеспечивать высокий коэффициент теплопередачи на границе раздела между расплавом и охлаждающей средой и достаточно тонкое сечение металла, чтобы тепло отводилось за короткий промежуток времени. Поскольку тепло, передаваемое расплавом газам и жидкостям, обычно меньше тепла, передаваемого твердым телам (вследствие весьма высокой теплопроводности последних), в методах быстрой закалки из жидкости используются твердые металлические охлаждающие поверхности: расплавленный металл растекается по такой поверхности тонким слоем и впоследствии затвердевает. Было предложено множество различных способов реализации этого принципа. Различают дискретные и непрерывные методы получения МС [3].

Дискретные методы:

- метод выстреливания расплава (gun techniques);
- метод "молота и наковальни" (hammer and anvil).

Непрерывные методы:

- метод закалки в валки (twin roll technique);
- метод "спиннингование расплава" (melt spinning);

- метод экстракции из расплава (melt extraction);
- метод "висящей капли" (pendant drop technique).

Наиболее часто в практике используются два метода: в первом из них жидкий металл наносят на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса); во втором – расплав извлекают вращающимся диском (рис.1).

### Закалка из газовой (паровой) фазы

При получении АС тугоплавких металлов методом ЗЖС возникает ряд трудностей, связанных с высокой температурой плавления тугоплавких металлов и их высокой химической активностью. Эти трудности полностью устраняются при использовании метода закалки из газовой фазы (ЗГФ). К ЗГФ относятся два основных метода:

- метод ионно-плазменного трёхэлектродного и магнетронного распыления (Плазменное распыление (sputtering));
- метод термического испарения.

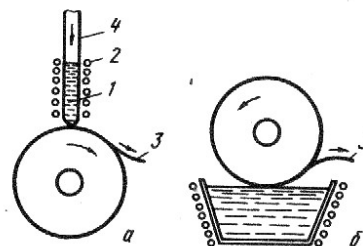


Рис. 1. Принципиальные схемы устройств для получения МС путем закалки из жидкого состояния (ЗЖС): а – метод нанесения расплава на вращающийся металлический диск или цилиндр; б – метод извлечения расплава вращающимся диском; 1 – расплав; 2 – нагревательное устройство (индукционная печь); 3 – лента металлического стекла; 4 – кварцевая трубка

Метод высокоскоростного ионно-плазменного распыления [9,10] позволяет создать аморфные структуры сложного состава толщиной до 1 см. Большинство систем высокоскоростного ионно-плазменного распыления базируется на трехэлектродной схеме распыления при постоянном токе, основные принципы которой рассмотрены в работах [11–13]. Три электрода составляют сущность триодной системы распыления (рис.2).

Электроны, излучаемые прямоканальным катодом, перемещаются в сторону анода под действием потенциала, приложенного источником питания плазмы. Ионы инертного газа создаются при столкновениях электронов с атомами инертного газа и образуют ионизированный разряд или плазму. После установления разряда к мишени прикладывается отрицательный потенциал, чтобы вытянуть ионы инертного газа из разряда, которые, имея большую

энергию, ударяют по мишени и вызывают ее распыление.

Распыляемые атомы покидают мишень. Атомы, попадающие на подложку, осаждаются на ней, а остальные теряются на экранах. Полученная таким образом плёнка является аморфной.

Метод термического испарения основан на процессе конденсации на подложку термически испаряемых атомов [14].

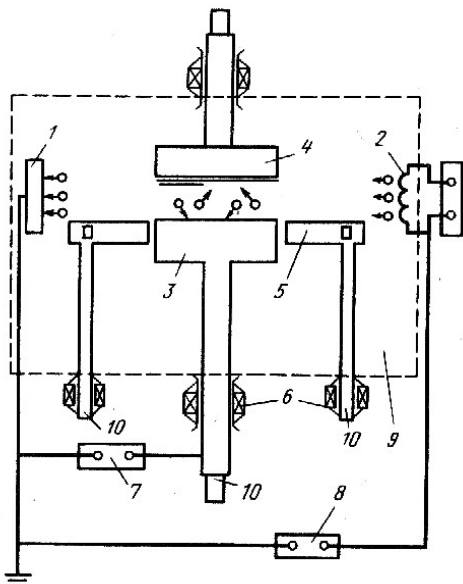


Рис. 2. Схема триодной системы для ионно-плазменного распыления: 1 – анод; 2 – вольфрамовый катод прямого накала; 3 – мишень; 4 – подложка; 5 – экран водоохлаждаемый; 6 – электрический вакуумный ввод; 7 – источник напряжения, необходимого для зажигания плазмы; 8 – источник напряжения; 9 – вакуумная камера; 10 – подвод и вывод охлаждающей жидкости

Эффективная скорость охлаждения при ЗГФ может быть порядка  $10^{13}$  К/с, тогда как для ЗЖС она  $10^6 \dots 10^{10}$  К/с. Вследствие увеличения скорости заковки значительно расширяется область составов, в которой реализуется аморфное состояние, и появляется возможность получения новых аморфных материалов, стабильных при высоких температурах.

### Другие способы

1. Метод "лазерного глазурирования" (laser glazing) [2,15]. Аморфную структуру получают путем взаимодействия вещества за короткий период времени с лазерным излучением высокой плотности энергии. Основная часть энергии лазерного излучения расходуется на быстрое расплавление поверхностного слоя вещества. Вследствие кратковременности процесса основная масса материала остается ненагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями  $10^5 \dots 10^8$  К/с. При "быстром" расплавлении возникает гомогенная жидкость, которая после затвердевания превращается в "стекло" с необычными физико-механическими свойствами. Процесс образования на поверхности

металлических материалов подобной структуры получил название "лазерное стеклование".

2. Электролитическое [16] и химическое осаждение [17].

## ЛЕГКО АМОРФИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ

Классификация сплавов, наиболее склонных к образованию стекол, основанная на принципах кристаллохимии, пока еще не слишком конкретна, однако уже сейчас можно дать общее описание классов, на которые подразделяются эти системы. Перечень образующих стекла составов был приведен в работе [18], а образующих стекла элементов, представленный в форме периодической таблицы, опубликован в обзоре [19].

На основании известных в настоящее время данных выделены две основные группы сплавов, наиболее склонных к аморфизации [3].

К первой группе относятся системы металл – металлоид вида  $T^{1-y}X_y$ , где  $T^2$  – Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Au или Pt, X – B, C, Si, Ge или P и Y изменяются обычно от 0,15 до 0,25. T и X могут быть комбинациями элементов соответствующих групп, что зачастую увеличивает склонность к аморфизации (СА).

Ко второй группе отнесены системы переходных металлов  $T^1_yT^2_{1-y}$ , где  $T^2$  – поздние переходные металлы, такие как Fe, Co, Ni, Rh, Pd, а также Cu;  $T^1$  – ранние переходные металлы (группы Sc, Ti, V);  $Y=0,3 \dots 0,65$ . Системы  $T^1-T^2$ , по-видимому, распадаются на три подгруппы. В некоторых из них, таких как Zr-Cu, стекло можно получить закалкой жидкости в широком интервале составов [20]. Во второй подгруппе стекла образуются предпочтительно в области составов, обогащенных элементом  $T^1$ , как например, в сплавах Ti-Ni, аморфизирующихся при 30...40 ат.% Ni. В третьей подгруппе, напротив, преимущество имеют составы, богатые  $T^2$ -элементом; примером служит система Nb-Ni, еще явственнее эта особенность проявляется в системе Ta-Ni [21]. Возможно, что между этими тремя подгруппами нет существенных различий, а причиной изменения СА с составом являются некоторые особенности диаграмм состояния, например соответствие составам с низкой СА высоких температур плавления.

## ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

Переход в стеклообразное состояние происходит в узком интервале около температуры, называемой температурой стеклования. В этой области вязкость переохлажденной жидкости очень быстро возрастает и достигает  $\sim 10^{13}$  Пз. При такой высокой вязкости движение атомов затруднено, время релаксации для атомных перестроек становится сравнимым со временем эксперимента или даже превышает его.

Эффект стеклования – явление чисто кинетическое. По мере охлаждения жидкости ее вязкость и время релаксации постепенно возрастают до тех пор, пока последнее не становится столь большим, что сохранение состояния внутреннего равновесия оказывается уже невозможным. При дальнейшем

охлаждении удельная теплоемкость быстро понижается, так как изменение атомных конфигураций практически прекращается. Такое положение отражено в сложившейся ранее терминологии: выше температуры стеклования материал представляет собой переохлажденную жидкость, которая метастабильна по отношению к процессу кристаллизации, но находится в состоянии внутреннего равновесия; ниже температуры стеклования – стекло, находящееся в неравновесном метастабильном состоянии; оба материала аморфны.

Температура стеклования  $T_g$  обычно определяется как точка перегиба на кривой повышения теплоемкости.

Температура стеклования не является константой материала, а зависит от условий эксперимента: понижение (повышение) скорости охлаждения приводит к понижению (повышению)  $T_g$ .

### **КРИТЕРИИ ЛЁГКОЙ АМОРФИЗАЦИИ И АМОРФИЗИРУЮЩИЕСЯ СОСТАВЫ**

Для того чтобы перевести расплав любого вещества в аморфное твердое состояние, надо создать необходимые условия переохлаждения [22]. Однако практика показывает, что расплавы веществ очень сильно различаются по склонности к образованию аморфного состояния. Так, некоторые металлы (Pb, Cu, Ag, In и др.) не удалось получить в аморфном состоянии даже при конденсации паров металла на подложку, охлажденную до 4,2 К [23]. Оценки показывают, что скорость охлаждения при этом может быть более  $10^{10}$  К/с. В то же время имеются расплавы кварцевых стекол, которые остаются аморфными при скоростях охлаждения порядка  $10^{-5}$  К/с.

Все факторы, влияющие на формирование аморфного состояния в металлических сплавах, можно условно разделить на термодинамические, кинетические и физико-химические [24,25]. Термодинамические параметры: температура плавления  $T_m$  (обычно температура ликвидуса), теплота испарения  $\Delta H_v$  и свободные энергии расплава и всех фаз (стабильных и метастабильных), фактически и потенциально участвующих в процессе затвердевания. К кинетическим параметрам относятся: вязкость расплава  $\eta$ , температура стеклования  $T_g$ , скорость гомогенного зарождения  $I_n$ . Конечно, все эти параметры связаны с энергетическими характеристиками системы, такими как силы связи, направленность связей и т.д. Технологическими параметрами, полностью или частично контролируемые в процессе эксперимента, являются скорость охлаждения  $\dot{T}$  (зависящая, в частности, от толщины пленки  $s$ ), степень переохлаждения  $\Delta T_s = T_m - T$ , скорость гетерогенного зарождения (зависящая от чистоты расплава и качества поверхности, на которой производится закалка).

Из анализа приведенных в работе [26] экспериментальных данных следует, что существует несколько характерных условий, которые являются общими для образования аморфного состояния:

- отрицательная теплота смещения  $\Delta H_m$  (способствует образованию аморфного состояния);

- определенная разница атомных радиусов сплавляемых элементов, отношение размеров атомов  $r_A/r_B=0,79...1,41$  (причем, для большинства сплавов это отношение находится в интервале 1,15...1,25);

- наличие сложных интерметаллических соединений типа  $A_3B$ ,  $A_2B$  или  $AB$  (фазы Франка-Каспера,  $\sigma$ -,  $\mu$ -,  $\chi$ -фазы и фазы Лавеса);

- глубокая эвтектика ( $CA$  повышается, если при сплавлении двух элементов образуется равновесная диаграмма состояния эвтектического типа и берутся составы, близкие к эвтектике. В эвтектической композиции температура ликвидуса ( $T_L$ ) достигает наиболее низких значений. Возможность более легкого образования аморфной структуры в эвтектических сплавах связана с тем, что критический интервал между  $T_L$  и температурой перехода в стеклообразное состояние  $T_g$  становится достаточно коротким и процессы кристаллизации в этом интервале могут быть подавлены или не успевают реализоваться за короткий период времени при охлаждении.);

- разница в валентностях  $\Delta n=3...5$  (в общем случае различие в валентности не является необходимым условием образования стекла.);

- определенное расположение в периодической системе элементов (элементы, способствующие образованию стекла с данным элементом, имеют общую тенденцию к расположению в отличных от него частях периодической таблицы таким образом, чтобы различие свойств компонентов было достаточно, но не слишком большим. Этот критерий иногда оказывается полезным при поисках новых АС).

Все эти условия связаны с физическими характеристиками элементов, образующих АС. Для большинства полученных в настоящее время АС эти условия действительно выполняются.

Количественно способность к стеклообразованию можно выразить с помощью так называемой приведенной температуры стеклообразования  $T_{gr} = T_g / T_L$ . Для известных в настоящее время МС  $T_{gr} > 0,45$  наибольшие значения  $T_{gr}$  находятся на уровне 0,65. Если  $T_{gr} \geq 0,6$ , то эту величину можно использовать как меру склонности к образованию аморфного состояния в бинарных системах, образующих эвтектику. Чем больше это отношение, тем легче образуется аморфная структура.

### **ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

Стеклообразное состояние металлических сплавов является метастабильным, поэтому для перехода в более стабильное состояние необходимо повысить температуру и тем самым ускорить диффузионные процессы. В результате нагрева при некоторой температуре происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое. Эта температура обозначается как  $T_x$ , она является важнейшей характеристикой термической стабильности АС. Обычно  $T_x$  на несколько десятков градусов выше  $T_g$ .

### **СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ**

Изучение металлических сплавов с аморфной структурой показало, что уникальные физические

свойства можно получить не столько изменением состава, сколько варьированием условий закалки и последующей тепловой обработки, которая оказывает сильнейшее влияние на внутреннюю структуру МС. МС термодинамически нестабильны, так как высокая скорость охлаждения сопровождается резким уменьшением подвижности атомов. Вследствие малой подвижности атомы располагаются в пространстве таким образом, что при этом не достигается локальный минимум энергии. Обычный нагрев до температур ниже  $T_x$  увеличивает подвижность атомов, и они стремятся перейти в более энергетически выгодное состояние. Переход атомов в более равновесные конфигурационные состояния и называют структурной релаксацией [27]. Таким образом, структурная релаксация не является начальной стадией кристаллизации, а представляет собой процесс, приводящий к более стабильному аморфному состоянию. В результате структурной релаксации увеличиваются плотность и микротвердость, уменьшаются электрическое сопротивление и внутреннее трение [28]. Наблюдается также рост модулей упругости [29], изменение магнитных свойств [30], замедление диффузионных процессов [31] и т.д.

В зависимости от скорости охлаждения расплава можно получить сплав в аморфном или квазикристаллическом состоянии. Квазикристаллическую фазу можно также получить путём термообработки АС.

### КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Квазикристаллы являются новым состоянием вещества, отличающимся от двух других известных состояний (кристаллического и аморфного) тем, что имеют новый тип дальнего трансляционного порядка (квазипериодичность) и некристаллографический ориентационный порядок с осями симметрии пятого порядка (икосаэдрической), восьмого порядка (октагональной), десятого порядка (декагональной) и двенадцатого порядка (додекагональной), запрещенными классической кристаллографией. В настоящее время известно множество систем, в которых возможно образование квазикристаллов, в том числе в системах с переходными металлами, такими как титан, цирконий, никель, медь, и интерес к ним непрерывно возрастает.

Квазипериодичность приводит к новым физическим свойствам, значительно отличающимся от свойств кристаллических и аморфных материалов. Так например, значение микротвердости в квазикристаллическом состоянии значительно выше по сравнению с аморфным и кристаллическим [32,33].

### ОБЪЁМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЁКЛА

В последние годы наряду с развитием метода сверхбыстрой  $10^6 \dots 10^5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  закалки расплава, по которой получают аморфные ленты толщиной 20...40 мкм, были открыты сплавы, которые могут образовывать МС при закалке расплава с необычно низкой  $10^2 \dots 1 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  скоростью. При охлаждении расплава в этом диапазоне скоростей, который соответствует

скоростям охлаждения традиционных литейных технологий, могут быть получены аморфные металлические материалы сечением до нескольких сантиметров – массивные металлические стекла (ММС). Появление таких модельных составов позволяет проводить невозможные ранее эксперименты, что весьма актуально для познания природы стеклообразования при затвердевании металлических расплавов и получения широко используемых сплавов (например, чугунов и сталей) в виде МС.

Составы с высокой стеклообразующей способностью (СОС) были впервые обнаружены в системах Pd-Ni-P [34], Zr-Ti-Cu-Ni [35], Zr-Cu-Ni-Al [36]. В дальнейшем введение бериллия в систему Zr-Ti-Cu-Ni [37] как легирующего элемента или использование палладия в сплавах Pd-Ni-Cu-P [38] позволило повысить критическую толщину (наибольшее сечение аморфного слоя) до нескольких сантиметров. Однако практическое использование сплавов с бериллием ограничено высокой токсичностью его соединений, а сплавов, содержащих благородные металлы, – их стоимостью.

Можно выделить следующие характерные черты сплавов, образующих ММС. Это многокомпонентные сплавы (по крайней мере трех-четырёхкомпонентные), состав их близок к составу эвтектики, причем в состав эвтектики входят интерметаллические (кристаллические) соединения [35,39]. Особенность этих соединений состоит в том, что они обладают сложной кристаллической решеткой. Так, например, для сплавов циркония это фазы Лавеса (типа  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZr}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ) и др. (например, типа  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$ ). Так же как и для быстрозакалённых сплавов в этих группах имеется существенная разница в соотношениях атомных радиусов выше 12% трех главных элементов, а также отрицательная теплота смешения.

Рассматриваемые сплавы циркония являются околоэвтектическими, имеют низкие температуры плавления в интервале  $786 \dots 850^\circ\text{C}$ , их расплавы склонны к переохлаждению при затвердевании. В равновесном (кристаллическом) состоянии их структура состоит из тройных и двойных фаз-стеклообразователей, взятых в определенном соотношении. СОС исходной базовой композиции может быть существенно повышена при легировании. Легирующие элементы целесообразно вводить вследствие изоморфного замещения компонентов в составе базовых фаз-стеклообразователей или для образования новых фаз такого рода в составе эвтектики. Сплавы легко переходят в стеклообразное состояние при струйной закалке расплава в медную изложницу – максимальная толщина аморфного слоя  $d_c$  находится в пределах 1...5 мм [40].

### ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

АС обладают прекрасными механическими свойствами: они имеют исключительно высокую прочность и твердость в сочетании с высокой пластичностью при сжатии или изгибе. АС также имеют высо-

кий предел прочности на растяжение, высокую усталостную прочность, высокую энергию ударного разрушения и упругости. Поэтому АС могут найти самое широкое применение как конструкционные или специальные материалы, например: конструкционные материалы машинного оборудования, материалы матриц (фильер), инструментальные материалы, композитные материалы, материалы пишущих приборов, соединительные материалы, спортивные и декоративные материалы.

Второй характеристикой аморфных металлов является мягкий ферромагнетизм металлических стёкол на основе Fe-Ni-Co. Отсутствие анизотропии, присущее аморфной структуре, приводит к очень высокой магнитной проницаемости и низким энергетическим потерям. Таким образом, эти материалы могут найти применение в областях, где требуются мягкие магниты (например, в трансформаторах).

АС широко применяются в микро- и радиоэлектронике. В различных устройствах микроэлектроники применяются тонкие плёнки металлов, нанесённые на полупроводниковые или изолирующие подложки методами термического напыления или ионного распыления. Аморфные слои металлических сплавов используют в качестве диффузионных барьеров.

Ещё одной областью, представляющей практический интерес, является область, в которой ценятся коррозионные свойства аморфных металлов. Химическая однородность, отсутствие межзёрненных границ и линейных дефектов типа дислокаций указывают на возможность повышенной коррозионной стойкости, поскольку устраняются локальные разности электрохимического потенциала. Возможно также использование МС в качестве катализаторов органического синтеза или же материалов для топливных элементов.

Металлы IV-V групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) легко образуют гидриды. Показано, что АС способны абсорбировать водород на 50 % больше, чем кристаллические сплавы. Использование АС тугоплавких металлов в качестве материалов для хранения водорода является новым и весьма перспективным направлением. Возможно, также использовать МС в качестве датчика содержания водорода.

Наряду с механическими, ферромагнитными и коррозионными характеристиками, являющимися в настоящее время наиболее обещающими в отношении применения, представляют интерес и некоторые другие свойства АС. Например, эти материалы должны быть стойкими к радиационным повреждениям, поскольку имеют неупорядоченную атомную структуру и могли бы быть использованы в областях, где определены характеристики, такие, например, как проводимость и механические свойства, должны оставаться неизменными под воздействием облучения.

Предсказываются и более частные области применения АС в результате использования благоприятных сочетаний их основных свойств. Сочетание очень высоких значений магнитной проницаемости

с высокой твердостью делает возможным применение МС в качестве головок для магнитной записи. АС, обладающие высокой коррозионной стойкостью, твердостью и пределом упругости, могут быть использованы для изготовления бритвенных лезвий. Покрытия из АС, получаемые лазерным глазурированием или электроосаждением, могут быть в силу своих износостойких и коррозионных свойств использованы в качестве защитных покрытий металлов.

## ВЫВОДЫ

Аморфное твердое тело – некристаллическое твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок в расположении атомов, а имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух-трех соседних атомов ближний порядок.

Для описания структуры МС, были предложены различные модельные представления МС, однако, следует отметить, что связь между модельными представлениями и истинной структурой аморфных твердых тел остается неопределенной.

Несмотря на то, что расплавы веществ очень сильно различаются по склонности к образованию аморфного состояния, существует несколько характерных условий, которые являются общими для образования аморфного состояния.

Металлические стекла термодинамически нестабильны, и при их термообработке происходит структурная релаксация, которая сопровождается существенным изменением физико-химических свойств.

В последние годы были открыты сплавы, из которых могут быть получены аморфные металлические материалы сечением до нескольких сантиметров – массивные металлические стекла.

Благодаря своим уникальным свойствам АС имеют широкое применение. Однако, в целом очевидно, что физические свойства АС и возможности их практического использования ещё до конца не раскрыты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W.Kliment Jr., R.H.Willens and P.Duwez // *Nature*. 1960, v.187, p.809.
2. И.В.Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. М: «Металлургия», 1986, 176 с.
3. *Металлические стёкла* / Под ред. Дж.Дж.Гилмана и Х.Дж.Лими. / Пер. с англ. М: «Металлургия», 1984, 264 с.
4. И.С.Мирошниченко. *Закалка из жидкого состояния*. М: «Металлургия», 1982, 168 с.
5. G.S.Gardill // *Atom Energy Rev.* 1981, Suppl. 1, p.101-141.
6. Ю.Е.Калинин // *Физика и химия стекла*. 1983, т.9, № 2, с.129-137.
7. G.S.Gardill // *Solid State Phys., Adv. Res. And Appl.* 1975, v.30, p.227-320.

- 8.D.Turnbull // *Scripta met.* 1977, v.11, № 12, p.1131-1136.
- 9.S.D.Dahlgren // *Treatise Mater. Sci. and Technol.* 1980, v.19, Exp. Meth., Part A, N. Y., p.213-251.
- 10.H.Fujimori, N.S.Kazama // *1869-th report on the Research Institute of Iron, Steel and other materials.* 1979, p.177-192.
- 11.T.C.Tisone, J.B.Bindel // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1974, v. 11, № 2, p.519-527.
- 12.T.C.Tisone, P.D.Cruzan // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1975, № 5, p.1058-1066.
- 13.B.E.Nevis, T.C.Tisone // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1974, v.11, № 6, p.1177-1185.
- 14.A.K.Sinha, B.C.Giessen and D.E.Polk // *Treatise on Solid State Chemistry.* v.3, N.B.Hannay, ed., Plenum Press, New York, N. Y., 1976, p.1.
- 15.E.M.Breinan, B.H.Kear, C.M.Baras and L.E.Greenwald // *Proc. Internat. Symposium on Superalloys* (Seven Soring, 1976), Claitor's Publishing Div., Bator Rouge.
- 16.A.Brenner, D.E.Couch and C.K.Williams // *J. Res. Natl. Bur. Std.* 1950, v.44, p.109.
- 17.A.W.Goldenstein, W.Rostocer and F.Schossberger. // *J. Electrochem. Soc.* 1957, v.104, p.104.
- 18.S.Takayama // *J. Mater. Sci.* 1976, v.11, p.164.
- 19.T.Masumoto and R.Maddin // *Mater. Sci. Eng.* 1975, v.19, p.1.
- 20.R.Ray, B.C.Giessen and N.J.Grant // *Scripta Met.* 1968, v.2, p.357.
- 21.R.Ruhl, B.C.Giessen, M.Cohen and N.J.Grant // *Acta Met.* 1967, v.15, p.1693.
- 22.Ю.А.Скаков, В.С.Крапошин // *Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка».* Изд. ВИНТИ, 1980, т.13, с.3-77.
- 23.Ю.Ф.Комник // *Физика низких температур.* 1982, т.8, № 1. с.3-33.
- 24.Ю.К.Ковнеристый, Э.К.Осипов, Е.А.Трофимова. *Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов.* М: «Наука», 1983, 144 с.
- 25.T.Hafner // *Atoms.Energy Rev.* 1981, Suppl. 1, p.27-61.
- 26.И.В.Золотухин, Ю.В.Бармин. *Стабильность и процессы релаксации в металлических стёклах.* М., «Металлургия», 1991. 158 с.
- 27.H.S.Chen, E.Coleman // *Appl.Phys. Letters.* 1976, v.28, № 5, p.245-247.
- 28.T.Masumoto, H.Kimura, A.Inoue // *Mater. Sci. and Engin.* 1976, v.23, № 1, p.141-144.
- 29.И.В.Золотухин // *Физика и химия стекла.* 1982, т.8, № 5, с.513-521.
- 30.F.E.Luborsky // *J. Magn. And Magn. Mater.* 1978, v.7, № 1-4, p.143-149.
- 31.H.S.Chen // *Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ.* 1980, v.28, № 2. p.97-109.
- 32.Ю.К.Ковнеристый, В.Н.Чеботников, Ю.Э.Мухина. Свойства квазикристаллов в системе Ti-Zr-Ni. // *Металлы.* 1997, № 6, с.78-82.
- 33.А.В.Холзаков, И.Н.Шабанова, В.Н.Чеботников, Ю.Э. Мухина. Кластерное строение поверхности в аморфном, квазикристаллическом и жидком состояниях сплава  $Zr_{60}Ni_{20}Ti_{20}$ . // *Металлы.* 1998, № 5, с.106-109.
- 34.A.J.Drehman, A.L.Greer, D.Turnbull // *Appl. Phys. Lett.* 1982, v.41, p.716.
- 35.V.V.Molokanov, V.N.Chebotnikov // *Key.Eng. Mater.* 1990, v.40-41, p.319.
- 36.T.Zhang, A.Inoue, T.Masumoto // *Mater, Trans. JIM.* 1991, v.32, p.1005.
- 37.A.Peker, W.L.Johnson // *Appl. Phys. Lett.* 1993, v.63, p.2347.
- 38.A.Inoue, N.Nishiyama, T.Matsuda // *Mater. Trans. JIM.* 1993, v.34, p.1234.
- 39.V.V.Molokanov, M.I.Petrzhik, T.N.Mikhailova et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999, v.250-252, p.560.
- 40.М.И.Петржик, В.В.Молоканов. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // *Известия академии наук. Серия: «Физическая».* 2001, т.65, № 10, с.1384-1389.
- 41.X.H.Lin, W.L.Johnson, W.K.Rhim // *Mater. Trans. JIM.* 1997, v.38, p.473.
- 42.J.Echert, N.Mattern, M.Zinkevitch, M.Seidel // *Mater. Trans. JIM.* 1998, v.39, p.623.
- 43.В.В.Молоканов, М.И.Петржик, Т.Н.Михайлова и др. // *Металлы.* 2000, № 5, с.112.
- 44.В.В.Молоканов, М.И.Петржик, К.А.Филиппов и др. // *Тез. докл. 7-й Всерос. конф. "Аморфные прецизионные сплавы".* М., 2000, с.94.

## МЕТАЛЕВІ СТЕКЛА

**П.М.В'югов, О.Є.Дмитренко**

Приведені деякі узагальнені дані про металеві стекла. Описані способи отримання металевих стекел, їх відмінність від кристалічних аналогів, властивості і характеристики. Приведені критерії легкої аморфізації і склади, що аморфізуються. Торкнулися питання структурної релаксації і термічної стабільності. Надана увага квазікристалам і об'ємним металевим стеклам. Перелічені можливі варіанти застосування металевих стекел.

# METALLIC GLASSES

*P.N.V'yugov, A.E.Dmitrenko*

Some aggregate data about metallic glasses are reviewed. The production methods of metallic glasses, their difference from crystalline analogues, properties and descriptions are described. The criteria of easy glass formation and glass forming compositions are reviewed. The questions of structural relaxation and thermal stability are affected. Attention to the quasicrystals and bulk metallic glasses is spared. The possible variants of application of metallic glasses are listed.