Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела Российской академии наук

На правах рукописи

АБРОСИМОВА Галина Евгеньевна

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Черноголовка – 2012

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы по металлическим стеклам	14
1.1. Получение металлических стекол	14
1.2 Структура аморфных сплавов	16
1.2.1. Исследования структуры методом большеуглового	
рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов	16
1.2.2. Исследования структуры методом малоуглового	
рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов	
1.2.3. Исследования структуры методами просвечивающей	
электронной микроскопии	22
1.2.4. Косвенные методы исследования структуры	23
1.2.5. Модели структуры металлических стекол	24
1.2.6. Свободный объем в металлических стеклах	27
1.2.7. Неоднородности в структуре металлических стекол	
1.3. Структурная релаксация	34
1.4. Процессы кристаллизации	
1.4.1. Зарождение и рост кристаллов в аморфной фазе	
1.4.2. Спинодальный распад	46
1.5. Структура, образующаяся при кристаллизации аморфных	
сплавов	49
1.6. Деформация аморфных сплавов	54
1.7. Деформация нанокристаллов	61
1.8. Механические свойства металлических стекол	63
1.9. Магнитные свойства аморфных сплавов	69
Выводы из обзора литературы и постановка задачи	74
Глава 2. Методика эксперимента	76
2.1. Получение образцов	77

2.2. Термическая и механическая обработка образцов	78
2.3. Рентгеноструктурные исследования (большеугловые и	
малоугловые)	80
2.3.1. Метод большеуглового рентгеновского рассеяния	80
2.3.2. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния	83
2.4. Электронно-микроскопические исследования	84
2.5. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	85
2.6. Метод Оже-спектроскопии	87
2.7. Измерения механических свойств	87
2.8. Измерения магнитных свойств	87
Глава 3. Структура аморфной фазы в металлических стеклах	88
3.1. Анализ структуры аморфной фазы по данным рассеяния	
рентгеновских лучей или нейтронов	88
3.2. Зависимость структуры аморфной фазы от предыстории образца	100
Выводы по главе 3	109
Глава 4. Образование метастабильных фаз при кристаллизации	
аморфной фазы	110
4.1. Начальные стадии кристаллизации металлических стекол	
группы «металл-металл» на основе циркония	112
4.1.1. Фазовые превращения в бинарном аморфном сплаве Ni ₃₄ Zr ₆₆	112
4.1.2. Фазовые превращения в многокомпонентных	
металлических стеклах на основе циркония	113
4.2. Образование квазикристаллов при кристаллизации металлических	
стекол	128
4.3. Начальные стадия кристаллизации легких металлических стекол	
«металл-металл»	130
4.4. Начальные стадия кристаллизации металлических стекол «металл-	
металлоид»	141
Выводы по главе 4	153

Глава 5. Расслоение аморфной фазы при термообработке	155
5.1. Расслоение аморфных сплавов «металл-металлоид» на основе	
железа	155
5.2. Расслоение аморфных сплавов «металл-металл» на основе железа	160
5.3. Начальные стадии кристаллизации металлического стекла Cu-Ti-Zr	171
5.4. Начальные стадии кристаллизации металлического стекла Ni-Mo-B	181
5.5. Расслоение аморфной фазы в процессе получения	
металлического стекла	193
5.6. Расслоение аморфной фазы в процессе кристаллизации	197
Выводы по главе 5	210
Глава 6. Расслоение аморфной фазы при деформации	212
6.1. Изменения аморфной фазы при пластической деформации	212
6.2. Расслоение аморфной фазы при деформации и начальные стадии	
кристаллизации деформированных металлических стекол	223
6.2.1. Деформация аморфных сплавов Al ₈₈ Ni ₂ Y ₁₀ и Al ₈₇ Ni ₁₀ Y ₃	223
6.2.2. Деформация аморфного сплава Al ₈₅ Ni _{6.1} Co ₅ Gd ₆ Si _{0.9}	227
Выводы по главе 6	232
Глава 7. Особенности структуры нанокристаллов, формирующихся в	
аморфной фазе металлических стекол	233
7.1. Структура нанокристаллов, образующихся при термообработке	
аморфной фазы	233
7.2. Структура нанокристаллов, образующихся в процессе интенсивной	
пластической деформации аморфной фазы	257
Выводы по главе 7	267
Заключение	269
Список цитированных работ	273

Введение

Создание современных технологий опирается И развитие на фундаментальные исследования. Разработка принципов получения новых базируется на знаниях фундаментальных основ процессов, материалов обуславливающих формирование того или иного материала, а также корреляции структуры и определяемых ею физико-химических свойств. Прогресс в создании новых материалов с теми или иными свойствами (механическими, электрическими, магнитными) зависит от уровня понимания процессов, лежащих в основе формирования той или иной структуры. Открытие и разработка новых материалов определяет и новые физические свойства, что, в свою очередь, приводит к созданию новых приборов и устройств. К таким новым материалам, несомненно, относятся металлические стекла и формирующиеся на их основе нанокристаллические сплавы.

Хотя с момента получения первого металлического стекла прошло уже много лет, интерес к ним только возрастает. В 1960 году группой исследователей под руководством профессора Дювеза впервые был получен металлический сплав в странном некристаллическом состоянии [1]. На рентгенограммах отсутствовали линии, соответствующие каким бы то ни было кристаллическим фазам, и наблюдалось только широкое гало. Эта работа ([1]) публикацией, считается первой В которой упоминаются аморфные металлические сплавы или металлические стекла. Однако годом раньше Мирошниченко и Салли [2] в Днепропетровске уже продемонстрировали возможность получения металлических сплавов В некристаллическом состоянии. Очевидно, в силу не очень большой популярности журнала «Заводская лаборатория» эта работа осталась незамеченной. Как бы то ни было, именно работа [1] считается первой публикацией, посвященной исследованиям

аморфной фазы в металлических системах (в отличие, например, от уже исследовавшихся оксидных систем). За первой публикацией пошла лавина аморфную фазу удавалось получить все в большем и большем работ, буквально через количестве систем. И несколько лет количество аморфизующихся систем исчислялось уже сотнями. Интерес к металлическим был обусловлен как ИХ необычной структурой, стеклам совершенно нетипичной для сплавов, так и целым комплексам выдающихся физикохимических свойств. Среди аморфных сплавов есть высокопрочные, магнитожесткие и магнитомягкие, коррозионно-стойкие и другие материалы. Так, в металлических стеклах на основе переходных металлов (Fe, Co, Ni) микротвердость может превышать $H_V > 1000$, предел прочности быть более 4,0 ГН/м². Такие значения превосходят максимальные значения прочности и твердости металлов и сплавов, используемых в промышленности. Например, прочность проволоки из металлических стекол на основе железа выше прочности рояльной проволоки [3]. Сплавы на основе железа обладают очень хорошими магнитными свойствами: малой коэрцитивной силой (0.5 – 1 A/m) и высокой намагниченностью насыщения, превышающей 1.4 Т. Еще более высокие гистерезисные свойства были получены при исследовании сплавов Со₇₀Fe₅Si₁₅B₁₀ [4] и сплавов системы Со-Fe-P-B [5], обладающих практически нулевой магнитострикцией. В целом, основными характеристиками магнитномягких аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля являются: высокие значения остаточной индукции и низкие потери на перемагничивание; высокие значения магнитной проницаемости при высокой (большое содержание железа) или близкой к нулю (большое содержание кобальта) магнитострикции. Магнитные свойства могут быть также повышены при введении легирующих элементов, при этом значения магнитной проницаемости могут достигать 120 000 [6]. При небольшом изменении состава свойства металлических стекол могут изменяться довольно существенно.

Большинство физических свойств твердых тел являются структурночувствительными. Эта зависимость характерна и для металлических стекол. Так, например, магнитно-мягкие свойства аморфных сплавов могут быть улучшены путем релаксационных отжигов, отжигов в магнитном поле; механические свойства естественным образом зависят от наличия остаточных напряжений, коррозионные – от состава и состояния приповерхностного слоя. Частично закристаллизованные металлические (своеобразные стекла композиты, состоящие из аморфной и кристаллических фаз) также обладают рядом очень хороших свойств, отличающихся от свойств и аморфных и кристаллических материалов. Важно отметить, что аморфное состояние для металлических стекол является состоянием нестабильным, при нагреве или вылеживании в них может происходить распад аморфной фазы с естественной деградацией свойств. Поэтому и с точки зрения фундаментальной науки, и с точки зрения перспективы промышленного использования новых материалов чрезвычайно важно исследование как собственно структуры аморфной фазы в металлических сплавах, так ee стабильности, перехода В частично-ИЛИ полностью кристаллическое кристаллическое состояние, а также корреляции структуры и свойств материала.

На ранних стадиях исследований структуры металлических стекол основное внимание уделялось прямым методом исследования – изучению рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Однако эти методы оказались удобными только в случае бинарных систем, поэтому позже основным подходом стало исследование ранних стадий распада аморфной фазы: изучение структуры метастабильных фаз, формирующихся в аморфной матрице, ближний порядок которых аналогичен ближнему порядку в аморфной структуре. Этот подход реализован и в настоящей работе. Исследования проводились как на стадиях, предшествующих кристаллизации, при которых изучались изменения в структуре собственно аморфной фазы, так и на ранних стадиях кристаллизации, когда происходит образование метастабильных фаз.

При изучении эволюции структуры аморфной фазы использовались нагревы с постоянной скоростью, изотермические и изохронные отжиги, деформация. Все эти методы воздействия должны способствовать выведению системы из состояния локального равновесия и эволюции структуры в сторону равновесного кристаллического состояния.

В работе приводятся некоторые изменения свойств, также иллюстрирующие изменения структуры. Важным аспектом работы является также изучение кристаллической структуры, формирующейся при распаде металлических стекол. Изменения в аморфной фазе неизбежно сказываются на характеристиках полностью или частично закристаллизованной структуры: кристаллической решетки, морфологии типе выделений, их размерах, распределении, наличии или отсутствии дефектов.

Металлические стекла отличаются от аморфных материалов других типов, таких как полимерные материалы или оксидные стекла. В случае полимеров структура состоит из длинных молекул или цепочек молекул, что автоматически означает наличие определенной анизотропии, которая может быть выражена в большей или меньшей степени. В оксидных системах атомы металлов и кислорода также связаны жесткими связями, что приводит к определенной ограниченности в изменениях структуры. В отличие от этих материалов в металлических стеклах возможно совершенно изотропное, однородное расположение атомов, поэтому изменения в такой структуре должны быть более ярко выраженными.

Исследования проводились на большой группе металлических стекол как группы «металл-металл», так и группы «металл-металлоид». Изучались бинарные и многокомпонентные металлические стекла на основе алюминия, никеля, железа, циркония. Выбор такой широкой группы сплавов был обусловлен рядом причин. Для изучения общих закономерностей кристаллизации выбирались простые «модельные» системы типа Fe-B, Ni-Zr и др., содержащие 2-4 компонента, что позволяло упростить интерпретацию

полученных результатов. Для исследования процессов изменения структуры в пределах аморфного состояния использовались преимущественно металлические стекла типа «металл-металл», содержащие несколько компонентов с существенно разными размерами атомов, что позволяло увеличить как контраст электронной плотности, так и различие в радиусе координационных сфер в случае расслоения аморфной фазы на области с разным типом ближнего порядка и разным химическим составом.

Изучение структуры металлических стекол методом рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов показали, что структура металлических стекол может быть неоднородной, зависит от условий получения и может изменяться в процессе термообработки. При кристаллизации металлических стекол образуются метастабильные фазы, структуры которых существенно отличаются от структуры равновесных фаз, являясь, как правило, более При аморфной сложной. распаде фазы ΜΟΓΥΤ формироваться как метастабильные кристаллические, так И квазикристаллические фазы. Кристаллизация может идти по механизму, отличному от кристаллизации равновесных фаз данного сплава. До начала кристаллизации аморфная фаза может претерпевать существенные изменения. И при термообработке, и при деформации в аморфной фазе металлических стекол могут образовываться области с отличающимся от матрицы типом ближнего порядка и составом. Проведенные исследования показали, что при расслоении аморфной фазы на области разного типа могут быть сформированы фазы, например, с разными температурами Кюри, а само расслоение может быть типа спинодального распада. Расслоение в аморфной фазе ведет к изменению механизму кристаллизации, локализации кристаллизующихся фаз в определенных местах, изменению морфологии и последовательности выделения фаз.

Еще одной важной частью работы является изучение степени совершенства формирующихся в аморфной фазе нанокристаллов. Исследование проводилось на нанокристаллах разного состава, имеющих

кубическую Было гранецентрированную решетку. установлено, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными, так И содержать значительное количество дефектов. Проведенный анализ позволил сделать вывод, что формирование двойников и дефектов нанокристаллах быть обусловлено упаковки В может неоднородностью распределения компонентов в твердом растворе: в случае, когда нанокристаллы являются твердыми растворами, вероятность образования дефектов повышается, и размер нанокристалла, в котором могут образовываться дефекты, существенно понижается. Установлено также, что под действием пластической деформации может происходить фрагментация нанокристаллов с фазовым переходом и образованием второй фазы с другой решеткой.

Понимание принципов формирования структур при кристаллизации аморфной фазы и зависимость параметров кристаллической структуры от состояния аморфной фазы перед началом распада является чрезвычайно важным, поскольку многие моменты, определяющие образование структуры того или иного типа, до настоящего времени остаются невыясненными. Это определяет актуальность проведенных исследований.

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции структуры аморфной фазы в металлических стеклах и ее влияния на процессы кристаллизации при нагреве и деформации. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить структуру аморфных сплавов и ее изменения при термообработке;

 исследовать ранние стадии кристаллизации металлических стекол и определить структуру метастабильных фаз, формирующихся при распаде девитрификации аморфной фазы;

- изучить влияние деформации на структуру металлических стекол, стабильность аморфной фазы и особенности кристаллизации;

- исследовать совершенство структуры нанокристаллов, образующихся при нагреве.

Научная новизна работы. В ходе выполнения работы получены следующие новые результаты:

1. Установлено, что структура аморфной фазы может быть неоднородной, структура зависит от предыстории образца и может меняться при термообработке в пределах аморфного состояния.

2. Показано, что при кристаллизации аморфной фазы металлических стекол образуются метастабильные кристаллические фазы. Обнаружен ряд новых метастабильных фаз и идентифицирована их структура. Установлено, что кристаллизация может приводить к одновременному образованию нескольких метастабильных фаз, причем наряду с кристаллическими фазами может образовываться и квазикристаллическая фаза.

3. Установлено, что отжиг металлических стекол может приводить К расслоению аморфной фазы на области, различающиеся по составу и/или типу ближнего порядка. При ЭТОМ могут образовываться области, характеризующиеся, например, разным значением Кюри. температуры Показано, что при кристаллизации области с разным типом ближнего порядка кристаллизуется независимо друг от друга по первичному механизму Обнаружено, что расслоение аморфной кристаллизации. фазы может происходить не только до начала, но и процессе кристаллизации.

4. Обнаружено, что пластическая деформация металлических стекол может приводить к анизотропии структуры аморфной фазы: расстояния между атомами в направлении прокатки оказываются больше, чем в перпендикулярном направлении. Установлено, что пластическая деформация может индуцировать как расслоение аморфной фазы, так и кристаллизацию аморфной фазы даже при комнатной температуре.

5. Установлено, что наличие дефектов в нанокристаллах с ГЦК решеткой зависит от их химического состава. Показано, что формирование двойников и дефектов упаковки В нанокристаллах может быть обусловлено неоднородностью распределения компонентов в твердом растворе: в случае, когда нанокристаллы являются твердыми растворами, вероятность образования дефектов повышается, и размер нанокристалла, В котором ΜΟΓΥΤ образовываться дефекты, существенно понижается. Установлено, что под действием пластической деформации может происходить фрагментация нанокристаллов с фазовым переходом и образованием второй фазы с другой решеткой.

4. Установлено, что перераспределение компонентов аморфного сплава при термическом или деформационном воздействии является ключевым моментом, определяющим формирование желаемой кристаллической структуры.

Практическая значимость работы. Полученные результаты и выводы работы вносят значительный вклад в понимание основных принципов формирования структур при кристаллизации аморфных сплавов, а также позволяют предсказывать параметры структуры, которая может быть сформирована путем направленного воздействия на металлические стекла. Полученные результаты важны исследования фундаментальных закономерностей ЭВОЛЮЦИИ ДЛЯ структуры в неравновесных системах. Результаты работы позволяют расширить представления последовательности фазовых превращений как 0 В неравновесных системах, так и о процессах структурной перестройки, происходящих металлических стеклах. Проведенные исследования открывают новые применения металлических возможности стекол И частичнокристаллических материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты изучения структуры и эволюции структуры аморфной фазы в металлических стеклах при нагреве и отжиге.
- Установленные структуры метастабильных фаз, образующихся на ранних стадиях кристаллизации металлических стекол.
- Последовательность фазовых превращений при переходе от аморфного к равновесному кристаллическому состоянию в бинарном металлическом стекле Fe-B.
- Образование областей с разным типом ближнего порядка и разным химическим составом в пределах аморфного состояния и на ранних стадиях кристаллизации при термообработке металлических стекол и их характеризация.
- Образование в пределах аморфной фазы областей с разным типом ближнего порядка и разным химическим составом при уменьшении скорости охлаждения расплава при закалке.
- Возможность создания анизотропной структуры аморфной фазы при пластической деформации.
- Образование нескольких аморфных фаз при деформации металлических стекол и формирование нанокристаллов в локализованных зонах деформации.
- Результаты исследования совершенства структуры нанокристаллов (однокомпонентных нанокристаллов и нанокристаллов, являющихся твердыми растворами).
- Фрагментация нанокристаллов и фазовые превращения в них в процессе пластической деформации

Результаты, полученные в работе, вносят значительный вклад в развитие актуального научного направления физики конденсированного состояния «Фазовые превращения в сильно неравновесных системах»

Глава 1 Обзор литературы по металлическим стеклам

1.1. Получение металлических стекол

Наиболее широко распространенным способом получения металлических стекол или аморфных сплавов является быстрая закалка расплава на движущуюся подложку. При этом расплав охлаждается (в зависимости от метода закалки) со скоростью $10^6 - 10^9$ градусов в секунду. При такой большой скорости охлаждения при комнатной температуре замораживается структура жидкости, и образец оказывается некристаллическим.

Далеко не все сплавы могут быть получены в аморфном состоянии. Обычно рассматривают три критерия, обусловливающих бездиффузионное затвердевание (без разделения компонентов) [7]:

термодинамический критерий, основанный на представлении о температуре
 Т₀, зависящей от состава, при которой твердая и жидкая фаза одного и того же состава имеют одинаковую свободную энергию;

- морфологический критерий, определяющий при каких скорости поверхности раздела и термических градиентах поверхность раздела является морфологически стабильной, т.е. не образуется ячеек или дендритов и происходит бездиффузионное затвердевание;

- тепловой критерий, в соответствии с которым требуется сверхпереохлаждение, соответствующее степени переохлаждения жидкости перед началом зарождения твердой фазы, достаточной для затвердевания всего расплава даже при отсутствии дальнейшего отвода тепла, без выделения скрытой теплоты, вызывающей разогрев образца до равновесной температуры плавления.

Для формирования аморфной структуры важны также условия, обеспечивающие подавление кристаллизации, так называемые, кинетический и структурный критерии стеклообразования. Кинетический критерий связан со скоростью охлаждения, необходимой для предотвращения образования любых кристаллических зародышей: главным условием образования аморфной фазы является невозможность образования кристаллов в процессе быстрого охлаждения. Был проведен ряд расчетов [8, 9], и стандартным критерием образования аморфной фазы принято считать, что после охлаждения объемная доля кристаллической фазы не должна превышать 10⁻⁶. Кинетический критерий по-разному работает в разных системах и зависит, в частности, от скорости диффузии компонентов сплава. Структурный критерий определяется целой группой факторов, таких как соотношение размеров атомов компонентов, энтальпия образования пар, электронная концентрация (критерий Нагеля-Таука [10]), величина свободного объема и, наконец, тип ближнего порядка в системе.

Охлаждение расплава с большой скоростью осуществляется с помощью массивного приемника расплава с высокой теплопроводностью, обеспечивающего быстрый отвод тепла. Как правило, это осуществляется путем охлаждения струи жидкого металла на внешней или внутренней стороне вращающегося барабана, или же прокаткой расплава между холодными валками.

На рисунке 1 приведены схемы получения металлических стекол. В начале развития методов получения металлических стекол применялся метод «схлопывания». Так, например, в работе [2] было показано, что затвердевание в условиях, когда падающая капля расплава расплющивалась между подвижной и неподвижной поверхностями, приводит к образованию металлического стекла. В результате получались небольшие «таблетки» диаметром до 30 мм. Этот метод, известный как метод сплэт-закалки, к сожалению, не обеспечивал хорошей воспроизводимости результатов, поэтому серьезные исследования структуры и свойств металлических стекол начались после развития новых методов, общей характеристикой которых являлось выливание струи расплава на быстро движущуюся подложку. Этот метод имеет ряд вариаций, однако во всех расплава под действием избыточного случаях струя давления

нейтрального газа выдавливается из сопла и попадает на быстро вращающуюся подложку, где и происходит затвердевание. В результате такой закалки образуется длинная лента, имеющая однородные характеристике по длине.



Рисунок 1.1. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава: *а*) центробежная закалка; *б*) закалка на диске; *в*) прокатка расплава; *г*) центробежная закалка; *д*) планетарная закалка

1.2.Структура аморфных сплавов

Методы исследования структуры аморфной фазы можно условно разделить на прямые и косвенные. К прямым методам относятся методы рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии, позволяющие непосредственно исследовать структуру аморфной фазы. Помимо этого, для исследования используется ряд методов, позволяющих изучать структуру на основании измерения различных свойств, такие ядерный гамма-резонанс, ядерный магнитный резонанс, измерения температуры Кюри и др.

1.2.1. Исследования структуры методом большеуглового рассеяния

рентгеновских лучей и нейтронов

Наиболее распространенным методом исследования структуры аморфных сплавов является метод большеуглового рассеяния рентгеновских лучей или, как чего чаще просто называют, метод рентгенографии. При использовании этого метода анализируются кривые рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов аморфной фазой.

Наиболее подробно анализ структуры аморфной фазы в металлических стеклах проведен в монографии А.Ф. Скрышевского «Структурный анализ жидкостей и аморфных тел» [11], а также в коллективной монографии [12]. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой определяется формулой

$$I(S) = NF^{2}(S) \{1 + \int_{0}^{\infty} 4\pi R^{2}[\rho(R) - \rho_{0}]((\sin SR)/SR) dR\}$$
(1.1),

где N – полное число атомов в единице объема, F(S) – амплитуда рассеяния, $\rho($ R) – число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома, ρ_0 - среднее число атомов в единице объема, S – волновой I(S) Последовательность максимумов функции фактически вектор. функции определяется последовательностью максимумов sin(SR)/SR. Поскольку она имеет максимумы при значениях SR, равных 7.73, 14.06, 20.46 и т.д., отсюда следует, что $R_1 = 7.73/S_1 = 14.06/S_2 = 20.46/S_3...$ [11], или, иными словами, радиус первой координационной сферы (расстояние до ближайшего соседнего атома) может быть определено по значению волнового вектора, соответствующему любому максимуму кривой интенсивности рассеяния. Однако на практике для этого обычно используют первый, наиболее интенсивный максимум кривой рассеяния.

Нетрудно видеть, что из этой же зависимости легко вывести и уравнение Эренфеста, позволяющего оценить радиус первой координационной сферы по экспериментальной кривой рассеяния [11]:

$$2R_1 \sin\theta = 1.23 \lambda \tag{1.2}$$

где λ - длина волны используемого излучения, θ - дифракционный угол.

Следующим шагом в анализе структуры аморфной фазы является построение функций радиального распределения атомов. Определение функции радиального распределения атомов сводится к вычислению интеграла в уравнении

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + (2R/\pi) \int_0^\infty S i(S) \sin SR \, dS , \qquad (1.3)$$

где $i(S) = [I(S) - NF^2(S)] / NF^2(S) - структурная часть интенсивности когерентного рассеяния, приходящаяся на один атом [11], N - число атомов в единице объема, F(S) - амплитуда рассеяния, <math>\rho(R)$ - число атомов в единице объема на расстоянии R, ρ_0 - среднее число атомов в единице объема, Площадь под первым максимумом определяет координационное число.

В принципе, анализ функций радиального распределения атомов позволяет получить лишь усредненные характеристики, и, кроме того, не лишен и ряда недостатков. В первую очередь к ним относится появление так называемых «ложных» максимумов, обусловленных тем фактом, что в реальном эксперименте интегрирование осуществляется не от нуля до бесконечности, а в определенном интервале. Еще одной наиболее часто встречающейся погрешностью является несколько завышенное значение координационного числа, связанное как с неидеальной симметричностью первого максимума, так и с недостаточной точностью определения фона.

Для получения более полной информации о структуре аморфной фазы необходимо построение парциальных функций радиального распределения. Пример полной и парциальных функций радиального распределения для сплава системы Ni-Zr представлен на рисунке 1.2 [13].



Рисунок 1.2. Полная и парциальные функции радиального распределения для сплава Ni-Zr [13]

Для случая бинарного сплава А-В это означает построение нескольких функций для пар атомов AA, AB, BA и BB, что требует проведения нескольких независимых экспериментов, например, использования излучения разного типа (рентгеновских лучей, нейтронов, электронов). При исследовании сплавов металл-металлоид, содержащих небольшое количество металлоида, обычно считают, что пар ВВ в структуре нет, а распределение АВ нередко считают равным распределению ВА, что в общем случае неверно. Был разработан ряд подходов для расчета как полного структурного фактора [12, 14], так и парциальных [16] функций построения полных [15] И радиального распределения, все они являются достаточно трудоемкими и не слишком информативными.

В настоящее время методы построения полных и парциальных функций радиального распределения используются не очень часто, хотя следует отметить работы Маттерна и др. [17] или исследования, цитированные в [18]. При анализе структуры металлических стекол, как правило, с помощью уравнения Эренфеста, оценивается радиус первой координационной сферы, его изменения при разного рода воздействиях, определяются искажения диффузных максимумов (появление дополнительно плеча, расщепление пика и др.). В сочетании с другими методами исследований такой подход оказывается более продуктивным.

1.2.2. Исследования структуры методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов

Вторым часто используемым методом анализа структуры аморфной фазы является метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность изучения неоднородностей в структуре разупорядоченных систем, какими и являются металлические стекла. В абсолютно однородной среде малоугловое рассеяние отсутствует, и картина рассеяния заметно меняется при появлении в структуре каких-либо неоднородностей электронной плотности. Исследования ЭВОЛЮЦИИ картины малоуглового рассеяния позволяют установить как появление неоднородностей в структуре, так и их изменение (количество, размер, возможное распределение по размерам, относительное изменение электронной плотности по сравнению с матрицей и т.д.).

Явление малоуглового рентгеновского рассеяния обусловлено следующим [19]. С уменьшением размера частиц величины узлов обратной решетки возрастают, расширяется также и нулевой узел. Поэтому при пересечении нулевого узла сферой распространения вблизи первичного луча S_0 возникают рассеянные лучи, угол отклонения которых от S_0 определяется размерами нулевого узла. Так как на рассеянии не сказывается неоднородное

распределение электронной плотности ρ(r) внутри частиц, то можно считать эту плотность постоянной.

Амплитуда рассеяния отдельной частицей равна

$$F = \int_{0}^{R} UF = \int_{0}^{R} U(r)(\frac{\sin Sr}{Sr})dr, (r)(\frac{\sin Sr}{Sr})dr,$$
(1.4)

где S = $(4\pi \sin\theta)/\lambda$, U(r) – функция распределения электронной плотности в частице, R- радиус частицы. Так как $\theta \to 0$, а частица имеет малый радиус, то Sr $\to 0$. Поэтому можно разложить sin S в ряд, ограничившись первыми двумя членами:

$$F = \int_{0}^{R} U(r) \left[1 - \frac{(Sr)^{2}}{3!} \right] dr = \left[1 - \frac{S^{2}R_{0}^{2}}{6} \right]_{0}^{R} U(r) dr, \qquad (1.5)$$

где

$$R_0^2 = \frac{\int_0^R U(r)r^2 dr}{\int_0^R U(r)dr}.$$
 (1.6)

Поскольку принято считать, что внутри частицы $\rho(r) = \text{const}$, а U(r) = $4\pi r 2\rho(r)$, то

$$R_0^2 = \int_0^R r^4 dr \left/ \int_0^R r^2 dr \right|$$
(1.7)

Величина R_0 называется электронным радиусом инерции и для сферических частиц $R_0 = \sqrt{3/5}R = 0.77R$, где R – радиус частицы.

Обычно интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в малоугловом диапазоне определяется формулой Гинье

$$I(q) = I_o \exp(s^2 R^2_o/3)$$
(1.8),

где $q = (4\pi/\lambda)sin(\theta/2)$ (волновой вектор рассеяния), λ – длина волны излучения, θ – угол рассеяния излучения, r_g – радиус инерции. Путем построения графика Гинье - зависимости ln I(q) от q^2 по тангенсу угла наклона прямой $R_o^2 \sim Ln(q)/q^2$ можно определить размер и форму рассеивающей частицы. При анализе кривых малоуглового рассеяния используется анализ инвариантов, в частности, так называемый инвариант Порода

$$Q = \int_{0}^{\infty} s^{2} I(s) ds = 2\pi^{2} \int_{V} \rho^{2}(\vec{r}) d\vec{r}$$
(1.9)

который пропорционален квадрату контраста частицы относительно матрицы (разницы в электронной плотности). При условии однородности частиц можно также определить и занимаемый ими объем. Поэтому применение метода малоуглового рассеяния дает возможность анализа структуры аморфных фаз. Важно, однако, отметить, что величина рассеяния определяется произведением контраста (разницы в электронной плотности «выделения» и матрицы) и количества областей неоднородности. Понятно, что для того, чтобы можно было фиксировать появление неоднородностей, а) их должно быть достаточно много и б) их электронная плотность должна заметно отличаться от электронной плотности матрицы. Из вышесказанного очевидно, что этот метод также удобно применять не ко всем системам.

1.2.3. Исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии

Помимо рентгенографии важнейшим методом исследования структуры является просвечивающая электронная микроскопия. Не останавливаясь на особенностях метода, важно отметить, что при анализе структуры аморфной фазы используется как электронография, так и анализ светлопольных и темнопольных изображений. Важным аспектом в электронномикроскопических исследованиях является подготовка образцов. На начальных стадиях исследований образцы готовили чаще всего методом электрохимической полировки, однако позже было установлено, что при таком методе может происходить неравномерное утонение или вытравливание того или иного компонента сплава, и в последнее время для приготовления электронномикроскопических фольг, как правило, используется метод ионного утонения.

1.2.4. Косвенные методы исследования структуры

Еще одним способом изучения структуры аморфной фазы является применение косвенных методов, а именно, измерения некоторых свойств, изменения которых отражают изменения в структуре. Например, по измерению температурных зависимостей магнитных свойств можно судить об изменении структуры. Так, при нагреве ферромагнитного аморфного сплава $Fe_{27}Ni_{63}P_{14}B_6$ было обнаружено повышение температуры Кюри [20]. Поскольку температура Кюри определяется ближайшим окружением атомов, ee изменение, несомненно, свидетельствует об изменении структуры аморфной фазы. Многочисленные исследования аморфных сплавов методом Мессбауэровской спектроскопии показали, что в зависимости от условий термообработки параметры спектров (квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг) могут меняться. Например, значительно при исследовании аморфных ферромагнитных сплавов Fe-B [21] было установлено, что в зависимости от наблюдаются значительные концентрации бора флуктуации обменного интеграла. Применение метода ЯМР-спектроскопии позволило установить, что при изменении температуры может меняться тип ближнего порядка а аморфной фазе [22].

1.2.5. Модели структуры металлических стекол

Структуру аморфной фазы в металлических стеклах пытались описать разными моделями. Первой моделью была модель хаотической плотной упаковки жестких сфер [23], с помощью которой удавалось достаточно успешно описывать функции распределения атомов в аморфной структуре. Модель хаотической плотной упаковки жестких сфер вначале была разработана для однокомпонентных систем, а позже была адаптирована на бинарные системы. Эта адаптация была основана на предположении и том, что в бинарных системах меньшие по размеру атомы металлоидов располагаются а больших порах сетки более крупных атомов [24]. Позже эта модель была усовершенствована путем введения межатомных потенциалов (модель мягких сфер), что позволило строить парные функции распределения атомов [25] с более реалистическими значениями положения и интенсивности основной части и плеча второго максимума функции распределения. Следующим шагом в моделировании структуры металлических стекол были попытки построить структуру, состоящую не из отдельных атомов, а из координационных многогранников, таких как полиэдры Бернала [26], приведенные на рисунке 1.3, или многогранники Франка-Каспера [27]. Однако основными проблемами этих моделей была невозможность сплошного заполнения пространства указанными многогранниками. Так в представленной на рисунке 1.3 группе многогранников тетраэдр имеет наиболее плотную упаковку, в которой каждый атом контактирует со всеми тремя соседними атомами. В остальных полиэдрах размер поры увеличивается от (a) к (e). Однако заполнение пространства не может быть осуществлено при использовании только тетраэдров, а добавление других многогранников понижает плотность упаковки.



Рисунок 1.3. Канонические поры Бернала: (а) тетраэдр, (b) октаэдр,
(c) тетрагондодекаэдр, (d) тригональная призма с тремя полуоктаэдрами,
(e) Архимедова антипризма с двумя полуоктаэдрам (слева приведена упаковка сфер вокруг поры, справа – показана пора в центре соответствующего многогранника, радиус закрашенной области соответствует размеру поры) [18].

Принципиально другая группа моделей структуры металлических стекол базировалась на представлении о том, что в жидких и аморфных сплавах сохраняются элементы кристаллической структуры. При этом в структуре могли сосуществовать «кластеры» со структурой разного типа, характерного для данной кристаллической системы. Недостаток микрокристаллических моделей связан как с необходимостью вводить широкие «рыхлые» переходные зоны между разными микрокристаллами, что приводит к значительному уменьшению расчетной плотности аморфной фазы по сравнению с ее реальными значениями, так и несоответствие ряду физических свойств материала [28]

Помимо моделей хаотической упаковки сфер и микрокристаллических моделей обсуждался целый ряд промежуточных или комбинированных вариантов. Все это модели объединяло предположение о том, что структура является однородной. В действительности, ситуация оказалась более сложной и

ни одна из предложенных моделей не позволяла описать эволюцию аморфной структуры при различных воздействиях

В обзоре [18] приведен список всех основных рассматриваемых на сегодняшний день моделей структуры аморфных сплавов:

1. Модель хаотической упаковки жестких сфер. Эта модель позволяет получить максимальное значение фактора заполнение пространства 0.64, что примерно на 14% ниже плотности упаковки ГЦК и ГПУ кристаллов, равное 0.74. Поскольку реальная плотность металлических стекол примерно на 5% ниже, чем соответствующих кристаллических структур, эта модель не является реалистичной.

2. Модель упаковки полиэдров. Модель рассматривает политетраэдрическую упаковку, в которой плотности упаковки оказывается практически такой же, как и в модели хаотической плотной упаковке жестких сфер.

3. Поскольку Стереохимическая модель. наиболее сильным взаимодействием является взаимодействие между ближайшими соседями, Гаскелл которой ближний предложил модель, согласно порядок В металлических стеклах такой же, как в соответствующих кристаллах с тем только различием, что в металлических стеклах происходит некоторое разупорядочение. Такой подход адекватно описывает некоторые металлические стекла, но не применим для многих аморфных сплавов

4. Модель эффективной упаковки квазиэквивалентных кластеров. Модель основана на рассмотрении структуры как некоторой упаковки кластеров с ближним порядком, характерным для данного сплава. Каждый атом окружен другими атомами, образующими некий координационный полиэдр. Локальное окружение может немного меняться, но пор между кластерами нет. Эта модель использовалась преимущественно для металлических стекол металлоид, хотя ею пытались описывать структуру и многокомпонентных

металлических стекол, анализ этой модели продолжается и в последние годы [28-32]

5. Модель среднего порядка или фрактальной упаковки. Эта одна из наиболее поздних моделей, предполагающая, сто средний порядок в металлических стеклах можно описать с помощью теории фракталов. Работы по моделированию структуры металлических стекол с помощью фракталов продолжаются и в настоящее время (например, [33])

1.2.6. Свободный объем в металлических стеклах

Говоря о структуре аморфной фазы в металлических стеклах, необходимо отметить важную характеристику, отличающую ee OT структуры кристаллических материалов. В поликристаллических материалах структура состоит из одно- или многофазных кристаллических зерен разного размера, непосредственно контактирующих друг с другом. Плотность материала определяется объемом, приходящимся на один атом в той или иной кристаллической решетке. Аморфные металлические сплавы получают быстрой закалкой расплава. Скорость охлаждения расплава до комнатной температуры составляет миллион и более градусов в секунду, при этом атомы не успевают перестроиться и при комнатной температуре фиксируется структура жидкости. Поскольку плотность расплава ниже плотности соответствующего кристалла, то и плотность аморфной фазы (замороженной жидкости) оказывается ниже Величина свободного объема зависит от скорости плотности кристалла. охлаждения при закалке: чем выше скорость охлаждения, тем больше величина свободного объема.

Концепция свободного объема впервые была предложена Cohen и Turnbull для описания процессов переноса жестких сфер в жидкости [34, 35]. Существует довольно много работ, в которых обсуждается вопрос о том, как распределен в аморфной фазе свободный объем [36-39], распределен ли он более-менее равномерно или присутствует в виде мелких пор размером с наименьший атом в структуре. До настоящего времени этот вопрос является открытым, однако важно, что доля свободного объема определяет любые структурные перестройки: чем больше величина свободного объема, тем легче происходят перестройки структуры.

1.2.7. Неоднородности в структуре металлических стекол

Любой подход к описанию структуры металлических стекол предполагает, что речь идет об изотропной однородной структуре. В действительности, оказалось, что структура аморфной фазы в металлических сплавах далеко не всегда может быть однородной и изотропной. Структура аморфной фазы обычно исследуется методами рентгенографии (большеугловое и малоугловое рассеяние) и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 1.4 приведена типичная рентгенограмма аморфного сплава.



Рисунок 1.4. Рентгенограмма металлического стекла

На рисунке присутствует интенсивный первый диффузный пик, определяющий ближайшее расстояние между атомами, а также последующие слабые максимумы. Особенностью аморфной фазы в сплавах системы металлметаллоид является существенно более слабая рассеивающая способность атомов металлоида по сравнению с атомами металла (например, аморфная фаза системы Fe-B), поэтому картина рассеяния В сплавах определяется преимущественно атомами металлов. Иная ситуация наблюдается в случае, когда аморфная фаза содержит два или более металла со сравнимой рассеивающей способностью (к примеру, Fe-Zr). В таких системах появление областей неоднородности оказывается существенно более выраженным, поскольку образование областей с разным химическим составом (например, обогащенных железом или цирконием) приведет к появлению, как минимум, двух типов кратчайших расстояний, что естественным образом скажется на рентгенограмме. Такое изменения были обнаружены на ряде систем.

При исследовании закаленных лент сплавов Pd₇₄Au₈Si₁₈ [40], Pd_{40.5}Ni_{40.5}P₁₉ [41], Ве₄₀Ti₂₄Zr₃₆ [42] было обнаружено, что образцы являются неоднородными, что хорошо видно на рентгенограммах. Например, в аморфных сплавах Al-Si-X и Al-Ge-X (X = Ti, Zr, V, W, Mn, Fe, Co,Ni, Cu, Cr, Nb, Mo) [43] на рентгенограммах и электронограммах наблюдалось двойное гало (рисунки 1.5 [44], 1.6 [45]), причем в Al₇₀Si₂₀Ni₁₀ вектора рассеяния для двух пиков составляли 0.269 \pm 0.003 и 0.322 \pm 0.003 нм⁻¹. Из анализа волновых векторов двух пиков авторы заключили, что пик на меньших углах обусловлен преимущественными соседями Al-Al для меньших углов, а пик на больших Si-(Al,X) Ga-(Al, X). соседями или Согласно углах данным высокоразрешающей электронной микроскопии в структуре наблюдается неоднородное распределение атомов на масштабе около 10 Å, что авторы связали с нерастворимостью кремния и германия в алюминии. Неоднородности были обнаружены также в сплавах систем (Au-Pb-Pt) – (Pb-Sb) [34], Pd-Si-Sb [45] и ряде других.



Рисунок 1.5. Рентгенограммы аморфного сплава Pb₆₀Pd₄₀, снятые в геометрии отражения (а) и прохождения (b) [44]



Рисунок 1.6. Рентгенограмма аморфного сплава Ga₅₅Al₃₀Cr₁₀Ce₅ [46]

Следует отметить, что рентгенограмма образца, приведенная на рисунке 1.4, не является свидетельством того, что аморфная фаза однородна. Появление плеча или второго пика возникает тогда, когда радиусы координационных сфер в разных областях образца различаются. Если же области, даже различающиеся по химическому составу, характеризуются одинаковым радиусом первой координационной сферы, никаких особенностей на рентгенограмме не будет. Например, при исследовании сплавов системы Fe-B, результаты малоуглового рассеяния указывали на наличие неоднородностей электронной плотности, однако никаких искажений диффузного максимума на рентгенограмме не наблюдалось. Этот результат представляется довольно естественным, поскольку при образовании неоднородностей в этой системе и формировании областей «чистого» железа и борида, положение диффузного максимума в обоих случаях определяется расстоянием между атомами железа.

Неоднородности в структуре аморфной фазы наблюдались не только в исходном состоянии. В ряде случаев появление неоднородностей структуры было обнаружено при разных внешних воздействиях: нагреве, облучении и др. Например, в сплаве Pd-Au-Si исходная аморфная фаза была однородной, однако после отжига при 400°С наблюдалось фазовое разделение на области с разным элементным составом [47], в сплаве (Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_x [48] было обнаружено, что до начала кристаллизации происходит формирование химических сегрегаций. Исследования структуры сплава Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁ показали, что исходная аморфная фаза однородна, но после нагрева до температур 400-600 К образуются области, обогащенные бором, и области состава Fe-Co [49], т.е. области с разным типом ближнего порядка. Ближний порядок в аморфной фазе, естественно, зависит от химического состава, и его изменения с составом исследовалось рядом авторов. Например, в работе [50] были исследованы изменения структуры аморфного сплава (Zr_{0.667}Ni_{0.333})_{1-x}B_x при изменении содержания бора от 0 до 25 ат. % и было показано, что при х \approx 0.05 происходит изменение типа ближнего порядка.

Облучение аморфных сплавов, например, быстрыми нейтронами также может проводить к образованию неоднородной аморфной структуры, состоящей из областей и разным ближним порядком. При облучении аморфного сплава Pd₈₀Si₂₀ быстрыми нейтронами дозой 5x10²⁰ нейтрон/см²

наблюдалось образование структурных неоднородностей, представляющих собой кластеры с повышенной электронной плотностью, окруженных граничными областями с пониженной электронной плотностью. Диаметр кластеров вместе с оболочкой составлял 10-20 Å [51]. Облучение может приводить не только к образованию неоднородностей, но и их уменьшению.

Заметная часть результатов исследования неоднородности в аморфной фазе была получены при использовании метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. В аморфном сплаве Fe₉₀Zr₁₀ при отжиге наблюдался рост интенсивности малоуглового рассеяния, в процессе отжига при температуре 653К в течение 10 мин размер областей неоднородности увеличивался от 6 Å до 12 Å [52]. В том же сплаве заметное увеличение интенсивности малоуглового рассеяния при нагреве до наступления кристаллизации было обнаружено также в работах [53]. Рост интенсивности малоуглового рассеяния в пределах аморфного состояния наблюдали в сплавах Fe-P-C, Fe-B, Pd-Au-Si и других [54, 55]. Интересно отметить, что появление неоднородностей может быть связано с составом аморфной фазы. Так, например, в аморфных сплавах систем Cu-Ti и Ni-Y малоугловое рассеяние в аморфной фазе обнаруживалось на составах, которые не соответствовали имеющимся на диаграммах состояния кристаллическим фазам, и отсутствовало в тех случаях, когда состав аморфной фазы соответствовал составу выделяющихся кристаллических фаз [56]. Интенсивность малоуглового рассеяния обычно растет с повышением температуры или продолжительности отжига. Очевидно, что этот процесс обусловлен процессами структурной перестройки аморфной фазы. образованием в ней областей с отличным от матрицы химическим составом и/или ближним порядком, т.е. фактически образованием нескольких аморфных фаз.

В последнее время появились новые работы, подтверждающие изменение структуры аморфной фазы при разного рода воздействиях, не приводящих к кристаллизации. Так, например, в металлических стеклах, обогащенных

наблюдалось изменение структуры под редкоземельным компонентом, действием гидростатического давления (металлическое стекло Ce₅₅Al₄₅, [57]). Характерной особенностью такого перехода было значительное увеличение плотности при сжатии и гистерезис при приложении - снятии давления. Аналогичное явление полиаморфизма наблюдалось и в других стеклах (например, в La-Ce-Al [58]). Причиной полиаморфизма авторы исследований считают делокализацию 4f электронов церия, приводящую к уменьшению длины связи Се–Се (см. рисунок 1.7). Однако такое явление наблюдается не на всех металлических стеклах, богатых редкоземельным компонентом (например, La₇₅Al₂₅)



Рисунок 1.7. Полиаморфизм металлического стекла Ce₅₅Al₄₅ [57]: парциальные функции радиального распределения атомов а фазе низкого давления с локализованными 4f электронами Ce (а) и фазы высокого давления (b) с делокализованными 4f электронами Ce.

Исследования процессов перестройки структуры в пределах аморфного состояния носят достаточно разрозненный характер, а то время как подобные

изменения структуры могут существенно влиять на физические свойства металлических стекол. Известно, что появление неоднородностей может приводить к охрупчиванию металлических стекол. Такое явление наблюдалось в аморфных сплавах (Mo₆₀Ru₄₀)₈₂B₁₈ и Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆, которые становились хрупкими после отжигов, приводящих к образованию неоднородностей. В случае последующего облучения и разбиения областей неоднородности пластичность возвращалась к исходному значению.

1.3. Структурная релаксация

Как уже отмечалось выше, при быстром охлаждении расплава зарождение и рост кристаллов подавляются, и ниже температуры плавления образуется метастабильная переохлажденная жидкость. С понижением температуры растет вязкость и замедляется диффузия, и при комнатной температуре затвердевшая структура имеет то же расположение атомов, что было в расплаве перед охлаждением. Это неравновесное состояние обычно называют стеклом, а температуру, при которой происходит затвердевание – температурой стеклования T_g, при этом T_g обычно определяют как температуру, при которой вязкость переохлажденной жидкости достигает значения 10¹² Пз с [6]. На рисунке 1.8 приведено изменение вязкости с температурой для ряда металлических стекол [18].



Рисунок 1.8 Изменение вязкости с температурой для ряда металлических стекол [18]

При нагреве изменение вязкости с температурой происходит экспоненциально

$$g = g_0 exp(W/kT),$$

где g₀ - высокотемпературный предел g, k –постоянная Больцмана, W эффективная энергия активации, характеризующая величину барьера, препятствующего течению. Если W - константа, независящая от температуры, то величины log(g) и log(1/T) зависят друг от друга. Однако линейная зависимость не работает в случае аморфизующихся жидкостей, что хорошо видно из рисунка 1.8. При переохлаждении вязкость резко увеличивается, отклоняясь от линейной зависимости.

Поскольку аморфные сплавы получают закалкой расплава со скоростями 10⁶-10⁹ К/с, структура аморфной фазы после закалки является неравновесной. При нагреве аморфная фаза релаксирует к более равновесному состоянию.

Различают обратимую и. необратимую структурную релаксацию. Обратимая релаксация является начальным быстропротекающим процессом, за которым следует более медленная необратимая релаксация. Обратимую структурную релаксацию связывают с изменением химического ближнего порядка, необратимую топологического ближнего c изменением порядка. Необратимым образом при релаксации меняются объем, вязкость, диффузионная подвижность, охрупчивание, обратимо может изменяться наведенная магнитная анизотропия (таблица 1.1), а такие свойства как модуль Юнга, теплоемкость, коэрцитивная сила, температура Кюри, внутреннее трение в зависимости от состава сплава могут меняться и обратимо, и необратимо [59]. Соотношение между необратимой и обратимой релаксациями наиболее подробно анализировалось в [60]. Скорость релаксации зависит, в том числе, и от свободного объема: чем меньше свободный объем, тем медленнее идут любые структурные перегруппировки. Процессы структурной релаксации исследовались, в частности, на примере сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [61].

Эгами [62], рассматривая структурную релаксацию, предложил учитывать следующие три типа структурных изменений в аморфной фазе.

1. Значительное уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объема).

2. Изменение параметров геометрического (топологического) ближнего порядка (ТБП).

3. Изменение параметров химического ближнего порядка (ХБП).

Изменения, соответствующие типу 1, являются одним из процессов структурной релаксации. Полагают, что структурные изменения 2 и 3 предшествуют кристаллизации. Например, как показал Масумото [63], перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллические кластеры, соответствующие процессу типа 2, а фазовое расслоение, обнаруженное Ченом [64], как полагают, соответствует процессу типа 3.
Свойства	Изменение при	Обратимое (О)	
	релаксации:	или	
	увеличение (+)	необратимое	
	или уменьшение	(Н) ниже Тд	
	(-)		
Объем	-	Н	
Теплоемкость	+	Н	
	+ / -	О	
Модуль Юнга	+	Н	
	+/-	О	
Внутреннее трение	-	Н	
Электросопротивление	+/-	Н	
	+/-	Ο	
Диффузионная подвижность	+/-	Н	
Вязкость	-	Н	
Охрупчивание	+	Н	
Тепловое сопротивление	+	Н	
Температура Кюри	+/-	Н /О	
Коэрцитивная сила	+/-	Н /О	
Наведенная магнитная анизотропия	+/-	0	
Температура сверхпроводящего	-	Н	
перехода			

Таблица 1.1. Изменение физических свойств при структурной релаксации [59]

Процессы структурной релаксации часто исследуют с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Одним ИЗ простых показателей структурной релаксации является увеличение энтальпии ΔH . На рисунке 1.9 приведены диаграммы изменения энтальпии (a) и удельной теплоемкости (б) с температурой [65]. По мере увеличения скорости нагрева аморфная фаза все сильнее перегревается (линия ADC), что проявляется в виде пика на зависимости удельной теплоемкости (линия a d d' e' e c). Площадь необходимой для пика pd'e'e cootbettetbyet энтальпии, перехода К равновесному жидкому состоянию на кривой ВС, т.е. соответствует равенству участков bb'pd и pd'e'e. Температура стеклования Тg определяется по точке пересечения кривых изменения энтальпии для стеклообразного и жидкого состояний [66].



Рисунок 1.9. Диаграммы изменения энтальпии (а) и удельной теплоемкости (б) с температурой [64].

Для большинства металлических стекол температура стеклования выше температуры кристаллизации. Однако существуют и такие металлические стекла, у которых температура стеклования ниже температуры кристаллизации, и в таких системах можно проводить исследования изменений структуре при нагреве при температурах как выше, так и ниже температуры стеклования.

На начальных стадиях исследования металлических стекол предполагалось, что проведением релаксационного отжига ниже температуры стеклования можно «стандартизовать» структуру аморфной фазы, полученную закалкой с разной скоростью, однако позже было показано, что такой процесс невозможен [67]. Было установлено, что кинетика обратимой релаксации зависит от скорости закалки [68], а также от степени предшествовавшей необратимой релаксации [69].

1.4. Процессы кристаллизации.

Поскольку аморфное состояние является метастабильным, при нагреве оно переходит в более стабильное кристаллическое состояние. В абсолютном большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы в металлических стеклах происходит по механизму зарождения и роста.

1.4.1. Зарождение и рост кристаллов в аморфной фазе

Наиболее подробно реакции кристаллизации были изучены Уве Кестером в Бохумском университете. Классической считается гипотетическая диаграмма зависимости свободной энергии от концентрации, приведенная на рисунке 1.10 [70].



Рисунок 1.10. Гипотетическая зависимость свободной энергии сплавов Fe-B от содержания бора: 1, 4 - полиморфная кристаллизация;2 – выпадение кристаллов α- Fe (первичная кристаллизация); 3 – эвтектическая кристаллизация; А – область аморфных сплавов бора [70]

На рисунке 1.10 сплошной линией показана общая равновесная касательная, соответствующая сосуществованию фаз, а пунктирными линиями – возможным метастабильным равновесиям. Переход аморфной фазы в кристаллические в зависимости от состава сплава может происходить по одной из следующих реакций.

 Первичная (или преимущественная) кристаллизация (реакция 2 на рисунке): образование α-Fe. В этом случае при выделении кристаллов α-Fe аморфная фаза обогащается бором до тех пор, пока не достигается метастабильное равновесие системы α-Fe + аморфная фаза, при этом процесс кристаллизации прекращается. Эвтектическая кристаллизация (реакции 3 или 5 на рисунке): одновременное образование двух кристаллических фаз α-Fe и борида (Fe₃B – реакция 3 или Fe₂B – реакция 5). Эта реакция характеризуется большой движущей силой и может происходить в широкой концентрационной области.

Эти первые два типа реакций наиболее часто встречаются при кристаллизации металлических стекол.

 Полиморфная кристаллизация (реакция 1 и реакция 4). Этот тип кристаллизации происходит без изменения химического состава и осуществляется только в концентрационных областях, соответствующих чистым компонентам или соединениям.

На рисунке 1.11 показаны схематические изображения этих реакций [70].



Рисунок 1.11. Схема процесса кристаллизации аморфных сплавов Fe-B в зависимости от содержания в них бора [70]

При первичной кристаллизации перед растущим кристаллом возникает градиент концентраций. Поскольку В реакции участвуют атомы, диффундирующие на значительные расстояния, скорость роста со временем Было установлено, что во многих металлических стеклах, уменьшается. кристаллизующихся по первичной реакции кристаллизации, радиус сферического растущего кристалла R параболически зависит от времени отжига t [70, 71], т.е. рост кристаллов контролируется объемной диффузией $R = \alpha \sqrt{(Dt)}$, где α - безразмерный параметр, зависящий от состава на границе частица/матрица, а D - коэффициент объемной диффузии.

В случае полиморфной и эвтектической кристаллизации температурная зависимость скорости роста определяется выражением [72, 73]

$$u = u_0 \cdot \exp(-Q_g/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta g/RT)]$$

где предъэкспоненциальный множитель u₀ определяется соотношением:

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{a}_0 \cdot \mathbf{v}_0$$

 a_0 - атомный диаметр, v_0 - частота атомных перескоков. Известно, что значение u_0 приблизительно равно 10^3 м/с. Энергия активации Q_g по порядку величины соответствует энергии активации диффузии по границе зерна. Согласно этому уравнению скорость роста имеет предел, поскольку термодинамический фактор в квадратных скобках увеличивается с переохлаждением до тех пор, пока кинетический фактор (атомная подвижность) уменьшается.

В случае, когда температура кристаллизации намного ниже температуры плавления T_m , $\Delta g >> RT$ и значение exp(- $\Delta g/RT$) мало. Это означает, что для большого переохлаждения скорость роста будет подчиняться уравнению Аррениусовского типа:

$$u \approx u_0 \cdot \exp(-Q_g/RT)$$

Основное различие полиморфной и эвтектической кристаллизации связано с тем, что в первом случае состав образующегося кристалла соответствует составу аморфной фазы, и перераспределения компонентов не происходит. При эвтектической кристаллизации должна происходить диффузия на большие расстояния, поэтому можно ожидать, что скорость роста и будет уменьшаться при увеличении расстояния между составляющими эвтектики.

Помимо роста кристаллов при кристаллизации важным процессом является зарождение кристаллов. Зарождение кристаллов может происходить по гомогенному или гетерогенному механизму. Гомогенное зарождение происходит путем флуктуационного образования зародыша с радиусом, большим критического. Обычно рассматривается сферический зародыш кристалла того же состава, что и окружающая его аморфная матрица. Изменение свободной энергии при зарождении сферического зародыша с изотропной поверхностной энергией определяется формулой:

$$\Delta G = -(4/3)\pi r^3 (\Delta F/V_m) + 4\pi r^2 \gamma$$

где ΔF – выигрыш в свободной энергии на один моль для превращения стекло - кристалл, r – радиус зародыша, V_m - молярный объем, γ - межфазная энергия. Поверхностный и объемный члены этого уравнения в зависимости от r приведены на рисунке 1.12, здесь же сплошной линией показана их сумма.



Рисунок 1.12. Гипотетическая диаграмма свободной энергии

Радиус критического зародыша r^{*} определяется по положению максимума кривой ΔG:

$$r^* = 2\gamma V_m / \Delta F$$

Обычно считается, что стационарная концентрация зародышей докритического размера существует всегда. Однако в самом начале должен быть конечный период времени, в течение которого устанавливается стационарное распределение зародышей. Скорость неустановившегося зародышеобразования I(t) описывается как [74]

$$I(t) = Ist\{1+2\sum(-1)^{n} exp[-n^{2}(t/\tau)]\}$$

где суммирование проводится по n в интервале от 1до ∞ ; τ - инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры, и существует определенный отрезок времени, в течение которого достигается стационарное распределение кластеров, соответствующее классической теории.

Скорость стационарного зарождения Ist описывается в виде

$$I_{st} = I_0 \cdot exp(-L\Delta G_c / RT) \cdot exp(-Q_N / RT)$$

L - число Лошмидта и Q_N – энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации, ΔG_c - свободная энергия, необходимая для образования зародыша.

Приведенные выше формулы выведены для случая гомогенного зарождения кристаллов. Однако кристаллизация часто может происходить гетерогенно, и образование кристаллов будет облегчено на поверхностях или, так называемых, «вмороженных» центрах кристаллизации. [75, 76]. На рисунке 1.13 приведена схематическая диаграмма зависимости скорости зарождения от времени отжига при разных температурах.



Рисунок 1.13. Зависимость кажущейся скорости зародышеобразования от времени при неустановившемся зародышеобразовании при наличии «вмороженных» центров кристаллизации [76]

Ниже температуры стеклования гомогенное зародышеобразование требует слишком много времени и основной вклад с зарождение кристаллов вносит зарождение на «вмороженных» центрах кристаллизации. Микроструктура кристаллизовавшихся таким образом металлических стекол характеризуется наличием кристаллов почти одинакового размера, так как они начинают расти в начале термообработки. Выше температуры стеклования, помимо гетерогенного, происходит и гомогенное зарождение.

Соотношение скоростей зарождения и роста – очень важный фактор образования структуры. При малой скорости зарождения и большой скорости роста в аморфной матрице формируется небольшое число кристаллов, которые

могут вырастать до значительных размеров. В случае же большой скорости зарождения и маленькой скорости роста в аморфной матрице формируется очень большое количество кристаллов, рост которых (особенно по первичному механизму кристаллизации) быстро прекращается за счет перекрытия диффузионных полей, вследствие чего в материале будет сформирована мелкокристаллическая структура. Как правило, именно по этому механизму формируется нанокристаллическая структура на базе металлических стекол.

1.4.2. Спинодальный распад

Помимо приведенных выше реакций кристаллизации по механизму зарождения и роста возможен и механизм спинодального распада. Такие реакции с образованием вначале двух аморфных фаз известны в оксидных стеклах.

Некоторые особенности этого процесса иллюстрирует рисунке 1.14 [77], на котором приведены зависимость свободной энергии от концентрации компонентов сплава (а) и равновесная диаграмма состояния со спинодальной кривой (б). Исходная гомогенная фаза метастабильна по отношению к фазам А и В в области составов между C_A и C_B. Сплав с исходным составов C₁ и свободной энергией F₁ распадается на смесь фаз составов C_A и C_B со средней свободной энергией F₂, что приводит к понижению свободной энергии системы. На начальной стадии распада образующиеся фазы имеют составы СА и C_B со свободной энергией F₁, меньшей чем F₁. При этом распад происходит непрерывным уменьшением свободной энергии без какого-либо С термодинамического барьера, который мог бы препятствовать такой реакции. Спинодальный распад происходит одновременно во всем объеме образца и является ярко выраженным диффузионным процессом. Обычно считается, что изменение концентрации вдоль какого-то направления х пропорционально косинусу, т.е.

$$C = Co + B \cos \beta x$$
,

При этом параметр распада (длина волны) флуктуации концентраций равен 2*π*/β.



Рисунок 1.14. Особенности кристаллической структуры, полученной контролируемой кристаллизацией аморфной фазы [77]

Случаев прямого экспериментального наблюдения спинодального распада кристаллических твердых растворов сравнительно немного (например, [77]). Возможность такого распада в металлических стеклах обсуждалась в ряде работ [78, 79]. Так, например, авторы работы [79] обсуждали кристаллизацию аморфной фазы в сплаве Pd-Au-Si по механизму спинодального распада, хотя убедительных доказательств этого предположения авторы не приводят. При исследовании закристаллизовавшегося сплава Сu-Ag были получены

экспериментальные данные, позволявшие предположить механизм спинодального распада [80], однако и в этом случае этот механизм доказан не был.

Одним из примеров исследования кристаллизации металлического стекла по механизму спинодального распада может служить работа [81]. При исследовании структуры металлического стекла Ni-Nb-Y, содержащего более 60 ат.% никеля, методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей были обнаружены строго коррелированные флуктуации химического состава уже после закалки. При отжиге металлического стекла Ni₇₀Nb₁₅Y₁₅ ниже температуры кристаллизации амплитуда осцилляций увеличивалась (рисунок 1.15) при неизменном положении максимума кривой малоуглового рассеяния. При этом изменение длины волны флуктуаций не происходило, что прямо указывает на спинодальный характер превращения.



Рисунок 1.15. Изменение малоуглового рассеяния при изотермическом отжиге металлического стекла Ni₇₀Nb₁₅Y₁₅[81].

1.5. Структура, образующаяся при кристаллизации аморфных сплавов

Как следует из раздела 1.4, кристаллическая структура, образующихся при кристаллизации аморфной фазы может существенно различаться по фазовому составу, морфологии, размеру кристаллов, взаимному расположению структурных составляющих. На рисунках 1.16 и 1.17 приведены типичные структуры частично закристаллизованных образцов сплавов системы Fe-B для случаев первичной (рисунок 1.16) и эвтектической кристаллизации (рисунок 1.17) [82].



Рисунок 1.16. Пример первичной кристаллизации аморфного сплава системы Fe-B



Рисунок 1.17. Пример эвтектической кристаллизации аморфного системы сплава Fe-В

При первичной кристаллизации в аморфной фазе зарождаются и растут кристаллы α-Fe, при этом остающаяся аморфная матрица меняет свой состав (обедняется железом). В случае эвтектической кристаллизации происходит одновременное образование α-Fe и борида Fe₃B. На рисунке 1.17 показана эвтектическая колония, состоящая из игольчатых выделений α-Fe и борида Fe₃B, между решетками которых существуют определенные ориентационные соотношения. При эвтектической кристаллизации не обязательно образуются эвтектические колонии, в ряде случаев наблюдается образование зеренной или ячеистой структуры.

Как уже отмечалось, параметры закристаллизованной структуры зависят от условий термообработки. В последнее десятилетие активно развиваются исследования, связанные с формированием нанокристаллической структуры. Нанокристаллическая структура в большинстве случаев образуется по первичной реакции кристаллизации. Одним из первых в нанокристаллическом состоянии был получен сплав системы Fe-Cu-Nb-Si-B, получивший название Finemet [83]. Принцип получения нанокристаллической структуры в этом сплаве был основан на том, что в базовый состав аморфного сплава Fe-Si-B были добавлены небольшие количества меди и ниобия. Аморфный сплав Fe-Si-В при нагреве кристаллизуется с образованием обычной структуры с размером заметно превышающим наноразмеры. Ведение меди привело к зерна, образованию микросегрегаций, послуживших местами облегченного зарождения кристаллов, а добавление медленно диффундирующего ниобия способствовало замедлению скорости роста кристаллов, вследствие чего при нагреве аморфного сплава Fe-Cu-Nb-Si-В была получена микроструктура с размером кристаллов около 15 нм, впервые названия нанокристаллической. Позже кристаллизации аморфной методом контролируемой фазы В нанокристаллическом состоянии был получен сплавов. ряд Нанокристаллическая структура в большинстве случаев является двухфазной и первичной состоит ИЗ нанокристаллов, образовавшихся по реакции кристаллизации, и прослоек оставшейся аморфной фазы измененного состава. Наряду с необычной структурой, нанокристаллические сплавы обладают рядом хороших физико-химический свойств, что вызывает большой интерес исследователей.

Важной особенностью кристаллизации металлических стекол является тот факт, что в большинстве случаев кристаллизация начинается с образования метастабильных фаз. В качестве примера можно привести кристаллизацию наиболее подробно изученного металлического стекла системы Fe-B [84-86]. В соответствии с диаграммой состояния системы [87] при кристаллизации составов, близких к эвтектическому, должно происходить образование α -Fe и тетрагонального борида Fe₂B. Однако при кристаллизации аморфной фазы помимо α -Fe происходит образование тетрагонального борида Fe₃B, имеющего разную структуру (ячейку разной пространственной группы), которая при повышении температуры или времени выдержки претерпевает ряд изменений прежде, чем превращается в равновесную фазу Fe₂B.

Структура, образующаяся при кристаллизации металлических стекол, изменяется при деформации или повышении давления. Так, например, в металлических стеклах Ti₈₀Si₂₀ при кристаллизации под давлением 10 ГПа в температурном интервале 400-550° наблюдалось резкое изменение концентрации Si в ОЦК- Ti [88]. При кристаллизации металлических стекол Fe-В под давлением наблюдалось повышение температуры кристаллизации с давлением (рисунок 1.18). [89]



Рисунок 1.18. Зависимость температуры кристаллизации металлического стекла Fe-B от давления [89]

Кроме того, было обнаружено, что с повышением при кристаллизации металлического стекла Fe₈₆B₁₄ меняется структура выделяющихся кристаллов: при более низком давлении выделяются кристаллы α-фазы, а при более

высоком давлении - є-фазы. На рисунке 1.19 показаны области кристаллизации этих фаз на диаграмме температура-давление [89].



Рисунок 1.19 Изменение температуры α - ε перехода с давлением [89]

При кристаллизации металлических стекол могут образовываться не только метастабильные кристаллические фазы, но и квазикристаллические. Некоторые авторы вообще считают квазикристаллы неким промежуточным состоянием между аморфной фазой и обычной кристаллической структурой [90]. Икосаэдрические квазикристаллы, действительно, были обнаружены при кристаллизации ряда металлических стекол Ti_{39.5}Zr_{39.5}Ni₂₁, Zr₅₉Ti₃Cu₂₀Ni₈Al₁₀, Zr₆₅Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni₁₀Ag₁₀, Hf₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Pd₅ и др. [91-93].

1.6. Деформация аморфных сплавов

Основными особенностями деформации металлических стекол являются большая величина упругой деформации (до 4% в массивных аморфных сплавах), высокие прочность и вязкость разрушения. В таблице 1.2 приведены значения предела текучести σ_y , относительной плотности *d*, относительного предела текучести σ_y /*d*, модуля Юнга Е для некоторых металлических стекол и других материалов [7].

Материал	σ _y , ГПа	d	$\sigma_{\rm y}/d$	Е	E/d
Стекло SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	5.0	2.5	2.0	85	34
Микрокристаллическое					
волокно SiC	3.5	2.6	1.4	200	77
Высокоуглеродистая					
стальная проволока	4.2	7.9	0.55	210	27
Металлические стекла:					
$\mathrm{Fe}_{80}\mathrm{B}_{20}$	3.6	7.4	0.5	170	23
$Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$	2.3	4.1	0.55	105	26
Ti ₆₀ Be ₃₅ Si ₅	2.5	3.9	0.65	110	28
Cu ₅₀ Zr ₅₀	1.8	7.3	0.25	85	12

Таблица 1.2. Свойства материалов при растяжении

Данные, приведенные в таблице, показывают, что металлические стекла относятся к наиболее прочным из известных материалов.

Элементарными носителями деформации в металлических стеклах являются группы атомов (рисунок 1.20) [94]. В отличие от кристаллических материалов, в которых акты деформации могут быть оценены по поведению дислокаций с помощью просвечивающей электронной микроскопии, в металлических стеклах наблюдать такой процесс практически невозможно. Обычно считается, что причиной пластического течения и разрушения является образование полос сдвига, развивающихся во времени.



Рисунок 1.20. Схема сдвиговой деформации металлических стекол [94]

Деформация металлических стекол протекает по-разному в двух разных При высоких режимах нагружения И температуры. напряжениях И сравнительно низких температурах деформация происходит гетерогенно и локализованной. В результате деформирования является очень сильно образуются узкие полосы сдвига, ориентация которых близка к ориентации [95]. напряжений Время образования максимальных касательных индивидуальных полос оценивается в < 3 мс. Полосы сдвига и ступени скольжения наблюдались для ряда аморфных сплавов. Полосы сдвига ориентированы под углом 55 ± 5° к направлению деформации. При отжиге различия в структуре полос сдвига и окружающей матрицы могут полностью или частично исчезать. При небольших напряжениях деформация осуществляется за свет гомогенной ползучести.

На рисунке 1.21 приведена схема разных режимов деформации [96]. При гетерогенной деформации при растяжении пластичность составляет около 1%,

однако многие металлические стекла могут быть прокатаны и с обжатием более 50%. Разрушение металлических стекол при гетерогенной деформации происходит по полосам сдвига и является чисто сдвиговым. На поверхности разрушения обычно наблюдается «речной» узор (иногда называемый «структурой вен») и считается, что материал в полосе сдвига ведет себя подобно жидкости.



Рисунок 1.21. Схема деформации металлических стекол [96]. (T_g – температура стеклования, T_c - температура кристаллизации, T₁ – температура ликвидуса, τ – касательное напряжение сдвига, μ – модуль сдвига, γ - скорость сдвига). Область I – гетерогенное течение, область II – гомогенное течение.

Важно отметить еще одну особенность деформации металлических стекол. При приложении напряжения вначале, в соответствии с законом Гука, происходит упругая деформация, при которой удлинение линейно зависит от напряжения. При более высоких нагрузках эта зависимость отклоняется от линейного закона, в том числе и для аморфных сплавов. Если при снятии нагрузки возникает так называемая петля механического гистерезиса и образец не возвращается к своей первоначальной форме, говорят о неупругой деформации материала. Энергия, соответствующая площади этой петли, связана со смещением атомов в более устойчивые положения. Величина таких смещений в аморфных сплавах, как правило, примерно на порядок больше, чем в кристаллических сплавах [6]. Считается, что неупругость аморфных сплавов связана со свободным объемом в их структуре: если свободный объем мал, то мала и неупругая деформация. Поэтому неупругость связана и со степенью релаксации структуры, при которой происходит уменьшение свободного объема. Неупругая деформация уменьшается после отжига, при котором происходит структурная релаксация [6].

Дальнейшая пластическая деформация аморфных сплавов осуществляется путем образования и распространения полос сдвига. Было установлено, что скорость распространения полос сдвига не зависит от скорости деформации в интервале $2 \times 10^{-4} - 10^{-2}$ сек⁻¹ [96]. Для таких разных пластичный $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ металлических стекол как сплав (величина пластической деформации около 3%) и хрупкий Mg₅₈Cu₃₁Y₆Nd₅ (величина пластической деформации 0%) средняя скорость распространения полос сдвига различается незначительно и составляет 317 и 366 µм/с, соответственно [97].

Еще одной особенностью пластической деформации аморфных сплавов является увеличение концентрации свободного объема в полосах, т.е. увеличения среднего расстояния между атомами.

В целом, особенности структуры полос сдвига и, в частности, причины ускоренного массопереноса в этих областях активно обсуждаются в последнее

время. В ряде работ предполагается, что при интенсивной пластической деформации в полосах сдвига происходит нагрев материала вплоть до расплавления [98-99]. Согласно другой точке зрения, полосы сдвига являются областями с более разупорядоченной аморфной структурой пониженной плотности, вследствие чего диффузионный массоперенос в этих областях может быть облегчен. Вероятно, на процессы массопереноса оказывает влияние и повышение температуры, и меньшая плотность структуры, однако эти вопросы еще подлежат более подробному изучению.

Большой вклад в исследование процессов деформации аморфных и нанокристаллических материалов внесли работы А.М.Глезера [100 - 103]. Им развит подход разделения величины деформации на обычные и мегадеформации, рассмотрены разные пути пересечения полос сдвига, проанализировано влияние неоднородностей в структуре аморфной фазы на изменение механических свойств материала.

Исследований изменения структуры металлических стекол под действием пластической деформации сравнительно немного. В качестве одной из первых таких работ следует отметить работу Мацумото и Маддина, показавших, что после прокатки лент аморфного сплава Pd₈₀Si₂₀ происходит смещение положения первого пика структурного фактора в сторону меньших углов [63], т.е. изменение радиуса первой координационной сферы аморфной фазы. К сожалению, авторы не обсуждают причин наблюдаемого эффекта.

В последние годы появилась группа интересных работ, посвященных изучению эволюции структуры непосредственно в процессе деформации аморфных сплавов на основе циркония. Исследования структуры проводились на синхротронном источнике под действием растяжения in-situ, что позволило обнаружить изменения структуры металлических стекол на основе циркония, происходящие при упругой деформации [104 - 106]. На рисунке 1.22 [105] приведена схема измерения in-situ рентгенограмм аморфного сплава Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀, подвергнутого растяжению.



Рисунок 1.22 Схема измерения рассеяния рентгеновских лучей аморфным сплавом в процессе деформации растяжением [105].

Съемки проводились в геометрии «на прохождение», величина нагрузки менялась с шагом в 400 Н. Было установлено, что в отсутствие пластической деформации растяжение приводит к изменению расстояния между атомами в аморфной структуре, причем ЭТИ изменения зависят OT ориентации приложенного напряжения. На рисунке 1.23 показано изменение положения первого диффузного максимума в зависимости от приложенного напряжения σ. Видно, что в процессе деформации начальное симметричное относительно угла ф положение диффузного максимума становится асимметричным. Полученные результаты означают, что первая координационная сфера, характеризующая аморфной структуре в процессе деформации расположение атомов в превращается в эллипсоид.



Рисунок 1.23 Зависимость положения первого диффузного пика на рентгенограмме от величины приложенного напряжения (φ = 90 – в направлении приложенного напряжения, φ = 0 – в поперечном направлении).

При исследовании упругой деформации металлических стекол Zr₆₂Al₈ Ni₁₃Cu₁₇ и La₆₂Al₁₄(Cu_{5/6}Ag_{1/6})₁₄Ce₅Ni₅ было показано [104], что деформация, действительно, является асимметричной (рисунок 1.24). Для сравнения на рисунке приведены также кривые «напряжение-деформация» для массивных металлических стекол того же состава (черные линии).



Рисунок 1.24. Зависимость напряжение-деформация параллельно и перпендикулярно приложенному напряжению (цветные линии) [104]

Более подробно изменение вершины первого диффузного максимума металлического стекла Zr_{62} Al₈ Ni₁₃Cu₁₇ при деформации показано на рисунке 1.25 [104].



Рисунок 1.25. Изменение положения вершины первого диффузного максимума металлического стекла Zr₆₂ Al₈ Ni₁₃Cu₁₇ при деформации [104].

Аморфные сплавы на основе циркония являются хрупкими и практически не претерпевают пластической деформации, поэтому в работах рассматривалась только область упругой деформации. В то же время интересно было бы установить, могут ли обнаруженные ими изменения структуры сохраняться при снятии напряжения и существуют ли они при пластической деформации.

1.7. Деформация нанокристаллов

Поскольку металлические стекла последнее время часто используются как исходный материал для получения наноструктур, важным является и проблема деформации композитного аморфно-нанокристаллического материала.

Естественно, для такой композитной структуры, включающей нанокристаллы и аморфную фазу, важным является вопрос, какая из этих составляющих определяет механические свойства материала и, в частности, деформируются ли нанокристаллы. Вопросы деформирования наноструктур довольно подробно рассмотрены в [107]. Обычно отдельный ненагруженный нанообъем содержит незначительное количество наведенных дефектов или не содержит их совсем. Чем меньше размер нанообъема, тем меньше в нем наведенных дефектов. Предполагается, что можно оценить такой критический размер частицы со свободной поверхностью d_c, ниже которого вероятность существования в нем наведенного дефекта резко уменьшается [108-110]. Полагалось, что d составляет примерно 10-100 нм. Такие оценки были сделаны для свободных наночастиц. Полагается также, что и в нанокристаллических материалах механизмы пластической деформации и разрушения определяются размерным эффектом. При описании нанокристаллического материала считается, что свойства межкристаллитной фазы должны описываться как свойства аморфной фазы, а при описании нанокристаллов следует использовать выводы, сделанные в работе [111] о том, что существует некоторый критический размер кристаллитов d_c, при обычные дислокационные механизмы котором пластичности и упрочнения прекращают работать. В работе [112] для описания характеристик нанокристаллов используется эволюция плотности дислокаций и диффузионная ползучесть, а в качестве механизма пластичности по границам зерен рассматривается модель диффузионного течения. Существенным моментом при анализе деформации наноструктур является использование представления о неком критическом размере кристаллов d_c, который определяет механизм деформации: дислокационный механизм работает при d> d_c, а при меньшем размере нанокристаллов работают только диффузионные [110-112]. механизмы В настоящее время исследования механизмов аморфно-нанокристаллических деформации материалов продолжают

развиваться, в том числе и в области наличия дефектов и распространения дислокаций в нанокристаллах.

1.8. Механические свойства металлических стекол

Механические свойства аморфных сплавов вызывали большой интерес с того момента, когда металлические стекла были впервые получены в виде лент, на которых можно было проводить систематические исследования. Одним из наиболее полных ранних обзоров, посвященных исследованию механических свойств, был обзор К. Пампилло [113]. Как уже отмечалось, металлические стекла оказались высокопрочными материалами, некоторые из них можно резать, прокатывать и даже штамповать, что сделало металлические стекла привлекательными для технического применения.

Отсутствие дефектов приводит к тому, что предел прочности σ_B металлических стекол приближается к теоретическому значению E/50 (E – модуль Юнга), при том, что значение модуля Юнга в аморфной фазы примерно на 25-30% ниже, чем в кристаллической. Наряду с высокой прочностью многие металлические стекла обладают высокой твердостью H_v, которая может достигать значения около 1000. В таблице 1.3 приведены значения твердости H_v, предела прочности σ_B , предела текучести σ_T , модуля Юнга E и относительное удлинение при растяжении лент δ [114-116].

(твердость H_V , предел прочности σ_B , предел текучести σ_T , модуль Юнга E, относительное удлинение при растяжении лент δ) [114-116].

Сплав	H _V	σ _В , МПа	$σ_T$, ΜΠα	Е, ГПа	E/σ_B	δ, %
$Fe_{80}B_{20}$	1100	3130	-	169	54	-
Fe ₇₈ Mo ₂ B ₂₀	1015	2600	-	144	55	-
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	640	1710	-	144	84	-
$Fe_{80}P_{13}C_7$	760	3040	2300	121	40	0.03
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	890	3330	2180	85	26	0.3
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	860	2650	2160	103	39	0.14
$Ni_{49}Fe_{29}P_{14}B_6Al_2$	-	1960	-	103	53	0.02
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	910	2940	-	104	36	-
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1330	850	67	50	0.11
Cu ₆₀ Zr ₄₀	540	1960	1350	76	38	0.20
Ti ₅₀ Be ₅₀ Zr ₁₀	730	1860	-	106	57	-
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	129	1810	1000	82	45	0.3
La ₈₀ Al ₂₀	-	430	-	24	56	0.1 - 0.2

На рисунке 1.26 приведены значения предела упругости σ_y и модуля Юнга Е для более чем полутора тысяч металлов, сплавов и металлических стекол [117].





На этой схеме металлические стекла расположены в верхней части рисунка. Они имеют высокую прочность (вплоть до 5 ГПа), которая коррелирует с модулями Юнга. Видно, что значения для металлических стекол находятся вблизи значений теоретической прочности $\sigma_v = E/20$.

На рисунке 1.27 [117] приведены значения запасенной энергии упругой деформации в зависимости от коэффициента потерь (аналог к.п.д.). И в этом случае металлические стекла показывают большие значения запасенной энергии упругой деформации при малых потерях, что делает их перспективным материалом для использования в колеблющихся устройствах, таких как гироскопы, быстродействующие пружины и т.д.



Рисунок 1.27 Запасенная энергия упругой деформации [117]

Еще сравнение свойств одна позволяющая проводить схема, металлических стекол с другими материалами, показана на рисунке 1.28. Здесь приведена зависимость ударной вязкости от модуля Юнга [117]. Ударная параметром, характеризующим способность вязкость является важным материала сопротивляться разрушению. Видно, что и по этому параметру металлические стекла относятся к лучшим материалам.



Рисунок 1.28. Зависимость ударной вязкости от модуля Юнга [117].

Хорошие, в ряде случаев рекордные, механические свойства металлических стекол вызывают большой интерес не только исследователей, но и технологов, и в настоящее время многие из них находят применение в качестве конструкционных материалов.

Как было отмечено, особенностью металлических стекол является небольшой высокая прочность при очень пластичности. Свойства металлических стекол сильно зависят от предыстории образцов и их химического состава. Поскольку металлические стекла содержат флуктуации, атомная структура может немного меняться от места к месту. Структурные неоднородности неизбежно ведут к неоднородностям механических свойств. Аналогично более областям, И менее подвижным характерным для переохлажденных жидкостей, в металлических стеклах наблюдаются области с более низкой или более высокой локальной вязкостью. Наличие таких областей

было подтверждено в ряде работ, например, в металлических стеклах на основе циркония. Области с меньшей локальной вязкостью являются менее стабильными и могут быть преимущественными местами локализации неупругой деформации. Эти места являются местами облегченного образования полос сдвига [118-120].

Следует отметить еще одну характерную особенность металлических стекол, а именно, взаимосвязь между температурой стеклования и прочностью металлических стекол (рисунок 1.29). Johnson и Samwer [121] вывели универсальную зависимость предела текучести от температуры $(T/Tg)^{2/3}$. В ряде работ предполагалось, что эта зависимость может быть более сложной [121, 122], однако общая тенденция сохраняется в разных системах.



Рисунок 1.29 Взаимосвязь прочности и температуры стеклования для ряда массивных металлических стекол

1.9. Магнитные свойства аморфных сплавов

обладают Многие металлические стекла хорошими магнитными свойствами. Массивные аморфные сплавы на основе железа обладают хорошими магнитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью насыщения 1.3 Т и коэрцитивной силой менее 5 А/т. В зависимости от состава среди металлических стекол встречаются магнитомягкие и магнитожесткие сплавы. Перемагничивание металлических стекол происходит за счет движения границ магнитных доменов и вращения вектора спонтанной намагниченности. При приложении магнитного поля намагниченность растет пропорционально магнитного напряженности внешнего поля, затем асимптотически приближается к насыщению. Для магнитмягких металлических стекол достигается при довольно больших значениях напряженности внешнего магнитного поля 10^3 - 10^4 А/м.

Было установлено, что магнитный момент в стеклах на основе железа и кобальта уменьшается при увеличении концентрации металлоидов, причем в сплавах кобальта магнитный момент аморфных и кристаллических сплавов различается незначительно, в то время как в сплавах на основе железа магнитный момент аморфной и кристаллической фазы различается очень сильно.

На рисунке 1.30 приведены сравнительные зависимости температуры Кюри в зависимости от содержания металлоидов.



Рисунок 1.30. Зависимости температуры Кюри в зависимости от содержания металлоидов (аморфные сплавы: Co₈₀B₂₀, Co₇₅Si₁₅B₁₀, Co-P, Co₇₅P₁₆B₆Al₃, Fe₈₀B₂₀, Fe_{87-x}P₁₃B_x кристаллические сплавы: Co-Al, Co-Si, Fe-Al, Fe-Si, Fe₃P, Fe₃C) [6]

Температура Кюри сплавов на основе кобальта уменьшается при увеличении содержания металлоида, причем разницы между кристаллическим и аморфным состоянием не видно. В сплавах на основе железа температура Кюри кристаллических сплавов заметно выше, чем аморфных. На рисунке 1.31 приведена зависимость температуры Кюри для сплавов на основе железа, кобальта и никеля в зависимости от содержания металлов.



Рисунок 1.31. Зависимость температуры Кюри от содержания металлов $(1 - (FeNi)_{78}Si_{10}B_{12}, 2 - (FeNi)_{80}B_{20}, 3 - (FeNi)_{79}P_{13}B_8, 4 - (FeNi)_{75}P_{16}B_6Al_3, 5 - (FeCo)78Si10B12, 6 - (FeCo)_{75}P_{22}Al_3, 7 - (FeCo)_{75}P_{16}B_6Al_3, 8 - (CoNi)_{75}P_{16}B_6Al_3, 9 - (CoNi)_{78}P_{14}B_8)$ [6]

Из рисунка следует, что в сплавах железа с кобальтом и никелем разница в температуре Кюри может составлять 100°С при изменении типа и концентрации металлоида, и значения температуры Кюри высокие.

При исследовании процессов намагничивания металлические стекла рассматриваются как однородные объекты. При этом структура считается совершенно изотропной и не содержащей каких-либо дефектов. Поэтому аморфные ферромагнетики характеризуются высокой магнитной очень проницаемостью. В нулевых ферромагнетиках, так называемых характеризующихся идеальной магнитной анизотропией, параллельность магнитных моментов обеспечивается энергией обменного взаимодействия, и магнитный поток замыкается внутри образца благодаря конкуренции с магнитостатической энергией [6]. При этом направление вращения магнитного момента в некоторых частях образца одинаково, вследствие чего появляется круговая доменная структура (рисунок 1.32)



Рисунок 1.32. Схема распределения намагниченности в полностью изотропном ферромагнетике [6]

Поскольку в этих условиях процесс намагничивания осуществляется не за счет движения границ доменов, а границы доменов не перемещаются на большие расстояния, потери на перемагничивания сводятся только к потерям на вихревые токи, которые локализуются в областях круговых доменов. Это приводит к уменьшению суммарных потерь.

Магнитострикция металлических стекол существенно зависит от их химического состава и может быть положительной (металлические стекла системы Fe-P-C), отрицательной (Co₇₅Si₁₅B₁₀) или околонулевой (Co-Fe-Si-B) [123].

Магнитные свойства металлических стекол могут быть улучшены путем низкотемпературного отжига (уменьшающим имеющиеся после закалки внутренние напряжения), отжига в магнитном поле (и для магнитомягких, и для магнитожестких металлических стекол) и др.

В качестве общей характеристики металлических стекол следует отметить следующее:

- металлические стекла на основе железа характеризуются высокими значениями остаточной индукции и низкими потерями на перемагничивание,

- сплавы Fe-Co-Ni с высокой концентрацией железа имеют высокие значения магнитострикции и магнитной проницаемости, а с большим содержанием кобальта характеризуются близкой к нулю магнитострикцией и высокой магнитной проницаемостью;

- металлические стекла с большим содержанием никеля имеют низкую температуру Кюри и высокую магнитную проницаемость.

Магнитные могут быть повышены при частичной кристаллизации металлических стекол. Сплавы с комбинированной аморфнонанокристаллической структурой обладают очень высокими магнитными свойствами. Одним из таких примеров может служить Finemet (Fe-Si-B-Nb-Cu), полученный контролируемой кристаллизацией аморфной фазы [124]. Сплавы этого типа обладают великолепным комплексом гистерезисных свойств. Так
начальная проницаемость µ₀ и коэрцитивная сила H_c могут составлять 1000000 и 0,5 А/м, соответственно. Другие сплавы на основе железа - Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) [125]. Эти сплавы имеют значения индукции насыщения выше 1.5 Т, близкую значениям индукции высококремнистых т.е. к насыщения электротехнических сталей, а также эффективную проницаемость при 1 кГц выше 30000 [126]. Нанокристаллическая структура состоит из кристаллов α- Fe размером 10-20 нм во всех сплавах, даже не содержащих таких не смешиваемых с железом элементов, как медь. В нанокристаллических сплавах Fe-Si-B-Nb-Cu значения коэрцитивной силы достигают менее 0,5 А/м и начальной проницаемости до 100000. Необходимыми условиями таких превосходных магнитомягких свойств являются малая энергия магнитокристаллической анизотропии и очень низкая магнитострикция насыщения («аннулирующая» магнитоупругие анизотропии). Оба этих условия реализуются в нанокристаллических материалах благодаря малому размеру зерна и природе образующихся фаз.

Выводы из обзора литературы и постановка задачи

На основании вышеизложенного можно сформулировать основные проблемы, решению которых посвящена настоящая работа. Металлические стекла и нанокристаллические материалы, получаемые из них, являются свойства чрезвычайно перспективными материалами. Физические ЭТИХ материалов существенно зависят от микроструктуры, ее особенностей и стабильности. Возможность управления структурой означает возможность получения новых материалов с требуемым комплексом физических свойств. Создание же структуры того или иного типа материала невозможно без понимания принципов формирования структур. Поэтому развитие представлений о процессах, происходящих как в аморфной матрице, так и на ранних стадиях ее кристаллизации, исследование взаимосвязи параметров кристаллической структуры и состояния аморфной фазы перед началом распада До является очень важным. настоящего времени многие моменты, определяющие образование структур разного типа (однофазного ИЛИ многофазного аморфного, частично-кристаллического, нанокристаллического и т.д.) остаются невыясненными. Это определяет цели настоящей работы.

Целью работы являлось исследование эволюции структуры аморфной фазы в металлических стеклах и ее влияния на процессы кристаллизации при нагреве и деформации. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить структуру аморфных сплавов и ее изменения при термообработке;

- исследовать ранние стадии кристаллизации металлических стекол и определить структуру метастабильных фаз, формирующихся при распаде аморфной фазы;

- изучить влияние термических и деформационных воздействий на структуру металлических стекол, стабильность аморфной фазы и особенности кристаллизации;

74

- исследовать совершенство структуры нанокристаллов, образующихся при нагреве.

В работе исследовалась широкий ряд металлических стекол систем «металл-металл» и «металл-металлоид». При выборе составов металлических стекол использовались следующие соображения:

- необходимость понять, являются ли наблюдаемые явления типичными или характерными только для одной какой-то системы;

- составы исследуемых металлических стекол должны соответствовать разным типам кристаллизации аморфной фазы: первичной, эвтектической, полиморфной;

- составы сплавов должны быть такими, чтобы исследуемые эффекты можно было изучать используемыми методами (например, достаточная разница в радиусах координационных сфер, позволяющая использовать методы большеугловой рентгенографии для анализа процессов расслоения аморфной фазы; достаточное различие в электронной плотности для использования метода малоуглового рассеяния и т.д.).

Глава 2. Методика эксперимента

Исследования проводились на большом количестве аморфных сплавов, включающих группы «металл-металл» и «металл-металлоид». Большая часть исследований проводилась на аморфных сплавах на основе железа (Fe-B, Fe-B-P, Fe-Si-B-Nb, Fe-Si-B-Sn, Fe-Si-B-Nb-Sn, Fe-Al-P-Ga-C-B-Si, Fe-Zr), никеля (Ni-Mo-B, Ni-Mo-P, Ni-Pd-P, Ni-Mg-Y), алюминия (Al-Ni-Yb, Al-Ni-Y, Al-Ni-Ce, Al-Ni-Co-Gd-Si, Al-Mn), а также массивных аморфных сплавах на основе циркония (Zr-Cu-Ti, Zr-Ni-Cu-Al, Zr-Ni-Cu-Al-Ti) с разным содержанием компонентов. Практически во всех случаях исследования структуры и свойств проводились на одних и тех же образцах. Выбор такой широкой группы сплавов был обусловлен рядом причин.

Во-первых, для изучения общих закономерностей кристаллизации выбирались как простые «модельные» системы типа Fe-B, в которых при кристаллизации образуется две-три фазы (что упрощает интерпретацию полученных результатов), так и сложные многокомпонентные системы, при кристаллизации которых образуются более сложные структуры. Основные металлическими компонентами металлических стекол были железо, никель, алюминий, цирконий, в качестве дополнительных компонентов (металлов и металлоидов) использовались элементы, различающиеся растворимостью в кристаллической решетке основного металлического компонента сплава. Помимо систем металл-металлоид исследовались металлические стекла систем металл - металлоид, содержащие, как минимум, два металла. Использование таких сплавов позволяло надеяться на получение в процессе эволюции областей С достаточно заметным контрастом электронной структуры плотности, характеризующихся к тому же и разным радиусом первой

координационной сферы, которые могут изучаться методами как малоугловой, так и большеугловой рентгенографии.

Во-вторых, составы исследуемых металлических стекол подбирались таким образом, чтобы в них можно было ожидать проявления разных механизмов кристаллизации: первичной, эвтектической, полиморфной.

В-третьих, в работе исследовались массивные аморфные сплавы, на которых можно было проводить измерения механических и магнитных свойств.

В целом, исследованные образцы охватывали все основные группы металлических стекол, в том числе и сплавов, у которых температура стеклования ниже температуры кристаллизации (у абсолютного большинства аморфных сплавов температура стеклования выше температуры кристаллизации при используемых традиционно скоростях нагрева).

2.1.Получение образцов

Ленты аморфных сплавов получали методом скоростной закалки расплава. Для получения образцов вначале готовилась шихта требуемого состава из высокочистых порошков (чистота выше 99,8 %). Из подготовленной шихты выплавлялись слитки весом 20-50 г. Как правило, слитки переплавлялись несколько раз в дуговой печи для повышения степени их однородности. Получение аморфных лент осуществлялось традиционным методом спинингования расплава. Схема метода показана на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1. Схема получения лент металлических стекол

Массивные аморфные сплавы на основе циркония получали методом левитации в вакууме 10⁻³ Па. При выключении магнитного поля капля расплава падала в охлаждающую изложницу. Средняя скорость охлаждения составляла около 10 К/с, образцы имели форму сплюснутой сферы или прутка⁻

2.2. Термическая и механическая обработка образцов

Термообработка образцов осуществлялась как в печи сопротивления (изотермические отжиги), так и в калориметре (с постоянной скоростью), а также in-situ в дифрактометре или в колонне электронного микроскопа. Отжиги в печи сопротивления СУОЛ проводили в токе аргона, образцы помещались в кварцевой ампуле в печь, заранее разогретую до требуемой температуры. Часть отжигов проводилась в вакууме в заранее откачанных и запаянных ампулах. Для сравнения группы образцов помещались в печь одновременно. Кратковременный отжиг образцов осуществлялся прямым пропусканием тока либо отжигом в ванне расплавленного олова.

Нагрев с постоянной скоростью (как правило, 10 или 20 К/с) проводился в калориметре Perkin Elmer DSC7. Измерения осуществлялись в интервале температур от комнатной до 500°С. Для нагрева образцы помещались в алюминиевую кювету и нагревались непосредственно в калориметре. Отжиги in-situ проводились либо в специальной высокотемпературной приставке к дифрактометру (исходные образцы), либо в колонне электронного микроскопа (заранее подготовленные электронно-микроскопические фольги).

Деформация образцов осуществлялась прокаткой при комнатной температуре на четырехвалковом лабораторном прокатном стане производства завода VEB Schwermaschinenbau. Ленточные образцы многократно пропускались между валками, вследствие чего были получены образцы с разной степенью обжатия. Относительное обжатие, рассчитанное по формуле (1):

$$\Delta h_{omh.} = [(h_0 - h_1)/h_0] * 100$$
(2.1),

где h_0 , h_1 - толщины исходной и деформированной аморфной ленты,

Интенсивная пластическая деформация образцов проводилась методом кручения под давлением с нагрузкой P = 4 ГПа при 200°С. Образцы, подвергаемые ИПД, имели форму дисков диаметром 3 мм и толщиной 0,24 мм, их получали сложением восьми исходных аморфных лент. Образец помещался между наковальнями Бриджмена, верхняя наковальня при деформации вращалась. Деформация составляла 15 оборотов. Для определения величины деформации использовали формулу:

$$\gamma = (\Theta r/l), \tag{2.2}$$

где Θ - угол вращения наковальни в радианах, г – радиус образца, l – толщина диска. Формула (2.2) обычно применяется для расчета сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска при деформировании кручением [127]. В нашем случае $\gamma \approx 600$.

Деформацию при повышенных температурах проводили в вакууме. Скорость нагружения составляла 0.0156 мин ⁻¹ в температурном интервале 293-723 К и 0.75 мин ⁻¹ в температурном интервале 773-823 К. Скорость нагрева образцов при деформации была около 6 К/мин. Температурного градиента в печи при деформации не было. 2.3. Рентгеноструктурные исследования (большеугловые и малоугловые)

Исследования структуры исходных и подвергнутых различным обработкам образцов проводились методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Большеугловые и малоугловые исследования, как правило, проводились на одних и тех же образцах.

2.3.1. Метод большеуглового рентгеновского рассеяния

Большеугловое рассеяния рентгеновских лучей (или традиционный метод дифрактометрии) исследовалось на рентгеновских дифрактометрах SIEMENS D-500 и ДРОН-4.0. В зависимости от состава сплава использовалось Cu K_{α}, Fe K_{α}, Co K_{α} и Mo K_{α} излучения. При проведении исследований использовалась фокусировка по Бреггу - Брентано. Для съемок образцы помещались на специальную подложку, вырезанную из монокристалла кремния и не дающую собственных отражений. Если требовалось получить точное значение параметра решетки, в качестве эталона использовалась алюминиевая или медная пудра, которая наносилась тонкой кисточкой на образец. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов.

Размер образующихся нанокристаллов определялся как по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, так и по данным дифрактометрии. Оценка размера нанокристаллов по полуширине дифракционной линии проводилась с использованием известной формулы Селякова-Шеррера [128]:

$\mathbf{L} = \lambda (1/\cos\theta) / \Delta(2\theta), \qquad (2.3)$

где L – размер нанокристалла, λ - длина волны используемого излучения, θ угол отражения, Δ(2θ) - полуширина соответствующего отражения. При вычислении среднего размера кристаллов по ширине дифракционной линии, как правило, учитывалось инструментальное уширение, Для определения инструментального уширения проводились предварительные съемки эталона с используемыми в эксперименте коллимационными параметрами (размер щелей и др.). Для определения истинного уширения β_s применялась наиболее часто используемая формула Каучи или Гаусса [128], согласно которой

$$\beta_{s}^{2} = \beta_{exp}^{2} - \beta_{st}^{2}, \qquad (2.4)$$

где β_{ехр} – экспериментально определенное значение полуширины дифракционной линии, β_{st} - значение полуширины дифракционной линии эталона.

Когда структура образца состояла из аморфной фазы и нанокристаллов, полуширина дифракционных отражений была большой, поэтому инструментальным уширением можно пренебречь.

В случаях, когда после обработки образцы являлись двухфазными и содержали аморфную фазу и нанокристаллы, проводилось разложение дифракционных максимумов на составляющие. При разложении использовались данные о положении и полуширине диффузного максимума исходной аморфной фазы.

При анализе дифрактограмм в качестве критерия точности использовался R-фактор, определяемый как

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$$
(2.5)

(F_{obs} и F_{calc}- наблюдаемый и расчетный структурные факторы) и являющийся стандартной величиной, характеризующей степень достоверности полученных результатов в рентгеноструктурном анализе. Для большинства исследованный рентгенограмм R-фактор составлял 0.08 – 0.10, в некоторых случаях его величина достигала 0.15 (нанокристаллические структуры с большим количеством дефектов). Следует отметить, что в случае нанокристаллических структур, когда значительная доля атомов находится в граничной области, значения R-фактора выше, чем в случае крупнокристаллических структур.

При анализе рентгенограмм образцов, содержащих и аморфную, и кристаллическую фазы, обычно используется подход, предложенный S. Huang [129], основанный на сравнении интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз. В этом случае объемная доля кристаллической фазы, V_c, может быть определена из простого соотношения:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{c}} = \mathbf{I}_{\mathbf{c}} / (\mathbf{I}_{\mathbf{c}} + \alpha \mathbf{I}_{\mathbf{am}})$$
(2.6),

где I_c и I_{am} - интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы, соответственно, а α - константа. Конечно, необходимо учитывать, что в случае аморфно-кристаллических образцов происходит неизбежное сравнение рассеяния от аморфной фазы с дифракцией от фазы кристаллической, и параметр α заметно различается в разных системах [130, 131], но при сопоставимой доле аморфной и кристаллической фаз этот подход является достаточно корректным [132].

Для анализа рентгенограмм, содержащих квазикристаллы, использовалась схема Дж Кана [133]. В схеме индицирования, предложенной Каном, рассматриваются два индекса (N, M), описываемые следующим образом:

$$N - 2\sum_{i=1}^{6} n_i^2 - h^2 + h^2 + k^2 + k^2 + l^2 + l^2 , \qquad (2.7)$$
$$M = h^2 + k^2 + l^2 + l^2 + l^2 . \qquad (2.8)$$

При этом квадрат дифракционного вектора Q равен

$$Q^2 = N + M_{\tau} , \qquad (2.9)$$

а индексы N и M характеризуют также длины трехмерных векторов, спроецированных на физическое пространство Q_{II} и на перпендикулярное пространство Q_I , соответственно, так что длина вектора Q_{II} составляет

$$Q_{ii} = \frac{x_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \cdot \sqrt{(N+M_{\tau})}, \qquad (2.10)$$

а длина вектора Q_I равна

$$Q_I = \frac{\alpha_{oB}}{\sqrt{2(2+\epsilon)}} \cdot \sqrt{\tau(N_{\tau} - M)} . \qquad (2.11)$$

Тогда выражение $d = \frac{a_{6D}}{\sum_{i=1}^{6} n_i d_i}$

для межплоскостного расстояния можно

записать как

$$d = \frac{\alpha_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}}{\sqrt{N+\tau M}}.$$
 (2.12)

В схеме Кана базовый вектор отражения (100000) имеет вид

$$\boldsymbol{a_{6D}^*} \cdot \boldsymbol{d_0} = \sqrt{2(2+\tau)} \tag{2.13}$$

$$H = h + h\tau, \quad K = k + k\tau, \quad L = l + l\tau$$
(2.14)

Как правило, это отражение является слабым и при анализе дифракционных Соответствующее картин незамеченным. ему может оставаться межплоскостное расстояние можно определить из соотношения кратности первого и второго порядков отражений икосаэдрической структуры вдоль оси второго порядка вида $d_{(2,4)} = d_{(18,29)} \cdot \tau^3$. Этот подход использовался и для определения индексов остальных отражений. Такой расчет базируется на том, приведенным выше уравнениям, квадратов что согласно отношение межплоскостного расстояния базового вектора и любого другого последующего есть целое число, равное N. Поэтому, зная величины N, можно вычислить значения М. Величины Q₀² являются универсальными, с их помощью можно охарактеризовать структуру любых икасаэдрических квазикристаллов.

Параметр квазирешетки *a_q* определялся, как и в случае обычных кристаллических фаз, по набору отражений с углами дифракции **2***9*, как:

$$a_q = \frac{1}{4 \sin \theta} \cdot \sqrt{\frac{37+36\pi}{1+\pi^2}} = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{37+36\pi}{1+\pi^2}}$$
, (2.15)

где λ- длина волны используемого излучения.

2.3.2. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Исследования структуры методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводилось в геометрии «прохождения» на малоугловом дифрактометре АМУР-1 в интервале углов от 0.01 до 20° с применением Мо K_{α} - излучения. Для монохроматизации излучения использовался амплитудный дискриминатор и циркониевый фильтр. В каждой точке углового диапазона экспозиция составляла не менее 4500 импульсов. Для определения размера *r* областей неоднородности электронной плотности использовали формулу Гинье

$$I(S) = I_o \exp(S^2 R^2_o/3), \qquad (2.16)$$

где $S = (4\pi/\lambda) sin(\theta/2)$ (волновой вектор рассеяния), I - интенсивность малоуглового рассеяния, λ – длина волны используемого излучения, θ – угол рассеяния излучения, R_o – радиус инерции. Размер областей неоднородности определяли по наклону экспериментальной кривой зависимости ln I от S^2 (или $(2\theta)^2$, поскольку при малых углах S ~ $4\pi \theta/\lambda$.

2.4. Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронных микроскопах JEM-100 CX и JEOL-4000 EX. Анализ химического состава in-situ осуществлялся на электронном микроскопе JEOL-2010 FX с EDS приставкой. Для анализа структуры использовали комплект специальных программ обработки изображений.

Изучение микроструктуры С помощью высокоразрешающего электронного микроскопа JEM-4000EX осуществлялось при ускоряющем 400 kV. Для получения прямого изображения напряжении решетки нанокристаллов применялся метод получения серий изображений с разной величиной дефокусировки и их компьютерной регистрацией. В работе приводятся микрофотографии, полученные при оптимальной дефокусировке б = -46 nm, соответствующей Шерцеровской ($\delta = 0.286C_s^{1/2}\lambda^{1/2}$, где C_s константа сферической аберрации, равная 1 mm, λ - длина волны электронов).

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовились методом ионного утонения. Толщина приготовленных фольг не превышала

100нм для просвечивающей микроскопии и 10 нм для высокоразрешающей микроскопии. Образцы готовились на установках ВУП и Gatan 600 Duomnill, утонение осуществлялось пучком ионов аргона энергией 1-10 кэВ. При столкновении с поверхностью образца ионы аргона выбивают атомы материала. В установке на основе ВУП – 4 с помощью оригинального устройства производилось утонение образца с одной стороны, так как имеется только одна пушка для формирования пучка ионов аргона. Пучок ионов располагается перпендикулярно поверхности образца, фокусировка ионного пучка осуществлялась с помощью коаксиальных кварцевых цилиндров уменьшающейся длины, вставленных друг в друга. При электризации пучком ионов цилиндры действуют как электростатические линзы, стягивая первичный пучок до диаметра 3-4 мм. Плотность тока в этом приборе при приготовлении образцов составляла 10А/м².

Для подготовки образцов использовалась также установка GATAN Duomnil 600, в которой имеются две пушки, поэтому утонение образца производится с обеих сторон. Установка позволяет изменять углы падения пучка на образец. В работе использовались углы 15-20 градусов. Следящая система отключала пучок при появлении дырки необходимого размера.

2.5. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Определение тепловых характеристик фазовых превращений (температура, энтальпия превращения, количество стадий кристаллизации) осуществлялось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В работе использовались дифференциальные сканирующие калориметры DSC-7 фирмы Perkin Elmer и DSC-III SETARAM. Цель дифференциального термического анализа – зафиксировать различие между изменениями энтальпии, которые происходят в образце и в некотором инертном эталонном веществе при нагреве. Исследуя калориметрические кривые, по характеру пиков можно сделать вывод о протекании процессов фазовых превращений.

Принципиальная схема калориметра приведена на рисунке 2.2. B калориметре имеются измерительные ячейки: одна предназначена ДЛЯ исследуемого образца (sample, S), в другую – ячейку сравнения (reference, R), помещают либо пустой тигель, либо тигель с эталоном (инертным при данных условиях веществом, по теплофизическим свойствам близким к образцу). Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Важной особенностью метода эталон нагреваются независимыми ДСК является то, что образец И индивидуальными нагревателями. Это дает возможность поддерживать одинаковую температуру ячейки образца и эталона, путем непрерывного и автоматического регулирования силы нагревателя.



Рисунок 2.2. Схема калориметра

Измерения проводились при нагревах с постоянной скоростью в интервале 5 – 20 К/мин. В большинстве измерений использовалась скорость нагрева 20 К/мин. В качестве держателей использовались алюминиевые контейнеры. Температура кристаллизации определялась по началу первого пика на кривой ДСК (термограмме). Калориметры имели набор программ, позволяющих

автоматизировать процесс определения критических точек сплава и определить значения энтальпии и других параметров превращения.

2.6. Метод Оже-спектроскопии

Для определения химического состава приповерхностных слоев образца использовался метод электронной Оже-спектроскопии, позволяющий проводить элементный анализ приповерхностных областей толщиной 0.5-2 нм с высокой точностью. Высокая чувствительность метода к условиям на поверхности обусловлена малой средней длиной свободного пробега электронов с кинетической энергией 20-250 эВ.

Для исследования использовался сканирующий Оже-электронный спектрометр JEOL 10S. Для анализа распределения содержания элементов по глубине применялось распыление поверхности пучком ионов аргона с энергией 3 кэВ.

2.7. Измерения механических свойств

Микротвердость по Виккерсу измерялась на твердомере РМТ-3 при нагрузке 0.2 Н, время выдержки 20 с. Значение микротвердости определялось по формуле

$$H_v = 1854 P/c^2$$
 (2.17),

где H_v – микротвердость в кг/мм², Р – нагрузка в граммах, с – диагональ отпечатка в микронах. В качестве эталона при настройке прибора использовался кристалл поваренной соли. Для каждого образца делалось не менее 20 измерений. Экспериментальная погрешность не превышала 3%.

2.8. Измерения магнитных свойств.

Намагниченность насыщения в плоскости отожженных и исходных образцов и их коэрцитивная сила измерялась на вибрационном магнитометре при комнатной температуре. Измерения магнитных характеристик образцов

проводились также с использованием индукционной методики на низкой частоте f = 1 Гц. Однородное аксиальное магнитное поле создавалось соленоидом с продольным размером, значительно превосходящим размер образца. Основные магнитные параметры образца, такие как коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и восприимчивость, были определены из петель гистерезиса, полученных, в свою очередь, после интегрирования сигналов индукционного отклика на вторичной регистрирующей катушке при перемагничивании образцов в переменном поле.

Глава 3. Структура аморфной фазы в металлических стеклах

Существует два подхода к исследованию структуры аморфной фазы: анализ рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов или электронов аморфными образцами и исследование ранних стадий кристаллизации с последующим анализом изменений «назад»: от кристаллического состояния к аморфному. Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с этими подходами.

3.1. Анализ структуры аморфной фазы по данным рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов

Одним из первых шагов в исследовании аморфной фазы в металлических стеклах был анализ структуры методом построения полных и парциальных функций радиального распределения атомов. В настоящем исследовании этот метод был реализован на примере системы Fe-B. Исследования проводились на аморфном сплаве Fe₈₃B₁₇ с частичным замещением изотопов Fe, полученном быстрой закалкой расплава [134]. Использование сплава с изотопным замещением было обусловлено следующими причинами. В принципе, дифракционные методы исследования позволяют получить информацию о ближнем порядке в аморфных сплавах, однако реально удается определить только функции радиального распределения атомов (ФРРА), т.е. получить одномерную функцию для описания распределения атомов в веществе. Полученная информация может быть более полной в случае получения экспериментальных парциальных структурных факторов и построения по ним ФРРА [135-137]. Для построения парциальных парциальных функций радиального распределения (распределения атомов вокруг одного выбранного атома), например, бинарного сплава А-В требуется информация об атомном окружении в парах А-А, А-В, В-А, и В-В. Обычно в металлических стеклах

88

типа «металл-металлоид» содержания металлоида (В) невелико, поэтому предполагается, что соседями атома В всегда являются только атомы сорта А, т.е. пар В-В нет. Тогда полное рассеяние будет определяться как вклад трех типов: С₁ f _{AA} + С₂ F_{AB} +С₃ f_{BA}, где f _{ii} – вклады в рассеяние от соответствующих пар, а С – коэффициенты, связанные с долей каждого вклада. Некоторые авторы считают, что вклад В-В учитывать необходимо, в то время как вклады А-В и В-А можно считать одинаковыми, хотя последний вариант допустим только при примерно равном количестве компонентов. Однако в любом случае, поскольку коэффициенты С неизвестны, для их определения, или, иначе говоря, определения и построения парциальных функций радиального распределения атомов необходимо проведение нескольких независимых экспериментов. Для этого В работе были проведены исследования дифракции нейтронов от аморфных сплавов Fe₈₃B₁₇, в которых часть природного железа замещена изотопом ⁵⁴ Fe. Образцы (таблица 3.1) содержали различное количество изотопа ⁵⁴Fe и были обогащены ¹¹B для уменьшения поглощения нейтронов изотопом ¹⁰В. Использование разного элементного состава позволило получить три независимых кривых рассеяния.

Содержание изотопов Fe	Амплитуда рассеяния			
	b _{Fe} 10 ⁻¹² см			
Природная смесь изотопов,	0.954			
^{прир} Fe				
Изотоп ⁵⁴ Fe	0.420			
Смесь ^{прир} Fe + 54 Fe (50 : 50)	0.687			

Таблица 3.1. Состав исследованных образцов

Для изучения структуры использовались образцы аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$, полученные в виде лент шириной 1 мм закалкой расплава на быстро вращающееся колесо. Эксперименты проводились на нейтронном дифрактометре исследовательского реактора ЦИЯИ АН ГДР (г. Россендорф, Германия). Длина волны нейтронов составляла $\lambda = 0,096$ нм. Измерения проводились в диапазоне 9 нм⁻¹ $\leq Q \leq 93$ нм⁻¹. Для подавления магнитного рассеяния образцы помещались в магнитное поле, параллельное вектору рассеяния [138]. При обработке результатов вносились поправки на фон, поглощение, вклады неупругого, многократного и некогерентного рассеяний, после чего проводилась нормировка. Обработка кривых осуществлялась по стандартным программам [139].

Структура некристаллических материалов описывалась с помощью структурного фактора S(Q), где Q=4 π sin θ/λ (2 θ – угол рассеяния, λ – длина волны). Имеются различные варианты определения полного структурного фактора, получившие название формализмов Фабера-Займана и Бхатиа – Торнтона.

В формализме, предложенном Фабером и Займаном [12], полный структурный фактор определяется следующим образом:

$$S(Q) = (1/(b)^2) \{ (d\sigma/d\Omega - [(b^2) - (b)^2] \},$$
(3.1)

где $da/d\Omega$ – дифференциальное сечение когерентного рассеяния нейтронов, (b) = Хсьы (c_i и b_i – концентрация и амплитуда когерентного рассеяния нейтронов атомами i-го сорта соответственно). По Фаберу и Займану парциальные структурные факторы описывают корреляции между атомами различных химических элементов сплава. Полный структурный фактор S(Q)бинарного сплава AB содержит парциальные структурные факторы $S_{ij}(Q)$ и описывается уравнением

$$S(Q) = (1/(b)^2) \{ c_A^2 b_A^2 S_{AA}(Q) + 2 c_A c_B b_A b_B S_{AB}(Q) + c_B^2 b_B^2 S_{BB}(Q) \}.$$
(3.2)

Весовые факторы, стоящие перед $S_{ij}(Q)$, меняются при изменении b_i . Поскольку b_i различны для разных изотопов одного элемента, то с помощью изотопного замещения можно менять весовые факторы таким образом, чтобы разные парциальные структурные факторы давали разный вклад в S(Q). ФРРА G(r) получают Фурье-преобразованием структурного фактора S(Q) [12, 14].

Фаберу-Займану Полученные по полные структурные факторы представлены на рисунке 3.1. Полные структурные факторы исследованных сплавов трех составов мало отличаются друг от друга: наиболее интенсивный максимум наблюдается при $Q_1 = (31, 2 \pm 0, 4) \ \text{нм}^{-1}$. Второй максимум при $Q_{2,1} =$ $(52,7 \pm 0,8)$ нм⁻¹ имеет плечо при $Q_{2,2} = (57,8\pm 1,2)$ нм⁻¹. В исследованном диапазоне имеется еще и третий максимум при $Q_3 = (78 \pm 2)$ нм⁻¹. Наибольшее структурными факторами проявляется различие между В амплитуде осцилляций: в образце 1 (^{прир}Fe) имеется ярко выраженный третий максимум, в образце 2 (⁵⁴Fe) осцилляции после 2-го максимума сильно подавлены.



Рисунок 3.1. Полные структурные факторы металлического стекла Fe₈₃B₁₇, полученные с разным изотопным составом железа

Другой способ определения парциальных структурных функций был предложен Бхатиа и Торнтоном [16]. Он позволяет описать корреляции между атомами по числу (*CC*), а также вычислить перекрестный член (*NC*). Полный структурный фактор по Бхатиа-Торнтону определяется следующим образом:

$$S^{*}(Q) = (d\sigma/d\Omega)/(b^{2}).$$
 (3.3)

Разделение *S**(*q*) на три парциальных структурных фактора в случае бинарных систем проводится по формуле

$$S^{*}(Q) = (1/(b^{2}))\{(b)^{2}S_{NN}(Q) + 2(b)(b_{A} - b_{B})S_{NC}(Q) + (b_{A} - b_{B})^{2}S_{CC}(Q)\}.$$
 (3.4)

Полную и парциальные ФРРА получают Фурье-преобразованием соответствующих структурных факторов.

По Фаберу-Займану парциальные ФРРА описывают корреляции между атомами отдельных химических элементов. В случае формализма Бхатиа-Торнтона функция $G_{NN}(r)$ описывает топологический ближний порядок независимо от химического типа атома, $G_{CC}(r)$ обусловлена рассеянием на флуктуациях концентрации атомов с разной рассеивающей способностью b. Пики $G_{NN}(r)$ соответствуют координационным сферам. Минимумы $G_{CC}(r)$ означают, что в соответствующем положении находятся атом иного сорта, чем при r = 0; максимумы отвечают координационным сферам из атомов того же сорта, что и атом при r = 0. В случае статистического распределения атомов $G_{NC}(r) = 0$. Различные функции обоих формализмов связаны простыми линейными уравнениями. Таким образом, использование двух указанных формализмов позволяет получить представление об атомном строении некристаллического материала.

Для вычисления парциальных структурных факторов на основе полных структурных факторов, представленных на рисунке 3.1, необходимо решить систему линейных уравнений типа (3.2) или (3.4). Множители перед $S_{ij}(Q)$

определяются концентрациями атомов Fe и B и амплитудами b_i . Поскольку имеются три образца с различными значениями b_{Fe} , вклад парциальных структурных факторов в каждый измеренный экспериментально S(Q)оказывается различными. Для определения парциальных структурных факторов по формализму Фабера-Займана получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,7712 & 0,2139 & 0,0148 \\ 0,5783 & 0,3643 & 0,0574 \\ 0,7031 & 0,2708 & 0,0261 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{FeFe} \\ S_{FeB} \\ S_{BB} \end{pmatrix},$$
(3.5)

где S₁, S₂, S₃ – экспериментально полученные параметры. Для решения системы уравнений (3.5) надо вычислить обратную матрицу коэффициентов. Она принимает следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 8,277 & 2,140 & -9,416 \\ -34,623 & -13,768 & 48,891 \\ 136,413 & 80,097 & -215,509 \end{pmatrix}.$$
 (3.6)

В этой матрице имеются очень большие элементы, обусловленные малым вкладом корреляции В-В (последний столбец в матрице (3.5)), что приводит к заметному возрастанию неопределенности при определении парциальных структурных факторов. В работе [140] в качестве критерия ошибки определения парциальных структурных факторов было предложено так называемое число Турина *T*, представляющее собой произведение норм матрицы коэффициентов и обратной матрицы. Значение T < 40 пока было достигнуто лишь в 8 известных экспериментах. В нашем случае T = 320 и поэтому прямое определение парциальных структурных факторов невозможно.

Если использовать формализм Бхатиа-Торнтона, то нужно решить систему линейных уравнений

$$\begin{pmatrix} S_1^* \\ S_2^* \\ S_3^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,9639 & 0,6722 & 0,1146 \\ 0,9669 & -0,9534 & 0,2350 \\ 0,9994 & 0,1205 & 0,0036 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{NN} \\ S_{NC} \\ S_{CC} \end{pmatrix}.$$
(3.7)

Обратная матрица коэффициентов имеет вид

-0,1287	0,0461	1,0827
0 9368	-0450	-04868
0,7300	-0,400	-0,2000 [.
4 3289	2 2396	-64286/

Ее элементы достаточно малы, поэтому прямое вычисление парциальных структурных факторов, которые показаны на рисунке 3.2. $S_{NN}(Q)$ осциллирует вблизи 1, $S_{NC}(Q)$ – вблизи нуля, а $S_{CC}(Q)$ - вблизи c_{Fe} $c_B = 0,14$. По этим парциальным структурным факторам были вычислены парциальные ФРРА, представленные на рисунке 3.3. Следует отметить, что функция $G_{NC}(r)$ не равна нулю, т.е. в аморфном сплаве существует химический ближний порядок, а не статистическое распределение атомов. Положения максимумов и минимумов парциальных ФРРА, а также координационные числа приведены в таблице 3.2.



Рисунок 3.2. Парциальные структурные факторы аморфного сплава Fe₈₃B₁₇ (формализм Бхатиа-Торнтона)



Рисунок 3.3. Парциальные ФРРА, вычисленные по структурным факторам, представленным на рисунке 3.2

Таблица 3.2. Положение максимумов в парциальных ФРРА и парциальные координационные числа для аморфного сплава Fe₈₃B₁₇

Функция	Вид		Расстоя	ние в	HM	(±0.003	нм)	-
	экстре							
	-мума							
G _{CC} (r)	максим		0.260	0.335		0.420		
G _{CC} (r)	МИНИМ	0.218			0.370			
G _{NN} (r)	максим		0.255			0.420	0.460	
G _{FeB} (r)	максим		0.255			0.420		0.50
N ^{FeFe}			11±0.3			20.2±1.3		22.3±1.5
$G_{FeFe}(r)$	максим	0.215		0.305	0.385		0.455	

N ^{FeB}	6±0.3	4.7±0.6	9.8±1.0	21.3±1.5	

96

Как следует из уравнения (3.5), наибольший вклад в $S^*(Q)$ всегда дает пара Fe-Fe; вклад пары Fe-B составляет 30-50% вклада Fe-Fe. Два первых максимума $G_{NN}(r)$ также связаны с корреляциями Fe-Fe, поскольку присутствуют и на $G_{CC}(r)$. Первый максимум $G_{NN}(r)$ ассиметричен со стороны меньших г, что обусловлено наложением корреляций Fe-Fe и Fe-B (на $G_{CC}(r)$ в области левой ветви $G_{NN}(r)$ имеется минимум). Вторая координационная сфера Fe-B (второй минимум $G_{CC}(r)$) перекрывается с координационной сферой пар Fe-Fe. Максимумы $G_{NN}(r)$ в интервале 0,37-0,55 нм обусловлены парами Fe-Fe и Fe-B.

Хотя, как было показано выше, по полученным данным нельзя одновременно определить все три парциальных структурных фактора по Фаберу-Займану, можно, пренебрегая вкладом пар В-В, приближенно вычислить парциальные функции для пар Fe-Fe и Fe-B. На рисунке 3.4 показаны парциальные структурные факторы для атомных пар Fe-Fe и Fe-B, полученные после усреднения по трем отдельным $S_{ii}(Q)$, вычисленным по трем комбинациям двух уравнений. $S_{FeFe}(Q)$, выглядит аналогично полным структурным факторам, а $S_{FeB}(Q)$ имеет первый максимум при больших значениях *Q* и широкий гладкий второй максимум с центром вблизи 65 нм⁻¹. На рисунке 3.5 представлены соответствующие парциальные ФРРА. Положения первых максимумов парциальных ФРРА приведены в таблице 3.2 и хорошо согласуются с данными, полученными из $G_{NN}(r)$ и $G_{CC}(r)$. Парциальные координационные числа, полученные интегрированием $G_{ii}(r)$ от минимума до минимума, представлены в таблице 3.2. при сравнении результатов применения двух формализмов (см. $G_{FeFe}(r)$, $G_{CC}(r)$ и таблица 3.2) можно заключить, что максимум $G_{CC}(r)$ при r = 0,335 нм соответствует координационной сфере B-B.

Таким образом, некоторую информацию о корреляции в расположении атомов бора можно получить и без построения $G_{BB}(r)$.



Рисунок 3.4. Парциальные структурные факторы атомных пар Fe-Fe и Fe-B



Рисунок 3.5. Парциальные ФРРА, вычисленные по структурным факторам, приведенным на рисунке 3.4.

На основании сопоставления полученных данных с результатами других исследований сплава $Fe_{83}B_{17}$ [141, 142] и сплавов Fe-B другого состава [135] было сделано заключение, что межатомные расстояния в парциальных ФРРА в пределах точности не различаются, в то время как различие в координационных числах в сплавах разного состава довольно существенное (таблица.3.3).

Координационные Fe₈₃B₁₇ [142] [14] [12] Fe80B20 Fe₇₅B₂₅ [136] числа [139] N^{FeFe} 11.0 ± 0.3 11.2 12.3 ± 0.6 10.7 12.4 11.4 ± 0.6 N^{BFe} 6.0 ± 0.3 95 68 ± 03 6.9 8.6 8.1 ± 0.6 N^{FeB} 1.2 ± 0.1 1.4 2.15 2.7 ± 0.2

Таблица 3.3. Парциальные первые координационные числа для пар Fe-Fe и Fe-B

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в аморфном сплаве $Fe_{83}B_{17}$ существует ярко выраженный химический ближний порядок. В первой координационной сфере вокруг атомов бора, очевидно, находятся только 6 атомов железа; атомы бора отсутствуют. Ближайшее расстояние между атомами бора составляет 1,5 r_{FeB} . В то же время в первой координационной сфере вокруг атомов железа в среднем находится только 1, 2 атома бора.

Для описания структуры аморфных сплавов можно использовать различные микрокристаллические (микрогетерогенные) модели. Одним из вариантов таких моделей является модель Гаскелла [143], согласно которой основным элементом упаковки структуры аморфного сплава является тригональная призма, в центре которой находится атом металлоида, а координационное число В – Fe равно 9. Такое же координационное число дает и усовершенствованный вариант этой модели [14]. Из данных, приведенных в таблице 3.3, следует, что координационное число N^{FeB} уменьшается с уменьшением содержания бора в сплаве, что не согласуется с моделью Гаскелла. Такое поведение можно объяснить В рамках микрогетерогенной модели структурны аморфных сплавов [144], согласно которой аморфный сплав состоит из областей с разным типом ближнего порядка, которые могут быть упорядочены по типу образующихся при кристаллизации фаз. Такие области, упорядоченные по типу тетрагонального борида Fe₃B, наблюдались при исследовании отожженных сплавов Fe – B высокоразрешающей электронной микроскопии [145]. Можно методом считать, что ближний порядок этих разных областей аморфного сплава подобен ближнему порядку кристаллических фаз α-Fe и Fe₃B. В этом случае координационное число $N^{BFe} = 9$.

Структура аморфной фазы в металлических стеклах может быть достаточно сложной. Как будет показано ниже, аморфная фаза может быть неоднородной и по составу, и по типу ближнего порядка, причем области с разным составом и/или типом ближнего порядка могут плавно переходить друг в друга, что ограничивает применимость метода анализа структуры по кривым рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов.

3.2. Зависимость структуры аморфной фазы от предыстории образца

Результаты. приведенные выше, позволили сделать определенные заключения о структуре аморфного сплава, однако такой подход к анализу структуры является довольно трудоемким и не слишком удобен для анализа эволюции структуры при воздействиях разного рода. На ранних стадиях аморфной В исследования структуры фазы металлических стеклах предполагалось, что аморфная фаза является однородной, изотропной средой, изменяющейся кристаллизации. Однако более только при поздние исследования показали, что структура аморфной фазы может быть различной и зависит как от условий получения металлического стекла, так и от условий термообработки аморфной фазы до начала кристаллизации. Было установлено, что структура аморфной фазы в металлических стеклах сильно зависит от предыстории образца. В качестве примера рассмотрим два случая: аморфной низкотемпературный отжиг фазы, приводящей не К ee кристаллизации, и изменение температуры расплава перед закалкой.

1) Низкотемпературный отжиг аморфной фазы [146]

Исследования проводились на аморфном сплаве Fe-B эвтектического состава. Образцы были получены скоростной закалкой расплава, и после получения подвергались изотермическим отжигам разной длительности при температурах 220-290°С. Продолжительность отжига подбиралась таким образом, чтобы за время такого «предварительного» отжига не начиналась кристаллизация аморфной фазы. Образцы, подвергнутые «предварительному» отжигу разной длительности, затем отжигались в течение 1 часа при более высоких температурах (350 - 400°С). Исследования структуры проводились на каждом этапе термообработки.

На рисунке 3.6 показана зависимость температуры последующей кристаллизации от длительности предварительного отжига τ при разных

100

температурах. Видно, ЧТО температура кристаллизации, т.е. аморфной термическая стабильность фазы, зависит OT длительности предварительного отжига и во всех случаях эта зависимость является немонотонной. На начальной стадии предварительного отжига термическая стабильность аморфной фазы постепенно повышается, а затем снижается. Повидимому, начальная стадия обусловлена процессами структурной релаксации: отжигом закалочных напряжений и переходу аморфной структуры в более равновесное состояние. На более поздних стадиях низкотемпературного отжига могут идти процессы упорядочения и образование областей со структурой близкой формирующихся ближнего порядка, К структуре позже кристаллических фаз [147].



Рисунок 3.6 Зависимость температуры кристаллизации от длительности предварительного отжига

На процессы перестройки структуры во время низкотемпературного отжига указывает и изменение морфологии, точнее, размера кристаллов, формирующихся при последующем нагреве. На рисунке 3.7 приведена зависимость среднего размера кристаллов, образующихся при последующем скоростном нагреве (прямым пропусканием тока), в зависимости от длительности предварительного отжига при 250°С, а на рисунках 3.8 – 3.10 – микрофотографии образцов, закристаллизованные путем скоростного нагрева без предварительного отжига и для случаев предварительного отжига длительностью 2 и 10 часов при 250°С.



Рисунок 3.7 Зависимость среднего размера кристаллов от длительности предварительного отжига при 250°С



Рисунок 3.8. Структура образца, закристаллизованного без предварительного отжига



Рисунок 3.9. Структура образца, закристаллизованного после предварительного отжига при 250°С в течение 2 часов



Рисунок 3.10. Структура образца, закристаллизованного после предварительного отжига при 250°С в течение 10 часов.

Изменения структуры при отжиге сопровождаются изменениями микротвердости аморфной фазы. На рисунке 3.11. приведено изменение микротвердости H_v металлического стекла Fe₈₀B₂₀ после изотермических отжигов при температуре 250°C



Рисунок 3.11. Изменение микротвердости металлического стекла Fe₈₀B₂₀ после изотермических отжигов

Микротвердость материала характеризует силу связи между атомами в структуре, поэтому изменения микротвердости свидетельствуют об изменениях, происходящих в структуре аморфной фазы Очевидно, что повышение микротвердости при отжиге связано как с процессами уменьшения свободного объема, так и с процессами упорядочения.

Поскольку скоростной нагрев образцов проводился в одинаковых условиях, формирование структуры с разным размером кристаллов может быть обусловлено как разным количеством мест потенциального зарождения кристаллов, так и неоднородным химическим составом. Важно, что структура аморфной фазы перед кристаллизацией различалась, что и привело к образованию разной структуры в процессе кристаллизации.

2) Изменение температуры расплава перед закалкой

аморфный сплав Fe₈₅B₁₅ [148], Для исследования использовался полученный скоростной закалкой расплава на быстровращающееся колесо. Расплав перед закалкой имел разную температуру: 1250°С (сплав 1) и 1350°С (сплав 2). После получения оба сплава были аморфными. Эволюция структуры (1 час). аморфной фазы исследовалась при изохронных отжигах Кристаллизация обоих сплавов в таких условиях начиналась при часовом отжиге при 350°С с образования кристаллов α – Fe. Кристаллизация шла по механизму первичной реакции кристаллизации. Хотя начальная стадия кристаллизации оказалась одинаковой, последующие превращения в сплавах, полученных закалкой от разных температур, различаются (таблица 3.4).

Температура	Температура расплава	перед закалкой
отжига, °С	1250°С (сплав 1)	1350°С (сплав 2)
350	α–Fe.+ A	α–Fe.+ A
365	α -Fe + Fe ₃ B.+ A	α–Fe.+ A
380	α -Fe + Fe ₃ B.+ A	α -Fe + Fe ₃ B.+ A
400	α -Fe + Fe ₃ B.	α -Fe + Fe ₃ B
500	α -Fe + Fe ₃ B	α -Fe + Fe ₃ B
550	α -Fe + Fe ₃ B	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B
600	α -Fe + Fe ₃ B	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B
620	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B
650	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B
670	α -Fe + Fe ₃ B+Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B
700	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B
800	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B
1100	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B

Таблица 3.4. Фазовый состав сплавов после изохронных отжигов

При анализе рентгенограмм, полученных после отжига образцов при 550°С, было обнаружено, что на рентгенограммах сплава 1 присутствуют некоторые отражения фазы Fe₃B, которых нет на соответствующих рентгенограммах сплава 2 (таблица 3.5).

Таблица 3.5. Дифракционные данные для двух сплавов (наблюдаемые и рассчитанные межплоскостные расстояния d приведены в нанометрах)

Сплав 1					Сплав 2					
Интенсив.	hkl	$d_{\rm набл}$	d_{pac}	Фаза	Интенсив.	hkl	$d_{\rm набл}$	d_{pac}	Фаза	
0.СЛ.	110	0.605	0.610	Fe ₃ B	0.СЛ.	110	0.612	0.610	Fe ₃ B	
0.СЛ.	101	0.385	0.384	Fe ₃ B	0.СЛ.	101	0.385	0.384	Fe ₃ B	
0.СЛ.	111	0.353	0.351	Fe ₃ B						
сл.	220	0.304	0.305	Fe ₃ B	сл.	220	0.303	0.305	Fe ₃ B	
ср.сл.	211	0.288	0.287	Fe ₃ B	ср.сл.	211	0.288	0.287	Fe ₃ B	
ср.сл.	310	0.272	0.273	Fe ₃ B	ср.сл.	310	0.272	0.273	Fe ₃ B	
0.СЛ.	221	0.249	0.248	Fe ₃ B						
ср.сл.	301	0.239	0.239	Fe ₃ B	ср.сл.	301	0.239	0.239	Fe ₃ B	
сл.	400	0.216	0.216	Fe ₃ B	сл.	400	0.217	0.216	Fe ₃ B	
С	321	0.209	0.209	Fe ₃ B	С	321	0.2095	0.209	Fe ₃ B	
O.C.	112	0.2025	0.2024	Fe ₃ B	O.C.	112	0.203	0.2024	Fe ₃ B	
0.C	110	0.2025	0.202	α–Fe	O.C.	110	0.203	0.202	α–Fe	
С	420	0.193	0.193	Fe ₃ B	С	420	0.193	0.193	Fe ₃ B	
С	411	0.1876	0.1881	Fe ₃ B	С	411	0.1881	0.1881	Fe ₃ B	
сл.	222	0.175	0.1755	Fe ₃ B	сл.	222	0.176	0.176	Fe ₃ B	
cp.	312	0.1682	0.1686	Fe ₃ B	cp.	312	0.170	0.170	Fe ₃ B	
С	200	0.143	0.143	α–Fe	С	200	0.143	0.143	α–Fe	
сл.	620	0.1367	0.1365	Fe ₃ B	сл.	620	0.1368	0.1365	Fe ₃ B	
сл.	442	0.1245	0.1243	Fe ₃ B	сл.	442	0.1248	0.1243	Fe ₃ B	

Эти различия выделены в таблице. Структура тетрагонального борида с разной решеткой будет более подробно обсуждена в главе 4. Метастабильная фаза Fe₃B с тетрагональной решеткой образуется только при кристаллизации аморфной фазы и не образуется при каких-либо других условиях. При закалке, например, со скоростью, недостаточной для аморфизации, наряду с α -Fe формируется метастабильная фаза Fe₃B с орторомбической решеткой Ниже (глава 4) будет показано, что при неизменных параметрах решетки метастабильная тетрагональная фаза Fe₃B может иметь структуру разной пространственной группы. Здесь же важно отметить, что аморфная фаза, полученная закалкой от разных температур, может оказаться разной.

Приведенные выше данные показывают, что структура аморфной фазы может изменяться при термообработке и зависеть от условий получения. Изменения, происходящие в структуре аморфной фазы, проявляются в особенностях морфологии И фазового состава при последующей Из этого кристаллизации. вытекает возможность изучения процессов, происходящих в аморфной матрице, путем анализа кристаллических структур, возникающих на ранних стадиях распада аморфной фазы.

Таким образом, и прямое исследование структуры методом рассеяния нейтронов, и анализ структурного состояния металлических стекол по особенностям кристаллизации (стабильность аморфной фазы, морфология кристаллических выделений, изменение свойств) свидетельствуют о том, что структура аморфной фазы в металлических стеклах может быть неоднородной. Неоднородности в структуре могут возникать как в процессе получения, так и при термообработке аморфной фазы. Проявление неоднородностей структуры может быть зафиксировано при исследовании кривых рассеяния, и проявляться на ранних этапах кристаллизации. Изменения, происходящие в структуре аморфной фазы. физических свойствах могут сказываться на образцов. Поэтому закристаллизованных использованные методы

107
исследования (по кривым рассеяния и по начальным стадиям кристаллизации) являются взаимно-дополняемыми, а применение второго подхода позволяет судить об изменении структуры аморфной фазы при начале кристаллизации не только в простых (бинарных), но и в многокомпонентных системах.

Выводы по главе 3.

Использование прямых методов изучения структуры позволило установить, что аморфная фаза зависит как от условий получения, так и последующих воздействий на металлические стекла и может быть неоднородной.

3.1. Показано, что применение подходов Фабера-Займана и Бхатиа – Торнтона для построения полного структурного фактора аморфной фазы металлического стекла системы Fe-B позволяет рассчитать парциальные функции радиального распределения атомов в аморфной структуре и определить координационные числа. На основании полученных результатов было установлено, что структура аморфной фазы может быть неоднородной.

3.2. Установлено, что отжиг аморфной фазы при температурах, не приводящих к ее кристаллизации, приводит к изменению термической стабильности аморфной фазы (немонотонной зависимости температуры кристаллизации от длительности низкотемпературного отжига). Морфология кристаллической структуры, образующейся при последующем скоростном нагреве, также зависит от длительности предварительной термообработки, что обусловлено изменениями в структуре аморфной фазы в процессе низкотемпературного отжига.

3.3. Обнаружено, что изменение температуры расплава перед закалкой приводит к образованию аморфной фазы с разной термической стабильностью.

Глава 4. Образование метастабильных фаз при кристаллизации аморфной фазы

Как отмечалось выше, кристаллизация металлических стекол часто начинается с образования метастабильных фаз, причем некоторые из этих фаз образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не формируются при каких-либо других условиях.

Один из критериев стабильности аморфной фазы связан с подобием ближнего порядка в аморфном сплаве и возникающих кристаллических фазах [7]. Если кластеры в аморфном сплаве похожи по локальному окружению атомов на структуру равновесных кристаллических фаз, то последующая кристаллизация облегчена, т.е. стабильность аморфного сплава понижена. Поэтому при оценке стабильности важно учитывать, какая образуется фаза. Поскольку фазовое превращение идет, как правило, по механизму зарождения и роста, то очень важным является величина критического зародыша. Чем меньше размер критического зародыша, тем меньшая флуктуация порядка и/или состава требуется для его образования. Минимальным размером критического зародыша кристаллической фазы является размер ее элементарной ячейки. Поэтому в случае образования в аморфном сплаве при кристаллизации кристаллических фаз с простой решеткой стабильность аморфной фазы будет невысокой. Если при кристаллизации образуются сложные фазы, содержащие большое количество атомов в элементарной ячейке и имеющие большие параметры ячейки, то для образования критического зародыша требуются большие флуктуации и будет повышенной. стабильность такого сплава Поэтому большей стабильностью аморфной фазы характеризуются металлические стекла, ближний порядок ближнему которых соответствует порядку кристаллических фаз с большим параметром решетки и сложной структурой.

Для возникновения критического зародыша в этом случае необходимы большие флуктуации состава и ближнего порядка. Естественно, в аморфной фазе могут существовать кластеры (упорядоченные области) с разным ближним порядком. Если локальный состав сплава отличается от состава образующихся кристаллических фаз, то стеклообразующая способность и стабильность такого аморфного сплава велика.

При нагреве или ином воздействии происходит формирование тех кристаллических фаз, ближний порядок которых соответствует ближнему порядку этих упорядоченных областей. Кристаллизация может происходить в нескольких стадий (например, первичная, а потом эвтектическая), в одну стадию с образованием нескольких кристаллических фаз, при этом образовавшиеся метастабильные фазы в последующем могут претерпевать некоторую последовательность фазовых превращений до образования равновесных кристаллических фаз. Таким примером могут служить системы Fe-B. Таким образом, металлические стекла исследование стадий кристаллизации аморфной фазы начальных И структуры образующихся на ранней стали кристаллизации фаз позволяет сделать заключение о структуре аморфной фазы перед началом ее распада (кристаллизации).

Ниже рассмотрим несколько примеров кристаллизации металлических стекол разного химического состава с образованием простых и сложных фаз. Для иллюстрации этого положения выбраны сплавы как систем металлметалл, так и систем металл-металлоид, в которых возможны все типы реакций кристаллизации (полиморфная, эвтектическая и первичная).

4.1. Начальные стадии кристаллизации металлических стекол группы

«металл-металл» на основе циркония

4.1.1. Фазовые превращения в бинарном аморфном сплаве Ni₃₄Zr₆₆ [149]

Аморфный сплав Ni₃₄Zr₆₆ относится к немногочисленной группе металлических стекол, в которых, в принципе, возможна полиморфная Полиморфная требует кристаллизация. кристаллизация не перераспределения компонентов в аморфной фазе, поэтому на фронте раздела аморфная/кристаллическая фаза нет концентрационного градиента, и элементный состав по обе стороны от поверхности раздела одинаков. В системе Ni-Zr существует кристаллическая фаза состава NiZr₂ с простой тетрагональной решеткой пространственной группы I4/mcm с параметрами *а* = 6.48 Å, c = 5.279 Å, изоструктурная фазе C16 CuAl₂. Можно было бы ожидать, что при кристаллизации аморфной фазы эта фаза и будет образовываться. Однако при исследовании процесса кристаллизации указанной фазы NiZr₂ с решеткой пространственной группы I4/mcm обнаружено не было. При нагреве аморфная фаза кристаллизуется с образованием метастабильной фазы, имеющей орторомбическую решетку пространственной группы $P2_12_12$ с параметрами ячейки $a = 9.04 \pm 0.05$ Å, b = 4.45 ± 0.1 Å, $c = 4.0 \pm 0.05$ Å. Не очень высокая точность определения параметров решетки обусловлена тем, что выделения метастабильной фазы небольшие и содержат много дефектов, что приводит к уширению дифракционных линий. В отличие от равновесной тетрагональной фазы структура метастабильной орторомбической фазы имеет более низкую симметрию.

При кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе циркония в ряде случаев наблюдалось образование метастабильной фазы NiZr₂ с кубической решеткой с большим параметром элементарной ячейки *a* = 12.27 Å, содержащей 32 молекулярные единицы [150]. При кристаллизации бинарного сплава кубическая фаза не была обнаружена, и при кристаллизации появлялась другая метастабильная фаза.

Таким образом, на ранней стадии распада аморфной фазы в простом бинарном сплаве системы Ni-Zr происходит образование метастабильной фазы с решеткой более низкой симметрии, чем равновесная фаза. Очевидно, ближайшее окружение атомов в этой структуре оказывается более соответствующим ближнему порядку аморфной фазы, чем структура равновесной кристаллической фазы.

4.1.2. Фазовые превращения в многокомпонентных металлических стеклах на основе циркония

Образование метастабильных фаз при кристаллизации аморфной фазы часто наблюдается и при кристаллизации многокомпонентных систем. Кристаллизация многокомпонентных сплавов на основе циркония, изменение структуры и свойств при термообработке исследовались на сплавах разного состава [151-155]. Рассмотрим несколько примеров.

1) Кристаллизация металлического стекла Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5}. [151]

На рисунке 4.1 показана термограмма образца, полученная при скорости нагрева 10 К/мин. Температура кристаллизации составляет 432 К, температура стеклования - 369 К.



Рисунок 4.1. Термограмма сплава при нагреве со скоростью 10 К/мин

Для того, чтобы исследовать начальные стадии кристаллизации, образец нагревали в калориметре до достижения требуемой степени превращения, после чего быстро охлаждали. На рисунке 4.2. приведена рентгенограмма образца, в котором кристаллизация только началась (по нашим оценкам доля превращения составляет около 5%). Видно, что образец имеет сложный фазовый состав, причем в нем в значительной степени сохраняется аморфная фаза.



Рисунок 4.2. Рентгенограмма образца на начальной стадии кристаллизации

Для определения фазового состава проводили одновременную расшифровку рентгенограмм и электронограмм. Согласно проведенному анализу образец содержит, по крайней мере, 4 фазы: аморфную фазу на основе Zr, фазу типа NiZr₂ с кубической решеткой, наблюдавшуюся ранее в [156], тетрагональную фазу NiZr₂ и ранее не наблюдавшуюся фазу. Последняя фаза может быть описана гексагональной решеткой с параметрами $a = 0.503 \pm 0.001$ нм, $c = 0.282 \pm 0.001$ нм. Ни описанной выше орторомбической фазы, ни наблюдавшейся в [157] квазикристаллической фазы в структуре найдено не было. Поскольку цирконий обладает большим сродством к кислороду, и в

ряде исследований отмечалось появление оксида циркония ZrO_2 , образцы были проверены на содержание оксидов, однако в исследованных образцах оксида не обнаружили. Таким образом, было установлено, что новая метастабильная фаза имеет гексагональную решетку с параметрами *a* = 0.503 нм, *c* = 0.282 нм.



Рисунок 4.3. Микроструктура образца на начальной стадии кристаллизации (а – светлопольное изображение, б – дифракция)



Рисунок 4.4. Микроструктура образца на начальной стадии кристаллизации (а – светлопольное изображение, б – дифракция, в – темнопольное изображение) На рисунках 4.3 и 4.4 представлены микроструктуры сплава на начальных стадиях кристаллизации. Видно, что размер и морфология выделений существенно отличаются. Имеются отдельные зерна размером в несколько десятков нанометров (рисунок 4.3) и более крупные выделения (рисунок 4.4), имеющие сложные внутреннее строение и структуру. Зерна меньшего размера в соответствии с микродифракцией (рисунок 4.3 б) являются выделениями фазы NiZr₂ Более крупные выделения представляют собой колонии, состоящие из нескольких фаз. Одной из этих фаз является вышеназванная фаза с гексагональной решеткой. Темнопольное изображение в сильном рефлексе этой фазы показано на рисунке 4.4 в. Однако однозначно все фазы идентифицированы не были. Важно, однако, отметить, что, как и в выше, случаях, описанных кристаллизация металлического стекла начинается с выделения метастабильных фаз.

Необходимо отметить также различие в размерах образующихся фаз: более крупные выделения метастабильной фазы и более мелкие кристаллы фазы NiZr₂. Поскольку размер колоний (рисунок 4.4) достаточно большой и 20 К/мин) время нагрева (при скорости концентрационное за перераспределение диффузионным путем на такие расстояния происходить не успевает, можно предположить, что их средний состав соответствует исходному составу сплава. Их морфология, которая типична для колоний, образующихся по механизму эвтектической кристаллизации, многофазность и размеры позволяют считать, что эти колонии тоже образовались по механизму эвтектической кристаллизации. Очевидно, что маленькие зерна 4.3) образуются фазы NiZr₂ (рисунок ПО механизму первичной кристаллизации. При этом аморфная матрица, окружающая растущее зерно, обогащается медью, алюминием и цирконием (поскольку отношение концентраций циркония и никеля в фазе более низкое, чем исходной аморфной матрице).

2) Кристаллизация металлического стекла Zr50Ti16Cu15Ni19 [152]

При уменьшении концентрации циркония фазовый состав кристаллизующихся образцов изменяется. Образцы металлического стекла Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ после закалки были аморфными. На рисунке 4.5 приведена термограмма исходного образца. На рисунке присутствуют два широких максимума, причем второй максимум имеет заметное плечо со стороны меньших температур. Максимумы частично перекрываются, что указывает на практически одновременное образование нескольких кристаллических фаз.



Рисунок 4.5. Термограмма массивного металлического стекла $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$

По данным ДСК было установлено, что температура стеклования T_g составляет около 590 К, температура начала первой стадии кристаллизации - ~ 630 К, следующей - ~725 К.

Структура образца, нагретого до 685 К (область первого пика) и затем охлажденного до комнатной температуры, приведена на рисунке. 4.6.



Рисунок 4.6. Микроструктура сплава после нагрева до 685 К (а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение).

Видно, что после такой термообработки образец является двухфазным и, помимо аморфной фазы, содержит небольшое количество кристаллов размером до 10 нм. На рисунке 4.7. приведено высокоразрешающее изображение одного из кристаллов. С помощью анализа высокоразрешающих изображений и их Фурье анализа было установлено, что на первой стадии кристаллизации в аморфной матрице формируются кристаллы со структурой типа Zr_6CoAl_2 . Эта фаза имеет гексагональную решетку пространственной группы P62m (189) с параметрами a = 7.93 Å, c = 3.31 Å. Из анализа высокоразрешающих изображений следует также, что выделяющиеся кристаллы являются бездефектными (см. рисунок 4.7.).



Рисунок 4.7. Прямое разрешение структуры кристалла с решеткой типа Zr₆CoAl₂, окруженного аморфной матрицей.

На рисунке 4.8 приведена рентгенограмма образца после нагрева до 773 К.



Рисунок 4.8. Рентгенограмма образца, нагретого до 773 К.

Анализ дифракционной картины позволил сделать следующее заключение: после указанной термообработки образцы содержат три фазы, причем две из них являются кристаллическими, а третья _ квазикристаллической. Кристаллическими фазами является приведенная выше фаза со структурой типа Zr₆CoAl₂ (пространственная группа P62m) и гексагональная фаза со структурой типа MgZn₂ (пространственная группа P6₃/mmc) и параметрами решетки $a = 5.242 \pm 0.005$ Å, $c = 8.541 \pm 0.005$ Å. Третьей фазой является икосаэдрическая квазикристаллическая фаза с параметром $a_0 = 2.536$ Å. Для идентификации квазикристаллической фазы использовалась индексная схема Кана [133]. На рисунке отражения, соответствующие фазе с решеткой типа MgZn₂ помечены звездочкой, фазе с решеткой типа Zr₆CoAl₂ – крестиком, квазикристаллической фазе – кружочком.

Известно, что квазикристаллическая фаза наблюдалась при кристаллизации металлических стекол разного состава на основе циркония [158 - 160]. Гексагональная фаза имеет структурный тип MgZn2 пространственной группы P6₃/mmc и параметры решетки *a* = 5.242 Å, *c* = 8.541 Å) и ранее наблюдалась в [161], однако параметры решетки в исследованном нами сплаве немного отличаются от приведенных в [161].

На рисунках 4.9. и 4.10 представлены высокоразрешающие изображения микроструктуры фаз с решетками типа Zr_6CoAl_2 и MgZn₂, соответственно. На вставках показаны сечения обратной решетки этих фаз, полученные методом Фурье – преобразований прямого разрешения решетки, а на рисунке 4.11 – решетки этих фаз.



Рисунок 4.9. Микроструктура фазы с решеткой типа Zr₆CoAl₂



Рисунок 4.10. Микроструктура фазы с решеткой типа MgZn₂

После отжига структура состоит из нанокристаллов размером 25 – 35 нм. Некоторые нанокристаллы являются бездефектными, другие содержат двойники и дефекты упаковки.

Для определения химического состава фаз использовался метод локального рентгеноспектрального анализа непосредственно в колонне электронного микроскопа. Проведенный анализ данных микроанализа и рентгенограмм позволил сделать следующее заключение о составах фаз:

- фаза с решеткой типа Zr₆CoAl₂ имеет состав Zr₄₇Ti₁₈Cu₁₆Ni₁₉ (позиции Zr заняты атомами Zr (R_{Zr} = 1.60 Å) и наиболее близкими по размерам атомами Ti (R_{Ti} = 1.45 Å), атомы меди (R_{Cu} = 1.278 Å) и никеля (R_{Ni} = 1.245 Å) занимают позиции атомов Al (R_{Al} = 1.431 Å) и Co (R_{Co} = 1.253 Å) в структурном типе Zr₆CoAl₂),

- фаза с решеткой типа $MgZn_2$ имеет химический состав $Zr_{49}Ti_7Cu_{12}Ni_{32}$,
- квазикристаллическая фаза имеет состав Zr₆₅Ti₄Cu₁₂Ni₂₁.



Рисунок 4.11. Решетки кристаллических фаз со структурами типа $Zr_6CoAl_2(a)$ и MgZn₂,(б)

В работе [162], было показано, что кристаллизация аморфного сплава $Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ti_{6.4}$ приводит к образованию квазикристаллической фазы, причем в закристаллизованном образце эта фаза является единственной, т.е. ее химический состав соответствует составу сплава. Этот состав близок к наблюдаемому нами составу ($Zr_{65}Cu_{12}Ni_{21}Ti_4$).

Таким образом, кристаллизация массивного металлического стекла Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ также происходит с образованием метастабильных фаз, причем в данном случае одна из фаз является квазикристаллической.

Образование сложных метастабильных фаз при распаде аморфной фазы происходит не только при нагреве, но и при деформации металлических стекол. Так, процессы расстекловывания аморфной фазы практически того же состава (Zr₅₀Ti_{16.5}Cu₁₄Ni_{18.5}) исследовалась в процессе деформации растяжением при повышенных температурах. [153].

Деформация проводилась в вакууме, исследования структуры проводились после снятия нагрузки при комнатной температуре. При повышении температуры деформации до 611°C образцы оставались аморфными При увеличении температуры деформации начинается кристаллизации аморфной фазы (рисунок 4.12).



Рисунок 4.12. Рентгенограмма образца, деформированного при 685 К

При дальнейшем повышении температуры деформации процесс кристаллизации продолжается, и после деформации при 773 К образец оказывается полностью закристаллизованным (рисунок 4.13).



Рисунок 4.13. Рентгенограмма образца, деформированного при 773 К (ромбиками помечены отражения, соответствующие квазикристаллической фазе, звездочками – отражения фазы ZrTi(Ni,Cu), крестиками - отражения фазы типа Zr₆CoAl₂)

Приведенная на рисунке 4.13 дифракционная картина соответствует многофазной структуре. Основными фазами, присутствующими в образце, являются квазикристаллическая фаза с параметром $a_0 = 2.54$ Å (отражения помечены ромбиками на рисунке) и гексагональная фаза ZrTi(Ni,Cu) звездочками). Как (отражения помечены уже отмечалось выше, квазикристаллическая фаза наблюдалась при кристаллизации металлических стекол разного состава на основе циркония [158, 159]. Помимо указанных выше основных фаз, образцы содержат небольшое количество фазы типа Zr_6CoAl_2 . На рентгенограмме (рисунок 4.13) отражения, соответствующие квазикристаллической фазе, помечены ромбиками, фазе ZrTi(Ni,Cu) звездочками, фазе типа Zr_6CoAl_2 – крестиками).

На рисунке 4.14 приведена микроструктура образца, деформированного при 685 К. После такой обработки в структуре присутствует большое количество мелких нанокристаллов. С повышением температуры деформации размер кристаллов увеличивается. В образцах, деформированных при 723 К, размер нанокристаллов составляет 20-30 нм. При дальнейшем повышении температуры размер кристаллов увеличивается, но не превышает 50 нм.



Рисунок 4.14. Микроструктура образца, деформированного при 685 К

Таким образом, при кристаллизации многокомпонентных металлических стекол на основе циркония образуются метастабильные фазы, и в том числе квазикристаллическая фаза. Очевидно, что структура этих фаз существенно отличается от структуры равновесных фаз и является довольно сложной.

стекол

Как отмечалось в главе 1, некоторые авторы считают квазикристаллы неким промежуточным состоянием между аморфной фазой и обычной [90]. Мы наблюдали кристаллической структурой образование квазикристаллической фазы в сплавах системы Al-Mn при скоростной закалке расплава, основном методе получения металлических стекол [163 -165]. На рисунке 4.15. приведена микроструктура быстро закаленного сплава рисунке 4.16 – светлопольное изображение $Al_{86}Mn_{14}$, a на (a),электронограмма и темнопольные изображения в рефлексах типа (110000) дендритных квазикристаллов, приведенных на рисунке 4.15.



Рисунок 4.15. Микроструктура быстро закаленного сплава Al₈₆Mn₁₄

На рисунке видно, что морфология квазикристаллической фазы меняется от дендритной (размер дендритов около нескольких микронов) до практически равноосной (размер мелких выделений составляет около 10 нм).

И дендриты, и мелкие частицы представляют собой икосаэдрическую квазикристаллическую фазу, электронограмма от которой представлена на рисунке 4.16. Проведенный анализ показал, что морфология выделений зависит от скорости охлаждения и наблюдаемые различия обусловлены качеством контактной поверхности ленты (прилегающей к охлаждающей подложке в момент получения ленты при закалке). Размеры и морфология нанокристаллов меняются от места к месту в зависимости от скорости охлаждения при закалке. На контактной стороне ленты присутствуют многочисленные воздушные карманы и поры. Чем ближе к воздушному карману или поре на поверхности ленты находятся область, тем меньше была в ней скорость охлаждения при закалке. Белые области на рисунке представляют собой кристаллы второй фазы – алюминия.



Рисунок 4.16. Светлопольное изображение (*a*), электронограмма и темнопольные изображения в рефлексах (110000) дендритных квазикристаллов, показанных на рисунке 4.15.

На электронограмме видны также признаки гало от аморфной фазы. Очевидно, что структура образца является трехфазной и состоит из квазикристаллов, алюминия и аморфной фазы.

Строго говоря, полученные результаты не являются доказательством того, что квазикристаллическая фаза появилась в сплаве Al-Mn в результате распада аморфной фазы. Образование квазикристаллов могло произойти как в процессе охлаждения со скоростью меньшей, чем необходима для полной аморфизации, так и после отделения (соскальзывания) ленты с поверхности охлаждающего барабана, когда ее температура еще заметно выше В комнатной. Al-Mn ЭТОМ отношении сплав отличается OT многокомпонентных сплавов на основе циркония, описанных выше.

4.3. Начальные стадия кристаллизации легких металлических стекол «металл-металл»

В группе легких аморфных сплавов наиболее широко исследуются металлические стекла на основе алюминия и магния [166-169]. Рассмотрим примеры кристаллизации таких стекол.

В качестве примера сплавов на основе алюминия рассмотрим распад аморфной фазы в металлическом стекле Al₈₅Ni₁₀Ce₅ [167]. Кристаллизация сплава при нагреве начинается с образования метастабильной фазы. На рисунке 4.17 показана рентгенограмма сплава после первой стадии кристаллизации. После окончания первой стадии превращения образец является преимущественно кристаллическим, HO B нем сохраняется некоторое количество аморфной фазы – на рентгенограмме видно также диффузное аморфной матрицы. Bce наблюдаемые отражение OT дифракционные линии могут быть приписаны с высокой точностью одной кристаллической фазе с кубической решеткой. На рисунке 4.17 приведена только часть исследованного спектра, на которой возле каждой линии приведена сумма квадратов индексов $\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$. (для части некоторых очень слабых отражение значения Σ не приведены, чтобы не загромождать \sum Видно, присутствуют четные Это рисунок). что все значения соответствует объемно-центрированной кубической решетке. Параметр такой ОЦК решетки составляет 24,500 ± 0.002 Å. Проведенный анализ возможных пространственных групп для этой решетки показывает, что наблюдаемая структура может соответствовать одной трех ИЗ пространственных групп: Im3m, I432 или I-43m.



Рисунок 4.17. Рентгенограмма сплава Al₈₅Ni₁₀Ce₅ после первой стадии кристаллизации

Наблюдаемая ОЦК фаза является метастабильной и при последующих термообработках распадается. Линии, помеченные на рис. 4.17 звездочками, в принципе, соответствуют также и решетке ГЦК-АІ. Следует отметить, что это отражения имеют большую полуширину, чем остальные дифракционные линии. Поэтому, вероятно, что в образце содержится также некоторое количество нанокристаллических выделений алюминия. Однако

метастабильная ОЦК фаза является превалирующей. В сплавах системы Al-Ni-RE (RE = Y, Yb, Ce) на первой стадии кристаллизации часто образуются чистого алюминия (никель и указанные редкоземельные кристаллы компоненты в ГЦК-АІ не растворяются). Поскольку соотношение параметров решетки метастабильной фазы $a_{\rm MS}$ и ГЦК-Аl $a_{\rm Al}$ составляет $a_{\rm MS}/a_{\rm Al} = 6.05$, то предположить, что метастабильная фаза представляет собой можно сформировавшуюся В условиях, когда концентрационное структуру, перераспределение компонентов от "однородного" аморфного состояния к кристаллической решетке чистого алюминия полностью произойти не успевает. В результате этого образуется метастабильная фаза на базе решетки алюминия, но с гораздо большим параметром решетки, в которой концентрация никеля и церия заметно больше их равновесной растворимости в решетке Al.

При повышении температуры метастабильная фаза распадается. На рисунке 4.18 показана рентгенограмма сплава $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ после нагрева до 500°С и окончания всей последовательности фазовых превращений. После такого нагрева образцы содержат равновесные кристаллические фазы: Al, Al_3Ni и Al_4Ce , что соответствует равновесной диаграмме состояния. Размер кристаллов после окончания фазовых превращений составляет около 100 нм.



Рисунок 4.18. Рентгенограмма сплава Al₈₅Ni₁₀Ce₅ после последней стадии кристаллизации

Таким образом, на ранней стадии кристаллизации металлического стекла $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ происходит образование метастабильной фазы с объемно-центрированной кубической решеткой с параметром 24,50 Å, который примерно в 6 раз больше параметра решетки Al (ГЦК структура).

В группе легких металлических стекол на основе магния рассмотрим начальную стадию кристаллизации металлических стекол Mg₈₇Ni₁₃ и Mg₈₃Ni₁₃Y₄ [168].

Рентгенограмма образца сплава $Mg_{87}Ni_{13}$ после начальной стадии кристаллизации (нагрева до 210°С и охлаждения до комнатной температуры) приведена на рисунке 4.19 (кривая 1). На рентгенограмме присутствует серия достаточно широких дифракционных максимумов, свидетельствующих о мелкокристаллической структуре образца после этой стадии кристаллизации. Согласно диаграмме состояния Mg-Ni [87] закристаллизованный сплав должен содержать две фазы: Mg и Mg₂Ni. Часть рефлексов, присутствующих на рентгенограмме, действительно, принадлежит решетке ГПУ-Mg, на дифрактограмме они обозначены звездочками. Однако большая часть дифракционных максимумов (на кривой они обозначены ромбиками) не может быть описана ни одной из кристаллических фаз, известных для исследуемой системы.



Рисунок 4.19. Рентгенограмма образцов после нагрева до 210°С (1 - $Mg_{87}Ni_{13}$, 2 - $Mg_{83}Ni_{13}Y_4$)

Анализ положений наиболее сильных дифракционных максимумов позволяет предположить, что оставшиеся рефлексы принадлежат одной кристаллической фазе. Эта фаза имеет кубическую решетку с параметром a = 10.04 Å В таблице 4.1 приведены положения всех отражений, наблюдаемых на дифрактограмме (рисунок 4.19, кривая 1).

N	d _{exp} , Å	d _{cal} , Å	hkl	hkl (new	
п/п	1		(Mg)	phase)	
1	5.787	5.796		111	
2	5.015	5.019		200	
3	4.510	4.489		210	
4	4.089	4.098		211	
5	2.679	2.683		321	
6	2.602		002		
		2.605			
7	2.432	2.435,	101	322, 410	
		2.452			
8	2.366	2.366		330, 411	
9	2.310	2.303		331	
10	2.237	2.245		420	
11	2.139	2.140		332	
12	2.047	2.049		422	
13	1.932	1.932		511, 333	
14	1.867	1.864		432, 520	
15	1.775	1.775		440	
16	1.720	1.722		433, 530	
17	1.673	1.673		442, 600	
18	1.629	1.6285		532, 611	
19	1.566	1.568		540, 621, 443	
20	1.535	1.531		533	
21	1.514	1.5134		622	
22	1.470		103		
		1.473			
23	1.449	1.449		444	
24	1.421	1.420		543, 550, 710	
25	1.366	1.366	112	522, 721, 633	
		1.366			
26	1.331	1.330		722, 544,	
27	1.288	1.285		643, 650	
28	1.235	1.2357		554, 811, 741	
29	1.217	1.2174		820, 644	
30	1.145	1.144		832, 654	
31	1.0949	1.095		842	

Таблица 4.1. Экспериментальные (d_{exp}) и расчетные (d_{cal},) значения межплоскостных расстояний для рентгенограммы, приведенной на рисунке 4.19 (кривая 1)

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать выбор между двумя пространственными группами. Поэтому, в соответствии с общепринятым принципом отдавать предпочтение более симметричной структуре, следует сделать выбор в пользу пространственной группы P4₂32.

Другим важным вопросом является химический состав метастабильной фазы. Здесь следует рассмотреть два важных аспекта.

1. Выделения метастабильной фазы имеют очень маленький размер, о чем свидетельствуют широкие линии на дифрактограмме. По ширине линий на дифракционной картине можно оценить размеры нанокристаллов. формуле Определенный по Селякова-Шеррера средний размер нанокристаллов не превышает 10 нм, а на начальных этапах кристаллизации он составляет 5 нм и меньше.

Известно, что при уменьшении размера выделения равновесная концентрация растворенного компонента увеличивается. Согласно уравнению Гиббса-Томпсона концентрация $C_{\beta}(r)$ элемента В, растворенного в маленьком кристалле компонента А, зависит от размера кристалла г следующим образом:

$$C_{\beta}(r) = C_{\beta}(\infty) \left(1 + 2\sigma V_{m}/RTr\right)$$
(4.1),

где $C_{\beta}(\infty)$ – равновесная концентрация элемента В в решетке элемента А при данной температуре, σ - поверхностная энергия (считающаяся изотропной), V_m - молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура [77]. Удельная свободная энергия поверхности раздела металлических выделений и металлической матрицы обычно составляет 0.02 - 0.6 Дж/м². Используя значение поверхностной энергии 0.2 Дж/м², для температуры 500К получим увеличение концентрации растворенного компонента на ~25% для нанокристаллов размером 5 нм или на ~ 13% для нанокристаллов размером 10 нм. Это означает, что даже если бы на первой кристаллизации аморфной фазы происходило образование стадии равновесных кристаллических фаз (Mg и Mg₂Ni согласно фазовой диаграмме), на ранних стадиях кристаллизации следовало бы ожидать заметного увеличения концентрации магния в интерметаллиде, поскольку образование и рост этой фазы идет в богатой магнием матрице.

В рассматриваемом нами случае метастабильная фаза образуется при кристаллизации аморфной фазы, полученной скоростной закалкой расплава. Исходный аморфный сплав имеет относительно «однородный» химический состав, наследующий структуру расплава перед закалкой. В сплавах эвтектического и доэвтектического состава кристаллизация сопровождается химическим перераспределением компонентов. Как правило, на начальных стадиях кристаллизации перераспределение компонентов полностью пройти не успевает. Образующаяся при кристаллизации фаза содержит больше растворенных компонентов, чем это следует из диаграммы состояния. При последующем отжиге или нагреве концентрация растворенного компонента уменьшается и достигает равновесного значения. Одним из типичных примеров такого поведения является система Fe-B, в которой при кристаллизации образуется метастабильная тетрагональная фаза Fe₃B (или $Fe_{3.5}B),$ фазовых переходов претерпевающая ряд С постепенным уменьшением содержания железа до своего распада на Fe и Fe₂B [170]. Эта ситуация является довольно типичной и для систем металл-металлоид, и для систем металл-металл.

В нашем случае последовательность превращений при кристаллизации выглядит следующим образом:

Аморфная фаза \Rightarrow Mg +метастабильная фаза \Rightarrow Mg + Mg₂Ni

Как и в случае, рассмотренном выше, мы можем ожидать, что концентрация магния в метастабильной фазе выше, чем в фазе Mg₂Ni. В проведенном нами исследовании образование кристаллов Mg и метастабильной фазы происходило одновременно. Анализ дифрактограмм, снятых после термообработок при различных температурах, показывает, что объемная доля этих фаз соизмерима, и невозможно сказать, какая из них

образуется первой. Попробуем оценить возможный химический состав образующейся фазы. В системе Mg-Ni известно несколько равновесных кристаллических фаз. При увеличении концентрации Ni «удельный объем», (объем ячейки, приходящийся на один атом независимо от его сорта) меняется от 23.24 Å³/атом у чистого Mg до 10.94 Å³/атом у чистого Ni (рисунок 4.19). В фазах промежуточного состава он монотонно уменьшается с увеличением концентрации никеля и, например, в фазе Mg₂Ni составляет 17.28 Å³/атом. Зная параметр решетки метастабильной фазы (10.04 Å), легко определить объем ее элементарной ячейки. Он составляет ~1012 Å³. Используя это значения и данные, приведенные на рисунке 4.20, можно оценить возможное количество атомов в элементарной ячейке. В таблице 4.2 приведены рассчитанные варианты для разного химического состава фазы.



Рисунок 4.20. Изменение объема ячейки, приходящегося на один атом, в кристаллических фазах системы Mg-Ni

В таблице 4.2 приведены значения составов от Mg_6Ni до Mg_5Ni_2 . Поскольку сплав кристаллизуется с образованием метастабильной фазы и Mg, соотношение Mg:Ni в фазе не может быть больше, чем 6:1. В работе [171] при кристаллизации аморфного сплава $Mg_{87}Ni_{12}Y_1$ наблюдали выделение кристаллов Mg на первой стадии кристаллизации и образование кубической метастабильной фазы Mg_6Ni при последующем распаде оставшейся аморфной матрицы.

Состав	«удельный	Количество	количество атомов	
фазы	объем», Å ³ /атом	молекулярных	в ячейке	
		единиц в ячейке		
Mg ₆ Ni	20.4	7	42 Mg + 7 Ni	
Mg ₅ Ni	20	8.4	42.5 Mg + 8.5 Ni	
Mg ₄ Ni	19.4	10.4	42 Mg + 10.5 Ni	
Mg ₇ Ni ₂	18.9	12	42 Mg + 12 Ni	
Mg ₃ Ni	18.2	14	42 Mg + 14 Ni	
Mg ₅ Ni ₂	17.8	16.25	40.6 Mg +16.25 Ni	

Таблица 4.2. Характеристики кристаллических фаз системы Mg - Ni

Приведенная в [171] фаза имеет ГЦК решетку и изоморфна фазе Mg₆Pd (F-43m, $a_0 = 20.09$ Å). Период решетки этой фазы примерно вдвое больше периода решетки наблюдаемой нами кристаллической фазы, однако мы не наблюдали ряда отражений, которые позволили бы нам судить о наличие в структуре указанной фазы. Так, например, на наших рентгенограммах отсутствуют относительно интенсивное для решетки типа Mg₆Pd отражение с межплоскостным расстоянием 3.18 Å (620) или менее интенсивное отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию 4.61 Å (331), наблюдаются различия и в области отражений с более высокими индексами. Из анализа таблицы 4.2 следует, что наблюдаемая нами фаза имеет либо Mg_6Ni , химический состав но другую кристаллическую решетку (кубическую примитивную с периодом 10.04 Å), либо химический состав, отвечающий формулам Mg₇Ni₂ или Mg₃Ni, т.е. с соотношением Mg₁Ni, равным 3.5:1 или 3:1. В этом случае в такой ячейке должно находиться 12 14 формульных единиц, соответственно. Если проанализировать или возможные положения атомов в элементарных ячейках пространственных групп P2₁3 и P4₂32 [172], то легко видеть, что в обеих ячейках имеются реальные позиции для 42 атомов Mg и 14 (или 12) атомов Ni.

Метастабильная фаза, описанная выше, наблюдается как в образцах без иттрия (рисунок 4.19, кривая 1), так и в образцах, содержащих иттрий (рисунок 4.19, кривая 2). Явных различий в параметре решетки для сплавов разного состава не было замечено. Для сплава, содержащего иттрий, возникает вопрос о том, где находятся атомы иттрия – в решетке магния или метастабильной фазы. Растворимость Y в чистом Mg при температуре 230° C составляет около 2 ат %. Присутствие никеля, несомненно, влияет на растворимость иттрия в магнии, однако точные значения растворимости в тройной системе неизвестны. Учитывая размер выделяющихся кристаллов и увеличение равновесной растворимости в кристаллах малого размера, можно предположить, что иттрий может быть растворен как в кристаллах магния, так и в кристаллах метастабильной фазы.

При увеличении температуры термообработки характер дифракционной картины меняется. Рентгенограмма образца Mg₈₇Ni₁₃, нагретого до 350°C, приведена на рисунке 4.21 наряду с рентгенограммой того же образца, нагретого до 210 °C. Метастабильная кубическая фаза, образовавшаяся на первом этапе кристаллизации аморфного сплава распадается. Наблюдаемые отражения соответствуют двум равновесным фазам – Мд (отражения помечены звездочкой, как в предыдущем случае) и Mg_2Ni (отражения показаны треугольниками).



Рисунок 4.21. Рентгенограмма образцов Mg₈₇Ni₁₃ после нагрева до 210°С (1) и 350°С (2)

Таким образом, на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов $Mg_{87}Ni_{13}$ и $Mg_{83}Ni_{13}Y_4$ образуются кристаллы Mg и кубической метастабильной фазы пространственной группы P4₂32 с периодом решетки 10.04 Å. Химический состав фазы может быть оценен как Mg_7Ni_2 или Mg_3Ni .

4.4. Начальные стадия кристаллизации металлических стекол «металл-

металлоид»

Как отмечалось выше, образование метастабильных фаз на ранних стадиях кристаллизации аморфной фазы является типичным явлением для металлических стекол как группы «металл-металл», так и группы «металл-металл», так и группы «металл-металл», так и группы «металл-металл», так и круппы «металл-металл», круппы «металл-металл», так и круппы «металл-металл», так и круппы «металл-металл», круппы металлонд».

141

Металлические стекла системы Pd-Ni-P относятся к группе сплавов с высокой склонностью к стеклованию и могут быть получены в аморфном состоянии при существенно меньших скоростях охлаждения. После отжига аморфных образцов при температуре 575 К их структура содержала аморфную и кристаллическую составляющие. На рисунке 4.22 приведена рентгенограмма образца после отжига при 575 К, а в таблице 4.3 - результат идентификации метастабильных фаз.



Рисунок 4.22. Рентгенограмма образца Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ после отжига при 350°C

¹⁾ Кристаллизация металлического стекла Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ [173]

Ν	Ι	d, Å	hkl			
			тетрагональная	орторомбическая	моноклинная	ГЦК
1	17	3.303		111	-101	
2	9	2.840		220		
3	6	2.428			201	
4	51	2.273		320	121	
5	6	2.212		230	400	
6	13	2.183		311		
7	100	2.121		131	230	111
8	11	2.079	105	400		
9	8	1.956	006	102	-131, 031	
10	7	1.895		112	420	
11	13	1.681		421	240, -102	
12	32	1.653			-511, 411	
13	16	1.623		302, 241		
14	15	1.564		132	102	
15	4	1.417	310		511	
16	6	1.387	224, 303	142, 600	431, 250	
17	4	1.330	118	531, 242	302	
18	10	1.317		013	-512, -332	
19	7	1.291	217	611		
20	5	1.234	321	161	-142	
21	6	1.138		361	242, -641	
22	10	1.102	1.1.10	551	-213	
23	27	1.082	411, 228	423, 071	013	
24	4	0.997	327	104, 561	612	
25	5	0.983	415	080	352, 370, -162	
26	7	0.925	336	652, 900, 372	-902	

Таблица 4.3. Дифракционные данные для полностью закристаллизованного сплава (N – номер линии , I – интенсивность, d – межплоскостное расстояние)

Анализ рентгенограмм и электронограмм позволил установить, что структура образца после отжига содержит кристаллы никеля и три метастабильных фазы. Была определена структура каждой из фаз:

1. Тетрагональная фаза с параметрами a = 0.447 nm, c = 1.175 nm;

2. Орторомбическая фаза с параметрами: a = 0.833 nm, b = 0.788 nm, c = 0.402 nm;
3 .Моноклинная фаза с параметрами a = 0,901 nm, b = 0.729 nm, c = 0.335 nm, $\beta = 101.1^{\circ}$

Решетка моноклинной фазы может принадлежать пространственной группе P2/m, P2 или Pm. Эта же фаза, видимо, наблюдалась и ранее в [168], где приведена электронограмма метастабильной фазы, которая может быть описана в рамках установленных нами параметров моноклинной решетки, однако в работе [174] структура идентифицирована не была.

Тетрагональная фаза имеет объемно-центрированную решетку, которая может принадлежать пространственным группам 46-й (I4/m, I4 or I $\overline{4}$) или 71-й (I4/mmm, I $\overline{4}$ m2, I $\overline{4}$ 2m, I4mm or I42) дифракционных групп

2) Кристаллизация сплавов системы Fe-В [170, 175]

Металлические стекла системы Fe-B относятся к группе наиболее подробно исследованных сплавов. Эти сплавы, с одной стороны, использовались как базовые для создания многих металлических стекол с высокими магнитными свойствами, а с другой стороны, рассматривались как модельные, содержащие всего два компонента, на которых было относительно легко исследовать эволюцию структуры от аморфного кристаллического. равновесного Эволюция состояния ДО структуры изучалась на сплавах доэвтектического, эвтектического (17.5 ат.% В) и заэвтектического состава. Температуры фазовых превращений зависят от концентрации бора в сплаве, но общая закономерность во всех сплавах одинакова. Кристаллизация сплавов доэвтектического состава начинается с образования кристаллов α-Fe, затем при повышении температуры или продолжительности отжига происходит эвтектическая кристаллизация оставшейся аморфной матрицы, при которой образуются эвтектические α-Fe борида. Металлические колонии, состоящие ИЗ И стекла И эвтектического, И заэвтектического состава кристаллизуются ПО

эвтектической реакции. Следует отметить, что хотя эвтектическая точка (17.5 ат.% В) соответствует эвтектической реакции «расплав $\rightarrow \alpha$ -Fe + Fe₂B», при кристаллизации аморфной фазы эвтектического (и других составов) происходит образование α -Fe + Fe₃B. Таким образом, на начальной стадии Fe-B кристаллизации металлических стекол системы происходит образование, помимо α-Fe метастабильного борида Fe₃B. Существует много работ, посвященных образованию и структуре этого борида. Стехиометрия эго точно не установлена и в первых работах его состав описывался как Fe_{3.5}B [85], хотя чаще использовалась и используется формула Fe₃B [176, 177]. Авторы [178] считают, что эта фаза содержит 24.6 ат. % бора. Обсуждаемая фаза имеет тетрагональную решетку с параметрами a = 0.862нм, c = 0.428 нм. В разных работах приводилась разная пространственная группа решетки при практически одинаковых ее параметрах: $I - \frac{1}{4}$ или $P4_2/n$. Проведение систематических исследований показало, что и то, и другое может быть верно, и что структура фазы зависит от условий обработки. Нами было показано, что на начальных стадиях кристаллизации образуется борид с объемно-центрированной тетрагональной решеткой (1 4), который при увеличении температуры или продолжительности отжига переходит в тетрагональный борид пространственной группы P4₂/n (правила погасаний рефлексов становятся более «мягкими»), после чего превращается в новую структуру, для решетки которой отсутствуют какие-либо погасания (эта решетка была названа просто «Р»).

На рисунке 4.23 приведена электронограмма (а) и схема электронограммы (б) для борида с объемно-центрированной тетрагональной решеткой ($\overline{I4}$). Как и следует из правил погасания, на электронограмме присутствуют отражения, для которых сумма индексов h + k + l является четной. При повышении температуры или продолжительности отжига структура борида меняется (рисунок 4.24).



Рисунок 4.23. Электронограмма (а) и схема электронограммы (б) борида с решеткой пространственной группы *I* 4.

На рисунке 4.24 показана электронограмма и ее схема для образца эвтектического состава, отожженного при 550°С.



Рисунок 4.24. Электронограмма (а) и схема электронограммы (б) борида с решеткой пространственной группы P4₂/n

Как известно, для пространственной группы P4₂/n характерны следующие отражения:

h k l - любые, h k 0: h + k = 2n, h 0 0: h = 2n, 0 0 l: l= 2n На электронограмме, представленной на рисунке 4.24, присутствуют отражения типа (111), запрещенные для объемно-центрированной решетки. На рисунке 4.25 показано другое сечение обратной решетки этого борида, на котором видно, что отсутствует отражение (100), запрещенное для решетки пространственной группы P4₂/n, но есть отражение (200), что и соответствует правилам погасаний для этой решетки.



Рисунок 4.25. Электронограмма (а) и схема электронограммы (б) борида с решеткой пространственной группы P4₂/n



Рисунок 4.26. Электронограмма (а) и схема электронограммы (б) борида с решеткой пространственной группы «Р»

При дальнейшей термообработке структура борида продолжает изменяться, соответствующая электронограмма показана на рисунке 4.26. Видно, что присутствуют рефлексы, запрещенные для решетки пространственной группы P4₂/n.

Все эти превращения борида происходят без заметного изменения параметров решетки [179]. Если продолжится повышение температуры, то

тетрагональный борид превращается в борид состава Fe₃B, имеющий орторомбическую решетку пространственной группы Pnma с параметрами а = 0.543 нм, b = 0.666 нм, c = 0.445 нм. Тетрагональный борид наблюдался только при кристаллизации аморфной фазы и никогда не обнаруживался при других воздействиях на жидкий или кристаллический сплав, орторомбический борид может быть получен при закалке расплава со скоростью, недостаточной для аморфизации.

На рисунке 4.27 приведена диаграмма, на которой показаны области существования разных модификаций борида, а в таблице 4.4 – показано изменение фазового состава при изохронных отжигах (1 час).



Рисунок 4.27. Диаграмма фазовых превращений. Области составов: I - α -Fe + Fe₂B, II - α -Fe + Fe₃B(P4₂/n), III - α -Fe + Fe₃B(P4₂/n) + Fe₃B(I $\overline{4}$), IV - α -Fe + Fe₃B(I $\overline{4}$), V - A + α -Fe + Fe₃B(I $\overline{4}$), VI - A + α -Fe, IHK - α -Fe + Fe₃B(P4₂/n) + Fe₃B(P), GFI - α -Fe + Fe₃B(P) + Fe₃B(Pnma)

Τ,	Fe ₈₅ B ₁₅	$Fe_{82.5}B_{17.5}$	Fe ₈₁ B ₁₉
°C			
300	А	А	А
310	$A + \alpha$ -Fe	А	A
375	$A + \alpha$ -Fe +	$A + \alpha - Fe + Fe_3B(I \overline{4})$	$A + \alpha - Fe + Fe_3B(I \overline{4})$
	$Fe_3B(I \overline{4})$		
400	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)
500	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$) +	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$) +
		$Fe_3B(P4_2/n)$	$Fe_3B(P4_2/n)$
600	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n)	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n)
	$+ Fe_{3}B(P4_{2}/n) +$		
	Fe ₂ B		
650	α -Fe + Fe ₃ B(I $\overline{4}$)	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +
	$+ Fe_{3}B(P4_{2}/n) +$	Fe ₃ B(Pnma)	$Fe_3B(P) + Fe_3B(Pnma)$
	Fe ₂ B		
700	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +
		$Fe_3B(P) + Fe_3B(Pnma) +$	$Fe_3B(P) + Fe_3B(Pnma)$
		Fe ₂ B	
750	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +	α -Fe + Fe ₃ B(P4 ₂ /n) +
		$Fe_3B(P) + Fe_3B(Pnma) +$	$Fe_3B(P) + Fe_3B(Pnma)$
		Fe ₂ B	$+ Fe_2B$
850	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B	α -Fe + Fe ₂ B

Таблица 4.4. Фазовый состав сплавов после изохронных отжигов (1 час)

Таким образом, образовавшийся в начале кристаллизации борид претерпевает целую цепочку превращений:

 $\operatorname{Fe_3B}(I \ \overline{4}) \to \operatorname{Fe_3B}(P4_2/n) \to \operatorname{Fe_3B}(P) \to \operatorname{Fe_3B}(Pnma) \to \operatorname{Fe_2B}$

Естественно, превращение Fe₃B \rightarrow Fe₂B сопровождается выделением дополнительного α -Fe. В некоторых работах высказывалось предположение о том, что и превращение Fe₃B(I $\overline{4}$) \rightarrow Fe₃B(P4₂/n) \rightarrow Fe₃B(P) идет с уменьшением концентрации железа в бориде, вследствие чего и меняется симметрия тетрагональной решетки. Механизм изменения концентрации железа в бориде обсуждался, в частности в [170].

Важно отметить, что и в этой системе на ранних стадиях кристаллизации формируется метастабильная фаза с объемноцентрированной тетрагональной решеткой, структура которой отличается от структуры равновесных кристаллических фаз системы.

Изменение структуры в процессе фазовых превращений от аморфной фазы до равновесных кристаллических фаз сопровождается изменением физических свойств [180, 181]. В первую очередь к таким свойствам относятся магнитные. В качестве примера можно привести изменения магнитных свойств, наблюдаемые при кристаллизации металлических стекол на основе железа [180].

На рисунке 4.28 показано изменение коэрцитивной силы при термообработке металлических стекол $Fe_{75}Si_{11}B_{10}Nb_3Sn_1$, $Fe_{76}Si_{11}B_{10}Nb_3$ и $Fe_{78}Si_{11}B_{10}Sn_1$. Для образцов, содержащих и олово, и ниобий, коэрцитивная сила составляет 5 А/м в исходном состоянии и слегка уменьшается с повышением температуры отжига до 500°C, затем увеличивается на три порядка величины, достигая значения 4.4 кА/м при температуре отжига 530°C. Термообработки при более высоких температурах ведут к дальнейшему увеличению коэрцитивной силы, хотя и с меньшей скоростью. В образце без олова наблюдается подобная тенденция, хотя и менее сильная, а в образцах без ниобия подобной зависимости не наблюдается.



Рисунок 4.24. Изменение коэрцитивной силы с температурой отжига.

Проведенный анализ изменений структуры и магнитных свойств сплавов при термообработке позволил сделать следующие выводы:

- при структурной релаксации металлических стекол происходит смягчение их магнитных характеристик;

- на самой ранней стадии кристаллизации наблюдается магнитное твердение;

- при достижении оптимальной аморфно-нанокристаллической структуры магнитные свойства вновь становятся магнито-мягкими;

- полностью закристаллизованный образец является магнито-тведрым.

Важным результатом работы является достижение магнито-мягкого состояния на ранних стадиях кристаллизации многокомпонентных сплавов этой группы. Изменение магнитных характеристик при термообработке

связано с образованием нанокристаллов в аморфной матрице и эволюцией атомной и магнитной структуры в процессе термообработки. Не останавливаясь подробно на особенностях доменной структуры аморфнонанокристаллических сплавов, отметим только, что данные об особенностях формирования той или иной структуры позволяют получать материалы с требуемым комплексом физических свойств, в том числе и магнитных.

Выводы по главе 4.

Исследованы фазовые превращения, происходящие при кристаллизации металлических стекол, и закономерности образования микроструктуры. Показано, что при кристаллизации металлических стекол, как правило, образуются метастабильные кристаллические фазы с более сложными структурами, чем равновесные фазы соответствующих систем. Обнаружен ряд новых метастабильных фаз и идентифицирована их структура.

1. Установлена структура метастабильной кристаллической фазы в бинарной системе Ni-Zr. Показано, что при кристаллизации образуется фаза состава NiZr₂ орторомбической решеткой пространственной группы P2₁2₁2 с параметрами ячейки a = 9.04 Å, b = 4.45 Å, c = 4.0 Å.

2. Определены структуры фаз, формирующихся на ранних стадиях распада многокомпонентных металлических стекол на основе циркония. Установлено, что кристаллизация приводит к одновременному образованию нескольких метастабильных фаз, причем наряду с кристаллическими фазами может образовываться и квазикристаллическая фаза.

3. Обнаружено, что на ранней стадии кристаллизации металлического стекла $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ происходит образование метастабильной фазы с ОЦК решеткой с параметром 24,50 Å, который примерно в 6 раз больше параметра решетки Al (ГЦК структура).

4. Показано, что при кристаллизации металлических стекол $Mg_{87}Ni_{13}$ и $Mg_{83}Ni_{13}Y_4$ образуются кристаллы Mg и кубической метастабильной фазы пространственной группы P4₂32 с периодом решетки 10.04 Å. Химический состав фазы может быть оценен как Mg_6Ni или как один из двух близких составов: Mg_7Ni_2 или Mg_3Ni .

5. Обнаружено, что при кристаллизации металлического стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ происходит одновременное образование нескольких кристаллических фаз. Определены решетки метастабильных кристаллических фаз: объемно-

центрированная тетрагональная фаза с параметрами a = 0.447 nm, c = 1.175 nm; орторомбическая фаза с параметрами: a = 0.833 nm, b = 0.788 nm, c = 0.402 nm и моноклинная фаза с параметрами a = 0,901 nm, b = 0.729 nm, c = 0.335 nm, β = 101.1°

6. Установлено, что при кристаллизации металлических стекол системы Feтетрагональный В образуется метастабильный борид С решеткой I 4. пространственной группы Показано, что превращение ЭТОГО метастабильного борида в равновесный борид Fe₂B идет через целую последовательность фазовых превращений, причем изменения структуры Fe₃B(I $\overline{4}$) \rightarrow Fe₃B(P4₂/n) \rightarrow Fe₃B(P) происходят без изменения параметров элементарной ячейки. Построена диаграмма фазовых превращений при нагреве для концентрационной области 14-19 ат. % В (область вблизи эвтектической точки).

8. Показано, что в процессе фазовых превращений из аморфного в равновесное кристаллическое состояние происходит изменение свойств: в многокомпонентных сплавах на основе железа при структурной релаксации металлических стекол (Fe₇₅Si₁₁B₁₀Nb₃Sn₁, Fe₇₆Si₁₁B₁₀Nb₃ и Fe₇₈Si₁₁B₁₀Sn₁) происходит смягчение их магнитных характеристик, затем на самой ранней стадии кристаллизации наблюдается магнитное твердение, а при достижении оптимальной аморфно-нанокристаллической структуры магнитные свойства вновь становятся магнито-мягкими. Полностью закристаллизованные образцы являются магнито-твердыми.

Глава 5 Расслоение аморфной фазы при термообработке

Как отмечалось в литературном обзоре, аморфная фаза может быть неоднородной и в некоторых случаях образцы могут фактически состоять из двух или более аморфных фаз. В главе 3 было также показано, что даже однородная и единственная аморфная фаза может меняться при термообработке или в зависимости от условий получения. Для большинства металлических стекол нагрев приводит к зарождению и росту кристаллов в аморфной матрице: - при первичной кристаллизации остающаяся аморфная матрица меняет свой состав, но остается однородной;

- при эвтектической кристаллизации происходит перераспределение элементов на небольшие расстояния, и образуются эвтектические колонии;

- при полиморфной кристаллизации образуется кристаллическая фаза того же состава, что и аморфная фаза.

В главе 4 было показано, что при кристаллизации часто образуются метастабильные фазы, «наследующие» ближний порядок аморфной фазы. Таким образом кристаллизуется аморфная фаза в большинстве металлических стекол. Однако существуют и такие системы, в которых кристаллизации аморфной фазы предшествует ее расслоение на две или более фаз, различающихся по составу и типу ближнего порядка [182]. Рассмотрим разные случаи расслоения аморфной фазы в металлических стеклах.

5.1. Расслоение аморфных сплавов «металл-металлоид» на основе железа

Об изменении структуры аморфной фазы можно судить как с помощью прямых структурных методов (например, рассеяния рентгеновских лучей), так с помощью косвенных методов: путем измерения свойств. В качестве одной из первых работ, объединяющих эти методы, можно привести работу [183]. В этой работе исследовалось влиянии термообработки на изменение структуры и

магнитных свойств металлических стекол на основе железа. Исходные аморфные ленты сплава системы Fe-B-P подвергались термоциклированию (нагрев-охлаждение) в температурном интервале 250-350°C. На рисунке 5.1. приведены рентгенограммы образцов до и после термоциклирования.



Рисунок 5.1. Рентгенограмма аморфного сплава Fe₈₃B₇P₁₀ до (*a*) и после (б) термообработки

Видно, что после термообработки на рентгенограмме появляется дополнительное плечо со стороны меньших углов. Появление плеча на гало означает образование областей с отличным от матрицы радиусом первой координационной сферы, т.е. фактически появление дополнительного диффузного максимума. При увеличении количества циклов термообработки интенсивность дополнительного максимума возрастает. Изменения, происходящие в структуре, сопровождаются изменениями магнитных свойств. На рисунке 5.2 показано изменение намагниченности М(Т).



Рисунок 5.2. Изменение намагниченности М(Т) при термообработке (номер на кривой равен числу циклов термообработки).

В результате термоциклирования происходит монотонное уменьшение намагниченности. Важно отметить, что при этом меняется и зависимость dM/dT (рисунок 5.3.). При увеличении количества циклов термообработки на кривой появляется излом, величина которого растет при продолжительности обработки. В указанной области температур термообработка не приводит к кристаллизации сплава, кристаллизация начинается при температуре ~ 460°C.



Рисунок 5.3. Изменение dM/dT при термоциклировании (номер кривой соответствует количеству циклов термообработки)

Появление дополнительного гало, как и изменение формы кривой dM/dT образование областей разного типа в аморфной фазе. При указывают на изменении типа ближнего порядка и химического состава меняется среднее расстояние между атомами или, иными радиуса первой словами, координационной сферы, что и проявляется на рентгенограмме двух гало, угловое положение которых различно. Естественно ожидать, что возникающие области с разным ближним порядком и составом могут характеризоваться разными значениями температуры Кюри, что и проявляется на температурной зависимости dM/dT.

Таким образом, термообработка металлических стекол на основе железа может приводить к расслоению аморфной фазы на области, различающиеся по составу и/или типу ближнего порядка, которые могут характеризоваться разными значениями температуры Кюри.

Очевидно, что при определенной термообработке изменения могут быть обратимыми. На рисунке 5.4. показана температурная зависимость намагниченности аморфного сплава Fe-B при разных термообработках.



Рисунок 5.4. Температурная зависимость намагниченности аморфного сплава Fe-B в исходном состоянии (1) и после часовых отжигов при 100°C (2), 150°C (3), 250°C (4), 300°C (5), 350°C (6), 300°C 1 час + 250°C 1 час (7), 300°C 1 час + 100°C 1 час (8)

Видно, что намагниченность, соответствующая кривой 8 (300°С 1 час + 100°С 1 час) близка к намагниченности сплава, отожженного только при 100°С в течение 1 часа (кривая 2), в то же время она довольно сильно отличается от намагниченности образца, отжигавшегося при 300°С (кривая 5). С другой стороны, такой «обратимый» характер изменения намагниченности наблюдается не всегда: кривая 7, отвечающая двойному отжигу (300°С 1 час + 250°С 1 час), лежит выше кривых 5 и 4, отвечающих тем же, но однократным отжигам.

Полученные результаты свидетельствуют о том, изменения при отжиге могут носить и обратимый, и необратимый характер, важно, однако, что при определенных условиях низкотемпературный отжиг может приводить к формированию неоднородностей в аморфной фазе и, фактически, к ее расслоению на области разного состава и типа ближнего порядка, т.е. к формированию двух или более аморфных фаз. 5.2. Расслоение аморфных сплавов «металл-металл» на основе железа [184]

В качестве примера рассмотрим эволюцию структуры аморфной фазы в металлическом стекле системы Fe-Zr. Диаграмма состояния Fe-Zr содержит две эвтектики, соответствующие 10 и 76 ат.% Zr, и аморфная фаза может быть получена при составах вблизи каждой из эвтектических точек. Поскольку радиусы атомов Fe и Zr существенно различаются (1.241 Å и 1.60 Å, соответственно), а то и радиусы координационных сфер (и угловые положения диффузных гало на рентгенограммах) этих двух аморфных фаз заметно разные. Рассмотрим изменение структуры аморфной фазы в сплаве на основе железа $Fe_{90}Zr_{10}$.

Для влияния условий термообработки выяснения на изменение структуры кристаллизации проводили различные И характер серии изотермических (до 7000 часов) и изохронных отжигов (1 час), при различных температурах в атмосфере аргона, поэтому представляется удобным разделить полученные экспериментальные результаты на группы.

1). Кристаллизация аморфного сплава Fe₉₀Zr₁₀ при изохронных отжигах.

В этой серии экспериментов изучалось изменение структуры аморфного сплава после часовых отжигов при температурах 300-500°С. После отжигов при температурах ниже 350°С сплав остается аморфным. После часового отжига при 350°С в аморфной матрице образуются кристаллы пересыщенного твердого раствора Zr в α -Fe (α -Fe(Zr)) с периодом решетки a = 0.292 нм. С повышением температуры отжига период решетки α -фазы уменьшается и после отжига при 600°С имеет значение, соответствующее периоду решетки чистого α -Fe (0.286 нм). После отжига при 500°С в образцах наряду с кристаллами α -Fe(Zr) появляются кристаллы Fe₃Zr. Таким образом, при изохронных отжигах кристаллизация носит обычный характер: на первой стадии кристаллизации образуется метастабильный пересыщенный твердый раствор Zr в α -Fe, а аморфная фаза обогащается цирконием. Степень пересыщения уменьшается с

повышением температуры. Образование пересыщенного твердого раствора на начальной стадии, очевидно, связано с неравновесным захватом Zr решеткой α-Fe из-за неполного перераспределения компонентов перед началом кристаллизации. С повышением температуры облегчаются процессы диффузионного массопереноса, что приводит степени К снижению пересыщения. Очевидно, в данном случае кристаллизация идет по обычному механизму зарождения и роста. На второй стадии кристаллизации наряду с кристаллами α-Fe(Zr) появляются кристаллы интерметаллида Fe₃Zr.

2). Изменение структуры сплава при изотермических отжигах.

При изотермических отжигах превращения в металлическом стекле Fe₉₀Zr₁₀ протекают иначе. На рисунке 5.5 представлено изменение первого диффузного максимума на рентгенограммах при отжиге при температуре 100°C. Для наглядности кривые смещены относительно друг друга вдоль оси ординат; в пределах точности эксперимента интегральная интенсивность максимума при указанных длительностях отжига не менялась.



Рисунок 5.5. Изменение первого максимума металлического стекла при отжиге при температуре 100°С (1 - исходный образец, 2 - образец, отожженный в течение 1500 час, 3 - образец, отожженный в течение 4000 час).

Видно, что в процессе отжига на первом максимуме появляется плечо со стороны меньших углов. С увеличением продолжительности отжига это плечо смещается в сторону меньших углов, что сопровождается незначительным смещением самого максимума в противоположную сторону. Аморфность сплава при указанных отжигах контролировалась с помощью электронной микроскопии. При увеличении длительности отжига свыше 5000 час на ранних стадиях кристаллизации характер кривой сохраняется, увеличивается только интенсивность максимумов.

Следует отметить, что такие же изменения структуры наблюдались и при изотермических отжигах при температуре 250°С, но в этом случае все процессы протекали быстрее.

На рисунке 5.6 *а* представлена структура сплава после отжига при 100°С в течение 6850 час. На микрофотографии видны зерна размером 10-30 нм. Зерна имеют нечеткие границы. Микродифракция от такой структуры показана на рисунке 5.6 *б*. Важными особенностями микроструктуры являются:

- размытость на микрофотографиях границ между зернами, которая не является дефектом фокусировки изображения,

- сохраняющаяся после кристаллизации некоторая диффузность колец на злектронограммах.

Наблюдаемую диффузность трудно объяснить только малым размером зерна, поскольку в других случаях зерна размером 5-7 нм дают гораздо более четкие кольца.



Рисунок 5.6. Светлопольное изображение (а), электронограмма (б) и темнопольное изображение (в) образца, отожженного при 100°С в течение 6850 час.

Для сравнения на рисунке 5.7 приведены изображения структуры и микродифракция от закристаллизованного сплава Fe₈₅B₁₅. Размер зерен в этом случае составляет 10-20 нм (нанокристаллы примерно того же размера).



Рисунок 5.7. Светлопольное изображение (а) и электронограмма (б) образца закристаллизованного сплава Fe₈₅B₁₅.

Еще одной особенностью структуры является тот факт, что на некоторых электронограммах, полученных от таких мест образца, в которых превращение

прошло в большей степени, присутствует расщепление рефлексов (рисунок 5.8). Появляющиеся линии свидетельствуют о выделении двух разных твердых растворов Zr в Fe. Границы зерен при этом становятся более четкими. На основании анализа электронограмм можно сделать вывод, что два твердых раствора Zr в Fe имеют кубическую и слабо тетрагональную решетки. Параметр кубической решетки одного из них составляет 0.302 нм. Второй раствор имеет близкую к кубической тетрагональную решетку с параметрами а - 0.292 ± 0.001 нм и с - 0.288 ± 0.001 нм.



Рисунок 5.8. Электронограмма образца Fe₉₀Zr₁₀,отожженного при 100°C в течение 7000 час.

Известно, что цирконий очень подвержен окислению. Для исследования возможности образования окислов и их влияния на кристаллизацию при длительной термообработке, образцы исследовали методом Оже спектроскопии. На рисунке 5.9 показано распределение по глубине образца компонентов сплава, а также кислорода и углерода, всегда присутствующего в камере из-за использования в приборе диффузионного насоса. На поверхности образца имеется небольшое количество кислорода, но оно уменьшается до фонового значения уже на глубине около 100 нм.



Рисунок 5.9. Распределение компонентов по глубине образца.

Таким образом, при длительных изотермических отжигах В металлическом стекле происходит фазовое расслоение на области с разным типом ближнего порядка и составом. Развитие такого процесса приводит, в конце концов, к образованию нанокристаллической структуры. В самом начале кристаллизации происходит цепочка фазовых превращений: сначала образуются два раствора Zr в α-Fe с существенно различной степенью пересыщения, а затем соединение Fe₃Zr:

 $a \to \alpha'$ - Fe(Zr) + α'' - Fe(Zr) $\to \alpha$ - Fe + Fe₃Zr,

причем этот процесс является непрерывным. На ранних стадиях эволюции структуры от аморфного к кристаллическому состоянию граница между выделениями α' и α'' -фаз является размытой, соответствующие кольцевые отражения на электронограмме - широкими. Размер зерна, определенный по темнопольным изображениям (рисунок 5.6 в), составляет 10-30 нм. Эти факты можно объяснить, полагая, что выделяющиеся частицы неоднородны по составу и по степени упорядоченности. При дальнейшей выдержке при повышенной температуре границы становятся более четкими, а широкие кольца на электронограммах разбиваются на несколько линий (рисунок 5.8).

Проведенный анализ состава и его изменения по глубине показал, что наблюдаемая структура не может быть связана с образованием окислов (фольги для электронной микроскопии готовились из центральной по толщине части образца).

В рамках закона Вегарда были сделаны оценки состава двух выделяющихся твердых растворов Zr в Fe. Они показали, что в одном растворе содержится приблизительно 4 ат.% Zr, а во втором - 20 ат.%. Если учесть, что исследуемый сплав содержит 10 ат.% Zr, то количество фазы, содержащей 4 ат.% Zr, должно быть больше, чем фазы с 20 ат.% Zr. Это соответствует наблюдаемым на электронограммах большим интенсивностям отражений от фазы с 4 ат.% Zr. Если продолжать отжиг еще дольше, то появляется фаза Fe₃Zr. Вероятно, она образуется из твердого раствора, содержащего 20 ат.% Zr.

фазовых превращений, происходящих Особенности при длительном низкотемпературном отжиге (непрерывное изменение состава и степени упорядоченности, отсутствие резких границ раздела между выделениями на начальных стадиях кристаллизации и уменьшение размытости границ зерен со временем отжига и др.), указывают на механизм непрерывных превращений (спинодальный распад или непрерывное упорядочение), которые ΜΟΓΥΤ происходить, в частности, в тех случаях, когда начальная фаза не имеет кристаллической решетки [7, 77]. Как отмечалось в главе 1, предположения о спинодальном распаде при кристаллизации аморфных сплавов высказывали и ранее [77, 79]. Исследуемый сплав Fe₉₀Zr₁₀ имеет состав близкий к эвтектическому, и не исключено, что на диаграмме концентрационной зависимости свободной энергии для аморфного состояния в области исследованной концентрации может существовать и спинодальная область. В принципе, нельзя исключить возможности образования при длительном низкотемпературном отжиге наблюдаемой нанокристаллической структуры и механизму зарождения и роста. Но при этом трудно объяснить по специфические особенности структуры такие, как размытость границ зерен на начальных стадиях и уменьшение этой размытости при отжиге, эволюцию дифракционной картины с длительностью термообработки.

Полученные данные согласуются с результатами, полученными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На рис. 5.10 приведены данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей сплавом Fe₉₀Zr₁₀ после отжига разной длительности.



Рисунок 5.10. Малоугловое рассеяние сплавом Fe₉₀Zr₁₀ после отжига разной длительности (1 - 250°С 2000 часов, 2 - 250°С 2000 часов + 100 °С 500 часов, 3 - 250°С 2000 часов + 100 °С 860 час, 4 - 250°С 2000 часов + 100 °С 860 час + 250°С 150 часов)

С увеличением времени отжига интенсивность малоуглового рассеяния возрастает. Изменение малоуглового рассеяния при термообработке свидетельствует об увеличении степени неоднородности структуры аморфной фазы. Для интерпретации полученных данных была использована модель, в которой флуктуации формируются отдельными сферическими частицами, расстояние между частицами сравнимы с их размерами, граница между рассеивающей частицей и аморфной матрицей диффузная и одномасштабная корреляционная функция аппроксимируется экспонентой

$$\gamma(r) = \gamma(o)e^{-\frac{r^2}{R_k^2}}$$
(5.1)

Используя связь между интенсивностью рассеяния J(S) и корреляционной функцией $\gamma(r)$ при S = 0 и r = 0

$$J(0) = V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) dr \quad u \quad \gamma(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty S^2 J(S) ds \quad (5.2)$$

получим значения величины $\sqrt{(\Delta \rho)}^2 = \sqrt{\gamma(O)}$, характеризующие разность электронных плотностей в частице и матрице. В соответствии с моделью, представленной в [185] была рассчитана корреляционная функция плотностьплотность и по формуле

$$R_{k} = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/6} \left[\frac{J(0)}{\gamma(0)}\right]^{1/2}$$
 (5.3)

определен корреляционный радиус флуктуационных неоднородностей R_k . С использованием интеграла $\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot J(S) ds = l_n$ в предположении, что рассеяние обусловлено системой сферических частиц, был определен их характерный диаметр [186]. Параметры, вычисленные этими методами, практически совпадают.

Для анализа структуры использовался также инвариант Порода $\lim_{s\to\infty} J(S)S^3 = const$ (см. главу 1). Было установлено, что границы раздела между аморфной матрицей и рассеивающими частицами диффузны. Поэтому такие рассеивающие области не являются ни порами, которые могли бы возникать в процессе получения сплава, ни кристаллами.

С увеличением продолжительности отжига концентрационная неоднородность возрастает. Такое изменение может быть обусловлено

спинодальным распадом аморфной фазы. Согласно приближенной теории Кана [187] изменение интенсивности малоуглового рассеяния имеет вид

$$J(t) = J(o)\exp(B(s) \cdot t), \qquad (5.4)$$

где
$$B(s) = -\widetilde{D}(1 + 2ks^2/f'')S^2;$$
 (5.5)

D – коэффициент взаимной диффузии; k – коэффициент градиента энергии; f - вторая производная от свободной энергии по концентрации; B – кинетический фактор. Проведенный анализ показал, что отношение $S_{max}/S_c \approx 1,6$, что близко к теоретическому значению 1,4, а характерная длина концентрационной волны составляет примерно 25 нм. Следовательно, полученные данные позволяют предполагать, что в сплаве происходит перераспределение компонентов по механизму типа спинодального распада.

Таким образом, результаты исследования ЭВОЛЮЦИИ структуры металлических стекол Fe₉₀Zr₁₀ показывают, что до начала кристаллизации в аморфной фазе может происходить расслоение на области разного химического состава, которые потом кристаллизуются образованием С разных кристаллических фаз.

Подобное расслоение на несколько аморфных фаз часто наблюдается в аморфных сплавах на стадиях, предшествующих кристаллизации [188, 189]. Характерной особенностью таких сплавов является их сложный состав и присутствие на диаграмме фазового равновесия нескольких фаз в данной концентрационной области. 5.3. Начальные стадии кристаллизации металлического стекла Cu-Ti-Zr [190]

Кристаллизация тройного сплава системы Zr-Ti-Cu тоже происходит не совсем обычно. На рисунке 5.11 представлена калориметрическая кривая образца, снятая при скорости нагрева 20 К/min. На термограмме присутствует широкий экзотермический максимум, простирающийся в температурном интервале 400-700°C. Этот широкий пик состоит, как минимум, из трех перекрывающихся максимумов. Температуры максимумов первых двух субпиков составляют 491 и 545°C, соответственно.



Рисунок 5.11. Термограмма массивного металлического стекла $Zr_{40}Ti_{10}Cu_{50}$.

После нагрева в калориметре образцы были покрыты слоем окисла. На рисунке. 5.12 приведена рентгенограмма образца, нагретого в калориметре до 508°С (окончание первого субпика DSC) и быстро охлажденного до комнатной температуры. На рентгенограмме присутствуют преимущественно отражения, соответствующие оксиду ZrO₂. Помимо отражений от оксидов наблюдаются слабые отражения от кристаллов меди. После механического снятия поверхностных слоев на рентгенограммах остаются только диффузные

отражения (рис. 5.12, б) и на первый взгляд дифракционные картины свидетельствуют об аморфной структуре.



Рисунок 5.12. Рентгенограмма образца, нагретого в калориметре до 508°С до (а) и после (б) полировки поверхности.

После нагрева до 530°С (середина левой ветви второго субпика DSC) образцы содержат ряд кристаллических фаз. Полировка поверхности образца не приводит к существенному изменению дифракционной картины: отражения от слоя оксида исчезают, а отражения, отвечающие остальным кристаллическим фазам, сохраняются. Таким образом, создается впечатление, что первый субпик на калориметрической кривой обусловлен окислением поверхности образца при сохраняющейся в объеме аморфной фазе, а кристаллизация соответствует более высокотемпературным субпикам на кривой DSC.

Чтобы проверить это предположение, были проведены дополнительные эксперименты. Вес образца для калориметрических исследований был существенно увеличен. В первой серии экспериментов исследовались образцы толщиной 0.2 мм (диаметр образцов составлял 3 мм). В серии дополнительных экспериментов толщина образца составляла 1.5 мм. Таким образом, площадь поверхности была увеличена практически вдвое, в то время как вес образца увеличился в 7.5 раз. В этом случае вклад процесса окисления в суммарный тепловой эффект превращения должен был заметно уменьшиться, т.к. он связан с окислением поверхности. Однако существенного изменения площади первого субпика кривой DSC не произошло. Следовательно, можно считать, что первый субпик связан не только с процессом окисления поверхности.

Как следует из термограммы, кристаллизация аморфного образца происходит, как минимум, в две стадии. Тот же результат был получен и по дилатометрическим исследованиям. Полный объемный эффект кристаллизации составляет около 2%, что является довольно типичной величиной для [36]. Объемный кристаллизации металлических стекол эффект, соответствующий первой стадии превращения, больше объемного эффекта на второй стадии. Большая величина объемного эффекта на первой стадии не согласуется со сделанным ранее заключением о том, что после первой стадии превращения структура остается аморфной. Поэтому естественно было заключить, что во время стадии превращения, соответствующей первому субпику DSC, происходит частичная кристаллизация сплава. Процесс окисления идет параллельно и не оказывает существенного влияния на форму кривых DSC.

Для исследования изменений структуры, соответствующих первой стадии превращения, рентгенограммы снимали после полировки образов, т.е. удаления поверхностного слоя окисла. На рисунке 5.13 представлены рентгенограммы исходного образца (*a*) и образца, нагретого в калориметре до температуры 508°C (*б*) (т.е. до температуры выше температуры конца первого субпика DSC).

173



Рисунок 5.13. Дифрактограммы исходного образца (*a*) и после нагрева до 508°С и последующей полировки поверхности (*б*).

Обе рентгенограммы содержат только широкие максимумы, однако дифракционные картины различаются. полученных заметно Анализ дифрактограмм велся с помощью специальных компьютерных программ, позволяющих коррекцию фона, сглаживание, проводить разделение перекрывающихся максимумов, а также определять полуширины максимумов. Форма диффузного максимума описывалась с помощью гауссиана

$$h \bullet exp(-bx^2),$$

причем подгонка экспериментальной и расчетной кривой проводилась по обоим параметрам: h и b. Следует отметить, что первый максимум кривой (a), отвечающей исходной аморфной фазе, описывается одним гауссианом с высокой степенью точности, полуширина максимума составляет 4.3 в единицах 2 θ (Си К_а излучение), что является достаточно типичной величиной для металлических стекол (рисунок 5.14).



Рисунок 5.14. Аппроксимация первого диффузного максимума исходного образца

Дифрактограмма образца (рисунок 5.13 б), нагретого до температуры окончания первого субпика DSC, отличается от кривых, характерных для металлических стекол. Типичная дифракционная картина от металлической аморфной фазы представляет собой набор диффузных максимумов, первый из которых является наиболее интенсивным и резко отличается по интенсивности от всех последующих; для второго максимума характерно наличие ярко выраженного плеча со стороны больших углов дифракции; а последующие максимумы имеют резко уменьшающуюся интенсивность. При структурной релаксации, предшествующей кристаллизации металлических стекол, высота пиков интерференционной функции увеличивается на 2-3 % [191]. Т.Еgami, исследовавший структурную релаксацию в металлических стеклах, отмечал, что структурная релаксация не является начальной стадией кристаллизации, она ведет к увеличению стабильности аморфного состояния. Подтверждением этому может служить хотя бы тот факт, что изменения второго пика интерференционной функции при структурной релаксации и кристаллизации противоположны [192]. Наблюдаемая после нагрева образца дифракционная

картина, очевидно, не соответствует случаю структурной релаксации аморфной фазы. Нормализованная интенсивность первого максимума на кривой (рисунок 5.13 б) на 10% больше, чем на кривой (a), полуширина этого максимума составляет 3.6 (в единицах 20) по сравнению с 4.3 в предыдущем случае, количество и величина осцилляций заметно больше. Существенно изменилась кривая и в области второго максимума: вместо широкого второго максимума с плечом со стороны больших углов дифракции появились два выраженных максимума, положения которых не совпадают с положениями плечей максимума исходной аморфной фазы. И, наконец, есть еще одно важное различие: первый максимум на дифракционной картине от образца (рисунок. 5.13 ϕ) не удается описать только одним гауссианом, но может быть хорошо описан суммой нескольких (два и более) гауссианов, один из которых соответствует аморфной фазе. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что после первой стадии кристаллизации образцы содержат аморфную и кристаллическую фазы.

Для проверки предположений, выдвинутых на основании рентгенографического анализа, структуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, В том числе И высокоразрешающей. Согласно данным электронной микроскопии исходный образец является полностью аморфным и на электронно-микроскопических изображениях наблюдается только "лабиринтный" высокоразрешающих контраст (mazy contrast), типичный для аморфной фазы. Было обнаружено, что в отличие от него образец (δ) после нагрева до 508°C, соответствующего окончанию первого субпика DSC и рентгенограмме (б) на рис. 5.13, диффузные максимумы, мелкую содержащей только имеет очень Ha 5.15 нанокристаллическую структуру. рисунке приведено высокоразрешающее изображение такой структуры, содержащей чрезвычайно мелкие зерна. На нем для наглядности отмечены изображения некоторых нанокристаллов. Размер нанокристаллов в этой структуре составляет 1-5 нм.



Рисунок 5.15. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение структуры образца после нагрева в калориметре до 508°С.

Ha рисунке 5.16 приведен результат Фурье-преобразования прямого изображения структуры, представленной на рисунке 5.15. Видно, что наблюдаемые максимумы интенсивности соответствуют не одной фазе. начала кристаллизации В аморфной фазе происходит Очевидно, до перераспределение компонентов на масштабе в несколько межатомных расстояний, что и приводит к образованию ультрамелкокристаллической структуры.



Рисунок 5.16. Фурье-трансформанта изображения, показанного на рисунке 5.15.

Таким образом, нагрев аморфного сплава $Zr_{40}Ti_{10}Cu_{50}$ приводит к образованию композитной аморфно-нанокристаллической структуры с экстремально малым размером зерна. Полученные результаты дают основание предполагать, что образующаяся структура является следствием расслоения аморфной матрицы на очень малом масштабе перед началом кристаллизации. Во-первых, растворимость меди в цирконии и циркония в меди (основных компонентов сплава) мала. Так, например, растворимость циркония в меди составляет 0,11 % при 965°C (см. рисунок 5.17).



Рисунок 5.17. Участок фазовой диаграммы медь-цирконий [87]

С понижением температуры растворимость уменьшается. Растворимость меди в цирконии составляет 2.79 ат.% при 850°С и тоже резко падает с температурой [87]. Это означает, что перед началом кристаллизации должно произойти определенное перераспределение компонентов с образованием областей, обедненных медью или цирконием. Во-вторых, результат Фурьеизображения трансформации структуры однозначно свидетельствует 0 присутствии не одной кристаллической фазы.

Рентгенограмма полностью закристаллизованного образца приведена на рисунке 5.18. Структура образца является трехфазной. Основными кристаллическими фазами являются равновесная фаза Cu_8Zr_3 с решеткой пространственной группы Pnma с параметрами a = 7.8686 Å, b = 8.14667 Å, c = 9.9770 Å (отражения помечены ромбиками на рис. 5.14), фаза типа MgZn₂ с решеткой пространственной группы P6₃/mmc и параметрами решетки a = 5.178 ± 0.003 Å, c = 8.352 ± 0.005 Å (крестики) и фаза типа NiTi₂, имеющая решетку пространственной группы Fd3m с параметром a = 7.431 ± 0.005 Å (отражения на рентгенограмме обозначены звездочками).


Рисунок 5.18. Дифрактограмма полностью закристаллизованного сплава (ромбиками помечены отражения, соответствующие фазе Cu₈Zr₃, звездочками – отражения фазы NiTi₂ крестиками - отражения фазы типа MgZn₂)

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что перед началом кристаллизации металлического стекла Zr₄₀Ti₁₀Cu₅₀ в аморфной матрице происходит перераспределение компонентов, которое приводит к образованию ультрамелкой нанокристаллической структуры.

5.4. Начальные стадии кристаллизации металлического стекла Ni-Mo-B [193]

Нагрев и отжиг металлических стекол может осуществляться в двух разных температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования. Считается, что выше температуры стеклования аморфная фаза находится в состоянии переохлажденной жидкости, ниже – в собственно аморфном состоянии. Как отмечалось в главе 1, при переходе через температуру стеклования меняются многие характеристики аморфной фазы, в том числе вязкость, диффузионная подвижность и др. Для большинства металлических стекол температура кристаллизации ниже температуры стеклования, и при нагреве кристаллизация начинается раньше перехода в состояние, в котором облегчены процессы диффузионного массопереноса. Однако имеется группа металлических стекол, для которых температура кристаллизации выше температуры стеклования, и в таких стеклах можно исследовать процессы изменения структуры до кристаллизации в двух температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования. Процессы, происходящие этих двух температурных интервалах, различаются. Так. разных например, при металлических исследовании массивных стекол на основе железа нанокристаллическую структуру удавалось сформировать выше температуры стеклования, в то время как отжиги ниже температуры стеклования не приводили к кристаллизации даже при продолжительности свыше 1000 часов [194].

Для исследования процессов, происходящих в структуре аморфной фазы, был выбрано металлическое стекло состава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ (в другой записи (Ni_{87.5}Mo_{12.5})₈₀B₂₀), у которого температура стеклования ниже температуры кристаллизации. На рисунке 5.19 показана термограмма образца, полученная при скорости нагрева 20 К/мин. Стрелкой указана температура стеклования, составляющая 746 К, температура кристаллизации равна 773 К (начало пика на термограмме).



Рисунок 5.19. Термограмма исходного сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀

Рентгенограмма исходного образца (область первого диффузного максимума) приведена на рисунке 5.20 вместе с соответствующими кривыми металлических стекол системы Ni-Mo-B с разным содержанием бора и молибдена.



Рисунок 5.20. Рентгенограммы исходных аморфных сплавов: $a - (Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}, \delta - (Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}, \epsilon - (Ni_{87.5}Mo_{12.5})_{80}B_{20}$

Видно, что положение диффузного максимума зависит от состава металлического стекла. При увеличении концентрации молибдена, радиус атома которого (R = 1.362 Å) больше радиуса атома Ni (R = 1.246 Å), положение максимума смещается в область меньших углов (кривые a и b), а при увеличении содержания бора (кривая b) – в область больших углов. Наблюдаемая зависимость отражает изменение радиуса первой координационной сферы при изменении химического состава аморфной фазы. При изменении концентрации того или иного компонента в аморфной фазе диффузный максимум на рентгенограммах смещается.

Как уже отмечалось, кривая в на рисунке 5.20 соответствует исходному образцу состава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀. Положение основного диффузного максимума соответствует углу $29 = 44.96^{\circ}$, полуширина $\Delta b = 6.07^{\circ}$ (в единицах 29). После кратковременного нагрева выше температуры стеклования полуширина основного диффузного максимума увеличивается и после отжига при 763 К в течение 5 сек достигает значения 6.08°, после 10-секундного отжига – 6.41° и после 15-секундного – 6.45°. Изменения полуширины после 5-секундного отжига, конечно, находятся в пределах точности эксперимента, однако 10 15 изменения, происходящие за И секунд отжига, однозначно свидетельствуют о значительном уширении диффузного максимума. Такое изменение дифракционной картины свидетельствует о появлении областей с и/или ближним порядком. В этом случае разным химическим составом диффузный представляет собой суперпозицию близко максимум расположенных диффузных пиков, каждый из которых соответствует области аморфной фазы с тем или иным химическим составом. Наблюдаемое в сплаве Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ концентрационное перераспределение компонентов, очевидно, приводит к образованию областей, обогащенных и обедненных молибденом. При температурах выше температуры стеклования этот процесс облегчен благодаря более высоким параметрам диффузионного массопереноса. Таким

образом, перед началом кристаллизации аморфная фаза является неоднородной и состоит из областей с повышенной и пониженной концентрацией молибдена (и, возможно, бора).

При увеличении температуры или времени отжига происходит кристаллизация сплава. На рисунке. 5.21 показана дифрактограмма образца после кратковременного отжига при температуре 773 К, а на рисунке 5.22 – типичная микроструктура образца на начальной стадии кристаллизации при этой температуре. После отжига в течение 30 секунд структура образца состоит из кристаллов размером 5-50 нм, распределенных в аморфной матрице.



Рисунок 5.21. Дифрактограмма сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ после отжига при 773 К в течение 5 мин



Рисунок 5.22. Микроструктура сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ после начальной стадии кристаллизации

Закристаллизованные образцы содержат три кристаллические фазы – две фазы с гранецентрированной решеткой с параметрами 0.3597 ± 0.0003 нм и 0.3541 ± 0.0003 нм, соответственно, а также фазу Ni₃B с орторомбической решеткой.

Наиболее интенсивные отражения на дифракционной картине (рис. 5.21) принадлежат фазе, очень близкой к чистому никелю (фаза 1). Параметр решетки этой фазы немного увеличен по сравнению с чистым никелем и составляет 0.3541 нм (параметр решетки никеля $a_0 = 0.3523$ нм (ASTM 4-850). Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение кристалла фазы 1 представлено на рис. 5.23. Нанокристаллы фазы имеют размер 2-5 нм и являются бездефектными. На приведенном на рисунке 5.23 типичном изображении нанокристалла отсутствуют дислокации, дефекты упаковки и др.



Рисунок 5.23. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Ni

Отражения второй ГЦК фазы (фаза 2) на дифрактограмме имеют меньшую интенсивность, параметр ее решетки на начальной стадии кристаллизации (после 30-секундного отжига при 773 К) составляет 0.3597 HM. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение такого кристалла показано на рисунке 5.24. Нанокристаллы этой фазы имеют заметно большие размеры (20-50 нм) и содержат значительное количество дефектов. На рисунке 5.24 а видно большое количество дефектов упаковки, а на рисунке 5.24 б показано увеличенное изображение участка нанокристалла, обведенного в рамку на рисунке 5.24 а. На рисунке хорошо видно, что приведенный участок кристалла является сильно сдвойникованным и состоит из нескольких двойников.



Рисунок 5.24. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора Мо в Ni (*a*), увеличенное изображение (*б*) участка, обведенного в рамку на рисунке (*a*)

С использованием данных [195] о зависимости параметра решетки твердого раствора Мо в Ni от концентрации Мо, было установлено, что кристаллы фазы 2 представляют собой твердый раствор молибдена в никеле с содержанием Мо около 15 ат.%. По данным EDS анализа состав кристаллов фазы 2 отвечает формуле Ni₈₅Mo₁₅. При анализе присутствие бора в составе фазы не учитывалось, однако совпадение значений, полученных разными методами, в данном случае позволяет заключить, что кристаллы фазы 2 практически не содержат бора.

По мере протекания процесса кристаллизации параметр решетки фазы 2 немного уменьшается и после часового отжига при 773 К составляет 0.3579 нм. Такая величина параметра решетки соответствует 11 ат.% Мо. Изменение параметра решетки при отжиге показано на рисунке 5.25.



Рисунок 5.25. Зависимость параметра решетки фазы 2 от времени отжига

Третьей выделяющейся при кристаллизации фазой является Ni₃B. Эта фаза имеет орторомбическую решетку пространственной группы Pnma с параметрами a = 0.5305 нм, b = 0.6653 нм и c = 0.4421 нм (R-фактор = 0.08). Параметры решетки фазы Ni₃B несколько отличаются от табличных (параметрами a = 0.5211 нм, b = 0.6619 нм и c = 0.4389 нм).

Все три фазы образуются практически одновременно. В процессе кристаллизации параметр решетки фазы 2 немного уменьшается, в то время как параметры решетки борида увеличиваются, при этом объем элементарной ячейки борида изменяется от 155.03 $^{x}10^{-3}$ нм 3 после отжига в течение 30 секунд до 156.13 $^{x}10^{-3}$ нм 3 после часового отжига (рисунок 5.26).



Рисунок 5.26. Изменение объема элементарной ячейки борида при изотермической выдержке

Для определения количественного соотношения фаз и его изменения при отжиге было проведено компьютерное моделирование и сопоставление дифрактограмм экспериментальными. рассчитанных с Для ЭТОГО программа PowderCell [196]. При использовалась расчете И анализе рассматривались возможные изменения как параметров структуры, так и доли каждой из фаз в смеси.

Итак, при кристаллизации сплава образуются три кристаллические фазы: борид Ni₃B и две ГЦК фазы. Как уже отмечалось выше, фаза 2 представляет собой твердый раствор молибдена в никеле, содержащий около 15 ат. Мо. В процессе отжига параметр решетки фазы 2 уменьшается вследствие уменьшения концентрации молибдена в твердом растворе. Естественно фаза формируется в областях. обогащенных предположить, что эта молибденом. Фаза 1 тоже представляет собой твердый раствор молибдена в никеле, однако концентрация молибдена в ней мала и значение параметра решетки близко к его величине в чистом никеле. Очевидно, нанокристаллы этой фазы образуются из аморфных областей, обедненных молибденом. Таким образом, при отжиге выше температуры стеклования в сплаве вначале

происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом, в которых затем формируются нанокристаллы с большим и меньшим содержанием Мо, соответственно. Очевидно, в процессе перераспределения компонентов выше температуры стеклования образуются также и области, обогащенные бором, в которых происходит кристаллизация борида. Кристаллизация каждого типа областей происходит по первичной реакции, никаких ориентационных соотношений между решетками образующихся фаз обнаружено не было.

подробного Результаты анализа дифрактограмм С разложением перекрывающихся максимумов свидетельствуют об также изменении относительной доли фаз в процессе кристаллизации. На рисунке 5.27 показано изменение доли двух ГЦК фаз в зависимости от продолжительности отжига: уменьшение относительной доли Ni и увеличение количества твердого раствора Ni(Mo), при этом содержание борида заметно не меняется и составляет около 75 %.



Рисунок 5.27. Изменение содержания фаз 1 и 2 в процессе кристаллизации

На рентгенограммах наиболее интенсивные линии (111) ГЦК фаз практически совпадают, соответственно, с линиями (220) и (102) борида, поэтому установить последовательность образования фаз сложно. Однако из рисунка 5.26 следует, что в процессе кристаллизации доля фазы 2 увеличивается, а относительное количество фазы 1 уменьшается при незначительно меняющейся доле борида. Этот процесс сопровождается также уменьшением параметра решетки твердого раствора и увеличением ячейки борида.

Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом. При нагреве первыми кристаллизуются области с пониженной концентрацией молибдена (и, естественно, с пониженной температурой кристаллизации), образуются Ni и Ni₃B (последний в областях, обогащенных бором). Затем кристаллизуются области, обогащенные молибденом, при этом образуются фаза 2. Увеличение относительной доли фазы 2 по сравнению с фазой 1 в процессе кристаллизации указывает на продолжающееся образование этой фазы, когда формирование и рост нанокристаллов фазы 1 уже практически прекратился. При продолжении термообработки атомы Мо диффундируют из решетки фазы 2 состава Ni₈₅Mo₁₅ и ее параметр уменьшается. При этом концентрация молибдена в бориде повышается, что приводит к увеличению объема его элементарной ячейки.

При электронно-микроскопическом исследовании большого количества образцов не было замечено никаких ориентационных или иных соотношений между кристаллами разных фаз, образование каждой из них проходило в «своей» области, образующиеся выделения были окружены аморфной матрицей. Кристаллизация областей разного химического состава, очевидно, происходит независимо друг И определяется термической ОТ друга стабильностью области данного химического состава (при меньшей концентрации молибдена температура кристаллизации ниже). Это означает, что при кажущейся эвтектической кристаллизации (одновременном образовании

нескольких фаз), механизм кристаллизации таковым не является, а фактически происходит первичная кристаллизация в каждой из образовавшихся в аморфной фазе областей. Заключение о типе кристаллизации, на первый взгляд, неочевидно. Поскольку каждая область кристаллизуется независимо от других образованием той или иной фазы, складывается впечатление, с ЧТО кристаллизация каждой области является полиморфной. Однако изменения параметров решеток формирующихся кристаллических фаз со временем отжига, представленные на рисунках 5.26 и 5.27, свидетельствуют о том, что элементный состав каждой области не строго соответствует составу образующейся в ней фазы, в процессе кристаллизации меняется химический состав выделяющихся кристаллов, поэтому тип кристаллизации является не полиморфным, а первичным. В пользу первичного, а не эвтектического механизма кристаллизации свидетельствует также и изменение соотношения доли фаз в процессе кристаллизации.

В полностью закристаллизованном сплаве соотношение фаз (фаза 1 + фаза 2)/Ni₃B составляет примерно 1:2.9, что соответствует диаграмме состояния системы.

Как было отмечено выше, нанокристаллы фазы 1 имеют размер 2-5 нм и являются практически совершенными, а нанокристаллы фазы 2 значительно крупнее (20-50 нм) и содержат значительное количество двойников и дефектов упаковки. При дальнейшей эволюции нанокристаллической структуры в случае значительного увеличения размеров кристаллов фазы 1 в них также возможно образование различных дефектов, ведущее К уменьшению степени совершенства кристаллической структуры. Причины разной степени совершенства нанокристаллов ГЦК фаз обсудим ниже (в главе 6).

Таким образом, при отжиге выше температуры стеклования сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ в исходной аморфной фазе формируются аморфные области, обогащенные и обедненные тем или иным компонентом сплава. С ростом температуры или увеличением длительности отжига области каждого типа

кристаллизуются по первичному механизму кристаллизация. При кристаллизации областей, обогащенных Мо, образуются ГЦК кристаллы твердого раствора Мо в Ni, содержащие около 15 ат.% Мо (фаза 2), в областях, обогащенных бором, кристаллизуется борид, а в областях, обедненных молибденом и бором – ГЦК фаза, близкая к чистому никелю (фаза 1).

Ниже температуры стеклования предшествующего кристаллизации фазового расслоения не наблюдается, кристаллизация носит ярко выраженный эвтектический характер.

Аналогичное изменение дифракционной картины наблюдалось и при исследовании процессов фазового расслоения и кристаллизации аморфного сплава Ni₇₀Mo₁₀P₂₀ [197]. В сплаве с фосфором процесс фазового расслоения выше температуры стеклования начинался с увеличения полуширины диффузного максимума, который по мере протекания процесса искажался, что было обусловлено образованием аморфных областей с разной концентрацией компонентов, кристаллизовавшихся впоследствии с образованием разных фаз. Размер таких областей составлял около 100 нм. Расслоение аморфной фазы приводило к образованию областей, обогащенных и обедненных фосфором и, видимо, молибденом. Кристаллизация в этом температурном интервале приводила к образованию групп нанокристаллов размером 20-30 нм, которые граничили непосредственно друг с другом и образовывались по полиморфному механизму. При понижении температуры отжига температуры ниже стеклования происходило изменение механизма кристаллизации: аморфная фаза кристаллизовалась по эвтектическому механизму с образованием эвтектических колоний.

5.5. Расслоение аморфной фазы в процессе получения металлического стекла

Расслоение аморфной фазы может происходить непосредственно во время получения металлического стекла. Обычно при получении

металлических стекол аморфная лента слетает с колеса при температуре, превышающей комнатную, и окончательно охлаждается до комнатной температуры уже после отделения от поверхности охлаждающей подложки (колеса). При уменьшении длины контакта ленты c поверхностью охлаждающей подложки лента сходит с колеса при более высокой температуре, вследствие чего при последующем охлаждении на воздухе в ней могут происходить как процессы структурной релаксации, так и другие перестройки структуры. Примером такого изменения структуры может служить расслоение аморфной фазы в металлическом стекле Al₈₅Ni₁₂Y₃. На рисунке 5.28 приведена рентгенограмма образца после получения



Рисунок 5.28. Рентгенограмма аморфного сплава Al₈₅Ni₁₂Y₃ после закалки.

На рисунке представлены как экспериментальная кривая (черная), так и ее разложение на составляющие (синие кривые) и их сумма (красная кривая). Диффузный максимум состоит ИЗ ярко выраженных двух частей. соответствующих аморфным фазам двум с разными радиусами координационных сфер. Поскольку в исследуемой системе наибольший размер имеют атомы иттрия (радиус атома $R_{\rm Y} = 0,181$ нм, радиус атома никеля $R_{\rm Ni} =$ 0,124 нм, радиус атома алюминия R_{Al} = 0,143 нм), очевидно, что диффузный пик на рентгенограмме, отвечающий меньшим углам, соответствует аморфной фазе, обогащенной иттрием. В аморфной фазе, отвечающей правому диффузному максимуму, содержание иттрия минимально или равно нулю.

При нагреве происходит кристаллизация сплава. На рисунке 5.29 показана дифрактограмма сплава после отжига при 190°С в течение 4 часов. После такой обработки образец является черырехфазным и содержит кристаллы Al, фазы Al₃Ni, и оставшиеся две аморфные фазы. Кристаллизация этих фаз происходит не одновременно: кристаллы алюминия начинают образовываться уже после отжига в течение 1 часа, кристаллы интерметаллида появляются после отжига длительностью около 3 часов. Очевидно, что при двух кристаллических фаз аморфная фаза обогащается выделении этих Действительно, при нагреве до более высокой температуры иттрием. происходит образование интерметаллида Al₃Y. На рисунке 5.29 приведена рентгенограмма сплава $Al_{85}Ni_{12}Y_3$, отожженного 190⁰С в течение 4 часов, на которой черная кривая – экспериментальная, красная – суммарная кривая: результат разложения показанной части спектра на составляющие от аморфных фаз (серые кривые на рисунке) и кристаллических фаз Al (звездочки) и фазы Al₃Ni (треугольники). Чтобы не загромождать рисунок индексы hkl, соответствующими дифракционным отражениям от кристаллических фаз, не нанесены на рисунок, а их положения просто обозначены символами.



Рисунок 5.29. Рентгенограмма сплава $Al_{85}Ni_{12}Y_3$, отожженного при 190⁰С в течение 4 часов

Таким образом, приведенные выше рентгенограммы свидетельствуют о получения структура металлического TOM, ЧТО после стекла является двухфазной и содержит аморфные фазы, обогащенные и обедненные иттрием, при нагреве которых происходит образование двух разных кристаллических фаз. Полученные результаты не исключают возможности присутствия и третьей аморфной фазы, и первое гало может представлять собой суперпозицию двух аморфных фаз с разным содержанием иттрия. Поскольку ни никель, ни иттрий не растворяются в алюминии, здесь, в принципе, здесь возможна реализация разных путей изменения структуры:

- выделение первичных кристаллов алюминия из аморфной матрицы, обогащенной иттрием с изменением ее состава в сторону Al₇₅Y₂₅, при этом области аморфной фазы, обогащенной никелем, кристаллизуются независимо по полиморфной реакции;

- выделение первичных кристаллов алюминия из каждой из аморфных фаз с соответствующим изменением состава каждой из них;

- выделение первичных кристаллов алюминия из третьей аморфной фазы, обогащенной алюминием с изменением ее состава, и, конечно,

- непрерывное изменение состава аморфной фазы в процессе и расслоения, и кристаллизации.

Имеющихся данных недостаточно для полного описания эволюции структуры металлического стекла, полученного в указанных выше условиях, однако этот пример наглядно демонстрирует, что

 образование нескольких аморфных фаз возможно в процессе получения металлического стекла и

- аморфные фазы разного химического состава кристаллизуются с образованием разных кристаллических фаз.

5.6. Расслоение аморфной фазы в процессе кристаллизации

Рассмотренные выше случаи касались изменения аморфной фазы при нагреве до начала кристаллизации. Однако нами было обнаружено, что этот процесс может сопровождать начальные стадии кристаллизации. При первичной кристаллизации металлических стекол происходит образование кристаллов, как правило, основного металлического компонента сплава или твердого раствора на его основе, при этом остающаяся аморфная матрица меняет свой состав, обедняясь этим компонентом, но оставаясь в среднем однородной. При исследовании кристаллизации металлических стекол системы Al-Ni-Y было обнаружено, что при выделении нанокристаллов алюминия (первая стадия кристаллизации) оставшаяся аморфная матрица не просто меняет свой состав: в ней образуются области с разным составом и разным ближним порядком, т.е. происходит расслоение на две аморфные фазы. Исследования проводились на сплавах системы Al-Ni-Y с одинаковым содержанием алюминия (88 ат.%) и разным соотношением никеля и иттрия $(Al_{88}Ni_{10}Y_2 \ u \ Al_{88}Ni_6Y_6)$ [198, 199]. Металлические стекла были получены скоростной закалкой расплава и после получения были аморфными. На рисунке 5.30 приведены рентгенограммы металлических стекол непосредственно после закалки.



Рисунок 5.30. Рентгенограммы аморфных сплавов: $1 - Al_{88}Ni_{10}Y_2$, 2 - $Al_{88}Ni_6Y_6$.

При нагреве происходит кристаллизация аморфной фазы. На рисунке 5.31 *а* показана термограмма сплава $Al_{88}Ni_6Y_6$ (сплав 1), а на рис. 5.31 б – термограмма сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ (сплав 2).



Рисунок 5.31 Термограммы сплавов $Al_{88}Ni_6Y_6$ (a) и $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ (б)

Видно, что кристаллизация сплавов происходит в несколько стадий. Параметры кристаллизации зависят от химического состава сплава, но общая картина тепловыделения одинакова и типична для сплавов системы Al-Ni-P3M [200]. Как следует из термограмм (рисунок 5.31) температуры и тепловой эффект первой стадии кристаллизации составляют 186°С и 41,4 Дж/г для сплава 1 и 159°С и 43.3 Дж/г для сплава 2. С увеличением концентрации иттрия температура кристаллизации повышается.

При нагреве аморфная фаза в обоих сплавах кристаллизуются по первичному механизму с образованием кристаллов Al. Типичная микроструктура после окончания первой стадии кристаллизации показана на рисунке 5.32.



Рисунок 5.32. Типичная микроструктура сплавов после окончания первой стадии: кристаллизации (светлопольное (*a*) и темнопольное (*б*) изображения)

После окончания первой стадии кристаллизации образцы состоят из выделений нанокристаллов Al и оставшейся аморфной матрицы. Для исследования влияния элементного состава на процессы нанокристаллизации изучалась структура образцов, находящихся в одинаковом структурном нагретых температуры, когда процессы первичной состоянии до кристаллизации завершены, для этого использовались образцы, нагретые в калориметре с одинаковой скоростью (20°C/min) до температуры 280°С и охлажденные до комнатной температуры. Для обоих сплавов эта точка оказывается выше первого экзотермического пика на термограммах и соответствует ситуации, когда первая стадия кристаллизации уже завершена, а вторая еще не начинается.

Как следует из полученных дифрактограмм (рисунок 5.33), структура обоих образцов является двухфазной и состоит из кристаллов алюминия и оставшейся аморфной фазы. Данные рентгеноструктурного исследования согласуются С результатами исследований полностью методами просвечивающей электронной микроскопии. Параметр решетки нанокристаллической фазы соответствует значениям параметра решетки алюминия и, таким образом, нанокристаллы являются однокомпонентными и Образование представляют собой выделения чистого алюминия. согласуется с диаграммами фазового нанокристаллов чистого алюминия равновесия, поскольку ни никель, ни иттрий в алюминии не растворяются [87].



Рисунок 5.33. Дифрактограммы сплавов 1 (кривая *a*) и 2 (кривая *б*) после нагрева до температуры 280°С.

На рисунке 5.34 *а, б* показано разложение начальной части спектров после вычитания фона. При разложении пиков на составляющие были учтены параметры диффузных максимумов исходных аморфных образцов. Значения положения диффузного пика и его полуширины, полученные для каждого из сплавов при аппроксимации кривых исходных аморфных образцов (рисунок 5.30), использовались при разложении соответствующих пиков на рентгенограммах отожженных образцов, представленных на рисунке 5.33. Интенсивность диффузных максимумов, естественно, не фиксировалась, поскольку эта величина отражает долю аморфной фазы в образце.



Рисунок 5.34. Начальные участки рентгенограмм для сплавов Al₈₈Ni₁₀Y₂ (*a*) и Al₈₈Ni₆Y₆ (*б*): экспериментальные спектры и разложение начальной части спектров.

Результаты проведенного разложения показывают, что при внешнем сходстве экспериментальных кривых вклад в них дифракционных и диффузных составляющих (от нанокристаллической и аморфной фаз, соответственно) оказывается существенно различным. В сплаве с меньшим содержанием иттрия (и большим содержанием никеля) (рисунок 5.34 а) диффузное гало от аморфной фазы смещается в область больших углов по сравнению с положением гало от исходной аморфной. Известно, что положения максимумов интенсивности рассеяния определяют радиус первой координационной сферы R₁, причем

$$R_1 = 7.73/(S_1)_{max} = 14.06/(S_2)_{max} = 20.46/(S_3)_{max}$$
, (5.1)

(где $(S_1)_{max} = 4\pi(\sin\theta / \lambda)$ - волновой вектор, соответствующий первому (второму, третьему... максимуму кривой интенсивности), θ - угол рассеяния, λ - длина волны используемого излучения) [11]. Как уже отмечалось ранее, поскольку для металлических стекол первый максимум значительно интенсивнее всех последующих, радиус первой координационной сферы обычно определяют по его положению.

Наблюдаемое смещение диффузного гало на рентгенограммах сплава 2 $(Al_{88}Ni_{10}Y_2)$ в сторону больших углов указывает на уменьшение радиуса первой координационной сферы аморфной фазы в процессе образования и роста нанокристаллов. В сплаве 1 $(Al_{88}Ni_6Y_6)$ с большей концентрацией иттрия (рисунок 5.34 б) наряду с основным максимумом на рентгенограммах появляется дополнительный диффузный максимум со стороны меньших углов. При этом основной максимум немного смещается в область больших углов. Это указывает на появление в аморфной фазе областей иного (измененного) химического состава, т.е. происходит образование смеси двух аморфных фаз. Поскольку дополнительный диффузный максимум находится на кривой со стороны меньших углов, это означает, что появившиеся области новой аморфной фазы характеризуются большим радиусом первой координационной сферы.

Размеры нанокристаллов определялись по параметрам дифракционных пиков. Из сравнения рисунков 5.34 *а* и 5.34 б видно, что полуширина линий, отвечающих пикам алюминия, различна и уменьшается при увеличении концентрации Y. Это означает, что с увеличением концентрации иттрия размер нанокристаллов возрастает. Определенный по формуле Селякова-Шеррера средний размер нанокристаллов составляет ~13 нм в сплаве с 2 ат.% Y и ~17 нм в сплаве с 6 ат.%.

Еще одним важным параметром является соотношение структурных составляющих или доли аморфной и нанокристаллической фаз. При разложении спектров на составляющие (как, например, показано на рисунках 5.34 а и 5.34 б) сравнивались не только положения максимумов, но и их интегральные интенсивности, отражающие долю каждой и фаз. Было установлено, наряду с увеличением размера нанокристаллов что при концентрации редкоземельного повышении компонента доля нанокристаллической фазы уменьшается, т.е. сплаве 1 В количество нанокристаллической фазы (алюминия) меньше, чем в сплаве 2.

Таким образом, структура сплавов после окончания первой стадии кристаллизации является нанокристаллической и состоит из нанокристаллов алюминия, хаотически распределенных в аморфной матрице. С увеличением концентрации иттрия размер нанокристаллов увеличивается, а доля Образование нанокристаллической фазы уменьшается. нанокристаллов первичному механизму кристаллизации. Оно происходит ПО должно сопровождаться изменением химического состава остающейся аморфной фазы, что и наблюдается экспериментально. Изменение состава аморфной фазы проявляется в изменении положения диффузного максимума (в сплаве 2) и появлении дополнительного диффузного максимума в сплаве 1.

Как было отмечено выше, изменение положения диффузного максимума на рентгенограммах отражает изменение радиуса первой координационной сферы. Для определения кратчайшего расстояния между атомами используется модифицированное уравнение Вульфа-Брэггов [11] или уравнение Эренфеста, согласно которому

$$2R_1 \sin\theta = 1.23 \lambda \quad (5.2).$$

Естественно, радиус первой координационной сферы зависит от размеров атомов, входящих в состав сплава. В исследуемой системе наибольший размер имеют атомы иттрия (радиус атома $R_Y = 0.181$ нм), наименьший - атомы никеля ($R_{Ni} = 0.124$ нм) и средний – атомы алюминия ($R_{Al} = 0.143$ нм). Сдвиг гало на рентгенограммах в сторону больших углов в сплаве 2 (с большим содержанием никеля) означает уменьшение радиуса первой координационной сферы. Такое изменение может быть связано с обогащением аморфной фазы никелем при выделении в процессе кристаллизации нанокристаллов алюминия.

Используя уравнение (2), можно определить радиус первой координационной сферы аморфной фазы, как для исходных аморфных сплавов, так и после окончания первой стадии кристаллизации.

В случае сплава 1, содержащего по 6 ат.% Ni и Y, после окончания кристаллизации наблюдается первичной появление дополнительного диффузного максимума со стороны меньших углов. Это означает, что в аморфной матрице происходит расслоение на области разного химического возможно, с разным ближним порядком. Радиус первой состава и. координационной сферы исходной аморфной фазы составляет 0.289 нм. Образование дополнительного гало со стороны меньших углов указывает на появление второй аморфной фазы с большим радиусом первой координационной сферы. При этом, как отмечалось выше, основной максимум немного смещается в область больших углов. Радиусы координационных сфер для этих двух аморфных фаз, вычисленные по формуле (2), составляют 0.286 и 0.297 нм, соответственно. Очевидно, что аморфная фаза с большим радиусом первой координационной сферы обогащена иттрием. Возможно, расслоение аморфной матрицы на области, обогащенные и относительно обедненные иттрием, является неким предварительным этапом следующих стадий

кристаллизации, приводящих к образованию кристаллических фаз Al₃Ni (на второй стадии) и Al₃Y (на последней стадии кристаллизации).

Для сплава 2 радиус первой координационной сферы исходной аморфной фазы составляет 0.287 нм. Это значение немного меньше радиуса первой координационной сферы сплава 1, что связано с разной концентрацией иттрия. После окончания первичной кристаллизации радиус первой координационной сферы уменьшается до 0.267 нм, что указывает на более высокое содержание никеля в аморфной фазе после окончания первой стадии кристаллизации. В сплаве 2 содержание иттрия мало (2 ат. %) и, очевидно, более крупные атомы иттрия из-за малой доли слабо влияют на радиус первой координационной сферы.

Следует отметить малое значение радиуса первой координационной сферы аморфной фазы после окончания первой стадии кристаллизации. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными. В работе [201] отмечалось, что поскольку металлические стекла на основе алюминия обычно содержат очень много алюминия, растворенные атомы переходного и редкоземельного компонента в качестве соседей имеют только атомы алюминия. Определенные по рентгеновским данным длины связей показывают, что длины связи Al-TM меньше суммы радиусов этих атомов, что указывает на гибридизацию электронных орбиталей [202, 203]. Длина связей в паре Al-RE близка к сумме радиусов атомов пары. Таким образом, в парах Al-TM существуют определенные электронные взаимодействия, в то время как в парах Al-RE наблюдается типичная металлическая связь. Egami [204] считает, что сильное ковалентно-подобное взаимодействие, например, в парах Al-Fe обусловлено гибридизацией 3d- электронов Fe c sp-электронами Al. Такое укорочение длины связи типично для металлических стекол систем Al - (Fe, Co, Ni, Cu) - (Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy) [205 - 208].

Таким образом, сравнительно небольшое изменение концентрации редкоземельного металла приводит к значительному изменению поведения

аморфной фазы до начала второй стадии кристаллизации. До некоторого «критического» значения концентрации редкоземельного металла первичная кристаллизация приводит просто к изменению состава исходной аморфной матрицы, что и соответствует диаграмме состояния и проявляется на рентгенограммах сдвигом диффузного (сплав 2). Доля максимума нанокристаллической фазы после первой стадии кристаллизации обычно не превышает 25%. Если считать, что выделяющиеся на первой стадии кристаллизации нанокристаллы алюминия составляют 25%, то это означает, что состав аморфной фазы в сплаве 2 меняется от $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ до $Al_{84}Ni_{13}Y_2$. Такое изменение состава аморфной фазы приводит не к ярко выраженному химическому расслоению фазы, а к появлению нескольких аморфных фаз с близкими значениями радиуса первой координационной сферы. В принципе, подобный механизм распада аморфной фазы предполагался в ряде работ [47]. Так, например, в [40] отмечалось, что, по крайней мере, на начальных стадиях кристаллизации процесс является спинодальным, причем длина концентрационной волны составляет около 20 нм.

При увеличении концентрации редкоземельного компонента выше «критической» происходит явно выраженное расслоение аморфной фазы. В сплаве 1 при выделении нанокристаллов алюминия по первичной реакции следовало бы ожидать изменения состава аморфной фазы от Al₈₈Ni₆Y₆ к Al₈₄Ni₈Y₈. По-видимому, аморфная фаза такого состава является нестабильной, что и приводит к ее расслоению. В принципе, способность к образованию аморфной фазы связана с глубокими эвтектиками на диаграммах фазового равновесия, указывающими на большую отрицательную теплоту смешения [209]. Однако существуют системы, обнаруживающие, по крайней мере, в малых областях концентраций другое поведение, т.е. положительную теплоту [210-212]. должна смешения Следовательно, существовать область концентраций, в которой свободная энергия смеси двух аморфных фаз меньше, чем одной аморфной фазы. В этой области концентраций аморфная фаза может распадаться на две аморфные фазы. Следует также отметить ряд работ [213-214], вышедших в последнее время, авторы которых показали наличие расслоения в многокомпонентных металлических стеклах в случае, если положительная (хотя и очень небольшая) положительная энтальпия смешения наблюдается хотя бы для двух компонентов, входящих в состав сплава.

Следует отметить, что два исследованных сплава сильно отличаются по соотношению атомных концентраций Ni/Y (1:1 в сплаве 1 и 5:1 в сплаве 2). Равновесная фазовая диаграмма Ni-Y очень богата интерметаллическими соединениями, начиная от Ni₁₇Y₂ и кончая NiY₃ [87], поэтому в расплаве перед закалкой (и, соответственно, в аморфном сплаве после закалки) возможно присутствие кластеров разного состава и с разным ближним порядком, что может способствовать расслоению.

Выводы по главе 5

Исследовано влияние термического воздействия на структуру металлических стекол. Выявлены закономерности эволюции структуры аморфной фазы, приводящие к ее расслоению: образованию нескольких аморфных фаз разного химического состава и с разным типом ближнего порядка.

1. Установлено, что в металлических стеклах на основе железа отжиг ниже температуры кристаллизации приводит к расслоению аморфной фазы на области, различающиеся по составу и/или типу ближнего порядка, характеризующиеся разным значением температуры Кюри.

2. что при термообработке до начала кристаллизации в Обнаружено, аморфной фазе состава Fe₉₀Zr₁₀ происходит расслоение на области разного химического состава, которые позже кристаллизуются с образованием разных кристаллических фаз. Особенности процесса указывают на механизм непрерывных превращений: спинодальный распад или непрерывное упорядочение.

3. Обнаружено, что в металлических стеклах системы Cu-Ti-Zr при кристаллизации образуется нанокристаллическая структура с размером кристаллов 2-5 нм, дифракционная картина от которой очень похожа на картину рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой. Выдвинуто предположение о том, что образованию такой структуры предшествует расслоение аморфной фазы на масштабе в несколько межплоскостных расстояний.

4. Исследованы процессы расслоения аморфной фазы выше температуры стеклования. Установлено, что выше температуры стеклования в металлическом стекле Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные различными компонентами сплава. При увеличении температуры или продолжительности отжига эти области кристаллизуется независимо друг от друга. Кристаллизация

протекает по первичному механизму при кажущемся эвтектическом характере кристаллизации.

5. Показано, что при уменьшении скорости охлаждения при закалке расслоение аморфной фазы может осуществляться уже в процессе охлаждения (на примере металлического стекла Al₈₅Ni₁₂Y₃).

6. Обнаружено, что расслоение аморфной фазы может идти не только до начала, но и в процессе первичной кристаллизации: на первой стадии кристаллизации во время выделения нанокристаллов основного металлического компонента в остающейся аморфной матрице происходят изменения, приводящие к образованию новых аморфных фаз. Новые фазы характеризуются разными радиусами первой координационной сферы, положения диффузных максимумов свидетельствуют о разном химическом составе новых аморфных фаз (металлические стекла системы Al-Ni-Y).

Глава 6. Изменения структуры аморфной фазы под действием деформации

Расслоение аморфной фазы при термообработке исследовалось рядом авторов. Гораздо в меньшей степени изучались изменения в структуре аморфной фазы в процессе деформации. Хотя на ранних этапах изучения металлических стекол было установлено, что деформация аморфной фазы локализуется в определенных областях – полосах сдвига, изучались места выхода полос сдвига на поверхность образца, их релаксация при отжиге и пр., собственно изменениям структуры до последнего времени уделялось мало внимания. Приведенные ниже результаты касаются как изменений структуры в аморфном состоянии, так и на ранних стадиях кристаллизации.

6.1. Изменения аморфной фазы при пластической деформации [215]

Исследования влияния пластической деформации на структуру металлических стекол проводились на сплаве состава Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, полученном в виде ленты закалкой расплава на быстровращающееся колесо. Деформация образцов осуществлялась методом многократной прокатки. Величина деформации менялась от 10 до 38%.

При исследовании структуры образцов использовались следующие подходы:

- использовалось рентгеновское излучение с разной длиной волны Со K_{α} и Мо K_{α} ,

- исследования проводились в геометрии «на отражение» в условиях, когда направление рентгеновского пучка было параллельно или перпендикулярно направлению прокатки.

После получения образцы были аморфными, на рентгенограммах и электронограммах не наблюдалось никаких признаков кристаллических фаз. Как было указано выше, съемка рентгенограмм проводилась в условиях,

когда направление рентгеновского пучка было направлено вдоль или поперек направления прокатки, т.е. вдоль или поперек ленты. Для исходных образцов рентгенограммы, полученные при съемках в двух разных ориентациях, были идентичны.

После деформации рентгенограммы образца, снятые при разной его ориентации относительно направления рентгеновского пучка, отличались друг от друга. На рисунке 6.1 показана рентгенограмма образца после прокатки со степенью деформации 38%, снятая в Со К_{α} излучении. Помимо диффузных кривых рассеяния от аморфного образца на рентгенограмме присутствует пик от подложки (2 θ = 33,15°) (Si, отражение (111)), который при анализе удобно использовать в качестве репера. Одинаковые положения репера в обоих случаях указывают на одинаковое положение образцов во время съемки (отсутствие смещения из центра фокусировки).



Рисунок 6.1. Рентгенограмма деформированного образца, снятая в Со K_α излучении (1 – направления рентгеновского пучка и прокатки совпадают, 2 – направления рентгеновского пучка и прокатки взаимно перпендикулярны)

На рисунке 6.2 для наглядности представлен начальный участок рентгенограмм, приведенных на рисунке 6.1. Видно, что диффузные максимумы от образца, полученные для разной взаимной ориентации рентгеновского пучка и образца, смещены относительно друг друга.



Рисунок 6.2. Начальная часть рентгенограммы, показанной на рисунке 6.1.

Аналогичные исследования были проведены и при использовании молибденового излучения (рисунок 6.3). Такого заметного различия в положении диффузных максимумов, как в случае съемки с использованием кобальтового излучения, не обнаружено, однако обработка спектров показала, что положения максимумов также немного различаются. Результаты обработки рентгенограмм сведены в таблице 6.1.



Рисунок 6.3. Рентгенограмма деформированного образца, снятая в Мо К_α излучении (1 – направления рентгеновского пучка и прокатки совпадают, 2 – взаимно перпендикулярны)

Таблица 6.1. Положения первого диффузного максимума 20 и рассчитанные значения радиуса первой координационной сферы R₁ для разных условий съемки (направление рентгеновского пучка параллельно и перпендикулярно направлению деформации)

Параллельно				Перпендикулярно			
Co K _α .	Mo K_{α}	Co K _α ,	Mo K_{α}	$Co K_{\alpha}$	Mo K _a	Co K _α ,	Mo K_{α}
20	20	R_1 (Å)	R ₁ (Å)	20	20	R_1 (Å)	R_1 (Å)
(град.)	(град.)	(±0.001)	(± 0.003)	(град)	(град.)	(±0.001)	(± 0.003)
(±0.02)	(±0.01)			(±0.02)	(±0.01)		
49.3	19.12	2.635	2.626	49.7	19.20	2.615	2.616
Для определения кратчайшего расстояния между атомами R₁ в металлических стеклах использовалось уравнение Эренфеста

$$2R_1 \sin\theta = 1.23 \lambda \tag{6.1},$$

где λ - длина волны используемого излучения. Рассчитанные значения R₁ также приведены в таблице 6.1. Полученные результаты по изменению положения первого максимума на рентгенограммах означают, что в процессе деформирования структура аморфной фазы меняется. Наблюдаемый эффект уменьшается со временем. При повторных съемках через 30 суток эффект заметно ослабевает.

Из приведенных выше рентгенограмм следует, что

- в рассеянии рентгеновских лучей деформированными образцами вдоль и поперек направления деформации, существует различие (анизотропия) проявляющееся в разном положении диффузных максимумов на рентгенограммах при съемке образца вдоль и поперек направления прокатки;

- величина этой анизотропии уменьшается, если в эксперименте используется более жесткое излучение;

- анизотропия ослабевает со временем.

Первый результат не является совершенно неожиданным. Ранее при исследовании прокатанных лент сплава $Pd_{80}Si_{20}$ наблюдалось смещение положения первого пика структурного фактора в сторону меньших углов [63]. Этот результат согласуется с полученным нами. Как отмечалось в главе 1, влияние упругой деформации растяжением на структуру металлических стекол в области упругих напряжений изучалось на группе сплавов на основе циркония [104-106]. Полученные результаты однозначно свидетельствовали об эллиптическом характере первой координационной «сферы».

Важным отличием полученных результатов от данных, приведенных в работах [104-106], является использование разных условий съемки. Авторы

[104-106] образцов, исследовали структуру используя геометрию «прохождения», в то время как нами использовалась геометрия «отражения». На первый взгляд, такая геометрия съемки не может привести к полученным в работе результатам, поскольку наблюдаемое рассеяние соответствует атомным колонкам, расположенным вдоль вектора рассеяния, который перпендикулярен поверхности ленты. И, действительно, при использовании очень узкого пучка эффект практически отсутствует. В нашем эксперименте мы использовали широкие щели (расходимость пучка составляла 1°), в результате чего фиксируемый сигнал формировался не только от атомов, расположенных вдоль «основного» вектора рассеяния (ОF на рисунке 6.4) (вдоль ОС), но и от атомов, которые находятся в области, ограниченной векторами E1D1 и E2D2. Если расстояние между атомами в аморфной фазе после прокатки будет разным в направлениях вдоль и поперек направления прокатки, то за счет расходимости пучка этот эффект можно будет зафиксировать. Это положение согласуется и с приведенной выше экспериментальной зависимостью эффекта от расходимости пучка: с уменьшением расходимости эффект ослабевает.



Рисунок 6.4. Схема рассеяния и регистрации рентгеновского пучка (А – источник излучения, В – детектор)

Таким образом, обнаруженное различие в рассеянии рентгеновских лучей деформированными образцами вдоль и поперек направления деформации, как и в случае [104-106], обусловлено разным средним расстоянием между атомами вдоль направления прокатки И В перпендикулярном направлении, т.е. эллипсоидальной формой первой координационной «сферы». В образцы нашем исследовании деформировались не упруго, а пластически, и анизотропия структуры сохранялась после снятия пластической деформации, поэтому причины, вызывающие изменение расстояний между атомами, могут быть более сложными.

Как известно, в соответствии с законом Гука, при упругой деформации удлинение линейно зависит от напряжения [6]. При более высоких нагрузках эта зависимость отклоняется от линейного закона, в том числе и для аморфных сплавов. Если при снятии нагрузки форма образца полностью не восстанавливается, т.е. возникает так называемая петля механического гистерезиса, то это свидетельствует уже о неупругой деформации материала. Энергия, соответствующая площади этой петли, связана со смещением атомов в более устойчивые положения. Величина таких смещений в аморфных сплавах, как правило, примерно на порядок больше, чем в кристаллических сплавах [6]. Неупругая деформация металлических стекол обусловлена характерным для них свободным объемом: если свободный объем мал, то мала и неупругая деформация. Поэтому неупругость связана и со степенью релаксации структуры, при которой происходит уменьшение свободного объема. Неупругая деформация уменьшается после отжига, при котором происходит структурная релаксация [6].

Дальнейшая пластическая деформация аморфных сплавов осуществляется путем образования и распространения полос сдвига. Полосы сдвига и ступени скольжения наблюдались для ряда аморфных сплавов. Согласно литературным данным [65] полосы сдвига ориентированы под

218

углом 55 ± 5° к направлению деформации. Еще одной особенностью пластической деформации аморфных сплавов является увеличение концентрации свободного объема в полосах, т.е. увеличения среднего расстояния между атомами. При отжиге различия в структуре полос сдвига и окружающей матрицы могут полностью или частично исчезать.

Рассмотрим наши результаты с учетом перечисленных факторов. Следует отметить, что значения, приведенные в таблице 6.1, рассчитаны исходя из предположения об изменении диффузного гало от аморфной фазы в процессе деформации. При этом считалось, что образцы являются однофазными и содержат только одну аморфную фазу. Однако реальная картина представляется более сложной.

Во-первых, после прокатки образцы были деформированы пластически 40%. Поскольку полосы примерно на сдвига являются местами разупорядоченной структуры аморфной фазы и областями пониженной плотности материала, в которых среднее расстояние между атомами несколько больше, чем в основной аморфной матрице, структуру деформированных образцов можно рассматривать как «двухфазную», в которой первой «фазой» является исходный аморфный сплав, а второй – материал в полосах сдвига. Тогда диффузные пики на рентгенограммах могут представлять собой суперпозицию двух диффузных максимумов от каждой из «фаз». Однако следует иметь в виду, что доля материала в полосах сдвига невелика, поэтому его вклад в рассеяние будет незначительным. Кроме того, образование полос сдвига само по себе не объясняет анизотропию рассеяния.

Во-вторых, помимо деформации путем образования и распространения полос сдвига аморфная фаза деформируется и однородно (неупруго). Неупругая деформация при прокатке приводит к анизотропному увеличению расстояния между атомами и, следовательно, к изменению формы первой координационной сферы аморфной фазы. В этом случае изменение картины

219

рассеяния рентгеновских лучей будет аналогично представленной в работах [104], в которых наблюдали переход от сферической картины рассеяния к эллиптической процессе В растяжения аморфного сплава Zr₆₄₁₃Cu₁₅₇₅Ni₁₀₁₂Al₁₀. Из таблицы 5.1 легко вычислить, что различие в кратчайших расстояниях между атомами, рассчитанных по уравнению Эренфеста вдоль и поперек направления прокатки, составляет доли процента. Подобные результаты были также получены в работе [216], авторы которой также связывали наблюдаемый эффект с неупругой деформацией - атомными неустойчивых перестройками В топологически областях аморфного материала.

Существует три возможных варианта изменения структуры:

- анизотропное изменение структуры (неупругая деформация) основной части аморфной фазы (свободной от полос сдвига),

- деформация в полосах сдвига (области локализации пластического течения),

- деформация всего образца (и в полосах сдвига, и в свободных от них зонах). Можно оценить долю материала, находящегося в полосах сдвига. При ширине полосы сдвига около 1 µm и расстоянии между полосами порядка толщины ленты (~ 40 µm) (что представляется разумным при деформации прокаткой) доля материала в полосах сдвига составляет всего несколько процентов. Как отмечено выше, вклад таких областей в рассеяние незначителен. Поэтому хотя, в принципе, рассеяние от них и может вызвать уширение или искажение формы диффузного максимума, из-за малой доли этих областей подобных эффектов не наблюдается. Таким образом, обнаруженный эффект смещения диффузных пиков при съемке деформированных образцов вдоль направления прокатки не может быть обусловлен изменением состояния материала в полосах сдвига, а связан с неупругой деформацией основной части образца. Естественно, это не исключает иную структуру материала в полосах сдвига, но из-за небольшого вклада в рассеяние оценить ее долю не представляется возможным. В полном соответствии с высказанными положениями о неупругой деформации как причине наблюдаемого эффекта находится и тот результат, что при вылеживании деформированного образца (при котором проходит релаксация) искажение первой координационной сферы уменьшается.

Другим важным результатом является различие в степени искажения координационной сферы при съемках В ДВУХ разных излучениях. Необходимо отметить также, что наблюдаемое различие в величине эффекта при использовании разного излучения может быть связано не только с обсуждаемой выше разницей в величине области, с которой получается информация. Известно, при прокатке приповерхностные области образца обычно деформируются в большей степени, чем расположенные вдали от поверхности. Может ли это объяснить наблюдаемый эффект? Для ответа на были проанализированы результаты, полученные ЭТОТ вопрос при применении каждого из излучений. При использовании изучений с разными длинами волн (1.789 Å для Co K_α и 0.709 Å для Мо K_α) из-за разной глубины проникновения рентгеновских лучей в образец исследуемая область образца оказывается разной по глубине. В таблице 6.2 приведены массовые коэффициенты поглощения компонентов сплава для каждого из излучений. [172].

Компонент сплава	μ/ρ (Co K _{α}), cm ² /g	μ/ρ (Mo K _{α})
		cm ² /g
Pd	304	24.1
Ni	70.5	46.6
Р	114	7.89
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	172.6	29.86

Таблица 6.2. Массовые коэффициенты поглощения

Если учесть, что интенсивность рассеяния I пропорциональна

 $I \sim I_{o} \exp(-\mu t)$ (6.2),

где I_o – интенсивность падающего пучка, µ – коэффициент поглощения, а t – глубина и оценить глубину проникновения рентгеновских лучей по стандартной процедуре (вычисления глубины, на которой интенсивность излучения меняется в е раз), то легко подсчитать, что для использованных излучений глубина проникновения отличается в ~5,8 раза. Более корректное сравнение, выполненное с учетом разных угловых положений основного диффузного максимума ($2\theta = 49.7^{\circ}$ для (Co K_a) и $2\theta = 19.2^{\circ}$ для (Mo K_a) дает несколько меньшую разницу (в 2.3 раза). Однако в любом случае понятно, что при исследовании структуры образцов в более мягком (кобальтовом) излучении основной вклад в рассеяние дает приповерхностный слой глубиной не более 3 микронов, в то время как при исследовании в более жестком (молибденовом) излучении мы получаем информацию с более глубоких слоев образца. Таким образом, поскольку наблюдаемые нами изменения дифракционной картины в большей степени выражены при использовании более мягкого излучения, то это означает, что изменения структуры наиболее значительны в приповерхностном слое образца.

Таким образом, обнаруженный эффект смещения диффузных пиков при съемке деформированных образцов вдоль направления прокатки не может быть обусловлен изменением состояния материала в полосах сдвига, а связан с неупругой деформацией основной части образца. В полном соответствии с высказанными положениями о неупругой деформации как причине наблюдаемого эффекта находится и тот результат, что при вылеживании деформированного образца (при котором проходит релаксация) искажение первой координационной сферы уменьшается.

6.2. Расслоение аморфной фазы при деформации и начальные стадии кристаллизации деформированных металлических стекол

Под действием деформации могут происходить как процессы расслоения аморфной фазы, так и процессы формирования нанокристаллической структуры. Рассмотрим примеры каждого из этих процессов.

6.2.1. Деформация аморфных сплавов Al₈₈Ni₂Y₁₀ и Al₈₈Ni₁₀Y₂ [217]

Аморфные сплавы $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ и $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ были получены в виде лент закалкой расплава на быстро вращающееся колесо. Скорость охлаждения составляла ~ 10⁶ градусов в секунду, ширина полученных лент была ~3 мм, а толщина ~ 40 мкм. Полученные закалкой из расплава ленты были аморфными, на рентгенограммах и электронограммах не наблюдалось никаких признаков кристаллических фаз. Рентгенограммы металлических стекол после получения аналогичны представленным на рисунке 5.30. Температура кристаллизации сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ при нагреве со скоростью 20° С/мин составляла 168°С, а сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ - 182°С, ниже этих температур образцы сохраняют аморфную структуру. При нагреве ниже температуры кристаллизации никаких признаков кристаллических фаз на рентгенограммах не наблюдалось. Деформирование образцов проводилось многократной прокаткой при комнатной температуре. Степень деформации зависела как от химического состава образца, так и от количества проходов.

На рисунке 6.5 приведены рентгенограммы образцов после деформации 35%. Видно, что первый диффузный максимум от образца состава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ (дифрактограмма 1) является несимметричным и, очевидно, представляет собой суперпозицию, по меньшей мере, двух максимумов. Два аморфных гало свидетельствуют о том, что в образце

присутствуют области, различающиеся по составу. На основании анализа размера атомов и состава металлического стекла легко заключить, что два диффузных максимума соответствуют областям, обогащенным и обедненным иттрием (и/или никелем). Таким образом, при деформации на 35% в сплаве $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ происходит заметное расслоение аморфной фазы на области с разным химическим составом.



Рисунок 6.5. Рентгенограмма образцов после деформации (35%) (1 - $Al_{88}Ni_{10}Y_2$, 2 - $Al_{88}Ni_2Y_{10}$)

Важно отметить, что в отличие от металлического стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, в случае $Al_{87}Ni_{10}Y_3$ происходит не только образование полос сдвига, но и расслоение аморфной матрицы на области разного химического состава. Как обсуждалось в пункте 6.1, доля полос сдвига невелика и только их образование не могло привести к образованию дополнительного гало на рентгенограмме. Наблюдаемые на рисунке 6.5 изменения аналогичны показанным на рисунке 5.34 (хотя и на существенно более ранней стадии процесса), и обусловлены формированием в металлическом стекле нескольких (как минимум, двух) аморфных фаз разного состава и с разным ближним порядком.

На рентгенограмме образца сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ (рентгенограмма 2, рисунок 6.5) после деформации (35%) появились слабые отражения, соответствующие выделениям кристаллов Al (на рисунке они отмечены стрелками). Первый пик на рентгенограмме представляет собой суперпозицию аморфного гало и брегговского отражения (111) Al. При этом интенсивность отражений от кристаллической фазы очень слабая, что соответствует небольшому количеству кристаллов Al, распределенных в аморфной матрице.

Таким образом, деформация при комнатной температуре приводит к образованию нанокристаллов в аморфной матрице.

После увеличения степени деформации (до 40%) при комнатной температуре структура сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ заметно не меняется, а в металлическом стекле $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ также появляется небольшое количество кристаллов Al.

На рисунке 6.6 показана микроструктура сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ после деформации (40%). Темнопольное изображение (рисунок 6.6. *б*) снято в рефлексе, указанном на микродифракции стрелкой.



а

б

Рисунок 6.6. Микроструктура образца сплава Al₈₈Ni₂Y₁₀ после деформации 40% (светлопольное и темнопольное изображения)

На рисунке хорошо видны как светлые полосы пониженной плотности - полосы деформации (одна из них указана стрелками), так и нанокристаллы, формирующиеся в полосах деформации. Размер полос деформации составляет до 500 нм в длину и 10-20 нм в ширину. Размер кристаллов A1 не превышают 10 нм.

На рисунке 6.7 приведены изображения микроструктуры (светлое и темное поля) образца сплава Al₈₈Ni₁₀Y₂ после деформации на 40%. Темнопольное изображение получено в рефлексе, отмеченном на микродифракции стрелкой.



Рисунок 6.7. Микроструктура образца сплава Al₈₈Ni₁₀Y₂ после деформации (40%) (светлопольное и темнопольное изображения)

Структура образца очень похожа на структуру деформированного металлического стекла Al₈₈Ni₂Y₁₀: видны полосы деформации и нанокристаллы Al. В этом сплаве размер нанокристаллов тоже не превышает 10 нм. На рисунке присутствуют полосы деформации с кристаллами алюминия и без них.

Из приведенных результатов следует, что деформация металлических стекол может приводить как к расслоению аморфной фазы, так и развитию в них процессов нанокристаллизации уже при комнатной температуре.

6.2.2. Деформация аморфного сплава Al₈₅Ni_{6.1}Co₅Gd₆Si_{0.9} [218]

Примером еще одного сплава, в котором деформация прокаткой приводит к нанокристаллизации в полосах сдвига, может служить металлическое стекло $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$. Образцы были получены быстрой закалкой расплава и после получения были аморфными (рисунки 6.8, 6.9).



Рисунок 6.8. Рентгенограмма образца исходного аморфного сплава.



Рисунок 6.9. Микроструктура образца исходного аморфного сплава.

Прокатка при комнатной температуре приводит к заметным изменениям микроструктуры лент (рисунок 6.10). На изображении отчетливо видны более светлые области, имеющие протяженную форму, которые ориентированы вдоль некоторого направления. Эти области имеют достаточно четкие границы с аморфной матрицей. Размер областей составляет до 100 нм в длину и 20 – 40 нм в ширину и представляют собой области (зоны сдвига) с повышенным уровнем деформации, которые образуются при негомогенном течении материала.



Рисунок 6.10. Микроструктура образца после прокатки.

Как видно на рисунке 6.10, кроме изменения контраста, зоны сдвига содержат нанокристаллы, размеры которых, лежат в пределах 5 –15 нм. На электронограммах от таких мест присутствуют отдельные точечные рефлексы, положение которых соответствует отражениям Al. Окружающая

матрица остается аморфной. Таким образом, прокатка аморфного сплава Al_{85.1}Ni₆Co₂Gd₆Si_{0.9} при комнатной температуре приводит к образованию нанокристаллов алюминия в местах локализации пластической деформации.

Калориметрические исследования показали, что прокатка не оказывает заметного влияния на температуру начала всех происходящих в сплаве превращений, но в деформированных образцах наблюдается заметное уменьшение теплоты первичной кристаллизации, она уменьшается с 26 Дж/г у исходного сплава до 22 Дж/г для прокатанного сплава, что составляет около 15%.

Нагрев после прокатки приводит к формированию нанокристаллов Al в аморфной матрице с размерами менее 20 нм, однако плотность их расположения остается ниже, чем в зоне сдвига (рисунок 6.11).



Рисунок 6.11. Микроструктура образца после прокатки и нагрева до 245°С.

Отличительной особенностью процесса кристаллизации металлических стекол, индуцированной пластической деформацией, является его

локализация в полосах сдвига. В настоящее время, по мнению большинства исследователей [219 - 222], этот процесс имеет чисто деформационную природу и обусловлен тем, что избыточный свободный объем, создающийся в процессе пластической деформации, повышает подвижность атомов в зонах сдвига до значений, при которых могут происходить процессы зарождения и роста кристаллов. О повышенной подвижности атомов в полосах сдвига свидетельствует также более активное протекание в них процесса формирования нанокристаллов Al по сравнению с нанокристаллизацией недеформированной матрицы (рисунок 6.11).

Приведенные в работе [223] оценки показали, что формирование избыточного объема в процессе пластического течения может приводить к увеличению коэффициента диффузии в зонах сдвига на 4-6 порядков величины. С другой стороны, как показано в работе [221], значения эффективного коэффициента диффузии, при котором происходит "подрастание" нанокристаллов Al при температуре 60°C, составляет примерно 10⁻²⁴ m²/s. Если учесть, что значение коэффициента самодиффузии Al при комнатной температуре, рассчитанное по справочным данным [224] составляет приблизительно 10⁻²⁸ m²/s, и предположить, что эта величина контролирует процесс формирования нанокристаллов в аморфной фазе, то проведенные оценки свидетельствуют о принципиальной возможности формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе Al в процессе деформирования.

Сделанные оценки и предположения подтверждаются и следующими экспериментальными данными. Образцы, первоначальная структура которых представлена на рисунке 6.10, подвергались вылеживанию при комнатной температуре (в течение ~6000 часов). Микроструктура деформированного образца после выдержки приведена на рисунке 6.12. Видно, что за указанное время в структуре произошли существенные изменения: в зонах сдвига увеличилось количество нанокристаллов и теперь зоны сдвига практически полностью состоят из нанокристаллов, появились нанокристаллы в других участках аморфной матрицы и увеличился средний размер нанокристаллов в полосах сдвига.



Рисунок 6.12. Микроструктура деформированного образца после вылеживания при комнатной температуре.

Таким образом, при пластической деформации на 33% при комнатной температуре в аморфной фазе металлического стекла Al₈₅Ni_{6.1}Co₅Gd₆Si_{0.9} образуются нанокристаллы алюминия, средний размер нанокристаллов которых составляет 10-15 нм. Образование нанокристаллов происходит в местах локализации пластической деформации (или в областях со структурой отличной от основной части аморфной фазы).

Выводы по главе 6

Изучено влияние деформационных воздействий на структуру металлических стекол и установлено, что с помощью деформации можно получить и анизотропное изменение расстояний между атомами аморфной И образование нескольких аморфных формирование фазы, фаз, И нанокристаллов в локализованных зонах при последующем нагреве.

1. Обнаружено, что пластическая деформация металлического стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ приводит к анизотропии структуры аморфной фазы: расстояния между атомами в направлении прокатки оказывается больше, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия структуры сохраняется после окончания процесса деформирования, но уменьшается со временем.

2. Установлено, что пластическая деформация может индуцировать кристаллизацию аморфной фазы даже при комнатной температуре. В группе сплавов на основе алюминия пластическая деформация при комнатной температуре вызывает образование нанокристаллов алюминия, локализующихся в полосах сдвига.

3. Показано, что в сплавах на основе алюминия деформация может приводить к образованию не только полос локализации деформации (областей пониженной плотности), но и формированию областей с разным типом ближнего порядка и/или составом.

4. Установлено, что кристаллизация металлических стекол на основе алюминия под действием деформации происходит при комнатной температуре и приводит к формированию кристаллов в локализованных областях – полосах сдвига. Образование нанокристаллов в полосах сдвига определяется изменением структуры аморфной матрицы в указанных областях.



Глава 7 Особенности структуры нанокристаллов, формирующихся в аморфной фазе металлических стекол

В предыдущих была главах представлена микроструктура металлических стекол на ранней стадии кристаллизации. Было показано, что при кристаллизации часто образуются метастабильные фазы, причем их образующиеся кристаллы могут быть как бездефектными, так и содержать значительное количество линейных дефектов. На рисунках 4.7, 4.10, 5.23 приведены изображения нанокристаллов разного состава, не содержащих линейных дефектов, в то время как кристаллы, показанные на рисунке 5.24, содержат значительное количество дислокаций, микродвойников, дефектов упаковки. Кристаллы, различающиеся по совершенству структуры, могут соседствовать в одном и том же образце. Естественно, возникает вопрос, чем определяется совершенство структуры кристаллов, формирующихся в аморфной фазе.

7.1. Структура нанокристаллов, образующихся при термообработке аморфной фазы

При исследовании структуры нанокристаллов, формирующихся в аморфной фазе, чаще всего рассматривают случай кристаллизации при нагреве. На ранних стадиях исследований выдвигалось предположение о том, что существует некий критический размер, ниже которого все кристаллы являются совершенными, а при превышении этого размера в кристалле образуются дефекты упаковки, двойники и т.д. В самом деле, в начальный момент формирования кристаллов, зарождающихся и растущих в изотропной аморфной фазе, они, действительно, являются совершенными. По мере роста кристалла, в котором объем, приходящийся на один атом, отличается от объема на атом в аморфной фазе, вокруг него возникают напряжения, величина которых увеличивается по мере роста кристалла. При этом, дефектов. конечно, создаются условия для образования линейных Существует ли, действительно, некий критический размер кристалла, разделяющий совершенные и несовершенные кристаллы? Ответ на этот вопрос представляется достаточно важным, в частности, для определения прочности и пластичности материала. Так, например, в работе [107] было выдвинуто положение о том, что такой критический размер кристаллитов определяет границы области, при которой дислокационные механизмы пластичности и упрочнения прекращают работать.

Исследования тонких особенностей структуры нанокристаллов проводились на двух группах металлических стекол (на основе алюминия и никеля), в которых на первой стадии кристаллизации формируются нанокристаллы с одинаковым типом кристаллической решетки – кубической гранецентрированной. [217, 218].

Определение степени совершенства структуры нанокристаллов, формирующихся в аморфной фазе, основывалось на следующем анализе. Ширина дифракционной линии на рентгенограммах может зависеть от ряда причин. К ним относятся малые размеры кристаллов, наличие разного рода дефектов, а также неоднородность образцов по химическому составу.

Уширение, обусловленное малым размером зерна, описывается формулой Селякова-Шеррера [128]

$$L = \lambda(1/\cos\theta)/\Delta(2\theta)$$
(7.1),

где L – размер зерна, λ - длина волны используемого излучения, θ - угол отражения, $\Delta(2\theta)$ - полуширина соответствующего отражения. При исследовании нанокристаллов полуширина дифракционных отражений велика, поэтому инструментальным уширением можно пренебречь. Из формулы Селякова-Шеррера следует, что в том случае, если уширение

234

дифракционных линий обусловлено малым размером зерна, уширение должно быть пропорционально 1/cos θ или sec θ.

Еше одной причиной, которая может вызывать уширение, пропорциональное sec θ , является наличие в материале дефектов упаковки. Так, например, при образовании дефекта упаковки в ГЦК структуре вместо плоскостей ...ABCABC... {111} последовательности возникает ...ABCACABC.... Уширение, последовательность обусловленное дефектами упаковки, аналогично уширению, связанному с малым размером частиц, но его величина зависит от концентрации дефектов и от индексов интерференции, т.е. наличие дефектов упаковки может приводить к кристаллографической анизотропии в рассчитанном размере зерна, даже если истинный размер частиц не зависит от кристаллографических направлений.

Если В кристаллах присутствуют хаотически распределенные дислокации, смещение атомов ИЗ **УЗЛОВ** кристаллической решетки определяется суперпозицией смещений от каждой дислокации, поэтому феноменологически результат действия дислокационных полей принято рассматривать как локальное изменение межплоскостного расстояния [227]. Уширение дифракционной линии в этом случае определяется формулой

$$2\Delta(2\theta) = 4 (\Delta d_{\rm m}/d_{\rm o}) \operatorname{tg} \theta \qquad (7.2),$$

где $\Delta(2\theta)$ – среднее максимальное изменение расстояния между плоскостями hkl, d_o – межплоскостное расстояние в идеальном кристалле. Таким образом, уширение, обусловленное хаотическим распределением дислокаций, пропорционально tg θ .

Анализируя угловую зависимость уширения, можно оценить, что вносит в него основной вклад: если уширение пропорционально sec θ , оно вызвано дисперсностью кристаллитов, если же уширение пропорционально tg θ , то причиной уширения являются дислокации и их скопления, характеризующиеся дальнодействующими полями искажений и т.д.

Поскольку на ранних стадиях кристаллизации структура состоит из аморфной и кристаллической фазы, отражения на рентгенограммах представляют собой суперпозицию отражений от нанокристаллической фазы и от нанокристаллов. Для анализа ширины линии от нанокристаллов проводилось разделение этих двух вкладов. С этой целью использовались специальные компьютерные программы, позволяющие проводить коррекцию фона, сглаживание, разделение перекрывающихся максимумов, а также определять полуширины максимумов. Форма диффузного максимума описывалась с помощью гауссиана

$$h \bullet \exp(-bx^2)$$
 (7.3),

причем подгонка экспериментальной и расчетной кривой проводилась по обоим параметрам: *h* и *b*. Для описания диффузного максимума использовались параметры пика, полученные для исходных аморфных образцов.

Описанный подход в ряде случаев позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии линейных дефектов в нанокристаллах. Так, если зависимость ширины дифракционной линии пропорциональна sec θ , значит, уширение обусловлено малым размером кристаллов, что, в свою очередь означает, что кристаллы не содержат дефектов. Для однозначности интерпретации полученных результатов исследования проводились рентгенографии, методами высокоразрешающей электронной И И микроскопии.

На рисунке 7.1 показана типичная рентгенограмма аморфного сплава системы Ni-Mo-B после получения. На рентгенограммах и электронограммах исходных закаленных образцов присутствуют только широкие максимумы, Ha никаких пиков ОТ кристаллических фаз не обнаружено. высокоразрешающих изображениях структуры исходных сплавов наблюдается только «лабиринтный» контраст, типичный для аморфной структуры (рисунок 7. 2). Кристаллизация сплавов проходила по-разному в зависимости от их химического состава.



Рисунок 7.1. Дифрактограмма исходного аморфного сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀



Рисунок 7.2. Высокоразрешающее изображение микроструктуры аморфного сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀

Сплавы, содержащие 5 и 10 ат.% В ((Ni₇₀Mo₃₀)₉₅В₅ и (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀В₁₀) являются доэвтектическими и кристаллизуются по первичной реакции кристаллизации. После окончания первой стадии кристаллизации их структура и состоит из нанокристаллов твердого раствора молибдена в никеле, окруженных аморфной матрицей [228-230]. На рисунке 7.3 приведена типичная рентгенограмма после окончания первой стадии кристаллизации.



Рисунок 7.3. Дифрактограмма сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ после окончания первой стадии кристаллизации

Видно, что на дифрактограмме присутствуют как широкие линии от ГЦК нанокристаллов, так и остатки диффузного гало от аморфной фазы (широкие «пьедесталы» под первыми отражениями). Размер нанокристаллов определялся по темнопольным изображениям и вычислялся по уширению дифракционных линий.

Образующиеся нанокристаллы представляли собой твердый раствор компонентов сплава в никеле, параметр решетки которого зависел от химического состава сплава [228]. При отжиге параметр решетки изменялся, что было обусловлено изменением химического состава нанокристаллов. Проведенный анализ изменений параметра решетки в сплавах с разным содержанием молибдена и бора показал, что нанокристаллы содержат 20 ат.% молибдена [228].

На начальном этапе кристаллизации нанокристаллы твердого раствора имели правильную форму, близкую к равноосной, и при размерах менее ~ 10 нм выглядели бездефектными (рисунок 7.4).



Рисунок 7.4. Высокоразрешающее изображение нанокристалла в сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ на начальной стадии кристаллизации

При увеличении размеров нанокристаллов в них образовывались микродвойники и дефекты упаковки (рисунок 7.5). На изображении микроструктуры видно большое количество дефектов упаковки и двойников. Важно отметить, что некоторые дефекты упаковки кончаются внутри нанокристалла и ограничены частичными дислокациями.



Рис. 7.5. Высокоразрешающее изображение микроструктуры сплава $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$

Средний размер нанокристаллов после 6-часового отжига при 600°C составляет 13 нм в сплавах $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ и 17 нм в сплаве $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$.

При увеличении концентрации бора в металлическом стекле его состав уже не является доэвтектическим, и механизм кристаллизации изменяется. При кристаллизации ниже температуры стеклования кристаллизация носит ярко выраженный эвтектический характер и приводит к образованию эвтектических колоний. Как было показано в главе 5, выше температуры стеклования кристаллизация также приводит к практически одновременному образованию трех кристаллических фаз, однако характер превращения является более сложным. При кристаллизации происходит практически одновременное образование трех фаз: практически чистого Ni (a = 0.3541 нм),

твердого раствора Мо в Ni, содержащего около 15 ат.% Мо и имеющего ГЦК решетку (a = 0.3597 нм), а также борида Ni₃B (Pnma, a = 0.5305 нм, b = 0.6653 нм и c = 0.4421 нм) [231]. На рисунке 7.6 приведена рентгенограмма сплава, отожженного при 500°C в течение 30 сек и 60 мин. Отражения, отвечающие фазам Ni, Ni(Mo) и Ni₃B phases помечены звездочками, черными квадратиками и крестиками, соответственно. На рисунке 7.7 представлен участок рентгенограммы, соответствующий наиболее интенсивным линиям, для образца, отожженного при 500°C в течение 10 мин.



Рисунок 7.6. Рентгенограмма сплава, отожженного при 500°С в течение 30 сек (а) и 60 мин (b).



Рисунок 7.7. Участок рентгенограммы, соответствующий наиболее интенсивным линиям для образца, отожженного в течение 10 мин.

Видно, что ширина максимумов, соответствующих каждой ИЗ образующихся фаз, заметно различается. Линия (111) твердого раствора Ni(Mo) заметно уже той же линии (111) чистого Ni, т.е. нанокристаллы нанокристаллов твердого раствора. Поскольку никеля мельче при просвечивающей электронной исследованиях методом микроскопии маленькие нанокристаллы Ni и Ni(Mo) не удается различить, размер нанокристаллов разных фаз определялся по данным рентгенографии после разложения спектров на составляющие от разных фаз. На основании анализа дифракционных спектров было установлено, что размер полученных нанокристаллов Ni составляет 2-5 нм, а нанокристаллов твердого раствора -20-50 нм. Обе ГЦК фазы являются нанокристаллическими, однако их Ha 7.8. структура заметно различается. рисунке показано

высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла никеля в аморфной матрице. Нанокристалл не содержит линейных дефектов.



Рисунок 7.8 Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Ni

На рисунке 7.9 *а* приведено высокоразрешающее электронномикроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора молибдена в никеле, а на рисунке 7.9 *б* – увеличенное изображение участка этого нанокристалла, обведенного в рамочку на рис. 7.9 *а*. Этот нанокристалл имеет заметно больший размер и содержит микродвойники и дефекты упаковки.



Рисунок 7.9. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора Мо в Ni (*a*) и увеличенное изображение (*б*) участка, обведенного рамкой на рисунке (*a*)

При увеличении продолжительности отжига размер нанокристаллов немного увеличивается, параметр решетки Ni заметно не меняется, а параметр решетки твердого раствора немного уменьшается и после часового отжига при 500°C составляет 0.3579 нм, что соответствует содержанию 11 ат.% Мо в решетке никеля.

Таким образом, нанокристаллы никеля размером до ~ 10 нм, действительно, являются бездефектными, а при больших размерах содержат линейные дефекты.

Нанокристаллы с той же ГЦК структурой образуются и при кристаллизации металлических стекол основе алюминия. При нагреве эти металлические стекла кристаллизуются по первичному механизму кристаллизации с образованием нанокристаллов Al, хаотически распределенных в аморфной матрице. Размер нанокристаллов зависит от химического состава сплава и меняется от 5 нм в сплаве Al₈₉Ni₅Y₆ до 12 нм в

сплаве Al₈₂Ni₁₁Ce₃Si₄. На рисунке 7.10 приведена типичная рентгенограмма нанокристаллического сплава на основе алюминия.



Рисунок 7.10. Дифрактограмма нанокристаллического сплава Al₈₈Ni₆Y₆

Видно, что на дифрактограмме присутствуют как широкие линии от нанокристаллов ГЦК Al, так и диффузное гало от аморфной фазы. Как и в случае доэвтектических сплавов на основе никеля, нанокристаллическая сплавах на основе алюминия представляет собой ГЦК структура в кристаллы, хаотически распределенные в аморфной матрице. Нанокристаллы зарождаются и растут по первичному механизму кристаллизации, состав аморфной фазы при этом меняется. Однако в отличие от описанных выше сплавов образующиеся нанокристаллы представляют собой выделения основного металлического компонента сплава, т.е. алюминия, и не являются В твердыми растворами. процессе кристаллизации аморфная фаза обогащается И никелем, И редкоземельным компонентом. Bo всех исследованных нами сплавах нанокристаллы либо являются бездефектными, в крайне редких случаях они наблюдаются одиночные двойники. На рисунке 7.11 электронно-микроскопическое приведено высокоразрешающее

изображение нанокристалла алюминия в аморфной матрице. Видно, что кристалл не содержит дефектов и имеет довольно правильную форму.



Рисунок 7.11. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Al

Таким образом, во всех исследованных аморфных сплавах после первой стадии кристаллизации была сформирована нанокристаллическая структура. Эта структура состоит из нанокристаллов одной или нескольких кристаллических фаз, окруженных аморфной матрицей. Размер нанокристаллов не превышал 50 нм и зависел как от химического состава сплава, так и от длительности термообработки. Для всех исследованных образцов были построены угловые зависимости полуширины дифракционных линий от тригонометрических функций угла. Один из примеров такой зависимости показан на рисунке 7.12 для сплава на основе алюминия (дисперсия отклонения менее 0.001). Построенные зависимости полностью согласуются с данными электронной микроскопии по степени совершенства нанокристаллов.



Al₈₈Ni₆Y₆ or sec θ

Анализ полученных результатов показал, что формирующиеся в металлических стеклах разных систем нанокристаллы можно разделить на две группы. В первую группу можно выделить нанокристаллы никеля в сплаве с 20 ат.% В и нанокристаллы Al. Эти нанокристаллы имеют равноосную форму, маленькие размеры и не содержат дефектов. Для анализа образующейся структуры удобно использовать значение их размера, выраженное в количестве атомов или атомных плоскостей в данном направлении. В качестве такого размера может быть использована величина вектора Бюргерса. В пересчете на величину вектора Бюргерса *b* средний размер нанокристаллов составляет:

Ni в сплаве с 20 ат.% В	8 - 20 b ,
Al	\sim 40-45 b .

составляет $\boldsymbol{b}_{\mathrm{Ni}}$ = a_{Ni} /2 [110] = 0.250 нм для (Вектор Бюргерса нанокристаллов Ni и $\boldsymbol{b}_{Al} = a_{Al}/2$ [110] = 0.286 нм для нанокристаллов Al). Ко второй группе относятся нанокристаллы Ni(Mo), образующиеся как в однофазной наноструктуре (в сплавах с 5-10 ат.% В), так и в многофазной (в сплаве с 20 ат. % В). Все они представляют собой твердый раствор молибдена в никеле, причем содержание молибдена зависит от условий термообработки. Как было отмечено ранее, в самом начале кристаллизации, пока размер этих нанокристаллов не превышает ~ 5 нм, они тоже выглядят бездефектными. Однако в полностью сформированной наноструктуре их размер оказывается заметно больше (от 20 до 50 нм), нанокристаллы содержат значительное количество дефектов. В использованных выше единицах размер нанокристаллов Ni(Mo) составляет 70 - 110 b в сплавах с 5-10 ат.% В и 80 -200 *b*, в сплаве с 20 ат.% В.

При анализе причин образования дефектов в нанокристаллах обычно рассматривают два фактора: размерный фактор и энергию образования дефектов упаковки. При ЭТОМ размерный фактор связывается С невозможностью генерации дислокаций в нанокристаллах размером менее 10² b (условия функционирования дислокационного источника, например, Франка-Рида [232]). Очевидно, также, что вероятность появления дефектов (например, дефектов упаковки) зависит от энергии их образования, и, естественно, при сравнении степени совершенства разных нанокристаллов этот фактор необходимо учитывать.

При анализе степени совершенства нанокристаллов в системах на основе алюминия и никеля [225] было рассмотрено влияние энергии образования дефектов упаковки. Величина энергии образования дефектов упаковки для алюминия составляет 135 эрг/см², для никеля - 240 эрг/см². Однако известно, что при легировании сплавов с ГЦК решеткой энергия дефектов упаковки уменьшается при увеличении электронной концентрации [233]. К примеру, в сплавах меди и серебра энергия дефектов упаковки уменьшается в ~10 раз

248

при увеличении электронной концентрации на 20% [234, 235]. В отличие от нанокристаллов алюминия, являющихся однокомпонентными, нанокристаллы никеля содержат около 17 ат.% Мо, что приводит к увеличению электронной концентрации тоже примерно на 20%. Поэтому естественно ожидать существенного понижения (в несколько раз) энергии дефектов упаковки. Таким уменьшением энергии образования дефектов упаковки в Ni(Mo) по сравнению с Al и можно объяснить более совершенную структуру нанокристаллов алюминия.

Однако какая из причин образования дефектов в нанокристаллах: размерный фактор или энергия образования дефектов упаковки является превалирующей, остается не ясным.

Проанализируем полученные результаты в рамках таких представлений. Итак, под размерным фактором подразумевалась величина, обусловленная возможностью генерации дислокаций. В случае нанокристаллической формирующейся при кристаллизации аморфной фазы, структуры, образование и рост нанокристаллов происходят в изотропной среде (аморфной матрице), выделяющиеся кристаллы являются равноосными или близкими к равноосной форме. В таких условиях отсутствуют сдвиговые напряжения и трудно ожидать образования дислокаций. Если же отдельные дислокации по какой-то причине образуются (например, у границы), то при таких малых размерах кристаллов сила изображения, направленная в сторону поверхности, будет достаточно велика для того, чтобы вывести дислокацию из кристалла. Эта сила F возникает в результате изменения упругой энергии кристалла [232] и, например, для винтовых дислокаций длиной L определяется как

$$F/L = \mu \mathbf{b}^2 / 4\pi \mathbf{l}, \qquad (7.4),$$

где µ - модуль сдвига, **b** – вектор Бюргерса, L - единица длины дислокации 1 – расстояние до поверхности. (Для краевой дислокации расчет силы

изображения является более сложным, однако и в этом случае F/L оказывается обратно пропорциональной расстоянию до поверхности l).

Таким образом, явных причин образования дислокаций в нанокристаллах не видно. Действительно, анализ большого количества высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений нанокристаллов показал, что там практически не наблюдается отдельных дислокаций, и только в нанокристаллах с микродвойниками или дефектами упаковки могут присутствовать частичные дислокации, ограничивающие дефекты упаковки.

Что же может определять образование дефектов в нанокристаллах? Как было показано выше, значительное количество дефектов наблюдается в нанокристаллах твердого раствора Ni(Mo). Поскольку зарождение и рост нанокристаллов происходит по первичному механизму кристаллизации, естественно ожидать, что концентрация молибдена в никеле может меняться от центра нанокристалла к его периферии. Известно, что [235, 236] в кристаллах двухкомпонентных систем может образовываться своеобразная упорядоченная структура. На рисунке 7.13 показан обычный для ОЦК металлов двойниковый сдвиг в сплаве Fe₃Be, и структура двойника отличается от структуры матрицы [236]. В структуре Fe₃Be как ближайшими, так и вторыми ближайшими соседями атомов Ве являются атомы Fe, в то время как в результате сдвига двойникования у каждого атома Be в качестве соседей появляются два атома Be.

Можно предположить, что образование двойников в нанокристаллах твердого раствора молибдена в никеле может происходить подобным образом, т.е. быть облегчено из-за неравномерного распределения атомов молибдена в твердом растворе. Естественно, что в случае однокомпонентных нанокристаллов алюминия образование дефектов упаковки по такому механизму невозможно.

250


Рисунок 7.13. Двойникование в упорядоченном сплаве Fe₃Be [236]. Атомы в плоскости чертежа: ● - Fe, ■ - Be, атомы выше или ниже плоскости чертежа: ○ - Fe, □ - Be.

Следует отметить, что форма нанокристаллов Ni(Mo) размером 30-50 нм отличается от равновесной, и при их росте могут накапливаться напряжения, связанные как с кристаллографической анизотропией, так и с различием в плотности аморфной и кристаллической фаз. При увеличении размеров нанокристаллов концентрация молибдена в твердом растворе Ni(Mo) уменьшается, что, как отмечалось ранее, приводит к увеличению энергии образования дефектов упаковки и, следовательно, уменьшению вероятности образования двойников за счет флуктуаций состава. С другой стороны, при росте нанокристаллов происходит уменьшение концентрации молибдена В твердом растворе И, следовательно, повышение его концентрации на фронте реакции (в аморфной матрице перед границей растущего кристалла), как это схематически показано на рисунке 7.14.



Рисунок 7.14. Распределение молибдена в нанокристалле и перед растущим нанокристаллом (R_{cr} - радиус нанокристалла).

Как было сказано выше, в процессе первичной кристаллизации и образования нанокристаллов аморфная фаза обогащается молибденом. Естественно, что вблизи растущего нанокристалла его содержание повышено и это повышение уменьшается по мере удаления от нанокристалла. Это повышение оказывается особенно существенным в сплавах с 5 и 10 ат.% бора, растущих аморфной матрице, обогащенной молибленом. В Неоднородности состава В приграничной области могут оказаться существенными для возникновения двойника или дефекта упаковки вблизи границы и прорастания его вглубь нанокристалла. Следует также отметить, что при увеличении концентрации Мо в решетке никеля энергия дефектов понижается, т.е. образование дефектов облегчается. упаковки Если указанные причины, действительно, определяют появление дефектов в нанокристаллах, то следует ожидать образования двойников и дефектов упаковки в приграничных областях. Проведенные исследования показали, что нанокристаллы с дефектами в приграничных областях, действительно, присутствуют в нанокристаллической структуре. На рисунке 7.15 показан нанокристалл твердого раствора Ni(Mo), в котором хорошо видна бездефектная центральная часть и содержащие двойники и дефекты упаковки приграничные области.



Рисунок 7.15. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла твердого раствора Ni(Mo) в аморфной матрице

Очевидно, что наличия только химической неоднородности недостаточно для образования дефектов, маленькие нанокристаллы (размером до ~ 5 нм) всегда являются бездефектными. При формировании кристаллов в аморфной матрице рост кристаллов происходит в поле напряжений, обусловленных различием в удельных объемах, приходящихся на один атом в аморфной фазе и в кристаллической структуре. Естественно, что с увеличением размеров кристалла эти напряжения возрастают. Очевидно, на начальных стадиях роста нанокристаллов, формирующихся в изотропной среде, напряжения слишком малы, чтобы инициировать образование дефектов. В процессе роста нанокристаллы могут достигать размера, когда появляющиеся растущие напряжения могут способствовать образованию дефектов.

Необходимо отметить, что образование микродвойников и дефектов упаковки не может быть обусловлено только размерным фактором. Как отмечалось ранее, одним из способов анализа степени совершенства нанокристаллов является анализ угловых зависимостей полуширин дифракционных линий. Если нанокристаллы не содержат дефектов, то зависимость полуширин дифракционных отражений линейно зависит от секанса дифракционного угла. На рисунке 7.16 показаны такие зависимости для двух сплавов на основе алюминия и никеля, содержащих нанокристаллы $Al_{82}Ni_{11}Ce_3Si_4$ практически одинакового размера: (средний размер нанокристаллов 12 нм) и (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ (средний размер нанокристаллов 13 Кривые 1 И 2 соответствуют нанокристаллическим ΗМ). сплавам, содержащим нанокристаллы примерно одного размера (~ 13 нм). (Следует отметить, что параметр решетки алюминия и никеля заметно различается, что определяет меньшее количество точек на кривой 2 по сравнению с кривыми 1 и 3). Видно, что линейная зависимость, действительно, характерна для нанокристаллов в сплаве на основе алюминия, в то время как для сплава на основе никеля линейной зависимости не наблюдается. Это означает, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут содержать дефекты или не содержать их совсем.



Рисунок 7.16. Угловые зависимости полуширин b дифракционных линий (1 - Al₈₂Ni₁₁Ce₃Si₄, 2 - (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀, 3 - Al₈₈Ni₁₀Y₂)

Однако более корректно было бы сравнивать нанокристаллы одного размера, выраженного не в абсолютных значениях, а в единицах, например, векторов Бюргерса (т.е. с одинаковым количеством межатомных расстояний) (для кривых 1 и 2 размер нанокристаллов составляет 42b и 52b, соответственно). Поэтому для сравнения на рисунке приведена также кривая 3. соответствующая размеру ~50b для нанокристаллов в сплаве $Al_{88}Ni_{10}Y_2$. Как видно из рисунка, и в этом случае обе зависимости, построенные для дифракционных отражений от сплавов на основе алюминия, являются линейными, что свидетельствует о том, что уширение дифракционных линий в сплавах на основе алюминия обусловлено только размерным фактором, т.е.

нанокристаллы являются бездефектными. Таким образом, размерный фактор не является единственной причиной, определяющий возникновение дефектов в нанокристаллах; важную роль играет также наличие неоднородности по составу.

В связи с вышесказанным, необходимо отметить еще один момент. Как уже отмечалось, некоторые исследователи предполагают, что существует некоторый критический размер нанокристалла, ниже которого он является бездефектным. Так, например, в [107] отмечалось, что для каждого материала можно оценить такой критический размер нанообъема, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает. Поскольку предел текучести и упругие модули для никеля заметно больше (примерно в 3 раза [237]), чем для алюминия, можно было бы ожидать, что критический размер бездислокационных нанокристаллов алюминия будет меньше, чем никеля, но экспериментальные результаты ЭТОМУ не Из соответствуют. полученных результатов следует, ЧТО размер нанокристалла, при котором в нем появляются дефекты, действительно, оказывается разным для разных систем. Он зависит как от химического состава и концентрации компонентов, так и от условий формирования нанокристаллов, поскольку естественно ожидать, что при формировании нанокристаллов, например, в тонких сечениях, когда близость поверхности будет вносить свой вклад в возникающие напряжения, размер бездефектного кристалла должен заметно уменьшаться.

Очевидно, при анализе совершенства структуры нанокристаллов следует, с одной стороны, рассматривать как размер кристаллов, так и возможную химическую неоднородность, облегчающую образование дефектов. Второй фактор оказывается довольно существенным для нанокристаллов, содержащих два и более компонентов, первый – для нанокристаллов любого типа.

7.2. Структура нанокристаллов, образующихся в процессе интенсивной пластической деформации аморфной фазы [238]

Выше отмечалось, что при кристаллизации аморфной фазы рост кристаллов идет в поле напряжений, обусловленных разной плотностью аморфной и кристаллической фазы. Еще в большей степени влиять на структуру нанокристаллов могут напряжения, связанные с интенсивной пластической деформацией металлического стекла. Для изучения влияния высокого уровня напряжений на структуру нанокристаллов исследования использовались металлические стекла $Fe_{80}B_{20}$, полученные быстрой Интенсивная образцов закалкой расплава. пластическая деформация проводилась методом кручения под давлением при 200°С и составляла 15 оборотов. Как отмечалось в главе 2, для определения величины деформации использовали формулу:

$$\gamma = (\Theta r/l), \tag{7.5}$$

(Θ - угол вращения наковальни в радианах, г – радиус образца, l – толщина диска), применяемую при деформировании кручением для расчета сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска [127]. В данном случае $\gamma \approx 600$. Для сопоставления степени деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования ее часто преобразовывают в эквивалентную деформацию ε . В соответствии с критерием Мизеса

$$\varepsilon = \gamma \sqrt{3} \tag{7.6}.$$

Полученные значения величины эквивалентной деформации є в нашем случае достигают величины около 1000, что значительно больше величин эквивалентной деформации для других способов деформации. Конечная толщина образца после деформации составляла 0.15 нм.

На рисунке 7.17 приведена структура образца после деформации. Она состоит из аморфной матрицы и распределенных в ней кристаллов железа.

Параметр решетки нанокристаллов соответствует чистому железу. Следует учесть, что бор в соответствии с диаграммой фазового равновесия практически не растворяется в железе. Однако ситуация может быть другой в случае нанокристаллов. В соответствии с данными [239] растворимость бора в отдельных частицах может составлять 12 ат.%. Поскольку бор может растворяться в решетке железа как по механизму замещения, так и по небольших механизму внедрения, то при концентрациях бора его присутствие может не отражаться на параметре решетки. Поэтому, в принципе, наблюдаемые нанокристаллы могут представлять собой твердый раствор бора в железе.



Рисунок 7.17. Структура металлического стекла Fe₈₀B₂₀ после деформации при 200°С.

Средний размер образующихся при интенсивной пластической деформации нанокристаллов не превышает 10 нм. Доля нанокристаллической фазы при большой степени деформации превосходит 50 % всего материала [240, 241]. После деформации в 15 оборотов наблюдаются также кристаллы, которые имеют более сложное строение. Они имеют больший размер и разделены на отдельные области. На рисунке 7.18 приведено высокоразрешающее изображение частицы железа размером около 20 нм, состоящей из областей, нескольких кристаллических отделенных друг OT друга когерентными или полукогерентными границами, что указывает на наличие ориентационного соответствия между решетками.



Рисунок 7.18 Высокоразрешающее изображение крупной частицы

На первый взгляд, складывается впечатление, что решетки этих кристаллических областей находятся в двойниковом соответствии. Однако проведенный нами анализ дифракционной картины, полученной Фурье - преобразованием прямых разрешений решетки нанокристаллов (рис. 7.17) показал, что ориентационные соотношения между решетками соседних

нанокристаллических областей не соответствуют двойниковым. Кроме того, непосредственно измеренные на полученном изображении межплоскостные расстояния и расположения атомов в областях A, C не соответствуют межплоскостным расстояниям и расположениям атомов ОЦК решетки α – Fe. Однако в областях B, D такое соответствие наблюдается, т.е. области B, D соответствуют α – Fe.

Было установлено, что межплоскостные расстояния и расположение атомов в решетки нанокристаллических областей α – Fe A, C хорошо соответствуют решетке γ – Fe. По дифракционным картинам были определены ориентационные соотношения между решетками α – Fe и γ – Fe в этом нанокристалле. Эти ориентационные соотношения между решетками α – Fe и γ – Fe соответствуют ориентационным соотношениям Нишиямы-Вассермана ((11-1) $_{\gamma}$ || (01-1) $_{\alpha}$, [1-12] $_{\gamma}$ || [011] $_{\alpha}$) при мартенситном характере превращения. Таким образом, при деформации в наиболее крупных нанокристаллах может происходить обратный мартенситный переход α – Fe $\rightarrow \gamma$ – Fe, приводящий к их фрагментации.

Обсудим возможный механизм превращения. При обратном мартенситном превращении [242], когда к мартенситу при температуре Т прикладывается напряжение, механическая движущая сила U, обусловленная напряжениями, перекрывает химическую движущую силу. Обратное мартенситное превращение начинается при критическом напряжении, когда движущая сила достигает необходимого уровня. Механическая полная движущая сила U является функцией напряжения И ориентации превращающейся мартенситной пластины.

$$\mathbf{U} = \mathbf{\tau} \, \mathbf{\gamma} + \mathbf{\sigma} \, \mathbf{\epsilon} \tag{7.7},$$

где τ – напряжение сдвига, действующее вдоль направления сдвига при превращении в габитусной плоскости мартенсита (аустенита), γ – сдвиговая деформация при превращении вдоль направления сдвига деформации формы

в плоскости габитуса, σ - нормальная компонента напряжения, действующая перпендикулярно габитусной плоскости, ε – дилатационная компонента деформации формы при превращении.

На полученных нами изображениях (рисунок 7.19) нанокристалл фактически состоял из пластин α и γ фаз и области γ – Fe представляли собой диски, толщиной 5-10 нм. Между решетками исходной и возникающей фаз существуют ориентационные соотношения, приводящие к появлению когерентной или полукогерентной межфазной поверхности раздела.



Рисунок 7.19. Высокоразрешающее изображение тонкой структуры частицы железа((A, C –области α – Fe; B, D – область γ – Fe).

При зарождении второй фазы в твердом теле существенный вклад в свободную энергии Гиббса связан с возникновением упругих напряжений, поскольку удельный объем материнской и возникающей фаз различен.

Изменение свободной энергии при обратном мартенситном превращении, вызванном приложением напряжений, когда в α – Fe зарождается кристалл γ – Fe фазы объема V, имеющего площадь поверхности раздела S, можно записать как:

$$\Delta G = (\Delta G_{ch} - A(c/r))V + \gamma_{M} S \qquad (7.8).,$$

Здесь ΔG_{ch} – разность химических свободных энергий единицы объема частиц фаз α – Fe и γ – Fe, γ_{M} – удельная поверхностная энергия межфазной границы. Будем также считать, что поверхностная энергия некогерентной границы между аморфной матрицей и α –Fe и γ – Fe одинакова, поэтому не будем учитывать соответствующий вклад при общей оценке изменения свободной энергии при наведенном деформацией фазовом переходе в пределах одного нанокристалла.

Для оценок будем полагать, что частица фазы γ – Fe имеет форму тонкого сплющенного сфероида полутолщиной с и радиусом г. A (c/r) – энергия упругой деформации единицы объема фазы γ – Fe. В соответствии с [242] фактор деформационной энергии А выражается как

A =
$$[\pi (2 - \nu) / 8 (1 - \nu)] \mu \gamma_0^2 + (\pi/4) \mu \epsilon^2$$
 (7.9)

μ - модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, γ₀ – величина сдвиговой деформации, ε - величина нормальной деформации. Коэффициенты Пуассона и модули сдвига взяты одинаковыми для исходной и образующейся фаз.
Будем при оценках считать, что отношение полутолщины зародыша к его радиусу равно К. Для такой формы зародыша уравнение (7.8) примет вид:

$$\Delta G = (\Delta G_{ch} - K A) 4/3 \pi r^{3} K + 2 \gamma_{M} \pi r^{2} (7.10).$$

Продифференцировав (7.8) по г и приравняв производную к нулю, получим радиус критического зародыша,

$$r^* = \gamma_M / K (K A - \Delta G_{ch})$$
 (7.11),

поскольку для мартенситного превращения $\varepsilon \ll \gamma_0$, ($\varepsilon = 0,01$, $\gamma_0 = 0,2$ [234]), то (7.11) можно записать как

$$\mathbf{r}^{*} = \gamma_{\rm M} / \mathbf{K} \left\{ \mathbf{K} \left[\pi \left(2 - \nu \right) / 8 \left(1 - \nu \right) \right] \mu \gamma_{0}^{2} - \Delta \mathbf{G}_{\rm ch} \right\}$$
(7.12),

или $r^* = \gamma_M / K \{K [\pi (2 - \nu) / 8 (1 - \nu)] \tau \gamma_0 - \Delta G_{ch}\}$ (7.13).

Вычислим необходимое для образования критического зародыша напряжение:

$$\tau * = (\gamma_{\rm M} + r^* K \Delta G_{\rm ch}) / \{K^2 [\pi (2-\nu) / 8 (1-\nu)] r^* \gamma_0]\} \quad (7.14)$$

для некоторых конкретных значений К и г*. Для оценки будем использовать следующие значения величин, типичных для сплавов железа [242]: $\Delta G_{ch} \approx 0,17 \ \Gamma \mbox{Д} \mbox{ж/m}^3, \gamma \approx 0,2$, $\epsilon \approx 0,01$, $\gamma_{\rm M} \approx 0,1 \ \mbox{Д} \mbox{ж/m}^2$ (полукогерентная граница) и $\gamma_{\rm M} = 0.02 \ \mbox{Д} \mbox{ж/m}^2$, если граница когерентная.

Оценим необходимый уровень напряжений, требующийся для образования зародыша. Пусть К = 0.5, тогда сдвиговое напряжение τ *, вычисленное по формуле 6.14, необходимое для образования зародыша r* = 5 нм с полукогерентной межфазной границей, составит приблизительно 2,2 ГПа. Если граница когерентная, то τ * \approx 1.85 ГПа. Если r* = 10 нм, то τ * \approx 2 ГПа в случае полукогерентной границы и τ * \approx 1.8 для когерентной границы.

Как уже отмечалось, образец деформируется кручением под давлением. Деформация является пластической, поскольку в процессе деформации меняются геометрические характеристики образца (толщина уменьшается с 0.24 до 0.15 мм) и в структуре наблюдаются полосы сдвига и зоны локализации пластической деформации [241, 243]. Для осуществления пластической деформации (течения) в определенной системе скольжения необходимо, чтобы значение сдвигового напряжения в этой в этой системе τ^{**} достигало значения критического сдвигового напряжения (сопротивления пластического сдвига). Величина т** не зависит от ориентации плоскости и направления скольжения по отношению К приложенному напряжению и является постоянной для данного материала.

Определим значение критического сдвигового напряжения для исследуемого сплава, используя известные данные для предела текучести сплава данного состава в условиях одноосного растяжения. В этом случае $\tau^{**} = \sigma_{\tau}$ m, где σ_{τ} - предел текучести, m - ориентационный фактор Шмида.

Поскольку максимальное значение ориентационного фактора равно 0.5, то в случае максимально благоприятной ориентации $\tau^{**} = \sigma_{\tau}$ /2. В этом случае аморфный сплав деформируется пластически, причем полосы сдвига располагаются под углом близким к 45 к направлению приложенной нагрузки. Предел сдвига (σ_{τ}) для аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ составляет в условиях одноосного напряженного состояния 3.5 ГПа и в условиях деформации под давлением может повышаться дополнительно на несколько процентов [244]. Следовательно, пластическое течение начинается в аморфном сплаве Fe₈₀B₂₀ при минимальном уровне сдвиговых напряжений (т**) около 1.8 ГПа. Поскольку образец деформируется пластически, то этот уровень напряжений в исследуемом сплаве достигается. Этот уровень сдвиговых напряжений близок к полученным нами ранее значениям т*, необходимым для образования критического зародыша $r^* = 5 \text{ HM } c$ когерентной межфазной границей, или $r^* = 10$ нм, в случае полукогерентной и когерентной границы. Такого размера нанокристаллы мы как раз и наблюдали (рис.6.19).

Как видно на микрофотографии (рисунок 7.19), границы между фазами являются полукогерентными. Возможно, что потеря когерентности произошла по мере роста, и нарушение когерентности препятствует прохождению обратного перехода γ – Fe $\rightarrow \alpha$ – Fe фаз после снятия деформации.

Вероятность прохождения индуцированного напряжениями фазового перехода α -Fe $\rightarrow \gamma$ – Fe максимальна в наиболее благоприятно ориентированных относительно приложенного напряжения нанокристаллах. процессом, Зарождение И рост мартенситной пластины является протекающим в несколько стадий. Зарождение может происходить на дефекте, который имеет сходное расположение атомов. При росте происходит непрерывная аккомодация напряжений, возникающих в матрице. На какой-то стадии роста напряжения могут вызывать деформацию путем скольжения, двойникования и или за счет образования дефектов упаковки, что позволит новой фазе расти в виде пластины, на границах которой наблюдается макроскопическое соответствие решеток матрицы и новой фазы. Местами, в которых начинается превращение ОЦК в ГЦК, могут служить дефекты упаковки в плоскости (011). Необходимое смешение атомов для перестройки решеток может вызвать дислокация с вектором Бюргерса 1/2[11-1] при расщеплении в плоскости (011) в соответствии с реакцией

$$1/2[11-1] \rightarrow 1/8 [01-1-] + \frac{1}{4}[211] + \frac{1}{8} [01-1].$$

Согласно [245] процесс зарождения мартенсита может происходить на дефектах или композиционных флуктуациях. В принципе, нанокристаллы, размером около 10 нм являются бездефектными. Однако в более крупных

265

нанокристаллах (в зависимости, естественно, от состава сплава) могут образовываться дефекты, например дефекты упаковки. Как отмечалось выше, такие дефекты мы наблюдали в нанокристаллах на основе никеля, причем образование их начиналось на периферии кристалла в местах максимальных изменений концентрации (рисунок 7.15). В данном случае сплав имеет соответствующий формуле состав, $Fe_{80}B_{20}$. Состав нанокристаллов отличается от состава матрицы, т.е. при образовании нанокристалла происходит перераспределение бора В окружающую нанокристаллы аморфную матрицу. В местах максимального градиента концентраций повышенная концентрация напряжений. Под воздействием вероятна сдвиговых напряжений в благоприятно ориентированных зернах происходит мартенситный переход α -Fe $\rightarrow \gamma$ – Fe - и нанокристалл α -Fe полностью или частично заполняется фазой γ – Fe. Если переход α -Fe $\rightarrow \gamma$ – Fe происходит не во всем нанокристалле, то такое неполное заполнение приводит к образованию в пределах одной частицы областей разного фазового состава (разных нанокристаллов) и, следовательно, к дополнительному измельчению наноструктуры.

По мере роста когерентность границ между областями α - Fe и γ – Fe ухудшается, затрудняя обратный переход. В результате после снятия напряжений некоторые частицы оказываются состоящими из нескольких нанокристаллических областей. Частицы с такой пластинчатой структурой не являются единичными.

Таким образом, применение интенсивной пластической деформации может приводить не просто к образованию дефектов, но к фрагментации нанокристаллов с фазовым переходом и образованием второй фазы с другой решеткой.

Выводы по главе 7

Рассмотрены причины возникновения линейных дефектов в нанокристаллах и процессы изменения совершенства структуры в процессе роста нанокристаллов.

1. Исследовано совершенство структуры нанокристаллов (наличие линейных дефектов), образующихся при кристаллизации металлических стекол. Установлено, что наличие дефектов в нанокристаллах с ГЦК решеткой зависит от их химического состава. На начальном этапе кристаллизации нанокристаллы размером менее 5 нм имеют равноосную или близкую к равноосной форму и не содержат линейных дефектов. После окончания первой стадии кристаллизации однокомпонентные нанокристаллы имеют малые размеры (меньше 15 - 20 нм), правильную форму являются бездефектными. Нанокристаллы твердого раствора молибдена в никеле имеют большие размеры (до 50 нм) и содержат многочисленные микродвойники и дефекты упаковки.

 Показано, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными (Al₈₂Ni₁₁Ce₃Si₄, Al₈₈Ni₁₀Y₂ и др.), так и содержать значительное количество линейных дефектов (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀).
 Это означает, что размерный фактор не является универсальной величиной, определяющей наличие линейных дефектов в нанокристаллах.

3. Показано, что формирование двойников и дефектов упаковки в нанокристаллах обусловлено неоднородностью распределения компонентов в твердом растворе: в случае, когда нанокристаллы являются твердыми растворами, вероятность образования дефектов повышается, и размер нанокристалла, в котором могут образовываться дефекты, существенно понижается.

4. Изучено влияние пластической деформации на образование и структуру нанокристаллов в металлических стеклах. Установлено, что под действием

пластической деформации может происходить фазовый переход и формирование второй фазы с другой решеткой, что вызывает фрагментацию нанокристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследованы изменения структуры металлических стекол в пределах аморфного состояния, на ранних стадиях кристаллизации, при фазовых переходах от аморфного до равновесного кристаллического состояния, а также особенности структуры нанокристаллов, формирующихся в аморфной фазе. В ходе выполнения работы были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено, что структура аморфной фазы зависит как от условий получения, так и так и последующих воздействий на металлические стекла. Показано, что отжиг аморфной фазы при температурах, не приводящих к ее кристаллизации, вызывает изменение термической стабильности аморфной фазы. Впервые установлено, что происходящие изменения структуры в пределах аморфного состояния определяют морфологию и фазовый состав образующейся при кристаллизации структуры, а также механизм превращения при кристаллизации (первичный или эвтектический).

2. На основании анализа парциальных функций радиального распределения атомов, полученных в рамках подходов Фабера-Займана и Бхатиа – Торнтона, установлено, что структура аморфной фазы является гетерогенной.

3. Исследованы фазовые превращения, происходящие на ранних стадиях кристаллизации металлических стекол, и закономерности образования микроструктуры. Показано, что при кристаллизации металлических стекол, как правило, образуются метастабильные кристаллические фазы с более сложными структурами, чем равновесные фазы соответствующих систем. Обнаружен ряд новых метастабильных фаз и идентифицирована их структура (в металлических стеклах на основе никеля, циркония, магния,

269

алюминия, палладия, железа). Установлено, что при кристаллизации многокомпонентных металлических стекол возможно одновременное образование нескольких метастабильных фаз, и показано, что наряду с метастабильными кристаллическими фазами может образовываться и метастабильная квазикристаллическая фаза.

4. Впервые построена диаграмма фазовых превращений, происходящих при нагреве металлических стекол системы Fe-B, от аморфного до равновесного кристаллического состояния (в области вблизи эвтектической точки).

5. Установлено расслоение аморфной фазы на области с разным химическим составом и типом ближнего порядка (образование нескольких аморфных фаз); определены закономерности изменения структуры аморфной фазы, приводящие к ее расслоению. Обнаружено, что расслоение аморфной фазы с образованием нескольких аморфных фаз может происходить на разном масштабе от нескольких межатомных расстояний до десятков нанометров в зависимости от температуры и состава металлического стекла.

6. Обнаружено, что в зависимости от состава, условий получения и термообработки образование нескольких аморфных фаз может происходить в процессе получения металлических стекол, нагреве до начала кристаллизации аморфной фазы и в процессе кристаллизации (сопровождая выделения кристаллов при первичном механизме кристаллизации).

7. Впервые установлено, что расслоение аморфной фазы с последующей кристаллизацией может проходить путем непрерывного упорядочения типа спинодального распада (в металлическом стекле Fe₉₀Zr₁₀).

8. Изучено влияние деформационных воздействий на структуру металлических стекол и установлено, что деформация прокаткой приводит к

анизотропному изменению расстояний между атомами в аморфной фазе, образованию нескольких аморфных фаз, а также формированию нанокристаллов в локализованных зонах при последующем нагреве. Показано, что формирование нанокристаллов в полосах сдвига определяется, в частности, изменением структуры аморфной матрицы в этих местах.

9. Впервые обнаружено явление расслоения аморфной фазы под действием деформации. Показано, что помимо образования полос сдвига (зон с более разупорядоченной структурой) в аморфной фазе формируются области с разным типом ближнего порядка и/или составом.

10. Исследованы физические закономерности возникновения линейных дефектов в нанокристаллах и процессы изменения совершенства структуры в процессе их роста. Установлено, что наличие дефектов в нанокристаллах с ГЦК решеткой зависит от их химического состава. Показано, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными (металлические стекла $Al_{82}Ni_{11}Ce_3Si_4$, $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ и др.), так и содержать значительное количество дефектов (металлическое стекло $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$).

11. Показано, что формирование двойников и дефектов упаковки в нанокристаллах обусловлено неоднородностью распределения компонентов в твердом растворе: в случае, когда нанокристаллы являются твердыми растворами, вероятность образования дефектов повышается, и размер нанокристалла, в котором могут образовываться дефекты, существенно понижается.

12. Изучено влияние пластической деформации на образование и структуру нанокристаллов в металлических стеклах. Установлено, что под действием

пластической деформации в нанокристаллах может происходить фазовый переход, приводящий к их фрагментации

В заключение автору хотелось бы выразить искреннюю благодарность всем сотрудникам ИФТТ РАН, чья помощь была неоценима при выполнении этой работы. Особую благодарность хотелось бы выразить постоянным соавторам – сотрудникам ИФТТ РАН Аронину А.С., Баркалову О.И., Гурову А.Ф., Жукову А.П., Матвееву Д.В., Рыбченко О.Г. и всем сотрудникам Лаборатории структурных исследований, а также ряду соавторов из Института Металлургии РАН, ДонФТИ НАНУ и Института металлофизики НАНУ. Автор благодарен проф. Е.Г. Понятовскому и проф. В.Ш. Шехтману за полезные советы и рекомендации. Автор признателен своим зарубежным коллегам и соавторам W. Matz, U. Kőster, L. Battezzati, M. Baricco, N. Mattern, А.L. Greer, M. Vazquez за плодотворное сотрудничество.

Список цитированных работ

 Willens R. H., Klement W., Duwez P. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31. – P. 1136-1137.

2. Мирошниченко И. С., Салли И. В. Установка для кристаллизации сплавов с большой скоростью охлаждения // Зав. лабор. – 1959. № 11. – С. 1398-1399.

 Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. -108-. -13. - С. 3-78

4. He J., Zhou L., Zhao D.L. and Wang X.L. Hysteresis loop shift behavior of CoFeSiB amorphous ribbons // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 24. – P. 1607-1610

5. Fukunaga T., Ichikawa T., Suzuki K. Amorphous Magnetism II / Ed. Levy R.

A., Hasegawa R. – New York and London.: – Plenum Press, 1977. – 52 p.

 Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Физическое металловедение /Под ред. Кан Дж В. – М.: Металлургия, 1987.
 – 624 с.

8. Uhlman B. R. A kinetic treatment of glass formation // J. Non-Crystalline Solids. – 1972. – Vol. 7. – P. 337

Du X. H., Huang J. C., Liu C. T., and Lu Z. P. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 086108
 Nagel S. R., Tauc J. Correlations in binary liquid and glassy metals // Solid

 Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

State Commun. – 1977. – Vol. 22. – P. 129

12. Аморфные металлические сплавы / Под ред. В.В.Немошкаленкою – Киев.: Наукова думка, 1987. – 248 с.

Металлические стекла: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства / вып. 2 под ред. Г.Бека и Г.Гюнтеродта. – М.: Мир, 1986. – 454 с.

14. Waseda Y. The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors // Pergamon Press. -1981. -122 p.

15. Matz W., Hermann H., Mattern N. On the structure of amorphous Fe75B25 //
J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – Vol. 93. – P. 217-229.

16. Bhatia A.B., Thornton D.E. Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – P. 3004-3012.

17. Mattern N., Kühn U., Hermann H., Ehrenberg H., Neuefeind J., Eckert J. Sjort range order of $Zr_{62-x}Ti_xAl_{10}Cu_{20}Ni_8$ balk metallic glasses // Acta Mater. – 2002. – Vol. 50. – P. 305-314.

 Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56. – P. 379– 473.

19. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. – 280 с.

20. Liebermann H.H., Graham C.D., Jr. and Flanders P.J. Changes in Curie temperature, physical dimensions, and magnetic anisotropy during annealing of amorphous magnetic alloys // IEEE.Trans. Magn. – 1977. – Vol. 13. – P. 1541

21. Ray R., Giessen B. C., Grant N. J. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys // Scripta Met. – 1968. – Vol. 2. – P. 359

22. Покатилов В. С. ЯМР-исследование атомной структуры аморфных Fe-B сплавов // ДАН СССР. – 1984. Т. 275. – С. 79-83.

23. Ichikawa T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron // Phys. Stat. Solidi. – 1975. – Vol. a29. – P. 293-302.

24. Polk D.E. Structural model for amorphous metallic alloys // Scripta Metall. – 1970. – Vol. 4. – P. 117

25. Yamamoto R., Matsuoka H. Relaxed Bernal structure as a model of amorphous iron // J. Phys. F: Metal. Phys. – 1978. – Vol. **7.** – **P.** L243.

26. Bernal J.D. The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids. // London: Proc. Roy. Soc. (London). -1964.-Vol. 280A. P, 299-322

27. Wang R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys // Nature. – 1979. – Vol. 278. – P. 700

28. Egami T. et al. Structure of bulk amorphous Pd–Ni–P alloys determined by synchrotron radiation // Metall. Mater. Trans. A –Phys Metall Mater Sci. – 1998. Vol. 29(7). – P.1805–1809.

29. Miracle D. B. The efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54(16). – P. 4317–4336.

30. Sheng H. W., Cheng Y.Q., Lee P.L., Shastri S.D., Ma E. Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses // Acta Mater. – 2008. – Vol. 56(20). – P. 6264–6272.

31. Sheng H. W. et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses // Nature. – 2006. – Vol. 439(7075). – P. 419–425.

32. Lu B. C. et al. A model of atom dense packing for metallic glasses with highsolute concentration // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94(24). – P. 241913

33. Ma D., Stoica A. D., Wang X. L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses // Nat Mater. – 2009. – Vol. 8(1). – P.30–34.

34. Cohen M.H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31. – P. 1164-1169.

35. Turnbull D., Cohen M.H. On free-volume model of liquid-glass transition // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 30308

36. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

37. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. Viscous behavior of undercooled metallic melts // J. Non-crystal. Solids. – 1977. – Vol. 24. – P. 109

38. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. Free volume theories of the glass transition and the special case of metallic glasses // J. Mater. Sci. – 1977. – Vol. 12. – P. 2488

39. Cahn R.W. Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies / Eds.
R. Mehrabian et al. - Clattor's. – Baton Rouge. – LA. 1978. – 129 p.

40. Chou C.-P., Turnbull D. Transformation behavior of Pd-Au-Si metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1975. – Vol. 17. – P. 169

41. Chen H. S. Mater Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses // Sci. Eng. – 1976. – Vol. 23. – P.151-154.

42. Tanner L., Ray R. Physical properties of Ti50Be40Zr10 glass // Scr. Metall.
– 1980. – Vol. 11. – P.783-789.

43. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H. M., Masumoto T. Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases // J. Mater. Sci. – 1987. – Vol. 6. – P. 194

44. Yavari A. R. On the structure of metallic glasses with double diffraction halos // Acta Metall. – 1988. – Vol. 36. – P. 1863

45. Marcus M. Phase separation and crystallization in amorphous Pd-Si-Sb // J. Non-Cryst. Solids. – 1979. – Vol. 30. – P. 317

46. Louzguine-Luzgin D., Inoue A. Nano-Devitrification of Glassy Alloys // J. Nanoscience and Nanotechnology. – 2005. – Vol. 5. – P. 999-1014.

47. Chen H. S., Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses // Acta Metal. – 1969. – Vol. 17. – P. 1021

48. Mehra M., Schulz R., Johnson W. L. Structural studies and relaxation behavior of (Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{100-x}B_xmetallic glasses // J. Non-Crystall. Solids. – 1984. – Vol. 61-62. – P. 859

49. Nagarajan T., Asari U. Ch., Srinivasan S., Sridharan V., Narayanasamy A. Amorphous phase separation in METGLAS 2605CO // Hyperfine Interactions. – 1987. – Vol. 34. – P. 491

50. Mak A., Samwer K., Johnson W. L. Evidence for two distinct amorphous phases in $(Zr_{0.667}Ni_{0.333})_{1-x}B_x$ alloys // Phys. Lett. – 1983. – Vol. 98A. – P. 353 51. Doi K., Kayano H., Masumoto T. Small-angle scattering from neutron-irradiated amorphous $Pd_{80}Si_{20}$ // J. Appl. Cryst. – 1978. – Vol. 11. – P. 605

52. Terauchi H. Heterogeneous Structure of Amorphous Materials // J. Phys. Soc. Jap. – 1983. – Vol. 52. – P. 3454 - 3459.

53. Osamura K. Structure and mechanical properties of a $Fe_{90}Zr_{10}$ amorphous alloy // J. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 19. – P. 1917

54. Hermann H., Mattern N., Kuhn U., Heinemann A., Lazarev N.P. Evolution of spatial heterogeneity in a Zr-based metallic glass // J. Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 317. – P. 91-96

55. Osamura K. SAXS study on the structure and crystallization of amorphous metallic alloys // Colloid. Polymer Sci. – 1981. – Vol. 259. – P. 677

56. Sheng H.W. et al. Polyamorphism in a metallic glass // Nat Mater. – 2007. – Vol. 6(3). – P.192–197.

57. Zeng Q.S. et al. Anomalous compression behavior in lanthanum/cerium-based metallic glass under high pressure // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2007. – Vol. 104(34). – P.13565-13568.

58. Naudon A., Flank V. Relationship between space correlated fluctuations and initial alloy composition in some metallic glasses // J. Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 61/62. – P. 355-360

59. Egami T., Vitek V., Srolovitz D. Microscopic model of structural relaxation in amorphous alloys /Proc.4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai 1981) /ed. Masumoto T, Suzuki K. Sendai: Institute of Metals.- 1982. – P. 2

60. Scott M.G., Kursumovic A., Short-range ordering during structural relaxation of the metallic glass $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ // Acta Metall. – 1982. – Vol. 30. – P. 853

61. Shiga M. Magnetovolume Effects in Ferromagnetic Transition Metals // J. Phys. Soc. Japan. – 1981. – Vol. 50. – P. 2573 - 2580.

62. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering // Mater. Res. Bull. – 1978. – Vol. 13. – P. 557

63. Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // Mater. Sci. Eng. – 1975. – Vol. 19. – P. 1 -24.

64. Chen H. S. Glassy metals // Rep. Prog. Phys. - 1980. - Vol. 43. - P. 353 .

65. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Германа. – М.: Металлургия, 1986. – 375 с.

66. Richardson M.J., Savill N.G., Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry // Polymer. – 1975. – Vol. 16. – P. 753-757.

67. Harmelin M., Calvayrac Y., Quivy A., Chevalier J.P., Bigot J. On the effect of the initial quench on the thermal behaviour of amorphous $Cu_{60}Zr_{40}$ alloys // Scripta Metal. – 1982. – Vol. 16. – P. 707

68. Greer A.L. Crystallization kinetics of $Fe_{80}B_{20}$ glass // Acta Metall. – 1982. – Vol. 30. – P. 171

69. Chambron W., Chamberod A., Reversible enhancement of magnetic directional ordering rate associated with quenched-in defects, in an amorphous $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ alloy // Solid State Communs. – 1980. – Vol. 35. – P. 61

70. Herold U., Koster U. in Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched metals // ed. by Cantor B., Brighton, Metals Society. – London, 1978. – Vol. 1. – 281 p.

71. Freed R.L., VaderSande J.B. The metallic glass $Cu_{56}Zr_{44}$: Devitrification and the effects of devitrification on mechanical properties // Acta Metall. – Vol. 28. – P. 103

72. Rawson H. Inorganic Glass-Forming Systems // Academic Press. – London, 1967.

73. Fine M.E. Phase Transformation in Condensed Systems // MacMillan New York, 1964.

74. Turnbull D., Transient Nucleation // Trans AIME. – 1948. – Vol. **175.** – 774 p.

75. Birac C., Lesueur D. Diffusion atomique du lithium dans l'alliage métallique amorphe Pd–Si // Phys. Status Solidi. – 1976. – Vol. 36a. – P. 247.

76. Кестер У., Герольд У. Металлические стекла / Под ред. Г.-Й. Гюнтеродт,
Г.Бек. – М.: Мир, 1983. - Т.1. – 376 с.

77. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

78. Ham R.K., Kirkaldy J.S., Plewes J.W. The fatigue of Cu-Ni-Fe alloys // Acta Metall. – 1967. – Vol. 15. – P. 861 – 869.

79. Chen H. S., Turnbull D. Formation, stability and structure of palladiumsilicon based alloy glasses // Acta Metal. – 1969. – Vol. 17. – P. 1021

80. Stoering R., Conrad H., Metastable structures in liquid quenched and vapor quenched Ag-Cu alloys // Acta Metall. – 1969. – Vol. 17. – P. 933

Mattern N., Goerigk G., Vainio U., Miller M.K., Gemming T., Eckert J.
 Spinodal decomposition of Ni–Nb–Y metallic glasses // Acta Materialia. – 2009. –
 V.57 – P. 903–908.

82. Аронин А.С., Серебряков А.В. Компенсация объемного несоответствия при кристаллизации некоторых аморфных сплавов : Препринт / Черноголовка: Институт физики твердого тела АН СССР, 1981, – Т.09988 - 9с.

83. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J.Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64 – P.6044.

84. Khan Y., Sostarich M. Dynamic temperature X-ray diffraction analysis of amorphous $Fe_{80}B_{20}$ // Z.Metallk. – 1981. – Vol.72 –P. 266-268.

85. Herold U., Kőster U. Metastabile Phasen in extreme schnell erstarrten Eisen-Bor-Legierungen // Z.Metallk. – 1978. – Vol. 69 – P. 326-332.

86. Абросимова Г.Е., Серебряков А.В. Распад метастабильной фазы в сплаве Fe-B // Металлофизика. -1983. – Т.56 – С. 85-88.

87. Elliot P.R. Constitution of Binary Alloys. First Supplement. – NY.: McGraw-Hill Book Company, 1970. - 472 p.

88. Wang W.K., Iwasaki H., Suryanaryana C., Masumoto T. Crystallization characteristics f an amorphous $Ti_{80}Si_{20}$ alloy at high pressure // J. Mater. Sci. – 1983. – Vol.18 – P. 3765-3772.

89. Ogawa Y., Nunogaki K., Endo S., Kiritani M., Fujita F.F. Crystallization of amorphous Fe-B alloys under pressure : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. - Sendai, 1981. – P. 675-678.

90. Steinhardt PJ. Solid-state physics – how does your quasicrystal grow? // Nature. – 2008. – Vol. 452 - P. 43

91. Kelton KF et al. First X-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier // Phys. Rev. Lett. -2003. - Vol. 90 - P. 195504.

92. Shen Y.T. et al. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies // Phys. Rev. Lett. -2009. - Vol.102 - P. 057801.

93.Saida J. et al. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in $Zr_{65}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$ metallic glass // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75 – P. 3497.

94.Argon A.S. Plastic-deformation in metallic glasses // Acta Metall. – 1979. - Vol. 27 - P.47–58.

95. Pampillo C.A., Chen H.S. Comprehensive plastic deformation of a bulk metallic glass // Mater. Sci. Eng. – 1974. – Vol. 13 – P. 181.

96. Нейхаузер Г., Штоссель Р.П. Гомогенная и негомогенная деформация металлических стекол // Сб. Быстрозакаленные металлические сппавы / под ред. С.Штиба и Г.Варлимонта – М.: Металлургия. 1989. – С. 247-252

97. Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses // Acta Metall. – 1977. – Vol. 25 – P. 407.

98. Chen H.M., Huang J.G., Song S.X., Nieh T.G., Jang J.S.C. Flow serration and shear-band propagation in bulk metallic glasses // Appl. Phys. Letters. – 2009. – Vol. 94 – P. 141914.

99. Georgarakis K. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses // App. Phys. Letters. – 2008. - Vol. 93 - P. 031907.

100. Глезер А.М. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. І. Структура и механические свойства / М.Р. Плотникова, А.В. Шалимова, С.В. Добаткин // Изв. РАН. Сер. Физ. - 2009, Т. 73, № 9 - С. 1302 - 1309.

101. Glezer A.M., Manaenkov S.E., Permyakova I.E. Structural mechanism of plastic deformation of amorphous alloys containing crystalline nanoparticles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. - 2007 - Vol. 71. – P. 1702-1707.

102. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур. // УФН. – 2009. –Т.179. -С. 337-358.

103. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю.
Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов.
// ФТТ. – 1998. –Т. 40. –С. 1-5.

104. Wang X.D., Bednarcik J., Saksi K., Franz H., Cao Q.P., Jiang J.Z. Tensile behavior of bulk metallic glasses by *in situ* x-ray diffraction // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91 - P. 081913.

105. Stoica M., Das J., Bednarcik J., Franz H., Mattern N., Wang W.H., Eckert J. Strain distribution in $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ bulk metallic glass investigated by in situ tensile tests under synchrotron radiation // J.Appl. Phys. - 2008. - Vol. 104 - P.013522.

106. Wang X.D., Bednarcik J., Franz H., Lou H.B., He Z.H., Cao Q.P., Jiang J.A.. Local strain behavior of bulk metallic glasses under tension studied by *in situ* x-ray diffraction // Appl. Phys. Lett. – 2009. - Vol. 94 – P. 011911.

107. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур - Санкт-Петербург: Янус, 2003. - 194 с.

108. Gryaznov V.G., Trusov L.I. Size effect in micrimechanics of nanocrystals // Progress in Material Science – 1993 - Vol. 37. – P.290-400.

109. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в микрокристаллах // Письма в ЖТФ. - 1989. – Т.15. – С. 39-44.

110. Wang N., Wang Z., Aust K.T., Erb U. Effect of grain size in the mechanical properties of nanocrystalline materials // Acta Metall. Mater. -1995. – Vol. 43. – P.519.

111. Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B. Plastic deformation behaviour of finegrained materials // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 493-504.

112. Kim H.S. A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials // Scr. Mater. – 1998. – Vol. 39. – P. 1057-1061.

113. Pampillo C. A . Flow and fracture in amorphous alloys // J. Mater. Sci. – 1975. – Vol. 10 – P.1194.

114. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримагнетики. - М.: Мир,1982. – 106 с.

115. Masumoto T. Mechanical Characteristics of Amorphous Metals // Sci Repts. RITU. -1977. – Vol. A26 – P.246-262.

116. Золотухин И.В., Хоник В.А., Сафонов И.А. Прочность, пластичность и релаксация напряжений аморфного сплава La₈₀Al₂O // Физика и химия стекла. – 1983. – Т.9. – С. 67-73.

117. Ashby M.F., Greer A.L. Metallic glasses as structural materials // Scr. Mater.
- 2006. - Vol. 54 - P.321-326.

118. Ichitsubo T. et al. Nanoscale elastic inhomogeneity of a Pd-based metallic glass: sound velocity from ultrasonic and inelastic X-ray scattering experiments // Phys Rev B. – 2007. – Vol. 76 – P.140201.

119. Srolovitz D, Vitek V, Egami T. An atomistic study of deformation of amorphous metals // Acta Metall. – 1983. – Vol. 31, №2 - P.335–352

120. Bulatov V.V., Argon A.S. A stochastic-model for continuum elastoplastic behavior. 1. Numerical approach and strain localization. Model Simul // Mater Sci Eng. – 1994. – Vol. 2 , NO2 – P.167–184.

121. Johnson W.L., Samwer K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T-g)^{(2/3)}$ temperature dependence // Phys Rev Lett. – 2005. – Vol. 95 – P.195501.

122. Cheng Y.Q., Sheng H.W., Ma E. Relationship between structure, dynamics, and mechanical properties in metallic glassforming alloys // Phys Rev B. - 2008. - Vol. 78 - 014207.

123. Fujimori H., Obi Y., Masumoto T., Saito H. Soft Ferromagnetic properties of some amorphous alloys // Mater. Sci. Eng. – 1976. – Vol. 23 – P. 281.

124. Yoshizawa Y., Yamauchi K., Yamane T., Sugihara H. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64. – P. 6044.

125. Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M=Transition Metal) Alloys with Nanoscale Grain Size // Mater. Trans. JIM. - 1991. - Vol. 32. - P. 93.

126. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-M-B(M-Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization // Nanostruct. Mater. - 1995. - Vol. 6. - P. 985-988.

127. Коршунов В.А., Мукосеев Л.Г. Фазовые превращения в стали У13 при сильной холодной пластической деформации/ В сб.научных тр. Проблемы нанокристаллических материалов. / Под редакцией Устинова В.В., Носковой Н.И. - Ектеринбург: УрО РАН, 2002. - 111-113с.

128. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. С. 480.

129. Huang S. Structure and Structure Analysis of Amorphous Materials. -Oxford: Claredon, 1984.

130. Zhang X.Y., Zhang F.X., Zhang J.W., Yu W., Zhang M., Zhao J.H., Liu R.P., Xu Y.F., Wang W.K. Influence of pressures on the crystallization process of an amorphous Fe73.5Cu1Nb3Si13.5B9 alloy. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84 – P. 1918.

131. Gloriant T., Gich M., Suriňach S., Baro M.D., Greer A.L. Metastable,
Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. // Mater. Sci. Forum. 2000. - Vol. 343-346 - P.365

Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах. // ΦΤΤ. – 2010. – Т. 52 – С. 417 – 423.

133. Cahn J., Shechtman D., Grafias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // J.Mat.Res. – 1986 - Vol. 1, №1. - P.13-26.

134. Абросимова Г.Е., Матц В. Построение парциальных структурных функций аморфного сплава Fe86B14 с помощью дифракции нейтронов. // Металлофизика - 1989. - Т. 11, № 4. – С.36-43.

135. Nold E., Lamparter P., Olbrich H. et al. Determination of partial structure factors of the metallic glass $Fe_{80}B_{20}$ // Z. Naturforsch. A. – 1981. – Vol. 36 – P. 1032-1044.

136. Lamparper P., Sperl W., Steeb S., Blerry J. Atomic structure of amorphous metallic Ni₈₁B₁₉. // Z. Naturforsch. A. – 1982 – Vol. 37 – P.1223-1234.

137. Cowlam N., Guan Wu., Gapdner P.P., Davis H.S. A transition metalmetalloid glass with first neighbor metalloid atom. // J. Non-Cryst. Solids. – 1984 – Vol. 61/62 – P. 337-342.

 Изюмов Ю.Ф., Найт В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков – М.: Атомэнергоиздат, 1981. – С.528.

139. Matz W., Hermann H., Mattern N. On the structure of amorphous $Fe_{75}B_{25.}$ // J. Non-Cryst Solids. – 1987. – Vol. 93 – P. 217-229.

140. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов – М.: Металлургия, 1985. - 92 с.

141. Wu Guan, Cowlam N., Davis H.A. Structural investigation of an Fe-B metallic glass by polarized neutron diffraction. // J. Phys. Coll.C7. - 1982 - Vol. 45 - P. 71-76.

142. Fujiwara T., Chen H.S., Waseda Y. On the structure of Fe-B glasses of hypereutectic concentration. // J. Phys. F. – 1981. – Vol. 15 – P. 1799-1812.

143. Gaskell P.H. The local structure of oxide and metallic glasses. // Nucl. Instrum. and Meth. – 1983 – Vol. 199 – P. 45-60.

144. Романова А.В., Немошкаленко В.В., Зелинская Г.М. // Металлофизика.
− 1983 – Т. 5 - С. 49-56.

145. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Асадчиков В.Е., Серебряков А.В. Эволюция структуры аморфных сплавов Со-Fe-Si-B и Fe-B при нагреве ниже температуры кристаллизации. // ФММ. – 1986 - Т. 62, № 3 – С. 496-502.

146. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Безруков А.В., Панкратов С.П., Серебряков А.В. Влияние условий термообработки на кристаллизацию аморфных сплавов системы Fe-B // Металлофизика. – 1982. - Т. 4, № 1 - С. 69-73.

147. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Серебряков А.В. Особенности кристаллизации аморфных сплавов // Металлофизика. – 1985. т. 7. - № 1. – С. 63-67.

148. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Pankratov S.P., Serebryakov A.V. Specific features of amorphous $Fe_{85}B_{15}$ alloy crystallization prepared by melt quenching from different temperature // Scr. Metall. - 1980 - Vol. 14, No 7. – P. 967-969.

149. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гантмахер В.Ф., Левин Ю.Б., Ошеров М.В. Изменение электросопротивления аморфного сплава Ni-Zr на начальных стадиях кристаллизации // ФТТ. – 1988. - Т. 30, № 5 – С. 1424-1430.

150. Altounian Z., Batalla E., StromOlsen J. O., Walter J. L. The influence of oxygen and other impurities on the crystallization of $NiZr_2$ and related metallic glasses. // J.Appl. Physics. – 1987. – Vol. 61 – P. 149.

151. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И., Кирьянов Ю.В., Молоканов В.В. Начальные стадии кристаллизации аморфного сплава Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} // ФММ. – 1998. – Т. 86, N 5 – С. 91-96.

152. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Матвеев Д.В., Молоканов В.В. Образование и структура нанокристаллов в массивном металлическом стекле Zr₅₀Ti₁₆Cu₁₅Ni₁₉ // ΦTT. -2004. – Т. 46, вып. 12 – С. 2119-2123.

153. Abrosimova G., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Matveev D.V., Zver'kova I.I., Molokanov V.V., Pan S., Slipenyuk A. The structure and mechanical

properties of bulk $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{14}Ni_{18.5}$ metallic glass // J.Mater.Sci. – 2001. – Vol. 36, No 16 – P. 3933-3939.

154. Абросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. Влияние терпературной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti // ФТТ. – 2004. Т. 46. - N 10. – С. 1797-1800.

155. Абросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А., Левин В.М., Петронюк Ю.С. Изменение упругих характеристик объемного аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti при термической обработке // ФТТ. – 2006. Т.48. - №11. – С. 1970-1973.

156. Frankwicz P.S., Ram S., Fecht H.-J. Enhanced microhardness in Zr65.0A17.5Ni10.0Cu17.5 amorphous rods on coprecipitation of nanocrystallites through supersaturated intermediate solid phase particles. // Appl. Phys. Lett. - 1996. – Vol. 68 – P. 2825.

157. Kőster U., Meinhardt J., Roos S., Liebertz H. Formation of quasicrystals in bulk glass forming Zr–Cu–Ni–Al alloys // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69 – P. 179.

158. Köster U., Meinhardt J., Roos S., Liebertz H. Formation of quasicrystals in bulk glass forming Zr–Cu–Ni–Al alloys // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69 – P. 179.

159. Xing L.Q., Eckert J., Löser W., Schultz L. High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr–Ti–Cu–Ni–Al amorphous alloys // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74 – P. 664.

160. Li C.F. Precipitation of icosahedral quasicrystalline phase in metallic glasses// Appl. Phys. Letters. – 2000. - 77. - P. 528-530

161. Spriano S., Antonione C., Doglione R., Battezzati L., Cardoso S., Soares J.
C., M. F. da Silva. Crystallization and mechanical behaviour of bulk Zr-Ti-Ni-CuBe metallic glasses // Phil. Mag. – 1997. – Vol. 76B – P. 529.

162. He G., Löser W., Eckert J. Microstructure and Mechanical Properties of the $Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ti_{6.4}$ // Scripta Mater. – 2003. – Vol. 48 - P.1531-1536.
163. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Структура закаленных из расплава сплавов Al-Mn. // Расплавы. – 1988 - Т. 2, № 6 – С. 10-16.

164. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Serebraykov A.V. Structure of rapidly quenched Al-Mn alloys // Suppl. Trams. J I M. – 1988 - Vol. 29 – P. 485-488.

165. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Морфология икосаэдрической фазы в сплавах Al-Mn // Сб. Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. Л, 1988. – С. 196-200.

166. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гуров А.Ф. Образование и структура легких нанокристаллических сплавов в системе Al-Ni-P3M // ФММ. – 2000. т. 90. - N 2. – C. 95-100.

167. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-RE // ФММ. – 2002. – Т. 94, №1 – С. 1-6.

168. Г.Е.Абросимова. Образование метастабильной фазы при кристаллизации легких аморфных сплавов системы Mg-Ni-Y // ФТТ. – 2002.
− Т. 44 – С. 198-202.

169. Кобелев Н.П., Сойфер Я.М., Абросимова Г.Е., Бродова И.Г., Манухин А.Н. Высокомодульная метастабильная фаза в сплавах системы Mg-Ni-Y // ФТТ. – 2001. Т. 43. - N 10. – С. 1735-1738.

170. Абросимова Г., Серебряков А. Влияние состава на кристаллизацию аморфных сплавов системы Fe-B. / Сб. "Физика аморфных сплавов" - УдГУ. Ижевск, 1984. - С.116.

171. Spassov T., U.Köster. Hydrogenation of amorphous and nanocrystallineMg-based alloys // J. Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 287 – P. 243.

172. International Tables for crystallography / Hahn T., Ed. - Dordrecht: Kluwer, 1989, vol. A.

173. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Lang D., Luck R. Phase Transformations in amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ at heating // J.Non-Cryst. Solids. – 1996. - Vol. 208 - P. 139-144.

174. Willmann N., Mader W., Wachtel E., Predel B. Decomposition and crystallization behaviour of the amorphous Ni39Pd43P18 and Ni37Pd45P18 alloys // Phys.Status Solidi. – 1987. – Vol. 104 – P. 369.

175. Абросимова Г.Е., Серебряков А.В., Соколовская Ж.Д. Изменения структуры и свойств аморфных сплавов металл-металлоид на основе железа при термообработке // ФММ. – 1988. - Т. 66, № 4 – С. 468-471.

176. Inal O.T., Kekker L., Yost F.G. High-temperature crystallization behavior of amorphous $Fe_{80}B_{20}$ // J. Mater. Sci. – 1980. – Vol. 15 – P. 1947- 1961.

177. Khan Y., Sostarich M. Dynamic temperature X-ray diffraction analysis of amorphous $Fe_{80}B_{20}$ // Z. Metallk. – 1981. – Vol. 72 – P. 266-268.

178. Vincze J., Kemeny T., Arajs S. Short-range order in transition metalmetalloid glasses // Phys. Rev. B. - 1980. - Vol. 21 - P. 837-940.

179. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Фазовые превращения при нагреве аморфных сплавов Fe-B // Металлофизика. - 1988. - Т. 10, № 3 – С. 47-52.

180. Cremanshi V., Arcondo B., Sirkin H., Vazquez M., Asenjo F., Garcia J.M., Abrosimova G., Aronin A. Huge magnetic hardening ascribed to metastable crystallites during first stages of devitrification of amorphous FeSiBNbSn alloys // J. Mater. Res. - 2000. - Vol. 15, N 9 – P. 1936-1942.

181. Abrosimova G.E., Zhukov A.P., Ponomarev B.K. Effect oh heat treatment on some properties of Fe- and Co-based amorphous alloys // Phys. Stat. Sol. – 1989. – Vol. 111a. – K237-K241.

182. Абросимова Г.Е. Эволюция структуры аморфных сплавов // УФН. – 2011. Т. 181– С. 1265-1281

183. Абросимова Г.Е., Серебряков А.В. Распад метастабильной фазы в сплаве Fe-B // Металлофизика. – 1983. - Т. 5, № 1 – С. 85-88.

184. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава $Fe_{90}Zr_{10}$ // ФТТ. – 1998. – Т. 40 – С.1769-1772.

185. Крысова С.К., Набережных В.П., Фельдман Э.П. Корреляционная функция плотность-плотность и ее применение к расшифровке

экспериментальных данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей // ФТТ. – 1986. - Т.28, №10, С.318

186. Порай-Кошиц Е.А., Филипович В.Н. Некоторые новые возможности метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами / Сб. Методы исследования высокодисперсных и пористых тел / М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 7-8

187. Chan J.W. On spinodal decomposition // Acta Met. – 1961 – Vol. 9, №9 P.795-801.

188. Yavari A.R., Osamura K., Okuda H., Amemia Y. Small-angle x-ray scattering study of phase separation in amorphous alloys during heating with use of synchrotron radiation // Phys. Rev. B. -1988. – Vol. 37 – P. 7759-7765.

189. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masumoto T. Ductile aluminiumbase amorphous alloys with two separate phases // J.Mater. Sci. Letters. - 1987.-Vol. 6 - P. 194.

190. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Gurov A.F., Kir'janov Yu.V., Molokanov V.V. Nanocrystallization of bulk Zr-Cu-Ti metallic glass // Mater. Sci. Eng. - 2001. - Vol. A304-306 - P.375-379.

191. Waseda X., Masumoto T. Structure studies of amorphous alloys // Sci. Rep.
RITU. – 1978. – Vol. 27A – P. 21.

192. Egami T. Structure of magnetic amorphous alloys studied by energy dispersive X ray diffraction // J. Appl. Phys. – 1979. – V.50 – P. 1564.

193. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Игнатьева Е.Ю. Механизм кристаллизации сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ выше температуры стеклования // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 3 – С. 523-528.

194. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Кабанов Ю.П., Матвеев Д.В., Молоканов В.В., Рыбченко О.Г. Зависимость структуры и магнитных свойств массивного аморфного сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ от термообработки // ФТТ/ – 2004. – Т.46 – С.2158.

195. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Zver'kova I.I., Molokanov V.V., Alves H., Köster U. The formation, structure and properties of

nanocrystalline Ni-Mo-B alloys // J.Mater. Sci . – 1999. – Vol. 34 - P.1611-1618.

196. Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin PowderCell PCW-23 (WernerKraus & Gert Nolze, BAM Berlin Germany) programme(http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html)

197. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Ignat'eva E.Yu., Molokanov V.V. Phase decomposition and nanocrystallization in amorphous $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ alloy // JMMM. - 1999. - Vol. 203 - P.169

198. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Влияние концентрации редкоземельного компонента на параметры наноструктуры в сплавах на основе алюминия // ФТТ. – 2009. - Т. 51, вып. 9 – С. 1665 – 1671.

199. Поспелова М.М., Г.Е.Абросимова Композитная наноструктура в сплавах системы Al-Ni-Y // Дизайн. Материалы. Технология. – 2011. №4(19). – С. 26-29.

200. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature // J.Non-Cryst. Solids. - 2002. - Vol. 311- P. 281-293.

201. Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56 – P. 379–473.

202. Mansour A.N., Wong C.P., Brizzolara R.A. Atomic-structure of amorphous $Al_{100_{2x}}Co_xCe_x$ (x = 8, 9, and 10) and $Al_{80}Fe_{10}Ce_{10}$ alloys – an XAFS study // Phys. Rev. B. - 1994 – Vol. 50(17) – P.12401–12.

203. Mansour A.N. et al. Amorphous $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ alloys: X-ray absorption analysis of the Al, Fe and Ce local atomic and electronic structures // Phys. Rev. B. - 2002 - Vol. 65(13) - P.134207.

204. Egami T. The atomic structure of aluminum based metallic glasses and universal criterion for glass formation // J. Non-Cryst. Solids. – 1996 - Vol. 207 - P.575–682.

205. Saksl K et al. Atomic structure of $Al_{88}Y_7Fe_5$ metallic glass // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 97, No11 - P. 113507.

206. Saksl K et al. Atomic structure of $Al_{89}La_6Ni_5$ metallic glass // J. Phys. Condens Matter. - 2006. - Vol. 18, N $_{232}$ - P.7579–92.

207. Bacewicz R, Antonowicz J. XAFS study of amorphous Al–RE alloys // Scripta Mater. - 2006. – Vol. 54, №6 - P.1187–1191.

208. ZalewskiWet al. Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method // J. Alloy Compd. - 2009. – Vol. 468, N_{2} (1–2) - P. 40–46.

209. Marcus M., Turnbull D. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys // Mater Sci. Eng. – 1976. – Vol. 23 – P. 211.

210. Köster U., Herold U. Crystallization of Metallic Glasses: Glassy Metals I:
Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization./ ed. By Güntherodt H.-J.,
Beck H. – NY.: Springer-Verlag, 1982. - 376 p.

211. Oh J.C., Ohkubo T., Kim Y.C., Fleury E., Hono K. Phase separation in Cu43Zr43Al7Ag7 bulk metallic glass // Scripta Mater. – 2005. – Vol. 53 – P. 165169.

212. Tian N., Ohnuma M., Ohkubo T., Hono K. Primary Crystallization of an Al88Gd6Er2Ni4 // Metallic Glass Trans. J I M. – 2005. – Vol. 46 – P. 2880.

213. Mattern N., Gemming T., Thomas J., Goerigk G., Franz H., Eckert J. Phase seoaration in Ni-Nb-Y metallic glasses // J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 495. N. 2 P. 200-304

214. Wang G., Mattern N., Bednarick J.,Li R., Zhang B., Eckert J. Correlation between elastic structural behavior and yield strength of metallic glasses // Acta Materialia. 2012. Vol. 60. N. 6-7. P. 3074-3083

215. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Афоникова Н.С., Кобелев Н.П. Влияние деформации на изменение структуры аморфной фазы Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ // ΦΤΤ. – 2010. - Т. 52, вып. 9 - С.1763-1768.

216. Hafnagel T.C., Wert J.A., Almer J. Structural aspects of elastic deformation of a metallic glass // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, № 6 - P. 064204.

217. Ширнина Д. П., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Образование нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия при деформации // Дизайн. Материалы. Технология. - 2011. - №3(18) – С. 80-83

218. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О., Матвеев Д., Рыбченко О., Маслов В., Ткач В. Структурные превращения в аморфном сплаве Al₈₅Ni_{6.1}Co₅Gd₆Si_{0.9} при многократной прокатке // ФТТ. – 2011. - Т. 53, № 2 – С. 215-219.

219. Jiang W.H., Atzmon M. The effect of compression and tension on shearband structure and nanocrystallization in amorphous Al90Fe5Gd5: a highresolution transmission electron microscopy study // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51 - P.4095.

220. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. Effect of strain rate on the formation of nanocrystallites in an Al-based amorphous alloy during nanoindentation // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93 – P. 9287.

221. Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous Al88Y7Fe5 alloy // J. Alloys Compounds. – 2007. – Vol. 434-435 – P.18-21.

222. Kovacs Zs, Henits P., Zhilyaev A.P., Revesz A. Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous Al85Ce8Ni5Co2 alloy // Scr. Mater. – 2006. – Vol. 54 – P. 1733.

223. Mazzone G., Montone A., Antisari M.V. Effect of plastic flow on the kinetics of amorphous phase growth by solid state reaction in the Ni-Zr system // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 65 – P. 2019.

224. Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - Subseries: Condensed Matter, Vol. 26 / Mehrer Helmut (Ed.) - Berlin et al.: Springer-Verlag, 1990. - 747 p.

225. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Тонкая структура ГЦК нанокристаллов в сплавах на основе Al и Ni // ФТТ. -2002. - Т.44, N6 – С. 961-965.

226. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Влияние размера на совершенство структуры нанокристаллов на основе Al и Ni // ФТТ. – 2008. – Т.50, вып.1 – С. 154-158.

227. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия – М.: Металлургия, 1982. - 632 с.

228. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Zver'kova I.I., Molokanov V.V., Alves H., Köster U. The formation, structure and properties of nanocrystalline Ni-Mo-B alloys // J.Mater. Sci. -1999. – Vol. 34 – P.1611-1618.

229. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Kir'janov Yu.V., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. The structure of nanocrystalline Ni58.5Mo31.5B10 and structure evolution at heat treatment // Mater. Sci. Eng. – 1997. – Vol. A226-228 – P. 536-540.

230. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И., Гуров А.Ф., Кирьянов Ю.В. Образование, структура и микротвердость нанокристаллических сплавов Ni-Mo-B // ФТТ. – Т. 40 - С. 10-16.

231. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Игнатьева Е.Ю. Механизм кристаллизации сплава Ni₇₀Mo₁₀B₂₀ выше температуры стеклования // ФТТ. – 2006. –Т. 48, вып. 3 – С. 523-528.

232. Дж. Хирт, И.Лотте. Теория дислокаций / М.: Атомиздат, 1972. - 599 с.

233. P.C.J. Gallagher Thermodynamic of metal interstitial solution // Trans. AIME. – 1970. – Vol. 1 – P. 2429.

234. Howie A., Swann P.R. Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes // Phil Mag. – 1961. – Vol. 6 – P. 1215.

235. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах – М.: Мир, 1974. - 496 с.

236. Bolling G.F., Richman R.H. Continual mechanical twinning: Part I: Formal description // Acta Met. -1965. – Vol. 13 – P.709.

237. Таблицы физических величин : Справочник. Под ред. И.К.Кикоина. –
 М.: Атомиздат, 1976. - 1006 с.

238. Aronin A.S., G.A.Abrosimova. Reverse martensite transformation in iron nanocrystals under severe plastic deformation // Mater. Let. – 2012. - Vol. 83.- P. 183-185

239. Ray, R. and Hasegawa, R., Rapidly quenched metastable iron—boron solid solutions // Solid State Communications. – 1978. – Vol. 27 – P. 471.

240. Aronin A., Abrosimova G., Matveev D. and Rybchenko O. Structure and properties of nanocrystalline alloys prepared by high pressure torsion // Rev.Adv.Mater.Sci. -2010. - Vol. 25 – P. 52.

241. Абросимова Г.Е., АронинА.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В.,Рыбченко О.Г. Зависимость количества нанокристаллической фазы в аморфном сплаве Fe₈₀B₂₀ от величины интенсивной пластической деформации // ФММ. – 2008. - Т.106. вып.6 - С.617-623.

242. Physical Metallurgy / Cahn, R.W. and Haasen, P. (Eds.) - Elsevier Scince Publishers, 1983.

243. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В., Зверькова И.И., Матвеев Д.В., Рыбченко О.Г., Татьянин Е.В. Нанокристаллизация аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ под действием интенсивной пластической деформации // ФТТ. -2007. – Т. 49 – С. 983-989.

244. Amorphous Metallic Alloys / Luborsky F.L. (Ed.) - Bitterworths and Co, Ltd, 1983.

245. J.W. Christian, Phase Transformations, in Physical Metallurgy /R.W.Cahn (Ed.) - North-Holland, Amsterdam, 1970