

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

Аронин Александр Семенович

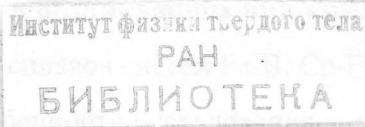
ВЗАИМОСВЯЗЬ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ И СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ИХ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание

ученой степени доктора

физико-математических наук



Черноголовка, 2002г

-308-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Методы получения и условия образования аморфных структур	11
1.2. Классификация аморфных сплавов	12
1.3. Превращения при охлаждении расплава	14
1.4. Структура аморфных сплавов металл—металлоид	17
1.5. Термическая стабильность и явления при нагреве аморфных сплавов	20
1.6. Изменения свойств при нагреве	22
1.7. Процессы кристаллизации металлических стекол	28
1.8. Стабильность структуры и химический состав сплавов	38
1.9. Влияние внешних факторов на кристаллизацию	40
1.10. Твердость и прочность аморфных сплавов	49
1.11. Нанокристаллические материалы	51
Заключение	70
Глава 2. Материалы и методы исследования	72
2.1. Получение аморфных и нанокристаллических сплавов	72
2.2. Методы исследования структуры, состава и свойств материалов	73
2.2.1. Методы электронной микроскопии	73
2.2.2. Рентгеноструктурные исследования	80
2.2.3. Оже электронная спектроскопия	84
2.2.4. Калориметрические исследования	86
2.2.5. Исследования механических свойств	87
Глава 3. Превращения в аморфном состоянии и связь структуры аморфных сплавов и возникающих при кристаллизации фаз	91
3.1. Структура аморфных сплавов систем Fe-B, Co-Fe-Si-B	91
3.1.1. Методические особенности исследования	91
3.1.2. Структура сплавов и ее эволюция при нагреве	92
3.1.3. Влияние облучения на структуру и свойства аморфных сплавов	96
3.1.4. Зависимость кристаллизационных характеристик сплавов от их облучения в аморфном состоянии	98
3.2. Влияние второго металлоида на структуру аморфных сплавов на основе Fe	100
3.3. Фазовое расслоение в пределах аморфного состояния	102

Выводы по главе	107
Глава 4. Фазовые превращения и их зависимость от положения температуры превращения относительно температуры стеклования	108
4.1. Фазовые превращения в аморфных сплавах при температуре ниже температуры стеклования	110
4.1.1. Морфология и структура возникающих фаз, их зависимость от состава и температуры превращения	110
4.2.2. Метастабильность аморфной фазы	123
4.2. Фазовые превращения в аморфных сплавах при температуре выше температуры стеклования	132
4.2.1. Механизм и кинетика зарождения кристаллов	132
4.2.2. Структура и фазовый состав <u>сплавов</u> , образование нанокристаллической структуры	137
4.3. Сравнение механизмов зарождения и роста кристаллов в температурных интервалах выше и ниже температуры стеклования	142
Выводы по главе	144
Глава 5. Объемный эффект кристаллизации и его роль в формировании структуры	146
5.1. Зависимость последовательности образования фаз и морфологии кристаллов от проявления объемного эффекта в сплавах Fe-B, Fe-Co-Si-B	146
5.2. Образование нанокристаллической структуры как проявление объемного эффекта	151
Выводы по главе	156
Глава 6. Использование закономерностей кристаллизации и превращений в аморфном состоянии для управления образующейся структурой	157
6.1. Формирование слоистой структуры в сплаве Pd40Ni40P20. Образцы с нанокристаллическим поверхностным слоем	158
6.2. Создание образцов с аморфной серединой и кристаллическим приповерхностным слоем и с аморфным поверхностным слоем и кристаллической серединой	171
Выводы по главе	180
Глава 7. Нанокристаллические сплавы	181
7.1. Нанокристаллизация сплавов системы Ni-Mo-B	181
7.1.1. Выбор составов сплавов	183

7.1.2. Получение и структура нанокристаллических сплавов	184
7.1.3. Формирование нанокристаллической структуры и ее эволюция при изотермической выдержке	189
7.1.4. Фазовый состав сплавов и параметры решетки нанокристаллической фазы	196
7.1.5. Стабильность наноструктуры и ее связь со стабильностью аморфной матрицы	202
7.1.6. Распад нанокристаллической структуры	224
7.1.7. Тонкая структура нанокристаллических сплавов	208
7.2. Легкие нанокристаллические сплавы	211
7.2.1. Составы сплавов и фазовые превращения при кристаллизации	212
7.2.2. Объемная доля нанокристаллической фазы	219
7.2.3. Зарождение и рост нанокристаллов в легких сплавах	221
7.2.4. Процессы коалесценции нанокристаллов	229
7.2.5. Структура и размер нанокристаллов	231
7.3. Микротвердость нанокристаллических сплавов и ее корреляция со структурой	237
Выводы по главе	243
Заключение	245
Список цитируемой литературы	249

Введение

Современный научно-технический прогресс немаловажен без создания принципиально новых процессов и технологий. В свою очередь, это требует применения материалов нового поколения, обладающих таким комплексом свойств, о котором недавно можно было только мечтать. К таким материалам в полной мере можно отнести металлические сплавы, имеющие некристаллическое строение (аморфные), и сплавы с размером зерна, менее 50 нм (нанокристаллические). Бурное развитие этих материалов в последние десятилетия связано, с одной стороны, с разработкой эффективных способов их получения и с другой – высоким, а в ряде случаев и уникальным, комплексом физико-химических свойств, которыми они обладают.

Для получения аморфных сплавов используют разные методы, в основе которых лежит быстрый переход сплава из жидкого или газообразного состояния в твердое. Следствием аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов, а также их сочетание. Например, наряду с очень высокими магнитномягкими свойствами эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев, являясь инварами. До последнего времени основные направления в области физики твердого тела были ограничены исследованиями структуры и свойств кристаллических материалов. В этой связи аморфные материалы представляют собой исключительно интересный объект исследования. Некоторые их свойства полностью соответствуют существующим представлениям, другие имеют неожиданные особенности и остаются неясными. Заманчивым является сравнение свойств аморфного сплава и такого же по составу кристаллического сплава. Однако такой подход не всегда возможен, поскольку большая часть интересующих нас аморфных сплавов не имеет простых или монокристаллических аналогов. Одним из благоприятных моментов при исследовании аморфных сплавов является возможность непрерывного изменения их химического состава в пределах однофазного состояния. Вместе с тем при температурах значительно ниже температуры кристаллизации в аморфных сплавах наблюдаются значительно более тонкие структурные изменения. В сплавах, остающихся аморфными, происходят такие превращения, как фазовый распад, диффузия различных компонентов, структурная релаксация. Такое аморфное состояние нельзя считать стабильным состоянием. Все эти изменения могут оказывать различное влияние на свойства.

Для описания структуры аморфных сплавов в настоящее время используется множество моделей. Наибольшее распространение получили так называемые кластерные

модели, согласно которым структура аморфного сплава состоит из областей, имеющих ближний или средний порядок в расположении атомов. Однако применение прямых структурных методов к исследованию аморфных сплавов оказалось малоинформативным. На основании только дифракционных данных трудно отдать предпочтение той или иной модели. Поэтому в данной работе был предложен и реализован подход, предлагавший изучение структуры аморфного состояния по продуктам его распада. Применение такого подхода включало как исследование начальных стадий кристаллизации и их зависимости от разного рода воздействий на аморфную фазу, так и изменений в пределах самого аморфного состояния. Кристаллизация аморфных сплавов сопровождается уплотнением, что приводит к снижению удельного объема, к снижению энтальпии, равному примерно половине скрытой теплоты плавления и существенному изменению большинства физических свойств. Она протекает путем процессов зарождения и роста, аналогично тому, как это происходит в жидкости чуть ниже точки плавления. Мы имеем, следовательно, уникальную возможность изучать при контролируемых условиях рост кристаллов в изотропной среде и контролировать применимость классических теорий зарождения и роста при больших переохлаждениях.

Помимо естественного, чисто научного интереса кристаллизация аморфных сплавов имеет ряд практических приложений. Во-первых, следует отметить, что при кристаллизации происходит потеря многих интересующих нас свойств, что накладывает жесткие ограничения на продолжительность существования при повышенных температурах материала с необходимым комплексом физико-химических свойств. Во-вторых, становится все более очевидным, что частично или полностью закристаллизовавшиеся аморфные сплавы могут быть использованы для получения новых и полезных микроструктур, недостижимых другими способами. Некоторые из них в настоящее время нашли практическое применение.

В качестве объекта исследования на первом этапе были выбраны сплавы систем металл-металлоид Fe-B, являющиеся, с одной стороны, модельными (содержали только два компонента), а с другой стороны, обладающими высокими физическими свойствами (особенно при добавлении других компонентов). Более того, сплавы данной системы позволили исследовать превращения при первичной и эвтектической кристаллизации. Полиморфная кристаллизация была изучена нами на сплавах систем металл-металл.

В аморфных сплавах до кристаллизации могут протекать процессы, связанные с перераспределением компонентов, увеличением степени ближнего порядка и др. Поэтому необходимо изучение влияния на структуру аморфных сплавов и последующую

кристаллизацию компонентов, имеющих повышенную энергию связи металлоид-металлоид и металл-металлоид. С этой целью были выбраны сплавы на основе системы Fe-B, в которых бор частично замещен фосфором, а также сплавы систем Ni-Mo-P и Pd-Ni-P, в которых фосфор является единственным металлоидом. При этом на основании изучения процессов концентрационного перераспределения в пределах аморфного состояния и при кристаллизации необходимо оценить пути и возможности управлять образующейся структурой для создания образцов с заранее заданной структурой.

Кристаллизация аморфных сплавов имеет ряд особенностей по сравнению с обычными фазовыми превращениями в твердом теле, в частности она сопровождается существенным (несколько процентов) увеличением плотности. Поэтому важной задачей является изучение влияния особенностей кристаллизации (например, таких как обусловленные объемным эффектом превращения высокий уровень напряжений на фронте реакции), на образующуюся структуру и механизм и кинетику превращения. Подобные исследования проводились на таких сплавах или в таких условиях, в которых можно ожидать, что проявление эффекта будет определяющим для структуры и морфологии образующихся кристаллов.

Известно, что при переходе системы через температуру стеклования (T_g) сплав переходит из состояния переохлажденной жидкости (при $T > T_g$) в аморфное состояние (при $T < T_g$) и при этом происходит резкое изменение свойств материала. Поэтому представляется целесообразным изучить и проанализировать фазовые превращения, их кинетические параметры и образующиеся при кристаллизации структуры с точки зрения положения температуры превращения в одном из двух принципиально разных температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования (T_g). Этот подход открывает возможности управления образующейся структурой путем воздействия на исходный аморфный сплав, поскольку при $T \geq T_g$ сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости, при $T \leq T_g$ - в аморфном состоянии. Для изучения зависимости кинетических параметров кристаллизации (скоростей зарождения и роста, длительности инкубационного периода), морфологии и фазового состава образующихся структур от T/T_g были выбраны сплавы систем металл-металл и металл-металлоид (Cu-Ti, Ni-Mo-B, Ni-Mo-P, Pd-Ni-P, в которых $T_x < T_g$, а также системы Fe-B, Fe-B-P и др., в сплавах которых обычно $T_x > T_g$ (T_x - температура кристаллизации)).

Следующей частью работы, вытекающей из предыдущих, явилась часть работы, посвященная изучению структуры и свойств нанокристаллических материалов,

полученных кристаллизацией аморфных сплавов и роли аморфной фазы в формировании, эволюции и распаде этих материалов.

Нанокристаллические материалы – это однофазные и многофазные поликристаллы с размером зерна до 50 нм. Благодаря экстремально малым размерам зерна структура нанокристаллических материалов характеризуется большой объемной долей границ зерен и межфазных границ, которые могут в значительной степени определять разнообразные физические и химические свойства материала. И действительно, многие свойства нанокристаллических материалов кардинально отличаются и от свойств обычных поликристаллов, и от свойств аморфных сплавов. Например, нанокристаллические материалы могут иметь высокую прочность и твердость, хорошую пластичность и вязкость, пониженные упругие модули, более высокие коэффициенты диффузии, большие теплоемкость и коэффициент термического расширения, а также лучшие магнитные свойства по сравнению с обычными материалами. Поэтому нанокристаллические материалы дают не только отличную возможность исследовать влияние природы поверхностей раздела в твердых телах на их свойства и экстраполировать наши представления о соотношении структура/свойства твердых тел вплоть до нанометрового диапазона, но и являются весьма привлекательными с точки зрения использования.

Одним из наиболее обещающих способов получения трехмерных нанокристаллических материалов является метод контролируемой кристаллизации аморфных сплавов. В последние годы множество сплавов самых разных систем были получены в аморфном состоянии. Аморфная фаза является сама по себе нестабильной и ее получение сопряжено с преодолением ряда технических трудностей. Тогда зачем разрушать структуру аморфных сплавов, кристаллизуя их? Какие преимущества можно получить, используя в качестве исходного материала аморфный сплав?

Кристаллизация аморфных сплавов происходит, как правило, в условиях существования больших движущих сил и малых диффузионных подвижностей. Эти условия благоприятствуют, скорее, зарождению, а не росту кристаллов. Учитывая также, что исходная аморфная фаза однородна, можно ожидать, что кристаллизация исключительно благоприятна для создания однородной дисперсной структуры. В общем, то, что такая структура может быть интересна с разных сторон, было понятно с самого начала исследований аморфных сплавов. Но в последние годы, после того, как были получены структуры нанометрового диапазона размеров, интерес стал огромным. Такие микроstructures интересны не только с научной точки зрения, но и исключительно привлекательны с точки зрения свойств (например, магнитных и механических),

которыми они обладают. Эти микроструктуры могут быть разного сорта – частично кристаллические (наночастицы, распределенные в аморфной матрице) или полностью кристаллические.

Основным преимуществом метода получения нанокристаллических материалов путем контролируемой кристаллизации аморфных сплавов является возможность контроля кинетики процесса посредством оптимизации параметров термообработки (температуры и времени отжига) и простота метода. В некоторых аморфных сплавах нанокристаллизация может быть проведена при обычном отжиге. Методика контролируемой кристаллизации металлических стекол может быть использована для получения полностью закристаллизованных материалов или частично закристаллизованных материалов с наноразмерными кристаллами, распределенными в оставшейся аморфной матрице. Такая двухфазная структура (нанокристаллы в аморфной фазе), сочетающая в себе свойства аморфной и кристаллической фаз, может иметь свойства, отличающиеся как от полностью закристаллизованных, так и от аморфных материалов.

Специфическая нанокристаллическая/аморфная композитная структура в ряде сплавов имеет отличные магнитные или механические свойства. Примером такой структуры является сплав Fe-Cu-Nb-Si-B (часто называемый Finemet). Именно высокие магнитные свойства сплавов в нанокристаллическом состоянии послужили побудительным мотивом активного исследования первичной нанокристаллизации в аморфных сплавах на основе железа. Изучение формирования, структуры и свойств нанокристаллических материалов проводилось на группе сплавов, при нанокристаллизации которых образуются нанокристаллы, имеющие гранецентрированную кубическую решетку. Среди объектов исследования были сплавы систем на основе Ni и Pd и легкие высокопрочные сплавы систем Al-Ni-RE (RE – Y, Yb, Ce) и др.

Несмотря на активные исследования нанокристаллических материалов в последнее время, в настоящее время много вопросов остается неясными. Среди них такие как механизм зарождения нанокристаллов, эволюция нанокристаллической структурой с температурой и отжигом, строение нанокристаллов и связь со свойствами, распад нанокристаллической структуры. Во многом это связано с очень маленьким размером образующихся кристаллов экспериментальным трудностям получения прямых экспериментальных результатов. Изучению этих проблем и посвящена работа

Глава 1. Обзор литературы по аморфным и нанокристаллическим сплавам

В последнее время об аморфных сплавах много говорят как о новых материалах, причем это касается не только констатации их уникальных свойств, но и возможностей практического приложения этих свойств. Следует, однако, подчеркнуть, что аморфные материалы вообще известны очень давно. С древнейших времен человечество использует силикатное стекло. Известны также многие органические аморфные соединения и полимеры. Изучение этих веществ в основном завершено. Почему же в последние десятилетия так резко возрос интерес к аморфным материалам? Это объясняется главным образом появлением в 70-х годах прошлого столетия двух новых классов материалов — аморфных полупроводников и аморфных металлов, вызванных к жизни самими потребностями современного технического прогресса.

Исследования аморфных полупроводников начались в 1968 г., когда Овшинский [1] впервые получил подобное вещество. Изучение же аморфных металлов интенсивно развивается с 1970 г., когда Масумото и Маддин [2] получили аморфную ленту из палладиевого сплава и обнаружили, что эта лента имеет высокие прочность и пластичность. Вскоре были обнаружены такие замечательные свойства аморфных металлов, как высокая коррозионная стойкость, высокая магнитная проницаемость и ряд других.

То, что металлы могут существовать в аморфном состоянии - факт далеко не новый. Уже в 40-х годах было известно, что полученные при вакуумном низкотемпературном напылении пленки не имеют кристаллического строения. Здесь можно назвать полученные металлизацией пленки Ni-P и висмутовые пленки, полученные вакуумным напылением. В 1960 г. профессор Дювез с группой сотрудников Калифорнийского технологического института наблюдал аморфное состояние в закаленном из расплава эвтектическом сплаве Au—Si, что положило начало изучению аморфных металлов, получаемых по технологии закалки из жидкого состояния [3]. Однако в течение десяти лет здесь практически не было никакого прогресса, а примерно в 1970 г. начался бум: число научных публикаций по этому вопросу стало расти экспоненциально. Косвенными причинами столь бурного развития исследований, с одной стороны, явилась сама новизна проблемы, а с другой — стремление к получению новых материалов. Непосредственная же и основная причина состоит в разработке методов изготовления непрерывных тонких аморфных лент и возможности применения этих

методов ко многим системам сплавов, в частности, к уже реально используемым на практике сплавам на основе железа, кобальта и никеля.

Полученные в ходе многих успешных экспериментов характеристики свойств аморфных металлов обусловили повышенный интерес к практическому применению этих материалов. В 1970 г. появилась основная технология получения непрерывных аморфных металлических лент методами центробежной закалки [2, 4] и закалки в валках [5]. До этого удавалось получать лишь небольшие аморфные пластинки. Именно тогда, с появлением возможности изготовления лент, было установлено, что сплавы, хрупкие в кристаллическом состоянии, при аморфизации приобретают высокую пластичность и прочность [2, 6]. То, что до тех пор интересовало лишь экспериментаторов-одиночек, вдруг оказалось в центре всеобщего внимания. После 1970 г. появились многочисленные разработки аморфных сплавов, были открыты многие другие их интересные свойства. Так, в 1974 г. были обнаружены сверхвысокая коррозионная стойкость и высокая магнитная проницаемость [7,8] аморфных сплавов.

Нужно отметить, что исследования аморфных металлов вносят большой вклад в науку о металлах вообще. В настоящее время практически во всех передовых странах энергично ведутся работы по изучению аморфных металлов. Уже состоялось 11 конференций по быстрозакаленным и метастабильным материалам, в 2002 году была очередная конференция в Оксфорде (Великобритания). Кроме этих самых главных конференций ежегодно проходит еще 5-6 международных конференций, семинаров и симпозиумов по этой или близкой тематике.

Исследования аморфных металлов охватывают широкий круг проблем; структуру, механизмы образования, стабильность структуры, механизмы диффузии и кристаллизации, электрические, магнитные, механические, химические свойства, технологию получения и применение аморфных металлов.

В области практического приложения свойств аморфных металлов наибольшее внимание привлекают магнитные сплавы как материалы для сердечников трансформаторов, магнитных головок, линий задержки, магнитных фильтров и т. д.

1.1. Методы получения и условия образования аморфных структур

1.1.1. Характеристики методов получения аморфных сплавов

В настоящее время известно довольно большое число способов, позволяющих получать аморфные металлы и сплавы [9-11]. Получение аморфного состояния связано с неравновесными процессами. Методы получения аморфных структур могут быть

отнесены к одной из следующих трех групп: 1) осаждение металла из газовой фазы; 2) затвердевание жидкого металла; 3) введение дефектов в металлический кристалл. Материалы, рассматриваемые в данной работе, в своем абсолютном большинстве получены методом закалки из жидкого состояния.

Методы закалки из жидкого состояния

Методы закалки из жидкого состояния имеют несколько разновидностей. Методы выстреливания, молота и наковальни, а также экстракции расплава позволяют получать тонкие аморфные пластинки массой до нескольких сот миллиграммов. Методами, использующими закалку на центрифуге и диска, прокатку расплавленного металла в валках, можно получать непрерывные тонкие ленты. Эти методы используются для промышленного производства аморфных металлов. Для получения порошков используются распыление расплава, кавитация, электроэрозия. Для получения тонкой проволоки применяются методы экструзии расплава, вытягивания расплава в стеклянном капилляре и ряд других.

Получение тонкой ленты

Тонкие непрерывные ленты необходимы не только для определения физических свойств аморфных материалов. Такие ленты с регламентированной формой имеют разнообразное практическое применение. Можно выделить 3 основных метода: центробежной закалки, закалки на диске, прокатки расплава между двумя валками. На рис.1.1 приведены принципиальные схемы этих методов. Общим для них является, во-первых, плавление заготовки при индукционном или электрическом нагреве и, во-вторых, выдавливание расплава из сопла под действием газа и затвердевание его при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент.

Во всех установках для закалки из жидкого состояния металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности движущейся подложки. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины слоя и характеристики холодильника.

Скорости охлаждения в этих методах находятся в пределах 10^5 - 10^7 град/с.

1.2. Классификация аморфных сплавов

Известные к настоящему времени аморфные сплавы обычно относят к одному из двух типов: металл-металлоид и металл-металл. На рис. 1.2 показаны элементы в периодической системе, являющиеся компонентами сплавов, аморфизируемых

методом закалки из жидкого состояния. Элементы, символы которых помещены в двойные рамки, входят в состав сплавов типа металл-металлоид, а элементы, символы которых заштрихованы, входят в состав сплавов типа металл-металл. Видно, что большая часть металлических элементов могут быть компонентами аморфизирующихся сплавов.

Сплавы типа металл—металлоид почти без исключения аморфизируются при суммарном содержании металлоидов (B, C, Si, Ge, Al) 15—30% (ат.). Сплавы типа металл—металл, имеющие в качестве компонентов переходные металлы IIIa, IVa, Va, VIb и Ib-групп, аморфизируются в широкой области. Известны сплавы типа Юм-Розери: Mg—Zn, Ca—Mg, Ca—Zn, а также сплавы, содержащие РЗМ: Gd—Co, Gd—Fe, La—Ga.

1.3. Превращения при охлаждении расплава

Жидкость, достаточно медленно охлажденная до температуры затвердевания T_m , превращается в кристалл. Однако хорошо известно, что при быстром охлаждении зарождение и рост кристаллов подавляется и даже ниже T_m кристаллизации не происходит: образуется метастабильная переохлажденная жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии) и в конце концов движение атомов прекращается. В этом случае протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно—возникает твердое тело с таким же расположением атомов, как в переохлажденной жидкости. Такое неравновесное твердое состояние называют состоянием стекла, а температуру, при которой происходит затвердевание, называют температурой стеклования T_g . Температуру стеклования часто определяют как температуру, при которой вязкость переохлажденной жидкости достигает значения $\eta = 10^{12}$ Па·с.

Как видно из рис. 1.3, температурные зависимости удельного объема и энтальпии в точке T_x имеют скачок, тогда как в точке T_g — только перегиб. Однако температурный коэффициент линейного расширения и удельная теплоемкость, являющиеся производными по температуре соответственно от объема и энтальпии, имеют скачок и в точке T_g , а их значения для аморфного состояния почти не отличаются от таковых для кристаллического состояния. Эти особенности могли бы позволить рассматривать

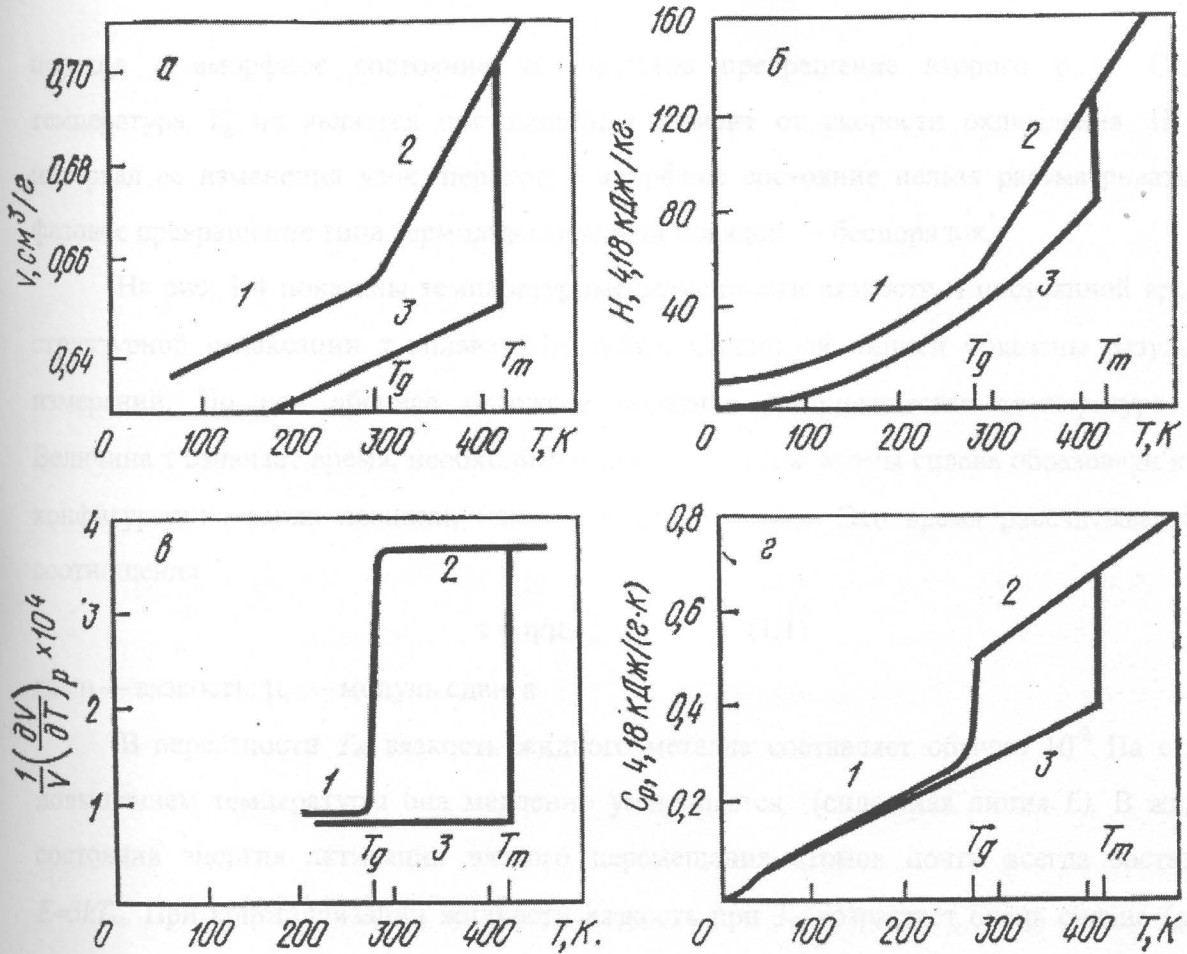


Рис.1.3. Изменения термодинамических свойств в окрестности температур превращений: а – удельный объем, б – энтальпия; в – температурный коэффициент линейного расширения; г – удельная теплоемкость; 1 – стеклообразное состояние; 2 – переохлажденная жидкость; 3 – кристаллическое состояние [12]

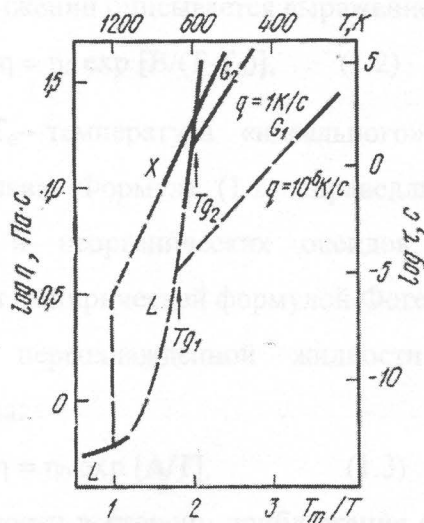


Рис.1.4. Температурные зависимости вязкости и постоянной времени структурной релаксации сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ [13]

переход в аморфное состояние как фазовое превращение второго рода. Однако температура T_g не является постоянной, а зависит от скорости охлаждения. И хотя интервал ее изменения узок, переход в аморфное состояние нельзя рассматривать как фазовое превращение типа термодинамический порядок — беспорядок.

На рис. 1.4 показаны температурные зависимости вязкости и постоянной времени структурной релаксации τ сплава $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$. Сплошной линией показаны результаты измерений. По оси абсцисс отложена обратная гомологическая температура T_g/T . Величина τ означает время, необходимое для того, чтобы атомы сплава образовали новую конфигурацию, заняв позиции, близкие к равновесным. Это время рассчитывается из соотношения

$$\tau = \eta/\mu, \quad (1.1)$$

где η — вязкость; μ , — модуль сдвига

В окрестности T_m вязкость жидкого металла составляет обычно 10^{-2} Па с, а с повышением температуры она медленно уменьшается (сплошная линия L). В жидком состоянии энергия активации вязкого перемещения атомов почти всегда составляет $E \approx 3kT_m$. При кристаллизации жидкости вязкость при T_m возрастает очень сильно (в 10^{10} раз). Однако при температуре ниже T_m , в случае подавления кристаллизации, когда жидкость находится в переохлажденном состоянии, вязкость с уменьшением температуры возрастает непрерывно.

Изменение вязкости переохлажденной жидкости с температурой в диапазоне $\eta = 10^4$ - 10^{12} Па с в хорошем приближении описывается выражением

$$\eta = \eta_0 \exp [B/(T-T_0)], \quad (1.2)$$

где η_0 и B — постоянные; T_0 — температура «идеального» стеклования, являющаяся характеристикой данного сплава. Формула (1.2) справедлива не только для жидких переохлажденных металлов и неорганических оксидов, но и для органических соединений; ее часто называют эмпирической формулой Фогеля-Фулчера.

Зависимость вязкости переохлажденной жидкости от температуры может подчиняться закону Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp [A/T], \quad (1.3)$$

а отклонения от этой зависимости в сторону приближения Фогеля-Фулчера происходит из-за того, что при любой температуре возникает эффект многократного переформирования структуры, т. е. согласованное перемещение многих атомов переохлажденной жидкости, связанное со стремлением системы, к внутреннему

равновесному состоянию. Если же игнорировать изменения структуры переохлажденной жидкости, также как в случае кристаллов, то закон Аррениуса для вязкости должен быть более хорошим приближением.

Кроме того, поскольку при понижении температуры время t' необходимое для того, чтобы атомы переохлажденной жидкости образовали новую конфигурацию, становится больше или равным времени измерения t_{mea} , внутреннее равновесие, нарушаемое движением атомов, замораживается. В этом случае ($t' > t_{mea}$), температура, ранее названная температурой стеклования T_g , - это температура, ниже которой вязкость отклоняется от равновесного значения и, соответственно, будет выполняться закон Аррениуса. В этом смысле превращение в стекло есть переход из состояния, когда реализуется равновесие переохлажденной жидкости, в неравновесное состояние, когда движение атомов замораживается. При этом зарождение кристаллов за счет теплового движения атомов при температуре ниже T_g подавляется, а свободный объем замораживается.

Для определения структуры аморфных сплавов используют различные дифракционные эксперименты. Получают и анализируют парные функции распределения атомов, функции радиального распределения атомов и др.. Поскольку аморфные сплавы представляют собой сложные многокомпонентные системы (даже в наиболее простых бинарных сплавах типа А-В существует три типа парных корреляций между компонентами: А-А, А-В, В-В), то для правильного представления структуры необходимо провести разделение по всем парным корреляциям тех величин, которые были измерены экспериментально, т.е. построение парциальных функций. На основании подобных экспериментов, подробности которых не относятся к задачам данной работы, возможно определение структуры химического ближнего порядка

1.4. Структура аморфных сплавов металл—металлоид

Опубликованные данные о структуре аморфных сплавов, полученные дифракционными методами, являются неоднозначными. Все же анализ структуры на основе расчета трех парциальных функций для прямого и обратного пространства [14-16], а также модельное описание структуры в рамках представлений о плотной хаотической упаковке твердых сфер позволили в первом приближении получить сведения о расположении атомов металлоида и количестве их соседей. Такие исследования выполнены для ряда сплавов, например: $Co_{81}B_{19}$, $Pd_{84}Si_{16}$, $Ni_{80}P_{20}$, $Fe_{84}B_{16}$, $Fe_{75}B_{25}$ [17]. Из результатов этих исследований вытекают следующие наиболее важные выводы.

Подтверждается предположение о высокой степени ближнего атомного упорядочения разнородных атомов (химический ближний порядок). Каждый атом МТ оказывается окруженным атомами М в количестве и на средних расстояниях, близких к соответствующим, интерметаллическим фазам, образующимся при кристаллизации аморфного состояния. В табл. 1.1 для сравнения приведены их характеристики.

Кроме того, полагают, что соседние металлоидные атомы не могут занимать положения взаимного соприкосновения. Все это говорит о том, что при рассмотрении структуры ближнего порядка в аморфных сплавах металл — металлоид необходимо учитывать не только топологический ближний порядок, но и химические особенности компонентов. В этой связи химический ближний порядок становится существенным фактором формирования структуры аморфных сплавов. Идентификацию структуры химического ближнего порядка в аморфных сплавах металл—металлоид можно эффективно осуществлять путем определения парной функции распределения высокоразрешающими методами. Эффективность данной методики обусловливается тем удачным обстоятельством, что различия между атомами металла и металлоида достаточно велики, а колебания межатомных расстояний относительно малы вследствие наличия сильных ковалентных связей между атомами металла и металлоида.

Бхатта и Торнтон [18] указывают на то, что для выяснения связи между атомной структурой и термодинамическими параметрами жидкого металла экспериментально измеренные интерференционные функции $S(Q)$ можно разделить на составляющие: $S_{NN}(Q)$, связанную с колебаниями плотности, $S_{CC}(Q)$, связанную с колебаниями концентрации и обменную составляющую $S_{NC}(Q)$. Связь между атомами разного сорта выражается через $S_{ij}(Q)$ (i, j равно А или В). Если основываться на этих соображениях, то можно получить связь соответствующей интерференционной функции бинарного аморфного сплава $S_{BT}(Q)$ и интенсивностью когерентного рассеяния $I_{coh}(Q)$. На основании анализа $S(Q)$, $S_{BT}(Q)$, концентрационной корреляционной функции, полученной Фурье-преобразованием $S_{CC}(Q)$, получено [19,20], что в аморфных сплавах систем Ni-Ti, Cu-Ti, как и в аморфных сплавах систем металл — металлоид, довольно хорошо сохраняется структура ближнего порядка, существующая в кристаллах соответствующих химических соединений.

Найденные экспериментально из парциальных корреляционных функций ближайшие межатомные расстояния М—МТ меньше для атомов Si, Ge и близки для атома Р к ковалентным радиусам. Вместе с тем в аморфных сплавах Ni—Р установлен металлический характер связи. Отношение межатомного расстояния, полученного из

ОФРРА для сплавов на основе металлов Fe, Pd, Mn и группы Fe (поскольку оно в основном определяется парами М—М), к металлическому диаметру Гольдшмидта возрастает с увеличением содержания металлоида. По мнению Васеды и др. (см. [14, 16, 21], это обусловлено искажениями, которые вводятся металлоидом в состав чистого

Таблица 1.1. Расстояния между атомами и координационные числа в структуре сплавов

Состав	Среднее расстояние		Координационное число Z		Источник
	М-М, нм	М-МТ, нм	М-М, нм	М-МТ, нм	
Аморфные сплавы					
Co ₈₁ P ₁₉	0.254	0.232	8.9	12.2	[63]
Ni ₈₀ P ₂₀	0.255	0.235	8.5	12.9	[63]
Pd ₈₄ Si ₁₆	0.276	0.240	9.0	12.8	[63]
Pd ₇₈ Ge ₂₂	-	0.249	8.6	-	[63]
Fe ₈₃ B ₁₇	0.256	0.227	6.9	-	[69]
Fe ₈₀ B ₂₀	0.255	0.225	-	-	[69]
Fe ₇₅ B ₂₅	0.255	0.214	-	-	[69]
Fe ₈₀ B ₂₀	0.257	0.214	8.63	12.4	[69]
Fe ₈₁ B ₁₉	0.255	0.216	8.3	10.6	[69]
Кристаллические сплавы					
Mn ₃ P	0.276	0.237	9	13.7	[63]
Fe ₃ P	0.271	0.234	9	13.7	[63]
Ni ₃ P	0.268	0.229	9	13.7	
Pd ₃ Si	0.290	0.244	9	12.7	

металла. Но существенно то, что эти искажения значительно больше у кристаллов, чем у аморфных сплавов той же концентрации. Проведенный Тернбаллом анализ плотности аморфных и кристаллических сплавов переходный М—МТ для большого числа составов показал [17], что парциальный объем металлоида при погрешности ±10% равен парциальному объему чистого металла. Следовательно, размер металлоида не характеризует свойство этого элемента, а определяется его распределением в металлическом остове. При сравнении радиуса металлоида и радиуса Гольдшмидта наблюдается разброс данных и отсутствует определенная закономерность.

Отмеченные выше противоречивые факты хорошо объясняются и укладываются в рамки модели о существовании структурных и концентрационных микронеоднородностей, образовании атомных микрогруппировок, отличающихся типами упаковки и соотношением в них атомов разных сортов. Применительно к аморфным сплавам эта модель может быть названа микронеоднородной кластерной. Экспериментальные структурные данные для расплавов Fe—B, а также для расплавов с C, P и Si хорошо соответствуют микронеоднородной модели. Прямым доказательством существования кластеров разных типов является нейтронографический эксперимент [22], выполненный на аморфной ленте Fe₈₄B₁₆. Высокое разрешение метода ($0,4 \cdot 10^{-1} < S < 24 \text{ \AA}^{-1}$) позволило авторам [22] на первом максимуме функции $G(r)$ получить отдельно ближайшие межатомные расстояния Fe-Fe, Fe-B и рассчитать парциальные координационные числа (табл. 1.1). Существенно, что расстояния Fe-B проявляются не только в первой координационной сфере. Это означает, что высокую степень химического ближнего порядка можно реализовать, если имеются кластеры достаточного размера, в которых устанавливаются характерная упаковка атомов и определенное соотношение компонентов. Одновременно должны существовать кластеры и другого типа, которым свойствен металлический характер взаимодействия атомов. Это заключение следует из литературных данных (табл. 1.1, где видна независимость r_1 от концентрации) и результатов экспериментов на сплавах Fe-B [23-25].

1.5. Термическая стабильность и явления, происходящие при нагреве аморфных сплавов

Структура аморфных сплавов вследствие принудительного «замораживания» жидкости является неравновесной, поэтому для того, чтобы использовать свойства этих металлов, необходимо знать, каким образом происходит процесс стабилизации аморфной структуры. Кроме того, надо достаточно хорошо понимать, как управлять этим процессом.

При комнатной температуре в зависимости от скорости охлаждения закаленные фазы находятся в различных структурных состояниях. Из рис. 1.5 видно, что возникающие в ходе быстрого и замедленного охлаждения соответственно аморфные фазы G_F и G_S различаются по структуре. Первая имеет высокую температуру стеклования и больший объем, вторая — низкую температуру стеклования и меньший объем. При увеличении скорости закалки температура стеклования повышается. Выше этой температуры

вещество находится в жидком состоянии (переохлажденная жидкость). Таким образом T_g является температурой превращения стекло $\rightleftharpoons$ жидкость. При нагреве происходит изменение фазы G_F так, как показано на рис.1.5. Вначале при температуре T_R структура из состояния G_F переходит в стабильное состояние G_S . Это явление носит название структурной релаксации. При этом нестабильные атомные конфигурации, возникающие в момент аморфизации при закалке, переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объем, и, следовательно, также уменьшается и общий объем. Существенно то, что структурная релаксация необратима. Отметим также, что смещения атомов в процессе структурной релаксации меньше межатомных расстояний и происходят они в локальных областях.

Кроме того, при достаточно высоком нагреве появляется возможность для перемещения атомов на большие расстояния (диффузия) и начинается процесс кристаллизации. На рис. 1.5 начало кристаллизации соответствует температуре T_x . Видно, что при этом объем резко уменьшается. В большинстве аморфных сплавов кристаллизация начинается ниже T_g (линия H_A), но аморфное состояние еще стабильно, так как кристаллизация заканчивается выше температуры T_g (линия H_B). Например, на рис. 1.3 показана зависимость удельной теплоемкости аморфного сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ от температуры (скорость нагрева 20 К/с). При нагреве закаленного сплава и достижения температуры 380К происходит эндотермическая реакция, а выше 560К идет экзотермическая реакция. Первая температура является температурой стеклования, вторая - температурой кристаллизации.

Превращения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, можно грубо разделить на два типа: структурную релаксацию и кристаллизацию. Однако в реальных сплавах структурные изменения при нагреве весьма разнообразны и их нельзя свести к этим двум типам превращений. Эгами [26], рассматривая структурную релаксацию, предложил учитывать следующие три типа структурных изменений в аморфной фазе.

1. Значительное уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объема).
2. Геометрический (топологический) ближний порядок (ТБП).
3. Химический ближний порядок (ХБП).

Изменения, соответствующие типу 1, являются одним из процессов структурной релаксации. Полагают, что структурные изменения 2 и 3 предшествуют кристаллизации. Например, как показал Масумото [27], перед кристаллизацией

возникают небольшие кристаллические кластеры, соответствующие процессу типа 2, а фазовое расслоение, обнаруженное Ченом [28], как полагают, соответствует процессу типа 3.

Таким образом, поскольку, вероятно, процессы, происходящие при нагреве, сложным образом накладываются друг на друга, разделить их довольно трудно и в настоящее время еще нет ясного понимания всех явлений, связанных с нагревом аморфных металлов.

1.5.1. Расслоение и кристаллизация

При увеличении продолжительности релаксационного отжига аморфных сплавов в них начинается фазовое расслоение и кристаллизация. Протекание этих процессов зависит не только от химического состава, но и от скорости нагрева при отжиге. В большинстве случаев при достаточно быстром нагреве кристаллизация заканчивается еще до достижения T_g , но, например, в сплавах систем Pd—Au—Si и Pt—Ni—P можно избежать кристаллизации исходной аморфной фазы; в них происходит фазовое расслоение с образованием стабильных аморфных фаз.

Основным методом изучения кристаллизации и фазового расслоения являются калориметрические измерения. Однако для детальных исследований структурных изменений, происходящих в процессе расслоения и кристаллизации на атомном уровне, используются методы малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений. Пусть нормированная интенсивность малоуглового рассеяния равна $I_n(Q)$, тогда дисперсия среднего распределения колебаний плотности образца

$$\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle / \langle p \rangle = (1/8\pi) \int Q I_n(Q) dQ \quad (1.4)$$

где $\langle p \rangle$ — средняя плотность; $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$; 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны рентгеновского излучения или нейтронов.

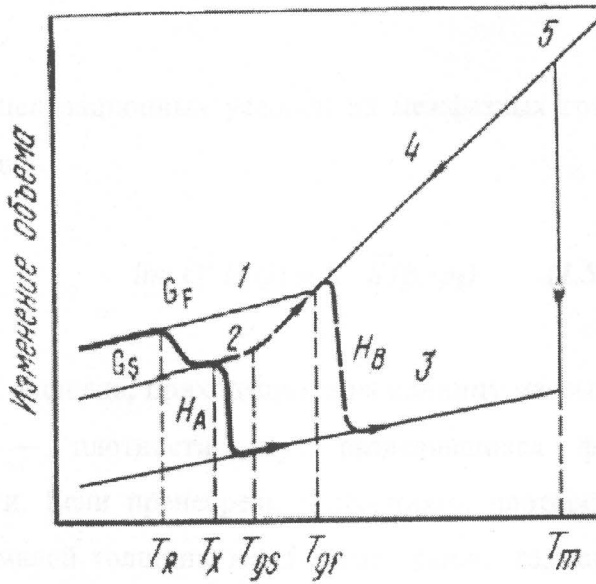


Рис. 1.5. Изменение объема при нагреве аморфной фазы: 1- быстроохлажденная фаза, 2 – медленноохлажденная фаза, 3 – кристаллическая фаза, 4 – переохлажденная жидкость; 5 – жидкость

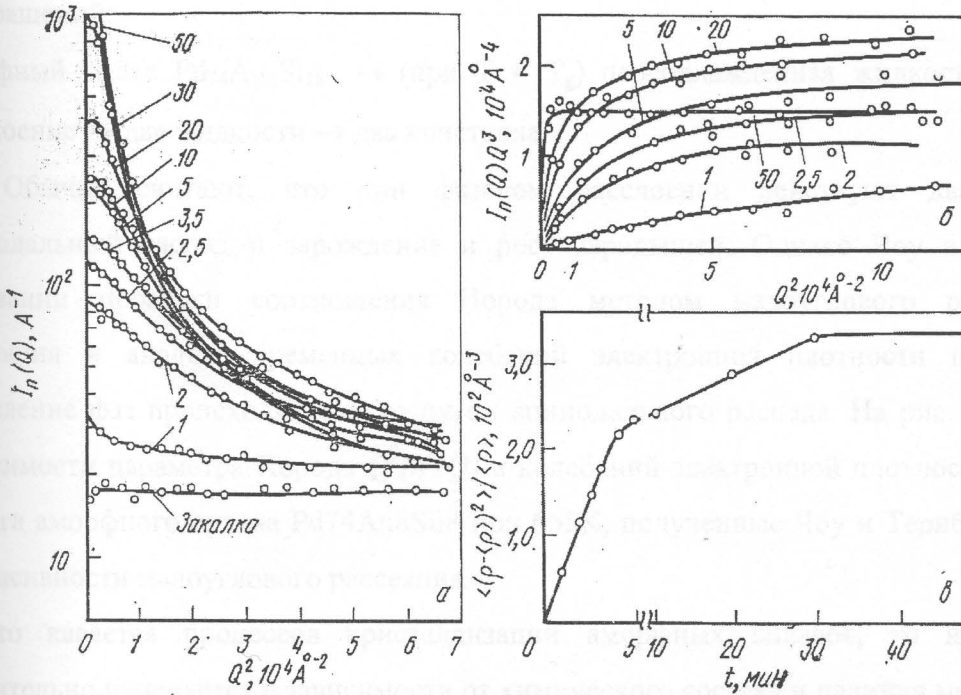


Рис.1.6. Малоугловое рассеяние в аморфном сплаве $\text{Pd}_{74}\text{Au}_8\text{Si}_{18}$ ($T_g = 665\text{K}$; цифры у кривых – время отжига, мин) [31]: а – закон Гинье для зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от времени отжига при 665K; б – закон Порода для интенсивности малоуглового рассеяния; изменение электронной плотности при отжиге при 665K

Для оценки концентрационных условий на межфазных границах часто используется соотношение Порода

$$\lim Q^3 I_n(Q) = K \bar{S} (p_1 - p_2) \quad (1.5)$$

где $\bar{S}$ — общая площадь, приходящаяся на единицу массы молекулы разделяющейся фазы; p_1 и p_2 — плотности двух разделившихся фаз; K — коэффициент пропорциональности. Если пренебречь колебаниями плотностей p_1 и p_2 , а это можно сделать в случаях малой толщины межфазных границ, то, как видно из (1.5) в области больших Q величина $Q^3 I_n(Q)$ становится постоянной. Напротив, если межфазная граница имеет заметную толщину, величина $Q^3 I_n(Q)$, как и в случае спиnodального распада, не сохраняется постоянной.

В работе [31] на основании изучения быстроохлажденного аморфного сплава $\text{Pd}_{74}\text{Au}_8\text{Si}_{18}$ методом рентгеновского малоуглового рассеяния при температуре непосредственно под точкой T_g (394°C) предлагается следующая схема фазовых превращений:

аморфный сплав $\text{Pd}_{74}\text{Au}_8\text{Si}_{18} \rightarrow$ (при $T = T_g$) переохлажденная жидкость $\rightarrow$ фазовое расслоение $\rightarrow$ две жидкости $\rightarrow$ два кристалла.

Обычно считают, что при фазовом расслоении действуют два механизма: спиnodальный распад и зарождение и рост зародышей. Однако Чоу и Тэрнбалл на основании проверки соотношения Порода методом малоуглового рентгеновского рассеяния и анализа временных колебаний электронной плотности полагают, что разделение фаз происходит только путем спиnodального распада. На рис. 1.-6 показаны зависимости параметра Порода $Q^3 I_n(Q)$ и колебаний электронной плотности от времени отжига аморфного сплава $\text{Pd}_{74}\text{Au}_8\text{Si}_{18}$ при 665K, полученные Чоу и Тэрнбаллом [29] по интенсивности малоуглового рассеяния.

Что касается процессов кристаллизации аморфных сплавов, то их протекание значительно изменяется в зависимости от химического состава и наличия метастабильных кристаллических фаз. Экспериментально процессы кристаллизации в аморфных сплавах в системе Fe - В подробно обсуждались Геролд и Кестером [30]. Рис. 1.7 представляет собой схему типов реакций кристаллизации аморфных сплавов Fe-B, а рис. 1.8 - схему зависимости свободной энергии от концентрации бора.

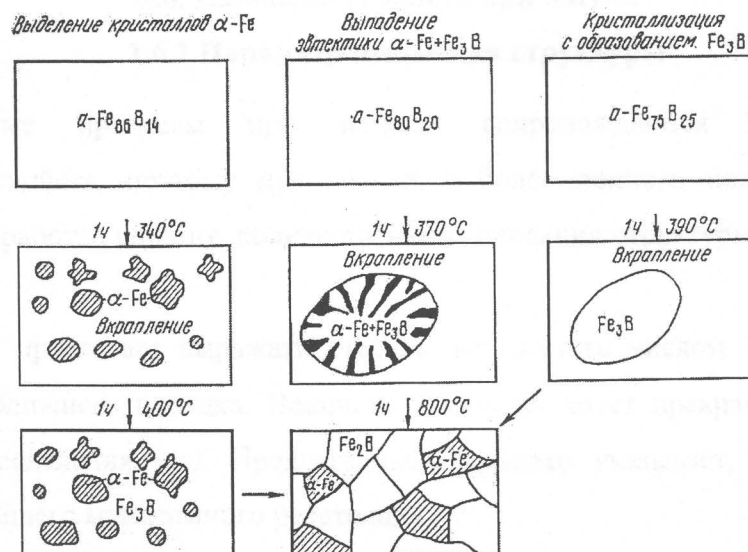


Рис1.-7. Схема процесса кристаллизации аморфных сплавов Fe-B в зависимости от содержания в них бора [53]

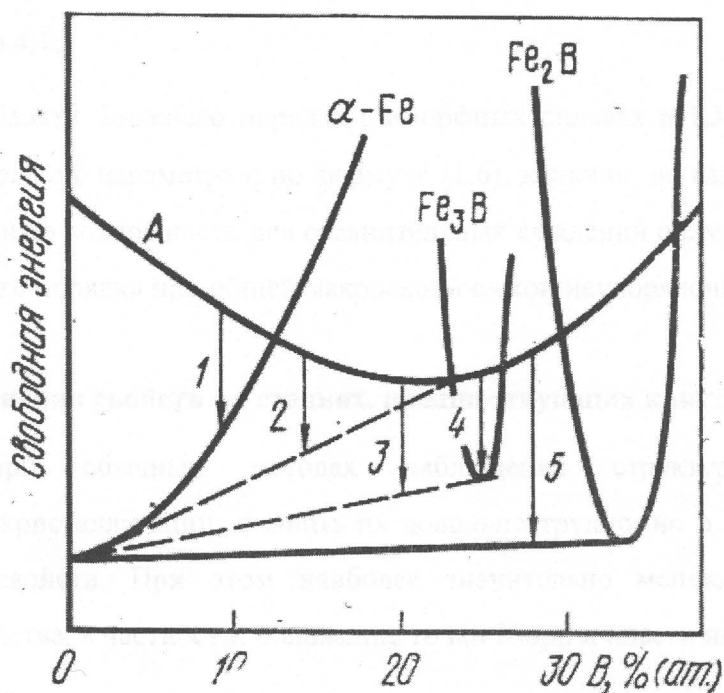


Рис. 1.8. Гипотетическая зависимость свободной энергии сплавов Fe-B от содержания бора [53]: 1, 4 - полиморфная кристаллизация; 2 - выпадение кристаллов α -Fe (первичная кристаллизация); 3 - эвтектическая кристаллизация; A - область аморфных сплавов

1.6. Изменения свойств при нагреве

1.6.1. Параметр изменения структуры

Структурные процессы при нагреве сопровождаются соответствующими изменениями свойств, поэтому для возможно более полного понимания процессов необходима выработка единого количественного описания структуры ближнего порядка аморфных фаз.

Васэда [31] предлагает выражать степень аморфности числом $10 \text{ \AA}$, отражающим регулярность ближнего порядка. Величина r_s соответствует прекращению осцилляции функции распределения $g(r)$. Предлагаемый параметр указывает, во сколько раз r_s больше кратчайшего межатомного расстояния r_l :

$$\zeta = r_s / r_l \quad (1.6)$$

Величина r_s зависит от точности определения $g(r)$, ζ стремится к бесконечности; для газообразного становится равной единице. Для различных сплавов в аморфном и жидком состояниях величина ζ принимает промежуточные значения. Так, для быстроохлажденных аморфных сплавов $\zeta = 5,5 \pm 0,3$, что в 1,3 раза больше среднего значения ζ для жидкого состояния, равного 4,1.

Таким образом, области ближнего порядка в аморфных сплавах в 1,3 раза шире, чем в жидкостях. Определение параметра ζ по формуле (1.6), конечно, не является строгим, но оно дает эффективную возможность для сравнительных суждений о степени регулярности структуры ближнего порядка при общей макроскопической неупорядоченности сплава.

1.6.2. Изменения свойств на стадиях, предшествующих кристаллизации

Хотя при обычных методах наблюдения структурные изменения, предшествующие кристаллизации, выявить их довольно трудно, но о них можно судить по изменениям свойств. При этом наиболее значительно меняются магнитные и механические свойства, в частности, положение точки Кюри и пластичность.

Изменения температуры Кюри

При нагреве ферромагнитных аморфных сплавов до температур ниже температуры кристаллизации обнаруживается повышение точки Кюри. На рис.1.-9 показана зависимость изменения температуры Кюри ΔT_c аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{63}\text{P}_{14}\text{B}_6$ от температуры отжига продолжительностью 2—180 мин [32]. Точка Кюри постепенно

повышается с ростом температуры отжига, начиная приблизительно от 373К, и растет с увеличением продолжительности отжига. Например, при увеличении времени отжига до 180 минут, температура Кюри повышается почти на 20 К. Наиболее заметно повышение точки Кюри при отжиге при 503К выше этой температуры точка Кюри снова снижается, и при 653 К величина ΔT_c становится равной 10 К при всех рассмотренных временах отжига. Как можно понять из этого рисунка, изменение точки Кюри является функцией времени отжига и эта зависимость наиболее сильно проявляется со стороны низких температур.

Эгами [26] выдвинул предположение о том, что, поскольку температура Кюри сплава существенно зависит от его химического состава, то ее изменения являются скорее следствием изменений в химическом ближнем порядке (ХБП), чем в топологическом ближнем порядке (ТБП), и они отражают процессы упорядочения атомов в пределах локальных областей. Эгами полагает, что изменения ХБП происходят при более низкой температуре, чем в случае ТБП. Кроме того, в связи с тем, что при высоких температурах отжига образование ТБП предпочтительнее, чем образование ХБП, уже сформировавшийся ранее ХБП изменяется мало и ΔT_c также становится малой. Весьма интересно, что изменения T_c происходят обратимо вслед за изменениями ХБП. Эффект обратимости T_c , по мнению Эгами, указывает на то, что ХБП проявляется аналогично тому, как проявляется структурная обратимость при циклировании около температуры T_g .

Изменения пластичности

Пластичность аморфных сплавов при нагреве уменьшается, причем это уменьшение в зависимости от химического состава может начинаться при достаточно низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации. Для выявления изменений пластичности обычно используют испытания на изгиб. Изгиб ленточных образцов определяется максимальной деформацией, необходимой для их разрушения. Образец толщиной t помещается между двумя параллельными пластинами, расстояние между которыми L . Деформация

$$\varepsilon = t / (L - t). \quad (1.7)$$

При изгибе образцов с плотным, прилеганием пластин друг к другу $\varepsilon = 1$.

Явление охрупчивания аморфных сплавов впервые было обнаружено на сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и считалось, что оно вызвано наличием фосфора, так как было найдено, что

поверхность разрушения обогащена фосфором [33]. Однако Масумото и др. [31] показали, что сплавы Fe—Si—B, не имеющие фосфора, также хрупкие. Охрупчивание является отличительным свойством аморфных сплавов на железной основе. Чен [34] и Нака [35], изучая зависимость охрупчивания от содержания неметаллических элементов в сплавах на основе железа, обнаружили, что явление охрупчивания свойственно железным сплавам, легированным как одним, так и двумя металлоидами. Можно предположить, что охрупчивание сплавов на основе железа, содержащих металлоиды двух сортов, обуславливается тем, что при нагреве этих сплавов легко происходит фазовое расслоение. Однако, основываясь только на этом предположении, нельзя объяснить почему не происходит охрупчивание сплавов Ni - Si - B и Co - Si - B.

1.7. Процессы кристаллизации металлических стекол

Металлические стекла, каким бы способом они не были получены, не находятся в состоянии равновесия и медленно релаксируют к “идеальному” аморфному состоянию. Считают, что релаксация в металлических стеклах должна происходить или путем отжига дефектов с какой-то совершенно неизвестной структурой, или за счет изменения свободного объема, или путем изменений топологического композиционного ближнего порядка [26,36,37]. Низкотемпературный отжиг приводит к различным изменениям физических свойств металлических стекол, например, магнитной анизотропии [32], температуры Кюри [38,39], электрического сопротивления [40], теплоемкости [41], коэффициента диффузии [42].

Аморфное состояние в силу своей природы переходит в более стабильное кристаллическое состояние. Но в процессе кристаллизации резко ухудшаются наиболее перспективные свойства металлических стекол, например, прекрасные магнитные характеристики, высокие твердость и прочность в сочетании с пластичностью и высоким сопротивлением коррозии. Следовательно, при практическом применении металлических стекол необходимо понимать механизм кристаллизации на микроскопическом уровне, чтобы иметь возможность предотвращать или регулировать кристаллизацию, так как стабильность по отношению к кристаллизации и определяет пределы эффективного использования металлических стекол. С другой стороны управляемую кристаллизацию металлических стекол можно использовать для построения особых специальных частично или полностью закристаллизованных микроструктур, которые нельзя получать из жидкого или кристаллического состояний.

Процесс кристаллизации важен не только по технологическим причинам — он

представляет все больший интерес и в научном отношении. Огромное значение имеет использование аморфных сплавов, которые кристаллизуются в одну фазу того же состава для сравнения таких свойств, как структура, плотность состояний, удельная электропроводность, удельная теплоемкость, коррозионная стойкость и др. В теоретических рассматриваниях часто используют термин «стабильность» «идеального» стекла. Но температуры кристаллизации не очень полезны, так как кинетика кристаллизации зависит от множества параметров, а именно от способа кристаллизации, числа «вмороженных» центров кристаллизации, энергии активации диффузии и, наконец, от движущей силы, разности свободных энергий аморфной и возможной кристаллических фаз [43]

1.7.1. Экспериментальные методы изучения кристаллизации

Переход из аморфного состояния в кристаллическое многократно изучался путем измерения одного или нескольких физических свойств материала, например электрического сопротивления, намагниченности насыщения и др., которые в процессе кристаллизации металлических стекол меняются скачком. На рис.1-10 [44] вверху показаны изменения удельного электросопротивления в течение непрерывного изохронного нагрева металлического стекла $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$. Кристаллизация и другие фазовые превращения проявляются как ступеньки на кривой зависимости сопротивления от температуры. Для получения информации о том, как «температура кристаллизации» и теплота кристаллизации при фазовых превращениях, происходящих в металлических стеклах, зависит от температуры и скорости нагрева, обычно применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис 1.-10 внизу приведена кривая, полученная методом ДСК для того же стекла, но при более высокой скорости нагрева, чем при измерении электросопротивления [45]. Пики указывают на очень большую скорость кристаллизации. Температуры, при которых имеют место эти пики («температуры кристаллизации»), определяются не столь точно, как температуры плавления кристаллического вещества.

Помимо изохронного нагрева можно получать данные, выполняя эксперименты в изотермических условиях.

Все эти методы относятся к косвенным методам, показывающим только, что произошли некоторые фазовые превращения. В случае сложного процесса

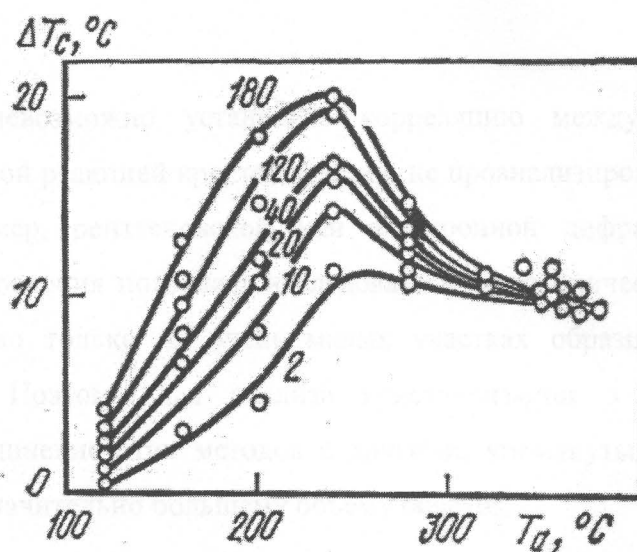


Рис.1.9. Изменение температуры Кюри аморфного сплава $\text{Fe}_{27}\text{Ni}_{53}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в зависимости от температуры и времени отжига (цифры у кривых, мин)

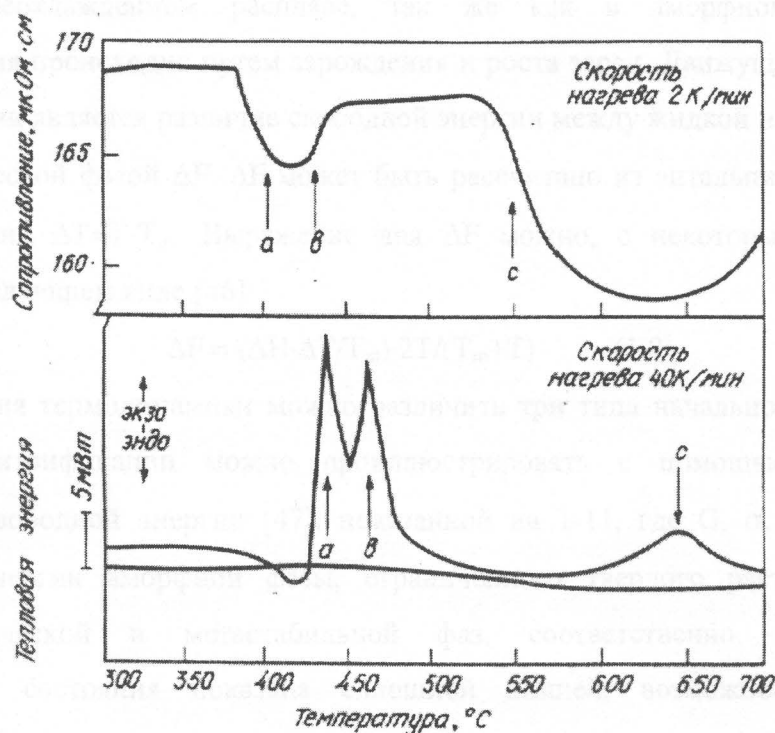


Рис.1.10. Кристаллизация металлического стекла $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$, стрелки указывают различные стадии кристаллизации. Вверху – изменение электрического сопротивления во время отжига [44], внизу – результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные во время изохронного нагрева [45]

кристаллизации невозможно установить корреляцию между скачками физических величин и отдельной реакцией кристаллизации, не проанализировав структуру вещества с помощью, например, рентгеновской или электронной дифракции. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет исследовать микроскопические механизмы реакций кристаллизации, но только на очень малых участках образца, которые могут быть нехарактерными. Поэтому для анализа кристаллизации в металлических стеклах необходимо объединение этих методов с другими, упомянутыми ранее, которые дают информацию по значительно большему объему образца.

1.7.2. Реакции кристаллизации в аморфных сплавах

Процесс кристаллизации изучался на многих сплавах, однако основные закономерности удалось установить только для сплавов металл-металлоид. Данные для сплавов металл-металл еще только систематизируются. Процессы кристаллизации в них оказываются несколько сложнее.

В переохлажденном расплаве, так же как в аморфном твердом теле, кристаллизация происходит путем зарождения и роста зерен. Движущей силой процесса кристаллизации является различие свободной энергии между жидкой или стеклообразной и кристаллической фазой ΔF . ΔF может быть рассчитано из энтальпии плавления ΔH и переохлаждения $\Delta T = T - T_m$. Выражение для ΔF можно, с некоторым приближением, записать в следующем виде [46]:

$$\Delta F = (\Delta H \cdot \Delta T / T_m) \cdot 2T / (T_m + T) \quad (1.8)$$

С точки зрения термодинамики можно различить три типа начальной кристаллизации. Реакции девитрификации можно проиллюстрировать с помощью гипотетической диаграммы свободной энергии [47], показанной на 1-11, где G , α , θ и M – кривые свободной энергии аморфной фазы, ограниченного твердого раствора, стабильной интерметаллической и метастабильной фаз, соответственно. Касательная для равновесного состояния показана сплошной линией, возможное метастабильное равновесие обозначено прерывистой линией.

Так как аморфная фаза метастабильна, то кривая свободной энергии G будет всегда располагаться выше, чем соответствующая кривая, по крайней мере, одной кристаллической фазы. В этом случае две стабильные фазы будут состоять из твердого раствора граничного состава α и интерметаллида θ . В зависимости от состава исходного сплава они могут существовать или независимо, или в равновесии между собой, имея при

этом состав c_α и c_θ соответственно. Фаза М, является метастабильной по отношению к смеси равновесных фаз α и θ . Она может находиться в метастабильном равновесии и сосуществовать с α -фазой состава c_α [48].

В зависимости от концентрации, превращение может идти по полиморфной(а), эвтектической (b) или первичной (с) реакции [49]:

(а) Полиморфное превращение характеризует превращение аморфной фазы в кристаллическую того же состава. Продуктом полиморфного превращения может явиться как фаза θ (1), так и фаза М (2) или пересыщенный твердый раствор (3). В двух последних случаях должен протекать последующий распад с образованием смеси равновесных фаз α и θ (2 и 3). Но следует иметь в виду, что кристаллическая фаза, образуемая по полиморфному механизму, не является, как правило, обычным твердым раствором компонентов в основном элементе сплава, поскольку такая фаза, вряд ли требующая разделения компонентов при росте, сама была бы эффективным конкурентом при образовании стекла. Такая фаза, обычно является соединением того же типа.

(b) Аморфная фаза может понизить свою свободную энергию до точки на касательной между α и θ (4) или между α и М [47]. В этих случаях две кристаллические фазы растут одновременно аналогично эвтектической кристаллизации расплава. Фазовый состав исходной аморфной фазы и эвтектической колонии одинаков. В случае метастабильной эвтектики между α и М должен происходить дальнейший распад на α и θ - фазы.

(с) При первичной кристаллизации образуется тоже одна фаза, но ее состав отличается от состава аморфной фазы. Так как α -фаза имеет концентрацию c_α , которая ниже, чем у аморфной фазы c_g , то по мере увеличения количества кристаллической фазы состав аморфной фазы будет меняться, обогащаясь компонентом В. Полное превращение аморфной фазы в первичную фазу невозможно, остающаяся аморфная матрица и обогащенная одним из компонентов аморфная фаза будет затем превращаться в кристаллическую по одному из тех механизмов, которые описаны выше.

При полиморфной кристаллизации маловероятно возникновение или сохранение наномасштабных микроструктур. В то же время разделение компонентов (затрудняющее рост) и присутствие более чем одной кристаллической фазы (стабилизирующее маленький размер зерна), характерные для первичной или эвтектической кристаллизации, способствуют развитию и сохранению наномасштабных микроструктур.

1.7.3. Зарождение кристаллов

Рассмотрим зарождение кристалла в аморфной матрице. Допустим, имеется сферический зародыш кристалла того же состава, что и окружающая его аморфная матрица. Изменение свободной энергии, в процессе зарождения сферического зародыша с изотропной поверхностной энергией дается формулой:

$$\Delta G = - (4/3)\pi r^3 (\Delta F/V_m) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.9)$$

где ΔF – выигрыш в свободной энергии на один моль для превращения стекло-кристалл, r – радиус зародыша, V_m – молярный объем, γ – межфазная энергия. На 1-12 пунктиром обозначены поверхностный и объемный члены уравнения (1.9) как функции r , сплошной линией показана их сумма.

Оценка критического радиуса r^* может быть проведена по положению максимума кривой ΔG :

$$r^* = 2\gamma V_m / \Delta F \quad (1.10)$$

Одновременно с ростом зародышей происходит понижение свободной энергии системы. Величина барьера свободной энергии связана с образованием зародыша критического размера и может быть получена из следующего уравнения:

$$\Delta G_c = (16\pi/3) \cdot (\gamma^3 / \Delta F^2) \cdot V_m \quad (1.11)$$

Но критический радиус кристаллического зародыша, который уменьшается с температурой отжига, не должен становиться меньше размеров элементарной ячейки какой-нибудь фазы [50]. Поэтому возможно, что при большом переохлаждении зарождение центров кристаллизации будет происходить медленнее, чем это следует из классической теории.

В теории зародышеобразования обычно принимают, что стационарная концентрация зародышей или кластеров существует всегда. Однако в самом начале должен быть конечный период времени, в течение которого устанавливается стационарное распределение зародышей, рис.1.13 [51]. Скорость неустановившегося зародышеобразования $I(t)$ приближенно описывается выражением (8), существует определенный отрезок времени, в течение которого достигается стационарное распределение кластеров, соответствующее классической теории. Для такого случая

Рис.1.13. Свободная энергия сферического зародыша иной фазы в аморфной матрице в зависимости от радиуса сферы

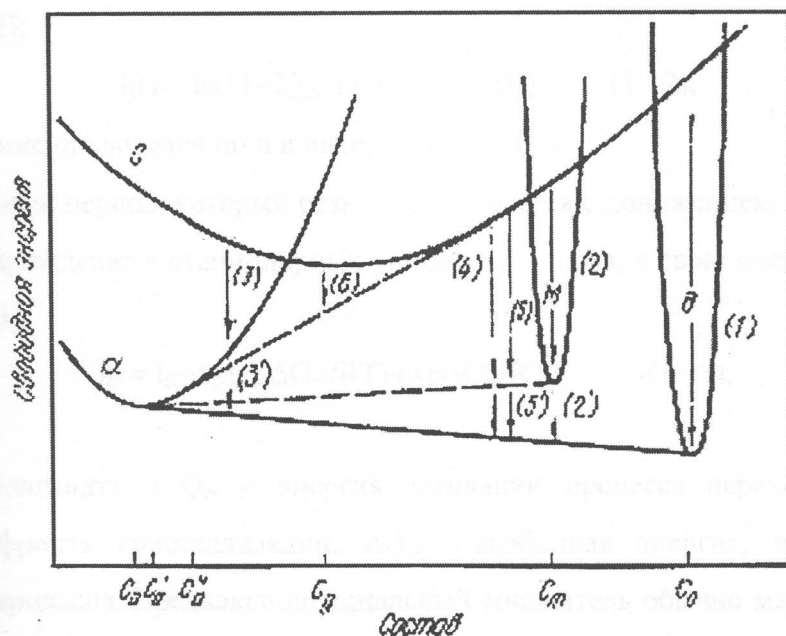


Рис.1.11. Гипотетическая диаграмма свободной энергии

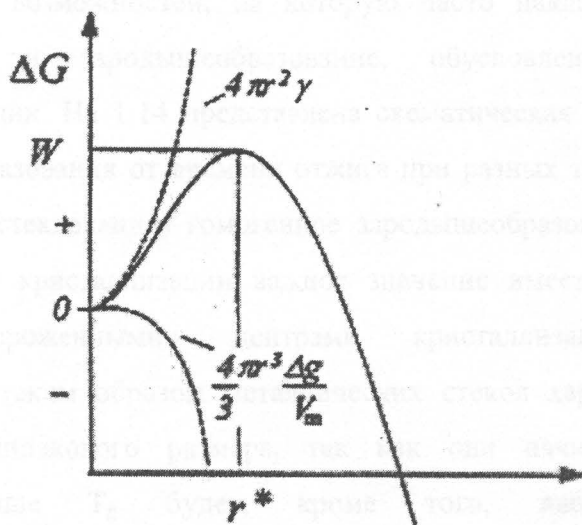


Рис.1.12. Свободная энергия сферического зародыша новой фазы в пересыщенной матрице в зависимости от радиуса сферы

зависимая от времени скорость образования центров кристаллизации $I(t)$ определяется уравнением [52]:

$$I(t) = I_{st} \{ 1 + 2 \sum (-1)^n \exp[-n^2(t/\tau)] \} \quad (1-12),$$

где суммирование проводится по n в интервале от 1 до ∞ ;

τ - инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры,

I_{st} - скорость зарождения в стационарных условиях, которая, в свою очередь, описывается уравнением [53]:

$$I_{st} = I_0 \cdot \exp(-L\Delta G_c / RT) \cdot \exp(-Q_N / RT) \quad (1-13),$$

L - число Лошмидта и Q_N - энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации, ΔG_c - свободная энергия, необходимая для образования зародыша. Предэкспоненциальный множитель обычно меняется от 10^{30} до 10^{35} зародышей/см³ и зависит от специфики использованной теории [53]. Тарнбалл и другие [54] называют ΔG_c термодинамическим, а Q_N кинетическим барьером зарождения.

Зарождение кристаллов может происходить по гомогенному или гетерогенному механизму. Гомогенное зарождение происходит путем флуктуационного образования зародыша с радиусом, большим критического. Однако гомогенное зародышеобразование - это лишь одна из возможностей, на которую часто накладывается гетерогенное зародышеобразование и зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации. На 1.14 представлена схематическая диаграмма зависимости скорости зародышеобразования от времени отжига при разных температурах [53]. Ниже T_g (T_g - температура стеклования) гомогенное зародышеобразование требует слишком много времени и для кристаллизации важное значение имеет зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации. Микроструктура кристаллизовавшихся таким образом металлических стекол характеризуется наличием кристаллов почти одинакового размера, так как они начинают расти в начале термообработки. Выше T_g будет, кроме того, наблюдаться гомогенное зародышеобразование, скорость которого возрастает во время переходного периода, пока не будет достигнуто стационарное состояние. Чем выше температура кристаллизации, тем быстрее происходит описанный процесс.

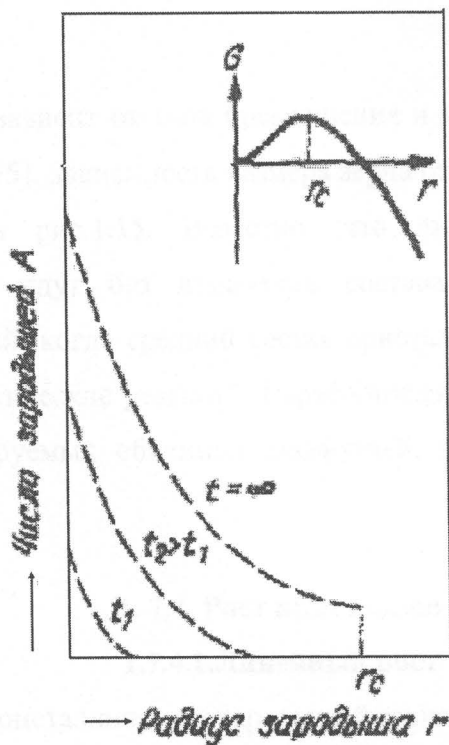


Рис.1.13. Неустановившееся зарождение кристаллизации (распределение зародышей по размерам при различной длительности отжига; кривая для $t = \infty$ отражает ситуацию после достижения стационарного состояния)

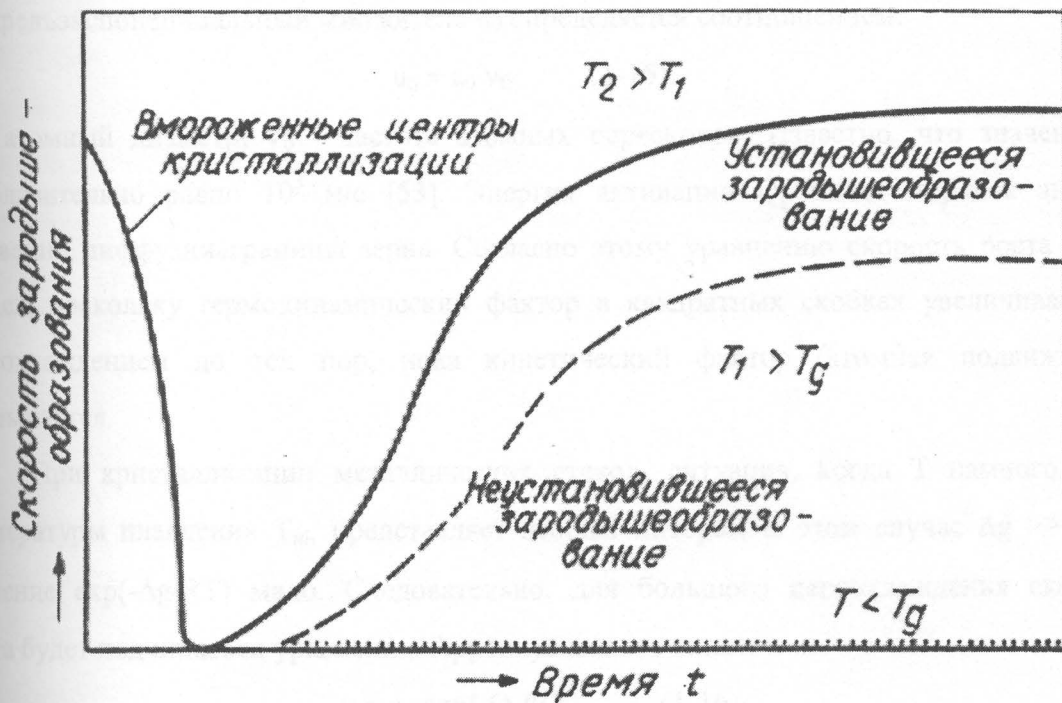


Рис.1.14. Зависимость кажущейся скорости зародышеобразования от времени при неустановившемся зародышеобразовании при наличии «вмороженных» центров кристаллизации

Рост кристаллов зависит от типа превращения и может происходить как линейно или параболически [53, 55]. Зависимость размера зерна от времени для различных законов роста представлена на рис.1.15. Известно, что линейный рост характерен для превращений, которые идут без изменения состава (полиморфные реакции) или совместных превращений, когда средний состав кристаллической области соответствует составу матрицы (эвтектические реакции). Параболический рост, в основном, характерен для реакций, контролируемых объемной диффузией, то есть для реакций первичной кристаллизации.

1. 7.4. Рост кристаллов

1.7.4.1. Линейный рост

Скорость роста кристаллических зародышей зависит от скорости, с которой атомы осаждаются на поверхности стабильных зародышей. Скорость роста кристаллов u равна разности между вероятностью найти атом с достаточной энергией, который может покинуть стекло и соединиться с кристаллом (статистика Больцмана), и вероятностью того, что атом перейдет обратно из кристалла в стекло [54, 56,57]:

$$u = u_0 \cdot \exp(-Q_g/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta g/RT)] \quad (1-14),$$

где предэкспоненциальный множитель u_0 определяется соотношением:

$$u_0 = a_0 \cdot v_0 \quad (1-15),$$

a_0 - атомный диаметр, v_0 - частота атомных перескоков. Известно, что значение u_0 приблизительно равно 10^3 м/с [53]. Энергия активации Q_g имеет порядок энергии активации диффузии границы 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.

При кристаллизации металлических стекол, ситуация, когда T намного ниже температуры плавления T_m , представляет особый интерес. В этом случае $\Delta g \gg RT$ и значение $\exp(-\Delta g/RT)$ мало. Следовательно, для большого переохлаждения скорость роста будет подчиняться уравнению Аррениусовского типа:

$$u \approx u_0 \cdot \exp(-Q_g/RT) \quad (1-16)$$

В соответствии с этим механизмом зерна будут расти до тех пор, пока не начнут контактировать друг с другом.

1.7.4.2. Параболический рост.

Как уже упоминалось, во время первичной кристаллизации рост кристалла контролируется объемной диффузией и на ранних стадиях кристаллизации, когда еще нет существенного изменения состава окружающей матрицы, может описываться формулой:

$$r = \alpha \cdot (Dt)^{1/2} \quad (1.17)$$

где D – коэффициент диффузии, α – постоянная (размерный параметр, определяемый из состава граничной области частицы и состава образца) [58]. Предполагается, что коэффициент диффузии D не зависит от концентрации. Его температурная зависимость дается выражением Аррениусовского типа:

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q_D/RT) \quad (1.18)$$

Скорость роста кристаллов при первичной кристаллизации u_p подчиняется уравнению:

$$u_p = dr/dt = (\alpha/2) \cdot (D/t)^{1/2} \quad (1.19)$$

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе по многочисленным данным составляет 145—250 кДж/моль. Поскольку энергия активации самодиффузии металлических атомов в кристалле равна ≈ 250 кДж/моль, а энергия активации диффузии такого металлоида, как углерод, равна 125—145 кДж/моль, предполагается, что энергия активации диффузии атомов аморфной фазы несколько меньше, чем кристаллической. Измерения показали, что скорость диффузии атомов Си в сплавах Pd—S меньше, чем скорость самодиффузии атомов Pd в кристаллах Pd, но больше скорости зернограничной диффузии. Поэтому, можно считать, что фазы при низких температурах обладают достаточной стабильностью.

1.8. Стабильность структуры и химический состав сплавов

С точки зрения практического использования аморфных сплавов наиболее важным обстоятельством является неравновесность аморфной фазы. В связи с этим необходимо изыскивать методы повышения стабильности структуры. Наиболее действенным способом является повышение температуры T_x путем подбора соответствующего состава сплава.

На рис. 1.-16 показано влияние металлоидов на температуру кристаллизации аморфных сплавов. Наиболее эффективной заменой бора в сплаве $Fe_{80}B_{20}$ является кремний, а германий фосфор и углерод не дают заметного эффекта. У сплава $Fe_{80}P_{20}$

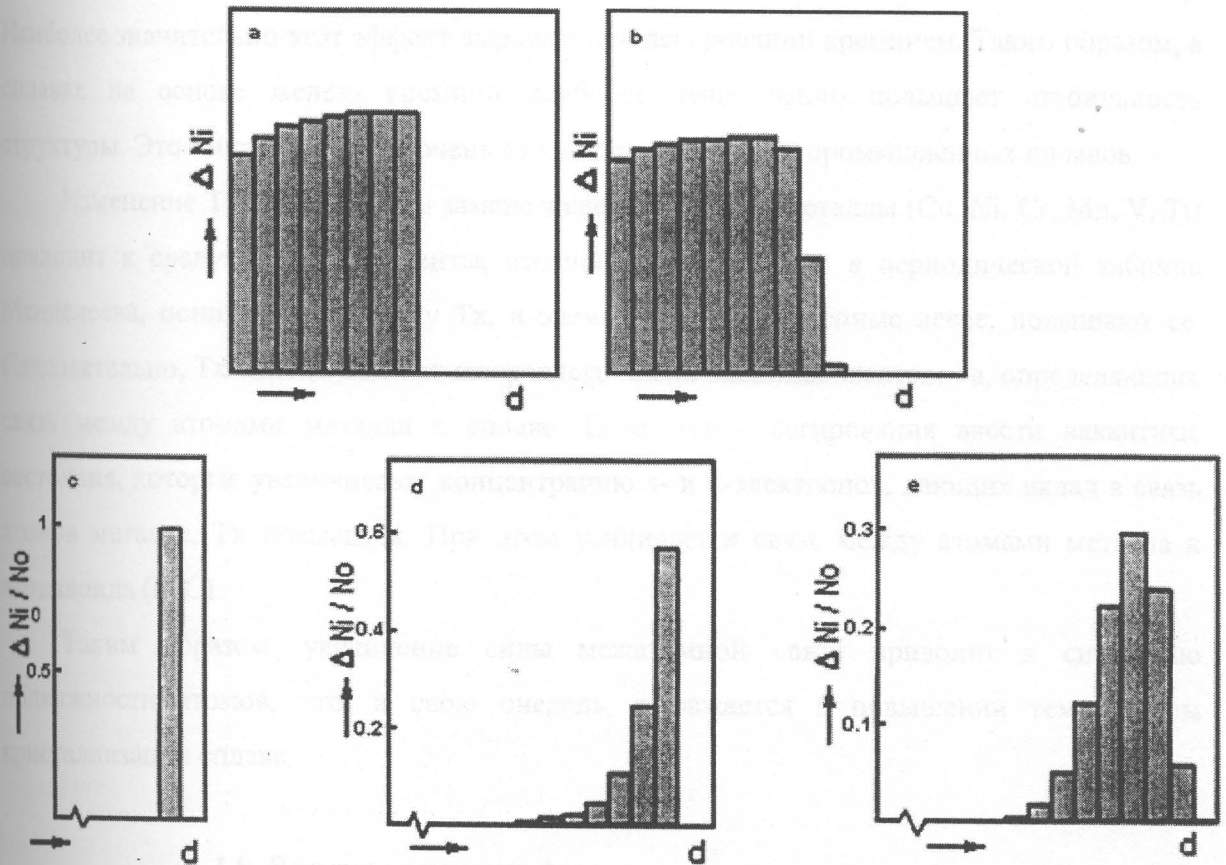


Рис.1.15. Гистограммы распределения зерен по размерам для гомогенного (a,b) и гетерогенного (c,d,e) зародышеобразования; (b,e) случаи неуставившегося зародышеобразования

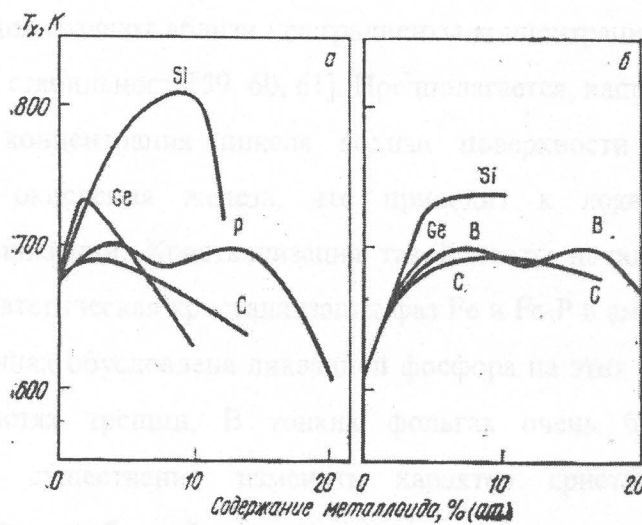


Рис.1. 16. Зависимость температуры кристаллизации аморфных сплавов на основе железа $Fe_{80}B_{20-x}M_x$ (a) и $Fe_{80}P_{20-x}M_x$ (б) от типа и концентрации металлоидов М

температура T_x довольно низка и легирование другими металлоидами повышает T_x . Наиболее значительно этот эффект выражен при легировании кремнием. Таким образом, в сплавах на основе железа кремний наиболее существенно повышает стабильность структуры. Это обстоятельство очень важно для разработки промышленных сплавов.

Изменение T_x $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ при замене железа на другие металлы (Cu, Ni, Cr, Mn, V, Ti) приводит к следующему. Элементы, стоящие правее железа в периодической таблице Менделеева, понижают величину T_x , а элементы, расположенные левее, повышают ее. Следовательно, T_x сильно зависит от среднего числа внешних электронов, определяющих связь между атомами металла в сплаве. Если путем легирования ввести вакантные состояния, которые увеличивают концентрацию s- и d-электронов, дающих вклад в связь атомов металла, T_x повысится. При этом усиливается связь между атомами металла и металлоида (P, C).

Таким образом, увеличение силы межатомной связи приводит к снижению подвижности атомов, что, в свою очередь, выражается в повышении температуры кристаллизации сплава.

1.9. Влияние внешних факторов на кристаллизацию

1.9.1. Влияние поверхности

Поверхность оказывает сильное влияние на кристаллизацию, однако в течение длительного времени это не принималось во внимание. Как написано в [53] поверхность не оказывает существенного влияния на кристаллизацию, однако избирательное окисление и сегрегация создают вблизи нее градиенты концентраций, которые оказывают сильное влияние на стабильность [59, 60, 61]. Предполагается, например, что в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ концентрация никеля вблизи поверхности увеличивается из-за преимущественного окисления железа, что приводит к локальному уменьшению температуры кристаллизации. Кристаллизация такой ленты начинается с поверхности. Преимущественная эвтетическая кристаллизация фаз Fe и Fe_3P в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ на внутренних трещинах обусловлена ликвацией фосфора на этих свежих, свободных от кислорода поверхностях трещин. В тонких фольгах очень близкие друг к другу поверхности могут существенно изменить характер кристаллизации вследствие локального увеличения свободной энергии, связанного с поверхностной энергией. В сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, как считает Кестер [53], такое увеличение свободной энергии уменьшается сегрегацией железа на поверхности. Это приводит к увеличению движущей силы кристаллизации именно на поверхности. Наряду с кристаллизацией тетрагонального

борида Fe_3B была обнаружена ромбическая фаза Fe_3B , которая, как полагают, возникают, возникает в тонкой фольге благодаря тому, что в ней легче происходит релаксация напряжений, вызываемых различиями плотностей аморфной и кристаллической фаз.

До настоящего времени не было выполнено никаких прямых измерений таких процессов окисления и сегрегации. Однако приведенные выше результаты показывают, что кристаллизация тонких фольг непосредственно в электронном микроскопе не может быть характерной для массивных аморфных лент. Значительная часть расхождений между результатами разных исследований микроскопических механизмов кристаллизации обусловлена, по-видимому, влиянием поверхностей в процессе таких исследований.

1.9.2. Поверхностные сегрегации

Одним из важнейших факторов, определяющих характеристики материалов, является процесс сегрегации элементов на межфазных границах.

Достигнутый прогресс в изучении поверхностной сегрегации элементов связан с применением классических и новых методов анализа, в частности методов, основанных на взаимодействии корпускулярных пучков с твердым телом. К таким новым методам, успешно используемым для анализа поверхности, относятся методы электронной Оже спектроскопии (ЭОС) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

Одна из первых работ в этом направлении была выполнена на аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [33], где методом ЭОС исследовали поверхность излома. В результате эксперимента установлено, что поверхностный слой глубиной до 60 Å обогащен фосфором, концентрация которого в слое примерно вдвое выше объемной. Этот факт объяснил охрупчивание АМС $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температурах ниже T_x как результат появления сегрегации Р.

Сегрегацию Р и S на поверхности аморфных сплавов на основе Fe наблюдали с помощью ЭОС при облучении поверхности образцов электронным лучом [62]. Облучение вызывало разогрев поверхности до температуры 450 К, при которой уже могут начинаться на поверхности процессы структурной релаксации аморфных сплавов. Следовательно, кристаллизация АМС и процесс сегрегации элементов на поверхности - два взаимосвязанных процесса. Это подтвердили последующие работы на АМС.

При получении АМС методом закалки из жидкости на быстровращающемся диске различают две стороны аморфной ленты: сторону, прилегающую к диску, и противоположную ей, свободную сторону. В работах [63,64] с помощью Оже-

спектроскопии установлено, что составы поверхности этих двух сторон отличаются для борсодержащих АМС на основе Fe по содержанию В. Общее обогащение поверхности сплавов бором для свободной стороны втрое выше, чем для стороны, прилегающей к диску. Такое различие авторы [63,64] связывали с особенностями технологии получения сплавов. В [64] исследовалось также распределение элементов в объеме и на поверхности аморфных сплавов $\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{63.8}\text{Bi}_{9.2}\text{Fe}_{31.5}$, $\text{Ni}_{49.2}\text{Bi}_{2.3}\text{Si}_7$ и сплавов такого же состава, но подвергавшихся отжигу при 525-563 К. В аморфном сплаве $\text{Fe}_{31.5}\text{Ni}_{49.2}\text{Bi}_{2.3}\text{Si}_7$ нашли обогащение Si свободной (при получении) стороны ленты. В случае отожженного сплава такие различия не наблюдались. Для обоих состояний исследуемых сплавов нашли обогащение поверхности Ni (иногда до 10 ат. %) в слоях толщиной до 100 нм. В отожженных сплавах $\text{Fe}_{31.5}\text{Ni}_{49.2}\text{Bi}_{2.3}\text{Si}_7$ фиксировались квазипериодические осцилляции концентрации всех компонентов по глубине с амплитудой ± 1 - ат. % и длиной волны 100—200 нм, что приписали протеканию структурной релаксации.

Комплексное исследование состава поверхности аморфных сплавов $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ и $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и таких же сплавов в кристаллическом состоянии проведено в [65] методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии с угловым разрешением и спектроскопии ионного рассеяния. Метод оже-спектроскопии использовался в сочетании с бомбардировкой ионами Ag^+ для послойного травливания поверхности образцов. Как и в [33,62], в работе [65] нашли обогащение поверхности АМС бором, который удаляется при ионном травлении, затем следовали слои поверхности, обедненные бором. Последнее объяснялось наличием первоначальной поверхностной сегрегации В. Сплавы в кристаллическом состоянии отличались наличием В в окисленном состоянии и общим обогащением поверхности О и С. Количественный анализ состава поверхности в этом случае затруднялся отсутствием достоверных данных о форме и шероховатостях поверхности и точных значений величины свободного пробега оже-электронов в изучаемых сплавах.

Подробное исследование состава поверхности и приповерхностных слоев АМС $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в исходном аморфном состоянии и при их отжиге в интервале 523—773 К проведено авторами [65]. Послойный анализ сплавов выявил, сегрегацию В на поверхности, причем в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ наблюдали В в двух состояниях; свободном и связанном. Сплав $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ характеризуется повышенным содержанием О и С как на поверхности, так и по всей анализируемой толщине образцов. Большая часть О в аморфном сплаве находится в несвязанном состоянии. При сравнении двух сторон образцов обоих сплавов видно, что свободная сторона ленты обогащена В втрое больше,

чем сторона, прилегающая к диску.

Отжиг сплавов проводили непосредственно в камере оже-спектрометра в вакууме $4 \cdot 10^{-5}$ Па. Оже-спектры записывали при 523, 573, 623, 673, 723 и 773 К. Анализ оже-спектров позволил установить, что при отжиге происходит диффузия металлоидов к поверхности. В сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, например, на поверхности возрастает содержание В, С и О. При этом в оже-спектрах увеличиваются оба пика В, соответствующие свободному (179 эВ) и связанному (169 эВ) бору. При самых высоких температурах отжига пик В, соответствующий связанному состоянию, значительно возрастает и становится доминирующим. В сплаве состава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ также наблюдаются два пика В. За время отжига содержание В на обеих сторонах образцов увеличивается в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в четыре раза, а в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ — в пять раз. Обогащаются бором только самые верхние слои (порядка 5 нм): очистка образца ионным пучком приводит к резкому уменьшению содержания В до первоначального уровня, а последующий нагрев вновь вызывает появление В на поверхности.

В сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при отжиге поверхность обогащается Ni при общей диффузии В и Р к поверхности, что отражает процесс кристаллизации сплава, в ходе которого образуется объемно-центрированная тетрагональная фаза типа Ni_3P наряду с формированием аустенита Fe Ni.

Ускоренная диффузия В к поверхности наблюдалась в работах [66,67], в которых методом РФС изучали состав поверхности сплавов системы Fe — В в аморфном и закристаллизованном из аморфного состояниях. Бор фиксировали в связанном состоянии в виде оксидов. В [67] отмечается, что энергия связи электронов атомов Fe для аморфного и кристаллического состояний различны.

Изменение состава поверхности сплавов Zr - Ni при переходе из аморфного в кристаллическое состояние исследовано методом оже-спектроскопии в [68]. Изучались сплавы трех составов: $\text{Zr}_{63.5}\text{Ni}_{36.5}$, $\text{Zr}_{36.5}\text{Ni}_{63.5}$, $\text{Zr}_{76}\text{Ni}_{24}$, соответствующие эвтектикам на диаграмме фазового равновесия системы Zr - Ni. Для всех трех составов при послойном анализе наблюдалась концентрационная неоднородность в распределении элементов по глубине. Верхние слои поверхности обогащены Zr, затем следуют приповерхностные слои, обогащенные Ni, причем его концентрация втрое выше объемной. Zr на поверхности сплавов находится в связанном состоянии, он образует оксид. В процессе образования достаточно толстого слоя окисла Zr и обеднения слоя атомами Ni на поверхности наряду с диффузией О существенную роль начинает играть диффузия Ni, что приводит к росту содержания Ni в приповерхностных слоях.

Особый интерес представляют процессы, протекающие на поверхности данных сплавов при отжиге до 773 К в вакууме $4 \cdot 10^{-5}$ Па. Первый процесс происходит в интервале 523-573 К для сплавов $Zr_{63.5}Ni_{36.5}$, $Zr_{76}Ni_{24}$ и в интервале 523-673 К для $Zr_{36.5}Ni_{63.5}$. Он связан с быстрым увеличением содержания О на поверхности и ростом содержания Zr, химически связанного с О. Второй процесс характеризуется выходом на поверхность чистого Zr, что в оже-спектрах отражается в соответствующем сдвиге оже-пику. После отжига образцов был проведен послойный анализ, который показал, что толщина слоя, обогащенного цирконием, не связанным с О, составляет всего ~ 50 А. Под ним находятся слои, содержащие Zr в связанном состоянии. В то же время при прогреве кристаллических интерметаллидов Zr - Ni на воздухе при 473 К на поверхности появляется пленка Ni. Следовательно, наличие О в окружающей среде влияет на формирование состава поверхности сплава при отжиге.

Исследование аморфных сплавов Zr - Ni разных составов показало, что в сплавах с большим содержанием Zr зона обогащения поверхности Zr в виде оксида шире (200 А по сравнению с 50 А для $Zr_{36.5}Ni_{63.5}$) и выход чистого Zr на поверхность начинается при более низких температурах по сравнению со сплавом $Zr_{36.5}Ni_{63.5}$ с меньшим содержанием Zr.

Поверхностные слои сплавов $Fe_{80}C_{13}P_7$, $Fe_{70}Cr_{10}C_7X_{13}$ ($X = P, B, Si$) в кристаллическом, аморфном и жидком состояниях исследовались в [69]. Из электронно-спектроскопических исследований следует, что в сплавах указанных составов наблюдается обогащение поверхности углеродом, образующим в основном связи C-C и Fe-C. Эта картина является наследственной, фиксируемой в процессе закалки сплавов из жидкого состояния. Углерод по сравнению с Si, P, Cr обладает наибольшей поверхностной активностью [70]. Добавление P к расплаву Fe-C усиливает науглероживание поверхности [71]. Роль Cr в сплавах Fe - Cr - P - C оказалась двойкой: при больших содержаниях Cr (~ 10 ат.%) атомы Cr в объеме образца связываются атомами P в устойчивые комплексы Cr_mP_n , препятствующие свободной миграции атомов Cr к поверхности, которая вновь оказывается обогащенной C. Кремний в расплавах Fe - C вызывает науглероживание поверхности, образуя устойчивые связи Fe - Si. В присутствии Cr эти связи сохраняются и способствуют легкой миграции избыточных атомов Cr к поверхности.

Таким образом, процессы охрупчивания АМС, структурная релаксация и связанная с ней хрупкость кристаллизованных сплавов тесно связаны с появлением сегрегации элементов на поверхности. Поэтому дальнейшее изучение сегрегации на поверхности АМС имеет большое значение как с научной, так и практической точек зрения.

1.9.3. Влияние облучения

В настоящее время имеется большое количество разноречивой информации о влиянии облучения на структуру, свойства и кристаллизацию аморфных сплавов. Найдено, что облучение нейтронами стабилизирует стекла $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, о чем свидетельствует повышение температуры кристаллизации [72]. Этот результат можно объяснить тем, что в процессе облучения происходит аморфизация некоторых “вмороженных центров”. Были получены результаты, указывающие как на замедление кристаллизации (в стеклах $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [73]) под влиянием облучения электронов, так и на ее ускорение (в стеклах $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ [74]), но эти исследования были выполнены при изучении кристаллизации “in-situ” в электронном микроскопе, то есть на тонких местах.

1.9.3.1. Влияние облучения электронами

Имеется также ряд работ по облучению аморфных сплавов электронами [75]. Установлено, что в сплавах с вялой кинетикой кристаллизации последняя ускоряется в результате облучения. В [76]., полагают, что в сплавах, у которых отношение T_x/T_m (T_x - температура кристаллизации, T_m - температура плавления) ниже 0.6, облучение вызывает кристаллизацию.

Таблица 1.2. Влияние облучения электронами на характеристики кристаллизации аморфных сплавов

сплав	Тоб луч, К	Доза	Энерги я, МэВ	ρ , мкОм см-	$\Delta\rho$, мкОм см-	T_x облу ч, К	T_x исх, К	Условия нагрева	Ист очн ик
$\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$	300	10^{23}	0.1-1.0			593	513	2 К/мин	77
$\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$	300	10^{22}	0.4			603	643	5 К/мин	
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	21	10^{20}	2.5	150	6.5	663	663		78
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$	300	$3 \cdot 10^{23}$	1			600	663	6 К/мин	79
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	300	$3 \cdot 10^{23}$	1			573	640	6 К/мин	79
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	20	10^{18}	2.5	150-200	0.3%				80
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	20	10^{18}	2.5	150-200	0.3%				
$\text{Cr}_{80}\text{Mo}_4\text{B}_{16}$	320	$2 \cdot 10^{21}$	1			653	653	20К/мин	81
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{P}_7$	300	10^{23}	1			723	673	2 К/мин	79
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	4.6	3.6	3	78	0.45			При 300	82
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	4.6	10^{19} $5 \cdot 10^{19}$	3	78	1.09			К $\Delta\rho \rightarrow 0$	
$\text{Co}_{84}\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{B}_3$	318	10^{18}	2.5	185	40	760	770	2.5К/ми н	83
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	100	$4 \cdot 10^{23}$	1.1			671	671	20	84
$\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	100	2.5 10^{23}	1.1			671	671	К/мин 20К/мин	

Устоявшейся точки зрения на влияние электронного облучения на структуру и свойства аморфных сплавов в настоящее время нет. О влиянии облучения чаще всего судят по изменению свойств, таких как электросопротивление, температура кристаллизации, а также по изменению морфологии частиц, образующихся при кристаллизации. Некоторые данные систематизированы и приведены в таблице 1-2.

Как видно из таблицы, облучение электронами может повышать стабильность сплавов ($\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{P}_7$), не влиять на стабильность (сплавы системы Cr-Mo-B) и понижать ее (в большинстве случаев). Облучение проводилось разными авторами в разных условиях, поэтому можно выделить только общие закономерности.

Во всех исследуемых сплавах облучение приводит к увеличению электросопротивления. С увеличением дозы величина удельного электросопротивления растет. Это увеличение может достигать до 15%. Существенной величиной, влияющей на электросопротивление, оказывается температура облучения. Большинство исследователей считает, что основная часть повреждений, внесенных при низкотемпературном облучении, при повышении температуры до комнатной отжигается.

Наиболее распространенной в настоящее время точкой зрения является то, что в АМС по аналогии с кристаллизацией при облучении возникают своего рода "вакансии" и "внедренные атомы", т.е. области локально пониженной и повышенной плотности. Не следует забывать, что структура АМС хотя и плотноупакованная, но в ней присутствует "свободный объем", вследствие чего плотность АМС на несколько процентов меньше плотностям соответствующих кристаллических сплавов. Эти "вакансии" и "внедренные атомы" обладают высокой подвижностью при температуре 10 К и при её повышении аннигилируют. Этим могут объясняться многочисленные данные по изменению электросопротивления с температурой. Кроме того, эти дефекты могут иметь плавный спектр энергии активации движения, поэтому они могут двигаться и аннигилировать не одновременно и при этом будет происходить плавное изменение электросопротивления.

На увеличение при облучении электронами доли свободного объема в АМС указывают эксперименты по позитронной аннигиляции. Так в работе [86] время жизни позитронов измерялось в облученных при 20 К 3 МэВ электронами АМС $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$. Эти эксперименты показали, что низкотемпературное облучение электронами производит такие дефекты в АМС, которые способны локализовать позитроны. Увеличение времени жизни позитронов предполагает, что средний размер таких вакансионноподобных дефектов увеличивается по сравнению с исходными сплавами и почти все дефекты отжигаются при температуре ниже комнатной. С этой точки зрения понятна зависимость

электросопротивления облученных сплавов от температуры. Однако из приведенной таблицы видно, что облучение электронами оказывает существенное влияние и на стабильность аморфных сплавов (изменение температуры кристаллизации), морфологию образующихся частиц, а все это предполагает более глубокие изменения в структуре аморфных сплавов. При повышенных температурах в АМС идет процессы диффузионного массопереноса, обычно называемые структурной релаксацией. Как уже отмечалось, при структурной релаксации кроме процессов уменьшения свободного объема идет композиционное и топологическое упорядочение. Упорядоченные области имеются в АМС и непосредственно после получения. Очевидно, что облучение электронами может создавать также дефекты в этом ближнем порядке, которые при достаточной их концентрации могут оказывать существенное влияние на дальнейшее поведение АМС. Так экспериментально показано, что в сплавах Fe-P-C при низкотемпературном отжиге идет образование областей» обогащенных фосфором, которые; видимо, служат зародышами образующихся в дальнейшем кристаллов. Разбивание таких комплексов может существенно затруднять кристаллизацию, что и наблюдается. Однако увеличение концентрации дефектов может и ускорять процессы диффузионного массопереноса, что может приводить к уменьшению стабильности сплавов. В работе Ларикова и др.[83] увеличение электросопротивления на 15% при облучении АМС Co- Fe-Si--B связывается с разрушением химического ближнего порядка.

Различия в ходе кривых изменения электросопротивления с температурой (даже если при этом не меняется температура кристаллизации) в ряде работ объясняют изменениями в композиционном ближнем порядке. В разных сплавах вследствие их разной чувствительности к изменениям в структуре локальных областей эффекты радиационного воздействия могут проявляться по-разному. Так, энергия активации АМС $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$, более, чем в два раза меньше, чем у сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, что связывают с изменением кинетики кристаллизации у одного сплава и отсутствием изменений у другого из-за их разной чувствительностью к локальным перестройкам атомов, вызванным облучением электронами. На изменения в локальной структуре АМС при облучении указывает также наблюдаемое в сплаве $\text{Co}_{84}\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{B}_3$ изменение температуры Кюри [84].

1.9.3.2. Облучение нейтронами

Большое значение имеет стойкость АМС к нейтронному облучению. Данных по этому вопросу в литературе не так много и все они отрывочны. Приведем некоторые из них.

Таблица 1.3. Влияние облучения нейтронами на процессы кристаллизации аморфных сплавов

Сплав	Энергия, МэВ	Доза	Тх, облученного сплава	Тх исходного сплава	Скорость нагрева К/мин	Источник
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	1	$5 \cdot 10^{20}$	686	662	20	[87]
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$	1	$7 \cdot 10^{18}$ $2 \cdot 10^{19}$	713	710	1	[88]
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	тепловые	$5 \cdot 10^{20}$	710	7140	40	[89]

Даже из этой небольшой таблицы видно, что действие нейтронов на АМС неоднозначно. Если облучение сплавов $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ведет к увеличению их стабильности, то $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}$ – к уменьшению. Но необходимо учитывать, что условия облучения существенно различаются. Кроме того, известно, что некоторые сплавы, например, $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ частично кристаллизуются при облучении нейтронами, а термическая стабильность сплава $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ понижается.

Общим для всех исследуемых сплавов является увеличение электросопротивления с дозой облучения. При облучении сплавов содержащих бор, идет реакция $^{10}\text{B} (n, \alpha) \text{Li}$ с образованием высокоэнергетических осколков деления. Вследствие этого возможны процессы «внутреннего» облучения осколками деления. В работе [90] описаны исследования облученных АМС методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Анализ первого максимума позволяет автору утверждать, что в результате облучения возникли области (с шагом 2 нм) пониженной плотности материала. Таким образом в АМС возникают 2 типа областей - повышенной и пониженной плотности, т.е.к существующим ранее в АМС нарушениям хаотичности строения (т.к. существуют области ближнего порядка) добавилась и неоднородность АМС по плотности.

В соответствии с измерениями времени позитронной аннигиляции в облученных АМС $\text{Mo}_{68}\text{Ni}_{32}$ (время жизни позитронов незначительно увеличивается) можно заключить, что радиационные дефекты, представляющие собой, видимо, области пониженной плотности, не объединяются в группы (кластеры) перед своим исчезновением при отжиге. Поэтому такие дефекты не должны вызывать значительного распухания АМС. Но при облучении быстрыми нейтронами и тяжелыми ионами такое распухание наблюдалось, следовательно, производимые нейтронным облучением дефекты могут отличаться от производимых облучением электронами. В то же время исследования облученных нейтронами АМС $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ до уровня 24 смещ./атом методом высокоразрешающей электронной микроскопии не обнаружило дефектов в виде пор или пузырей. Плотность

этого сплава при увеличении дозы уменьшается, а с достижением уровня плотности на 0,9 % меньше, чем в исходном сплаве радиационное распухание становится независимым от дозы. При повышении температуры отжига плотность $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ АМС увеличивается, но остается до кристаллизации приблизительно на 0,5 % меньше, чем у исходного.

Для объяснения наблюдаемых эффектов предположили, что при облучении α -частицами и атомами Li образуются области сжатия и разрежения, а т.к. локальная структура таких областей может отличаться, то такие области могут иметь разную стабильность при отжиге. Аналогичные области (растянутые) могут образовываться и при получении АМС. Авторы [91] предполагают, что подвижность областей сжатия (р-дефекты) существенно выше, чем п-дефектов, и что поверхность - эффективный сток для них. Тогда аннигиляция этих дефектов на поверхности ведет к радиационному распуханию сплавов. Очевидно, что такой процесс при увеличении дозы из-за перекрытия п и р-типов дефектов выходит на насыщение. В отличие от дефектов при электронном облучении дефекты п-типа и р-типа при нейтронном облучении могут находиться в менее тесной близости и поэтому аннигилировать друг с другом в меньшей степени.

В сплавах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ при нейтронном облучении наблюдалось ухудшение пластичности, подобно тому, как это происходит при низкотемпературном отжиге; в ряде случаев увеличивалась температура Кюри сплавов, свидетельствуя об изменении локального окружения атомов.

В сплавах $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{82}\text{B}_{18}$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ обращает на себя внимание увеличение пластичности после облучения тепловыми нейтронами. Эти сплавы после получения были подвергнуты изотермическому отжигу, в результате которого они стали хрупкими. После облучения пластичность возратилась до исходного значения. Объяснить эти эффекты, исходя только из вышеописанных предположений, весьма затруднительно.

1.10. Твердость и прочность аморфных сплавов

Важными особенностями аморфных металлов являются их высокие твердость и прочность. В таблице 1.4. приведены типичные значения этих величин для различных аморфных сплавов. Как твердость, так и прочность сильно изменяются в зависимости от химического состава сплава. Например, в сплавах на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твердость HV может достигать значений >1000 , а прочность—выше $4,0 \text{ ГН/м}^2$. Эти значения больше, чем максимальные значения прочности и твердости используемых в настоящее время металлических материалов. Так, прочность проволоки из некоторых

аморфных сплавов на железной основе примерно на $1,0 \text{ ГН/м}^2$ выше прочности так называемой рояльной проволоки. Значения σ/E для аморфных сплавов равны $0,02-0,03$, что составляет почти половину от значения $\sigma/E = 0,05$, отвечающего теоретической прочности. Это существенно выше, чем для наиболее прочных из используемых ныне металлических материалов, для которых σ/E составляет всего лишь $10^{-5}-10^{-2}$. Например, прочность рояльной проволоки, как наиболее прочного из известных в настоящее время стальных изделий, приближается к $3,0 \text{ ГН/м}^2$. Поскольку ее модуль Юнга равен 210 ГН/м^2 , то получается, что σ/E составляет не более $0,015$. Далее, как видно из табл. 8.2, отношение твердости к прочности HV/σ составляет $2,5-3,0$, что близко к теоретической величине $2,9$ для идеально пластичных тел, не претерпевающих деформационного упрочнения. Таким образом, все сказанное выше с полным правом позволяет назвать аморфные металлы высокопрочными материалами.

Таблица 1.4. Твердость и прочность некоторых аморфных сплавов [92]

Сплав	HV	σ , ГПа	E, ГПа	σ/E	HV/ σ
Fe ₈₀ P ₂₀	700				
Fe ₈₀ B ₂₀	1080	3.5	170	0.020	3.1
Fe ₈₀ Zr ₁₀	640	2.2			2.9
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	3.1	124	0.025	2.5
Fe ₇₈ B ₁₀ Si ₁₂	910	3.4	120	0.028	2.7
Fe ₆₂ Mo ₂₀ C ₁₈	970	3.9			2.9
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₂₀ C ₁₈	1130	4.0			2.8
Co ₉₀ Zr ₁₀	600	1.9			3.2
Co ₇₃ Si ₁₅ B ₁₂	910	3.1	90	0.034	3.0
Co ₅₆ Cr ₂₆ C ₁₈	890	3.3			2.7
Ni ₉₀ Zr ₁₀	550	1.8			3.1
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	860	2.5	80	0.034	3.4
Ni ₃₄ Cr ₂₄ Mo ₂₄ C ₁₈	1060	3.5			3.0
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	1.4	68	0.020	2.4
Cu ₅₀ Zr ₅₀	410	1.9			2.7
Ti ₅₀ Cu ₅₀	610		100		

Важным фактором, влияющим на прочностные характеристики аморфных сплавов, является их химический состав. В сплавах с одинаковыми основными металлическими элементами прочностные свойства меняются в зависимости от сорта и количества атомов металлоидов, облегчающих аморфизацию. С увеличением концентрации бора твердость сплава Fe-B возрастает практически линейно. При постоянном суммарном содержании металлоидов $\sim 20\%$ (ат.) твердость сплава сильно зависит от сорта атомов второго металлоида. Твердость сплава Fe₈₀P₂₀ увеличивается при добавлении B, C и Si и снижается

при добавлении Ge; в случае же сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ твердость всегда снижается при добавлении C, Si, P и Ge. Можно считать, что с изменением содержания М твердость меняется линейно.

Если сравнить твердость сплавов, содержащих одинаковые суммарные количества металлоидов [20% (ат.)], то можно заметить, что она уменьшается в ряду составов $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{C}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$; $\text{Fe}_{80}\text{Ge}_{20}$. Таким образом, чем выше по периодической системе порядковый номер группы и периода данного металлоида, тем ниже твердость сплава на основе железа.

Однако, если в аморфном сплаве тип и концентрация металлоидных атомов неизменны, то как будут меняться твердость и прочность при дополнительном легировании металлами? Механические характеристики зависят от среднего числа внешних s- и d-электронов, приходящихся на один атом металла (e/a). Так, при замещении никеля любым переходным металлом с меньшим порядковым номером HV, E и σ_y возрастают; напротив, при замене никеля на переходный металл с большим порядковым номером эти величины проявляют тенденцию к снижению.

Анализ экспериментальных данных наводит на мысль о том, что изменения твердости и прочности аморфных сплавов отражают изменения в химической связи между металлическими и металлоидными атомами. При этом предполагается, что в результате заполнения электронами атомов металлоидов валентных уровней атомов переходных металлов, входящих в состав сплава, возникает частичная связанность электронных состояний за счет sd-гибридизации в атомах металлов и sp-гибридизации в атомах металлоидов. Эти процессы, вероятно, и определяют твердость и прочность аморфных сплавов.

1.11. Нанокристаллические материалы

В настоящее время наблюдается бум, связанный с наноматериалами различного типа. Это объясняется их чрезвычайно высокими свойствами и уникальным их сочетанием. К таким материалам относятся так называемые нанокристаллические материалы. Одним из способов получения нанокристаллических материалов является кристаллизация аморфных сплавов. Рассмотрим подробнее вопросы, относящиеся к формированию, структуре и свойствам нанокристаллических сплавов, уделив основное внимание, материалам, получаемым кристаллизацией металлических стекол.

1.11.1.Общая характеристика нанокристаллических материалов

Нанокристаллические материалы – это однофазные и многофазные поликристаллы с размером зерна до 100 нм (по крайней мере в одном направлении). Благодаря экстремально малым размерам зерна структура нанокристаллических материалов характеризуется большой объемной долей границ зерен и межфазных границ, которые могут в значительной степени определять разнообразные физические и химические свойства материала. И действительно, было обнаружено, что многие свойства нанокристаллических материалов кардинально отличаются и от свойств обычных поликристаллов, и от свойств аморфных сплавов [93, 94]. Например, нанокристаллические материалы могут иметь высокую прочность и твердость, хорошую пластичность и вязкость, пониженные упругие модули, более высокие коэффициенты диффузии, большие теплоемкость и коэффициент термического расширения, а также лучшие хорошие магнитные свойства по сравнению с обычными материалами. В частности, нанокристаллическая структура может обеспечивать высокую пластичность в таких хрупких материалах, как керамики или некоторые интерметаллиды [95, 96]. Поэтому нанокристаллические материалы дают не только отличную возможность исследовать природу поверхностей раздела в твердых телах и экстраполировать наши представления о соотношении структура/свойства твердых тел вплоть до нанометрового диапазона, но и являются весьма привлекательными с точки зрения возможного промышленного использования новых материалов [97].

Основные представления о структуре нанокристаллических материалов были предложены Гляйтером [98], им был описан новый класс материалов, содержащих настолько высокую плотность границ зерен, что более 50% атомов оказывалось расположенными в границах зерен. Экстремально малые размеры кристаллов приводят к тому, что большая доля атомов у таких материалов расположена в границах зерен [99-101]. На рис.1.17 схематично показан типичный нанокристаллический материал.

Эта схема двумерной модели атомной структуры нанокристаллического материала получена компьютерным моделированием. В представленной схеме незакрашенные кружки – атомы кристаллов, покрашенные – атомы границы раздела, смещенные относительно узлов идеальной кристаллической решетки. В среднем нанокристаллические материалы содержат свыше 10^{19} границ на один кубический сантиметр. Компоненты границ, таким образом, в сумме дают около 10^{19} взаимных атомных расположений, отличающихся между собой, поскольку не существует преимущественных межатомных расстояний.

Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела. В приближении сферической формы зерна объемная доля межзеренных границ раздела в общем объеме частицы нанокристаллического материала может быть оценена как [102]:

$$\Delta V/V = [\pi d^3/6 - \pi(d-2\delta)^3/6]/(\pi d^3/6) \approx 6\delta/d \quad (1.20)$$

где δ – средняя толщина границы раздела, а d – средний диаметр зерна [103]. Таким образом, можно оценить объем границы зерна. Например, при толщине границы раздела δ , равной 3 - 4 атомным монослоям (0.5 - 1.5 нм), и среднем размере зерна 10-20 нм на поверхностный слой приходится до 50 % всего вещества.

Нанокристаллические материалы в соответствии с их размерностью можно условно разделить на несколько категорий [104]. Это могут быть атомные кластеры нулевой размерности, одно- и двумерные модулированные слои и покрытия, а также трехмерные нанокристаллические структуры, схематические показанные на рис. 1.-18. Нанокристаллические материалы могут содержать кристаллические, квазикристаллические или аморфные фазы, и могут быть металлами, интерметаллидами, керамиками, полупроводниками или композитами. В последнее время наибольший интерес вызывают трехмерные нанокристаллические материалы, что обусловлено очевидными перспективами их промышленного применения благодаря высоким механическим, магнитным и другим свойствам. Несомненен интерес и к одномерным наноструктурам в связи с возможным применением в электронике. Одним из наиболее обещающих способов получения трехмерных нанокристаллических материалов является метод контролируемой кристаллизации аморфной фазы. В 1996 году вышел обзор К.Лу [105], в котором рассматривались нанокристаллические металлы, полученные кристаллизацией аморфных сплавов. В данном обзоре мы рассмотрим современное состояние дел в этой быстроразвивающейся области знания и остановимся более подробно на описании структуры и свойств тех типов нанокристаллических сплавов, а именно, частично кристаллических сплавов, которые практически остались за рамками обзора [105]

1.11.2. Нанокристаллические сплавы, полученные кристаллизацией

металлических стекол

В последние несколько десятков лет множество сплавов самых разных систем были получены в аморфном состоянии. Существует много методов получения аморфных

сплавов, наиболее известными из которых являются скоростная закалка расплава и напыление тонких пленок. Аморфная фаза является сама по себе метастабильной и ее получение сопряжено с преодолением ряда технических трудностей. Тогда зачем разрушать структуру аморфных сплавов, кристаллизуя их? Какие преимущества можно получить, используя в качестве исходного материала аморфный сплав?

Кристаллизация аморфных сплавов происходит, как правило, в условиях существования больших движущих сил и малых диффузионных подвижностей. Эти условия благоприятствуют, скорее, зарождению, а не росту кристаллов. Учитывая также, что исходная аморфная фаза однородна, можно ожидать, что кристаллизация исключительно благоприятна для создания однородной дисперсной структуры. В общем, то, что такая структура может быть интересна с разных сторон, было понятно с

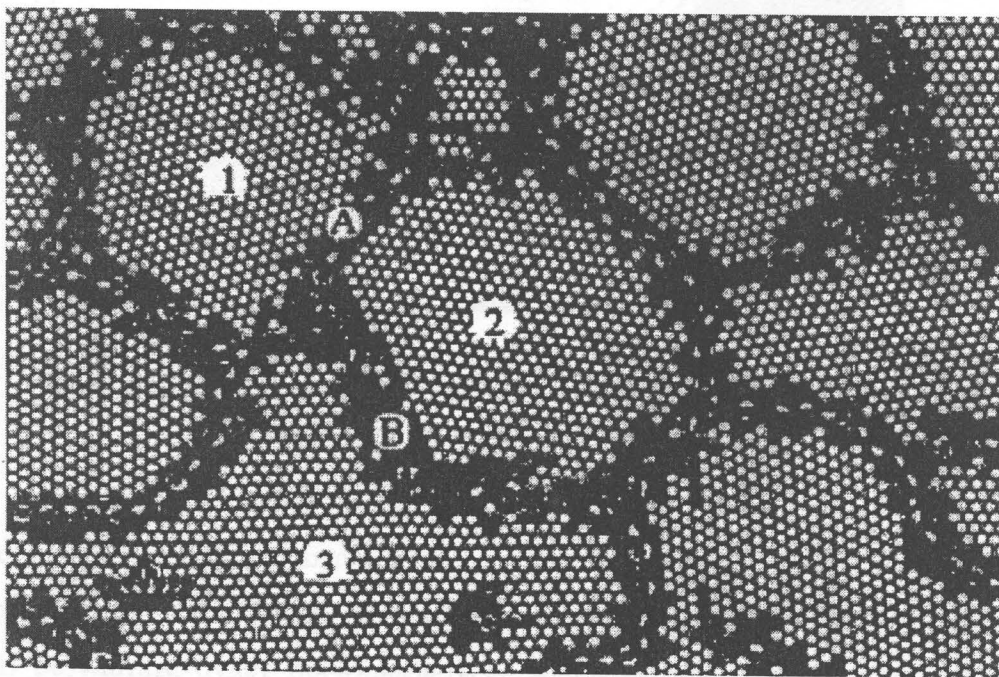


Рис.1.17. Схематическое представление нанокристаллического материала [98]

самого начала исследований аморфных сплавов. Но в последние годы, после того, как были получены структуры нанометрового диапазона размеров, интерес стал огромным. Такие микроstructures интересны не только с научной точки зрения, но и исключительно привлекательны с точки зрения свойств (например, магнитных и механических), которыми они обладают. Эти микроstructures могут быть разного сорта – частично кристаллические (наночастицы, распределенные в аморфной матрице) или полностью кристаллические.

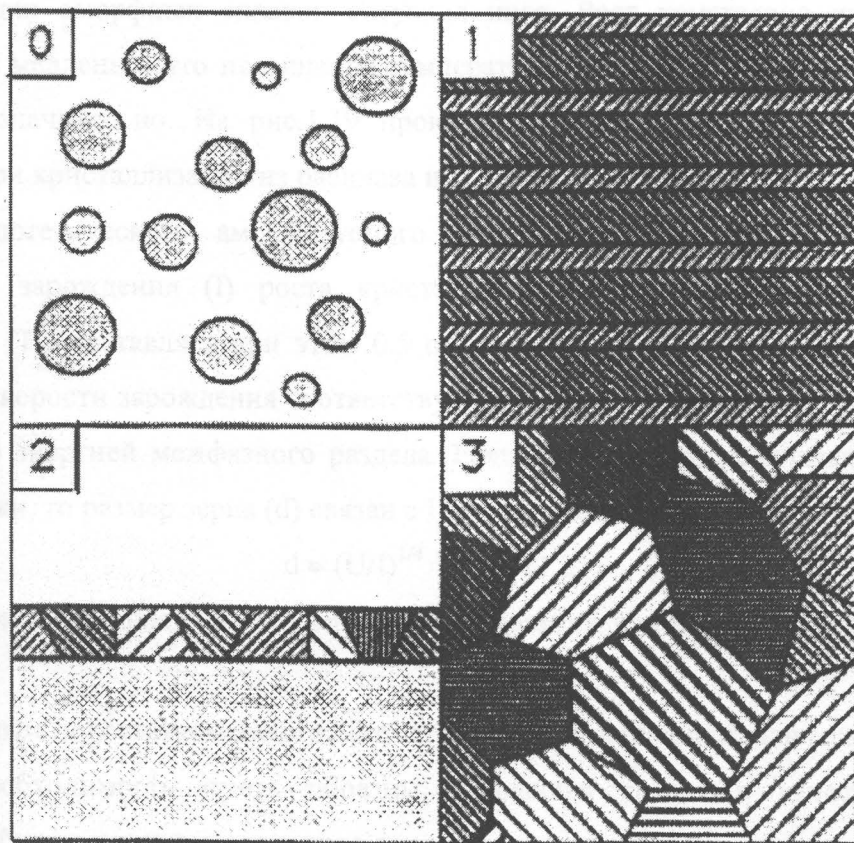


Рис.1.18. Схематическое представление разных типов нанокристаллических материалов [104]

В принципе, подобная микроструктура может быть получена и путем непосредственной закалки расплава. Можно, например, использовать скорости закалки, недостаточные для достижения полностью аморфного состояния в сплавах данного состава. В результате будет образовываться нанокристаллическая структура. В этом случае параметры микроструктуры сильно зависят от скорости охлаждения и могут меняться в образце от места к месту, например, в зависимости от «глубины залегания» в быстрозакаленных ленточных образцах. При разливке в изложницу кристаллы растут от стенок и температурные градиенты подавляют зарождение новых кристаллов перед фронтом кристаллизации. При этих условиях образуется колончатая структура. Более дисперсная и равномерная микроструктура образуется при добавлении специальных элементов, облегчающих зародышеобразование. Однако, этот подход эффективен до измельчения структуры до размеров зерен, приблизительно равных 200 мкм [106]. Следует учитывать также, что образование и рост частиц в переохлажденном расплаве вызывает уменьшение переохлаждения расплава вследствие выделения скрытой теплоты

фазового перехода, препятствуя таким образом зарождению других частиц. При кристаллизации аморфных сплавов ситуация иная. Рост кристаллов происходит, как правило, так медленно, что повышение температуры из-за выделения теплоты фазового перехода незначительно. На рис.1.19 проиллюстрированы пути создания дисперсной структуры при кристаллизации из расплава или аморфной фазы. На нем для полиморфной реакции гипотетического аморфизируемого сплава показаны зависимости скоростей гомогенного зарождения (I) роста кристаллов (U) от температуры. Температура стеклования (T_g) составляет при этом 0.5 от температуры плавления (T_m). Положение максимума скорости зарождения соответствует большим переохлаждениям из-за барьера, связанного с энергией межфазного раздела. Если процессы кристаллизации происходят изотермически, то размер зерна (d) связан с I и U соотношением [107]:

$$d = (U/I)^{1/4} \quad (1.21)$$

Как видно из рисунка, размер зерен становится нанометровым при температуре около T_g .

Главным недостатком такого метода получения нанокристаллических материалов является необходимость иметь образцы аморфного сплава в качестве исходного материала, обычно получаемого в виде лент или других объектов с тонким сечением (10-100 мкм для быстрозакаленных лент или порошка). Такие особенности формы связаны с необходимостью эффективного теплоотвода при получении. Для ряда применений эта форма является приемлемой или даже нужной. Если все же необходимо компактирование образцов, то даже в этом случае доля свободной поверхности оказывается существенно меньше, чем в образцах, полученных компактированием порошков.

Таким образом, основным преимуществом метода получения нанокристаллических материалов путем контролируемой кристаллизации аморфных сплавов является возможность легкоосуществляемого контроля кинетики процесса посредством оптимизации параметров термообработки (температуры и времени отжига) и простота метода. В большинстве аморфных сплавов нанокристаллизация может быть проведена при обычном отжиге, что позволяет получить большое количество нанокристаллических образцов. Более того, меняя условия термообработки, можно получать образцы с разным размером зерна в диапазоне от нескольких нанометров до микронов [108]. Для предотвращения процессов окисления отжиг обычно проводится в вакууме или защитной атмосфере. Некоторые основные исследования для определения условий, при которых мелкозернистая микроструктура формируется из аморфного состояния, описаны в [109-110].

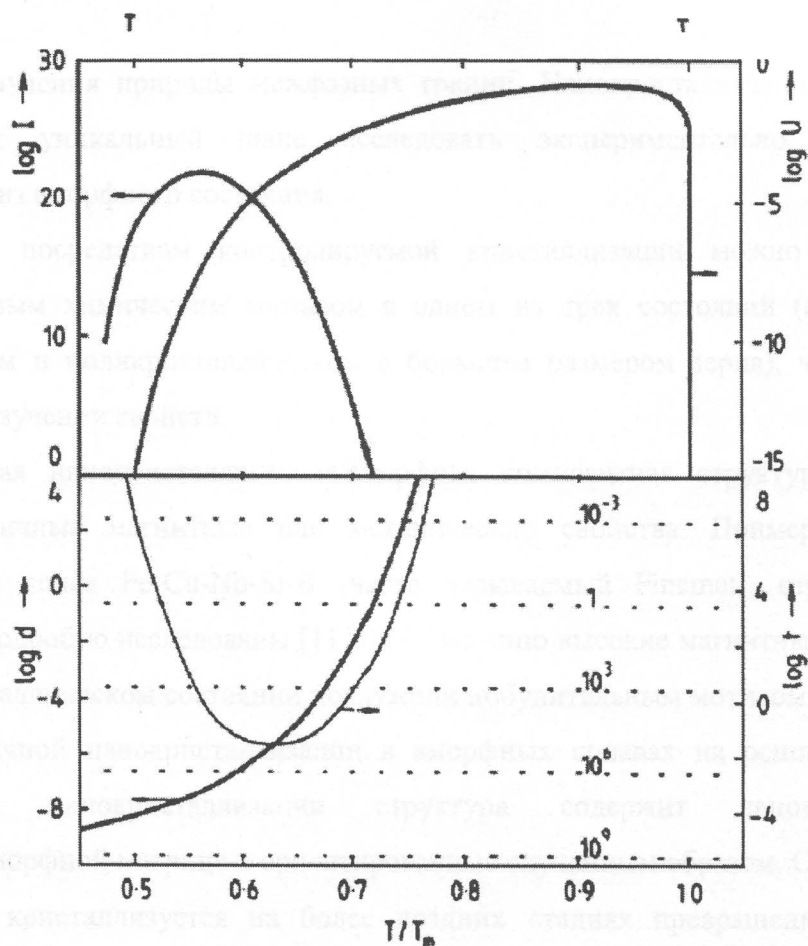


Рис.1.19. Рассчитанная кинетика зарождения кристаллов из жидкости или аморфного состояния для типичных аморфных сплавов (I – скорость гомогенного зарождения, U – скорость роста, d – размер зерна, t – время затвердевания, пунктирные линии показывают скорость охлаждения [107])

112]. Методика контролируемой кристаллизации металлических стекол может быть использована для получения полностью закристаллизованных материалов или частично закристаллизованных материалов с наноразмерными кристаллами, распределенными в оставшейся аморфной матрице. Такая двухфазная структура (нанокристаллы в аморфной фазе) может иметь свойства, отличающиеся как от полностью закристаллизованных, так и от аморфных материалов [113-115].

Важным преимуществом метода кристаллизации является также возможность получения непористых нанокристаллических материалов с гомогенной микроструктурой [116]. Поскольку этот метод не включает искусственного процесса компактирования, а нанометровые кристаллиты и их границы образуются при твердофазном превращении, межфазные границы оказываются плотными и чистыми.

Данный метод позволяет создавать межфазные границы разного типа: (когерентные, полуккогерентные и некогерентные), что предоставляет уникальные

возможности для изучения природы межфазных границ. Нанокристаллизация сама по себе предоставляет уникальный шанс исследовать экспериментально процессы образования границ из аморфного состояния.

Кроме того, посредством контролируемой кристаллизации можно получать образцы с одинаковым химическим составом в одном из трех состояний (аморфном, нанокристаллическом и поликристаллическом с большим размером зерна), что в ряде случаев важно при изучении свойств.

Специфическая нанокристаллическая/аморфная композитная структура в ряде сплавов имеет отличные магнитные или механические свойства. Примером такой структуры является сплав Fe-Cu-Nb-Si-B (часто называемый Finemet), структура и свойства которого подробно исследованы [117-119]. Именно высокие магнитные свойства сплавов в нанокристаллическом состоянии послужили побудительным мотивом активного исследования первичной нанокристаллизации в аморфных сплавах на основе железа. После первичной нанокристаллизации структура содержит нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице и ориентированные случайным образом. Оставшаяся аморфная матрица кристаллизуется на более поздних стадиях превращений. Форма нанокристаллов, образующихся при первичной нанокристаллизации, изотропна, распределение по размерам зерна довольно узкое. Поскольку процессы роста первичной фазы контролируются диффузией атомов на границе кристалл/стекло, при первичной кристаллизации наблюдается параболический закон роста [120].

В настоящем обзоре основное внимание будет уделено процессам образования наноструктуры при кристаллизации аморфных сплавов, ее характеристикам и свойствам.

1.11.3. Зарождение нанокристаллов

1.9. 3. 1. Гомогенное зарождение нанокристаллов

Для наноразмерных микроструктур требуется очень высокая плотность зародышеобразования и большая движущая сила кристаллизации, при этом возможно гомогенное зарождение. Типичные плотности гетерогенных зародышей в металлических расплавах составляет $10^{11} - 10^{12} \text{ м}^{-3}$. Даже в аморфных сплавах, в которых нет наноразмерных кристаллитов, плотность популяции кристаллитов заметно превышает эти значения. Например, в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ плотность популяции кристаллитов составляет $\sim 10^{18} \text{ м}^{-3}$ [121]. В нанофазных композитах, которые нас интересуют, плотность популяции может достигать значений 10^{25} м^{-3} , часть зародышей скорее всего возникает путем гомогенного зарождения в процессе девитрификационного отжига. Для осуществления

процессов гомогенного зародышеобразования при нанокристаллизации аморфных сплавов, как уже отмечалось, температура превращения должна быть выше T_g . Увеличение скорости зародышеобразования при $T \geq T_g$ должно приводить к образованию большого количества мелких зерен. Экспериментально такое измельчение структуры наблюдали в сплавах Cu-Ti [122].

1.11.3.2. Гетерогенное зарождение

Основная причина возникновения гетерогенного зарождения – это меньший по сравнению с гомогенным радиус критического зародыша, и большая, следовательно, вероятность его образования. Поверхностные или межфазные границы (центры гетерогенного зарождения) могут облегчать зарождение центров кристаллизации, так как новая кристаллическая фаза заменяет часть поверхности, уменьшая таким образом полную поверхностную энергию. Однако гетерогенное зарождение на поверхности или на границе между фазами в аморфных материалах происходит значительно реже, чем в кристаллических, так как поверхность раздела между аморфной и кристаллическими фазами обладает относительно малой энергией по сравнению с поверхностью раздела между кристаллическими фазами. Гораздо более важное значение имеют «вмороженные» центры кристаллизации или зародыши, которые слишком малы при высоких температурах, но достаточно велики, чтобы быть центрами кристаллизации при типичных температурах отжига. Эти «вмороженные» центры не всегда обладают правильной структурой и эффективными зародышами могут стать лишь после некоторой перестройки, на которую требуется время. При более высоких температурах эти центры могут растворяться. Местами гетерогенного зарождения могут быть и области с составом отличным от основного сплава состава. При этом особенно велика роль примесей и включений разного рода. Особенно это существенно в связи с широким распространением, которое получили в последнее время массивные металлические стекла на основе циркония. Для материалов на основе циркония особое значение имеет содержание в них кислорода. Оксиды могут, естественно, являться центрами гетерогенного зародышеобразования.

1.11.3.4. Зарождение нанокристаллов в известных нанокристаллических сплавах

а) сплавы типа Finemet

Экспериментально установлено [123], что добавление в базовый сплав Fe-Si-B меди приводит к тому, что на термограммах, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), первый экзотермический пик сдвигается в область более низких температур. Этот эффект означает, что Cu облегчает зарождение основной нанокристаллической фазы - ОЦК зерен Fe(Si), поскольку, как установлено при дифракционных исследованиях, образование именно этой фазы связано с первым пиком. Последовательность фазовых превращений на стадии формирования нанокристаллической структуры следующая. Первоначально образуются кластеры, обогащенные медью. Они были обнаружены методом автоионной микроскопии (APFIM) [124]. В оптимальной микроструктуре атомы меди образуют ГЦК выделения размером около 5 нм. Химическая неоднородность распределения компонентов сплава, вызванная образованием кластеров Cu, приводит к увеличению количества мест облегченного зародышеобразования кристаллических фаз. Таким образом, кластеры меди стимулируют образование на первичных кристаллах ОЦК Fe. Непосредственные наблюдения действия кластеров меди как мест гетерогенного зарождения нанокристаллов Fe появились совсем недавно [125]. Показано, что кластеры меди находятся в непосредственном контакте с нанокристаллами Fe, и обеспечивают места гетерогенного зародышеобразования нанокристаллов. Роль меди в нанокристаллизации сводится к следующему.

Полагается, что структура кластеров меди имеет ближний порядок по типу ГЦК [126] и концентрация меди в них составляет приблизительно 20%. Кластеры меди образуются при нагреве в аморфной фазе до начала собственно реакции кристаллизации. Во время этого процесса атомы меди замещают атомы железа, а атомы железа при этом инжектируются из этих кластеров и образуют области повышенной концентрации железа на границе с кластерами. Эти области, естественно, являются местами облегченного зародышеобразования нанокристаллов. Нанокристаллы железа зарождаются на границах кластеров меди с аморфной матрицей. Как считается в [125], еще одной причиной, облегчающей зародышеобразование на кластерах меди, является пониженное значение межфазной энергии из-за существования известных (типа Курдюмова-Закса) ориентационных соответствий ГЦК решетки меди и ОЦК решетки железа. Со временем концентрация меди в кластерах растет. В конечной структуре частицы ГЦК меди имеют непосредственный контакт с нанокристаллами железа. Плотность кластеров меди составляет в нанокристаллическом сплаве $2 \cdot 10^{24}/\text{m}^3$. При объемной доле нанокристаллов

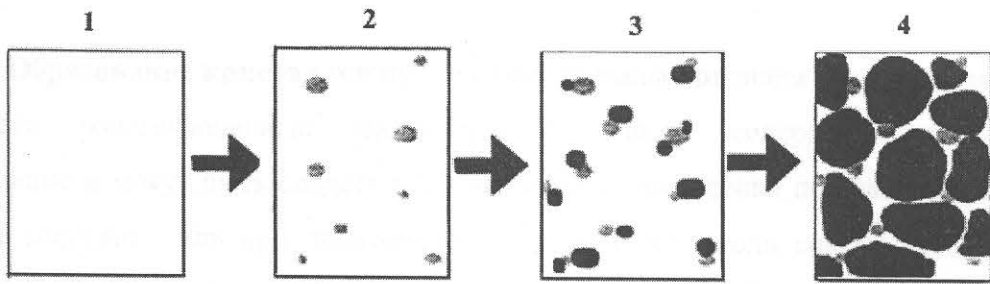


Рис.1.20. Схематическое представление эволюции структуры при образовании нанокристаллов в сплаве типа *Finemet* (1-аморфная структура; 2 – образование кластеров меди; 3 – гетерогенное образование нанокристаллов Fe; 4 – оптимальная стадия образования нанокристаллической структуры) [125]

железа 70% и их размере, равном 10 нм, количество нанокристаллов в единице объема составляет $1.3 \cdot 10^{24}/\text{м}^3$. И таким образом, нанокристаллическая структура может образовываться, если даже все нанокристаллы зарождаются по гетерогенному механизму. Эволюция структуры при образовании нанокристаллической структуры в сплавах типа *Finemet* показана на рис.1.20.

б) легкие нанокристаллические сплавы

Размер нанокристаллов в этих сплавах мал и составляет 5-20 нм в зависимости от условий кристаллизации и состава. Образование нанокристаллической фазы (в этих сплавах нанокристаллами являются частицы алюминия) происходит по механизму зарождения и роста. При первичной кристаллизации рост кристаллов является диффузионно контролируемым, как наблюдалось, в частности, в сплавах системы Al-Ni-Se [127]. Доля нанокристаллической фазы после завершения процессов нанокристаллизации составляет около 25%. Имеющиеся данные о механизме зарождения носят довольно противоречивый характер. Зародышеобразование нанокристаллов Al полагается как гомогенным [128], так и гетерогенным [129].

Считается, что гомогенный процесс, связанный с флуктуационным зарождением зародышей критического размера, может происходить только при температуре выше T_g . При $T < T_g$ вязкость сплава слишком высока для таких флуктуаций и зарождение может идти только по гетерогенному механизму [53]. В работе [129] полагается, что зарождение в легких нанокристаллических сплавах на основе алюминия происходит по гетерогенному механизму или из замороженных центров кристаллизации. В то же время для этих сплавов определить, в каком температурном интервале относительно T_g происходит процесс зарождения, затруднительно, т.к. величина T_g в этих сплавах достоверно не известна.

1.11.3.5. Образование кристаллов путем спинодального распада аморфной матрицы

Хотя расстеклованные микроструктуры часто содержат очень мелкие составляющие и могут быть следствием гомогенного зарождения при закалке расплава в аморфное состояние или при девитрификационном отжиге, они совсем не обязательно образуются таким образом. Например, в легко образующемся стекле $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ наблюдались редко расположенные кристаллы, которые могли быть видны даже невооруженным глазом [130]. В этом случае зарождение является гетерогенным, и частота гетерогенного зарождения невелика. Сплав $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ является легко стеклующимся сплавом, критическая скорость охлаждения для образования аморфной фазы составляет менее 10 К/с. Новые массивные металлические стекла состава $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ рассмотрены в работах [131, 132]. Предполагается, что неожиданно ультрамелкомасштабная кристаллизация в этих материалах связана со спинодальным распадом аморфной фазы [131, 133, 134]. В массивных аморфных сплавах шкала фазового разделения равна примерно 20 нм или меньше.

1.11.4. Рост кристаллов

Если нанокристаллы образуются из аморфной фазы по реакции первичной кристаллизации, то скорость роста, как правило, зависит от времени как

$$R = \alpha t^{0.5} \quad (1.22)$$

Но при больших длительностях процесса по мере завершения протекания реакции первичной кристаллизации и изменения состава окружающей аморфной матрицы скорость роста кристаллов будет уменьшаться быстрее, чем это следует из (1-22). Для объяснения этого явления существуют две возможности. Согласно первой считается, что коэффициент диффузии зависит от времени процесса и уменьшается по мере увеличения доли кристаллической фазы. Такой подход описывается, например, в [53], где приводится график зависимости коэффициента диффузии от доли кристаллической фазы. И коэффициент диффузии со временем уменьшается.

Вторая возможность объясняет более существенное понижение скорости роста со временем, чем это следует из уравнения (1-22), уменьшением движущей силы процесса. Если учесть изменение состава матрицы, то в соответствии с подходом Хэма [135] скорость роста будет определяться как:

$$r(t)/dt = [C_m - C(t)/C_m - C_p] D/r(t) \quad (1-23),$$

где C_m – состав аморфной матрицы, обогащенной растворенным компонентом при завершении первичной кристаллизации;

$C(t)$ – состав аморфной матрицы через время t после начала процесса;

C_p - концентрация растворенного компонента в растущем кристалле.

Модель Хэма рассматривает последовательность идентичных частиц, растущих при постоянном и независимом от концентрации коэффициенте диффузии, причем распределение концентраций перед растущей частицей считается постоянным и соответствующим среднему составу матрицы. В работе [136] этот подход был развит на случай, когда на заключительной стадии первичной кристаллизации диаметр сферических частиц равен расстоянию между их границами. Суть этих подходов заключается в том, что на ранней стадии кристаллизации обогащение матрицы за счет концентрационного перераспределения компонентов невелико и $r \propto (Dt)^{1/2}$. При временах, соответствующих завершающей стадии реакции, средний состав матрицы приближается к C_m и $r(t)/dt \rightarrow 0$. При этом подходе предполагается, что состав на поверхности раздела соответствует среднему составу матрицы. Однако, японские исследователи методом автоинной микроскопии обнаружили обогащение аморфной матрицы в приграничной области элементами, имеющими наименьший в данной системе коэффициент диффузии. Они наблюдали обогащение перед растущими частицами приграничной области матрицы ниобием и цирконием в сплавах Finemet [47], Fe-Zr-B [138] и, а также церием в Al-Ni- Ce [139]. На рисунке 1-21 приведены данные об обогащении приграничной аморфной матрицы церием. Были рассчитаны диффузионные поля двух соседних частиц в предположении, что каждая частица растет независимо [137]. Соответствующая формула:

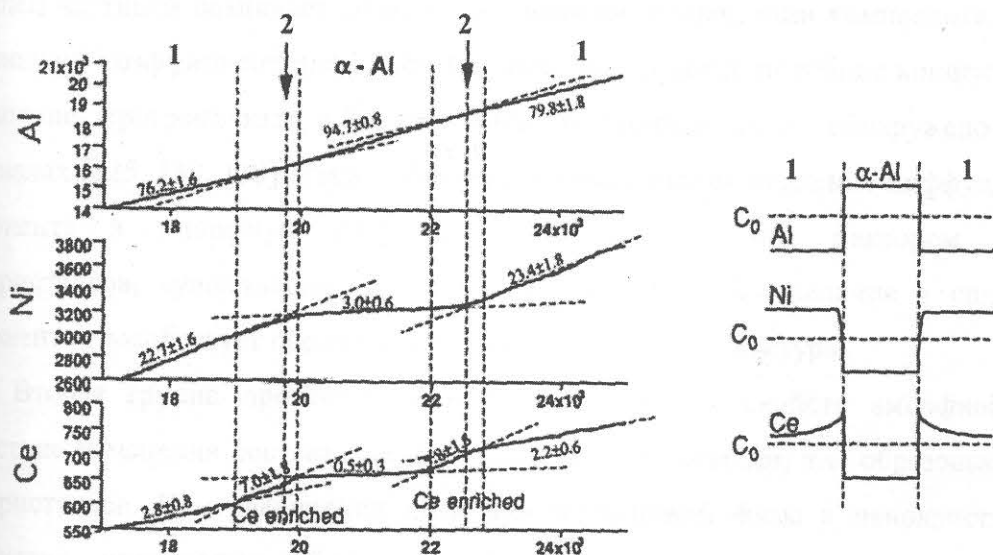
$$C-C_0=(C_m-C_p)S^3\exp(S^2/4)[s^{-1}\exp(-s^2/4)-(\pi^{0.5}/2)\operatorname{erfc}(s/2)] \quad (1-24)$$

для расчета концентрационного профиля приведена в [139] Обогащение приграничных областей медленно диффундирующим компонентом уменьшает скорость роста выделений, стабилизируя окружающую аморфную матрицу.

1.11.5.Стабильность наноструктуры

1.11.5.1.Стабильность размеров нанокристаллов

Термическая стабильность нанокристаллических материалов относительно роста зерен вызывает интерес как с научной, так и с практической точек зрения. В поликристаллических системах рост зерна приводит к уменьшению общей энергии системы. В соответствии с известным уравнением Гиббса-Томпсона [140] движущую силу роста зерен в обычных поликристаллах можно записать как



Полное количество детектируемых ионов

(а)

(б)

Рис.1.21. Интегральное профилирование через нанокристалл алюминия (а), схематическое представление концентрационных профилей около нанокристалла (1-аморфная матрица; 2-межфазная поверхность раздела [139])

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega/r \quad (1-25),$$

где Ω – атомный объем, γ – межфазная энергия, предполагаемая постоянной и независимой от размера зерна, r – радиус растущего кристаллита. Из этого уравнения следует, что движущая сила роста зерен увеличивается с уменьшением размера зерна и она может быть экстремально большой для наноразмерных частиц даже при комнатной температуре. Однако вопреки ожиданиям экспериментальные исследования показывают, что большинство нанокристаллических материалов, будь то металлы или соединения, синтезированные различными методами, имеют присущий им размер зерна, стабилизированный вплоть до довольно высоких температур. Размеры зерна могут сохраняться довольно стабильными до температур порядка $0.5 T_m$, что сравнимо с ростом зерен в обычных крупнозеренных материалах.

Как отмечалось ранее, в процессе первичной кристаллизации при росте зерен происходит перераспределение компонентов сплавов. Можно условно разделить происходящие процессы на две группы.

Первая связана с кинетикой отвода от фронта реакции в аморфную матрицу медленно диффундирующего компонента. В аморфную матрицу отводятся компоненты,

нерастворимые или плохо растворимые в растущих кристаллах. Соответственно, перед растущей частицей возникает область повышенной концентрации компонента, имеющего наименьший коэффициент диффузии. Как отмечалось ранее подобное концентрационное обогащение приграничных областей было экспериментально обнаружено в разных материалах [125, 137, 138]. Таким образом, скорость отвода медленно диффундирующего компонента в аморфную фазу является лимитирующим фактором для роста нанокристаллов, существенно его замедляя [141]. Поэтому наличие в сплаве такого компонента способствует образованию более дисперсной структуры.

Вторая группа процессов связана с изменением свойств аморфной матрицы вследствие изменения состава при первичной кристаллизации, т.е. образовании и росте нанокристаллов. При увеличении доли кристаллической фазы в нанокристаллических материалах происходит обогащение оставшейся аморфной фазы компонентами, повышающими ее температуру кристаллизации, т.е. термическую стабильность. Так, в нанокристаллических сплавах на основе железа и алюминия происходит повышение температуры кристаллизации аморфной фазы по мере роста нанокристаллов [142, 143]. Аналогичная ситуация наблюдалась в сплавах на основе Ni [145]. Повышение термической стабильности матрицы также приводит к замедлению роста нанокристаллов. Из-за наибольшего обогащения медленно диффундирующими компонентами (и как правило, в наибольшей степени повышающих температуру кристаллизации аморфной фазы) областей, непосредственно примыкающих к фронту кристаллизации, ее термическая стабильность будет максимальной, и рост кристаллов (при данной температуре) может фактически прекратиться.

Очевидно, при существенном увеличении длительности выдержки области обогащения перед нанокристаллами исчезают (нанокристаллы при этом могут подрастать) и в таком состоянии компоненты распределены в оставшейся матрице равномерно. При завершении первичной кристаллизации возникает состояние метастабильного равновесия между кристаллической фазой (нанокристаллами) и аморфной матрицей.

1.11.6. Размеры нанокристаллов

1.11.6.1. Зависимость размеров нанокристаллов от состава сплава и условий кристаллизации

Размер зерна зависит от состава сплава и условий кристаллизации. Наиболее подробно зависимость размера зерна от типа медленно диффундирующего элемента

изучена в сплавах на основе железа. Было обнаружено, что добавление С и Si в аморфные сплавы на основе железа способствуют увеличению подвижности металлоида и, следовательно, увеличению скорости роста при первичной кристаллизации, т.е. эти добавки могут уменьшать число зародышей и способствовать образованию более крупных зерен [147]. Малые добавки олова в сплав типа Finemet [148] приводят к понижению дисперсности и однородности структуры. Например, для сплавов системы Fe-B число первичных кристаллов уменьшается с увеличением концентрации бора. Известно, что легирование стекол на основе железа медью или золотом увеличивает скорость зарождения кристаллов α -Fe на порядки величины, в то время как медленно диффундирующие элементы Nb, Zr или Mo понижают скорость роста кристаллов, что приводит к образованию более мелкой структуры [149]. В то же время добавки Cr, Co, Ni, Pd слабо влияют на кинетику первичной кристаллизации аморфных сплавов на основе железа [150].

1.11.6.2. Влияние скорости нагрева на размер зерна при нанокристаллизации.

Размеры зерна и распределение по размерам в нанокристаллических материалах могут быть различными при разных условиях отжига. Повышение скорости нагрева приводит к образованию более дисперсной структуры. Отжиг с ультравысокой скоростью нагрева в течение короткого периода времени способствует образованию более мелких наноструктур по сравнению с обычным печным отжигом. В сплавах Fe-Cu-Nb-Si-B быстрый отжиг приводит к образованию кристаллов α -Fe (Si) размером около 20 нм, а обычный печной отжиг – около 80 нм [151]. В аморфных сплавах Fe-Nb и Fe-Zr кристаллизация при быстром нагреве дает размер зерна 8-20 нм, что значительно меньше, чем при печном нагреве [152].

Таблица 1.5. Экспериментальные данные по минимальному размеру d^* зерна и температуре отжига T_x (относительно температуры плавления T_m) при первичной кристаллизации аморфных сплавов

Система	d^* , нм	T_x / T_m	Ссылка
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	21-25	0.51	154
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$	15	0.51	155
$(\text{Fe}_{99}\text{Mo}_1)_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	17-20	0.52	156
$(\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1)_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	27	0.50	157

$\text{Pd}_{78.1}\text{Cu}_{5.5}\text{Si}_{16.4}$	19	0.62	158
$\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	18	0.53	159
$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ta}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$	70	(790 K)	152
$\text{Fe}_{86}\text{Cu}_1\text{B}_6\text{Zr}_7$	16	(793 K)	153
$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$	18	900K	160
$\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$	19	900	160
$\text{Fe}_{85}\text{Nb}_7\text{B}_8$	10	900	160
$\text{Fe}_{81}\text{W}_7\text{B}_{12}$	15	810	160
$\text{Fe}_{79}\text{V}_7\text{B}_{14}$	47	780	160

1.11.7. Механические свойства нанокристаллических сплавов

Одним из наиболее важных изменений, которое происходит в поликристаллах при уменьшении размера зерен, является увеличение прочности и твердости. Как известно, для стандартных поликристаллических металлов предел текучести σ_y текучести обратно пропорционален корню квадратному из диаметра зерна d [160,161]:

$$\sigma_t = \sigma_0 + K_y/d^{1/2}, \quad H_v = H_{v0} + K_h/d^{1/2} \quad (1.26)$$

где σ_y - предел текучести, σ_0 - напряжение трения решетки, возникающее при движении одиночной дислокации, не зависящее от размера зерна, K_t - постоянная (положительная), зависящая от сопротивления границ зерен движению дислокаций, H_v - микротвердость, причем $\sigma_t \approx H_v/3$. Нанокристаллические материалы с экстремально малым размером зерна

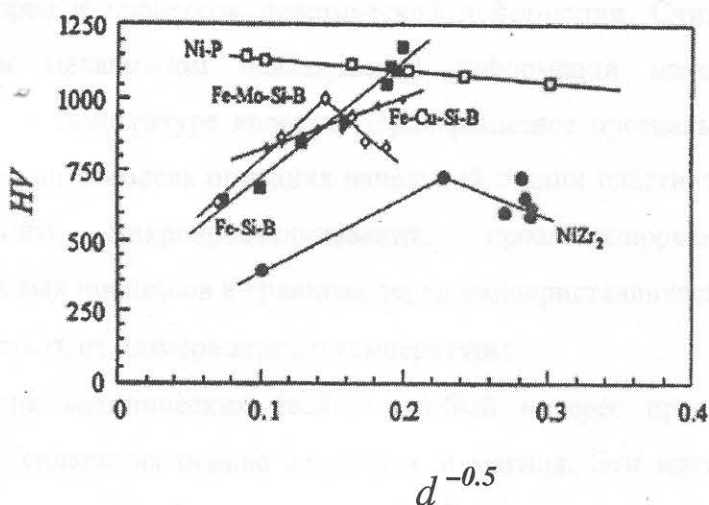


Рис.1. 22. Зависимость микротвердости нанокристаллических сплавов от размера нанокристаллов

представляют в этой связи большой интерес. Исследования механических свойств нанокристаллических материалов показали, что зависимости (1-30) часто нарушаются, когда размер кристаллов становится менее 50 нм. Часто выполнение или невыполнение закона Петча-Холла в конкретных материалах зависит от способа получения данного материала. Для иллюстрации различного поведения микротвердости в зависимости от размера зерна на рис. 1.22 представлены данные для сплавов, полученных контролируемой кристаллизацией металлических стекол [105]. В таких материалах отмечено присутствие критического размера зерна [105,162]. Если в материале размер зерна больше критического, то закон Петча-Холла (1.30) выполняется, если меньше, то наблюдаются отклонения от него или даже обратная зависимость. Как отмечено в [163], отличия деформационного поведения нанокристаллических материалов определяется методом их получения, от которого непосредственно зависит дефектная структура материала, которая и обуславливает фундаментальное различие деформационных процессов.

Для описания механического поведения таких материалов было предложено несколько моделей. В них рассматриваются развитие дислокационной структуры в нанозернах [164, 165], дисклинационное или дислокационное описание неравновесных границ [163, 166] и их влияние на предел текучести. В [167] материал рассматривается как двухфазный, в роли второй фазы выступает зернограницная фаза и механические свойства определяются совокупным влиянием характеристик кристаллической и зернограницной фаз. В следующей группе моделей [167,169] находятся исследования по моделированию структуры границ зерен и процессов пластической деформации. Считается [170], что наиболее вероятным механизмом пластической деформации нанокристаллических материалов при низкой температуре является зернограницное проскальзывание. В [170, 171] предложена и развита модель описания начальной стадии пластического течения за счет зернограницного микропроскальзывания, проанализированы механизмы возникновения сдвиговых процессов в границах зерен нанокристаллических материалов и рассчитана зависимость σ_t от размера зерна и температуры.

С точки зрения механических свойств особый интерес представляют легкие нанокристаллические сплавы на основе алюминия и магния. Эти материалы являются высокопрочными при хорошей пластичности. При переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние в сплавах Al-TM-RE с количеством Al от 80 до 90 ат % наблюдается увеличение прочности. Механические свойства нанокристаллических

сплавов такого типа впервые исследованы в США [172] и Японии [173]. Прочность при удельном весе всего 3.3 г см^{-3} может достигать значений 1.6 ГПа [173] при комнатной температуре и 1 ГПа при 573 К, что в 3 и 20 раз больше соответствующих значений для промышленных высокопрочных алюминиевых сплавов [174].

Очевидно, как уже упоминалось ранее, непосредственное применение соотношения Петча-Холла к материалам, рассматриваемым в данной работе, невозможно. Во-первых, уравнение Петча-Холла применимо для упрочнения, обусловленного скоплением дислокаций на физической преграде, такой, как граница. Во-вторых, материал должен быть кристаллическим, а в нашем случае сплав находится в двухфазном (аморфно – кристаллическом) состоянии: нанокристаллы распределены в аморфной матрице, причем размер нанокристаллов соизмерим с толщиной слоя аморфной фазы между ними. Существуют и другие ограничения. Однако внешнюю аналогию между изменением размеров нанокристаллов и упрочнением в соответствии с уравнением Петча – Холла часто проводят. Как было упомянуто ранее, в нанокристаллических материалах наблюдали критический размер зерна [105, 162], начиная с которого зависимость от размера зерна становится обратной соотношению Петча – Холла (рис.1-22). В аморфных сплавах после первичной кристаллизации наблюдается, как правило, аномальное поведение соотношения Петча-Холла: с увеличением размера зерна (то есть доли кристаллической фазы) прочностные характеристики нанокристаллических сплавов растут.

Наблюдаемая зависимость предела текучести (микротвердости) от размера зерна (σ_f примерно равен $H_v/3$), обратна уравнению Петча-Холла. Подобный вид зависимости предела текучести от размера нанокристаллов наблюдался также в работе [175] в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией металлических стекол на основе Zr.

В нанокристаллических сплавах $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Y}_8$ [173] при низкой плотности ($\approx 3,3 \text{ г/см}^3$) прочность на растяжение (σ_f) достигала 1000 МПа. Обычно считается, что кристаллы Al являются бездефектными [176]. В работе [177] при обсуждении причин упрочнения сплавов на основе Al было выдвинуто предположение о том, что причиной повышенной прочности, кроме всего прочего, может являться правильная форма и бездефектность наноразмерных кристаллов Al.

Существует несколько точек зрения на механизм упрочнения подобных материалов. Одна из них [128] предполагает определяющее влияние на упрочнение сплава

аморфной матрицы, которая меняет свой состав. При зарождении и росте нанокристаллов происходит перераспределение компонентов сплава. В результате в нанокристаллическом состоянии аморфная матрица имеет состав, отличный от исходного. Увеличение микротвердости при образовании и росте нанокристаллов обусловлено упрочнением аморфной матрицы. Таким образом, Л.А.Грир [128] описали механизм упрочнения сплава системы Al-Ni-Y, при кристаллизации которого происходило увеличение микротвердости. В соответствии с этим механизмом они сравнили микротвердость нанокристаллического сплава и аморфного сплава состава, соответствующего составу оставшейся в нанокристаллическом сплаве аморфной фазы, и получили хорошее соответствие. Наиболее существенное упрочнение происходит на начальных стадиях кристаллизации. В этот период скорость изменения состава аморфной фазы максимальна. Подобная точка зрения на механизм упрочнения получила широкое распространение в случае легких сплавов.

Другая [178], учитывает влияние частиц, основываясь на предположении об упрочнении аморфной матрицы свободными от дефектов нанокристаллами Al, которые, по мнению авторов [178], имеют большую прочность.

Однако, в настоящее время трудно оценить, какой из этих факторов является решающим..

Заключение

Исходя из вышеизложенного, можно сформулировать основные вопросы, поставленные в этой работе. К ним относятся вопросы, связанные с необходимостью изучения эволюции структуры аморфного состояния при различных условиях. Необходимо понять, как связана и связана ли вообще морфология и структура образующихся при кристаллизации фаз со строением аморфного сплава перед распадом. Важным представляется выяснение того, является ли аморфная фаза стабильной или метастабильной, то есть ее состояние (в определенных пределах, конечно, и при нормальных условиях) определяется ли совокупностью таких параметров, как температура и время, или зависит только от температуры. Необходимо выяснить, какие параметры определяют морфологию и структуру возникающих при кристаллизации фаз, как морфология, структура и фазовый состав зависят от условий распада аморфной фазы. После выяснения общих закономерностей и особенностей фазовых превращений при различных условиях представляется важным разработать методы управления образующейся структурой, что осуществить возможность формирования образцов, обладающих необходимым комплексом свойств. Особенно важным является

исследование условий и закономерностей формирования нанокристаллической структуры при кристаллизации аморфных сплавов.

Кристаллизация аморфных сплавов является перспективным методом получения нанокристаллических материалов. Эти материалы интересны не только с научной точки зрения, но обладают таким комплексом физических свойств, что находят широкое применение в различных областях промышленности. Нанокристаллические материалы, полученные контролируемой кристаллизацией металлических стекол, обладают особыми структурными характеристиками, отличающимися от характеристик материалов, полученных непосредственной закалкой расплава или компактированием порошков. Необходимо изучить механизм формирования нанокристаллической структуры и ее стабильность, выяснить факторы, ее определяющие, сформулировать рекомендации ее повышения. Необходимо понять роль аморфной матрицы в формировании нанокристаллической структуры, ее влияние на свойства таких частично кристаллических материалов. В настоящее время в нанокристаллических материалах остается множество вопросов, требующих выяснения. К ним можно отнести исследование механизма деформации и роли нанокристаллов в нем, причем особое внимание заслуживают вопросы, связанные с изучением совершенства структуры нанокристаллов. Этот вопрос практически не обсуждается в литературе. Нанокристаллические материалы являются, бесспорно, материалами наступающего века, в котором можно ожидать более полного и подробного исследования их структуры, свойств, закономерностей их определяющих, а также широкого использования в различных областях техники.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В работе исследовались сплавы систем металл-металлоид и металл-металл на основе Fe, Ni, Pd, Cu, Al. При приготовлении сплавов использовались металлы высокой (более 99%) чистоты. Исходные чистые компоненты измельчались и смешивались в необходимых пропорциях. Шихту спрессовывали на универсальном прессе и для получения заготовок использовали печь сопротивления или пользовались методом взвешенной плавки. Вес слитков (заготовок для получения аморфных сплавов) не превышал, как правило, 20 г.

2.1. Получение аморфных сплавов

Образцы сплавов в виде лент получали методом скоростной закалки расплава (спиннингования). При этом методе формируется струя жидкого металла, которая выдавливается избыточным давлением нейтрального газа через сопло тигля и подается на быстродвижущуюся поверхность охлаждаемой подложки [179]. Получение аморфных лент сплавов проводилось по схеме одновалкового спиннингования расплава. Суть метода показана на рис. 2.1, где 1 – индуктор, 2 – расплав, 3 – лента, 4 – газ [179]. В качестве вращающейся подложки применялись медные, стальные, бронзовые диски. Выбор материала диска определялся составом получаемого сплава. Скорость перемещения подложки составляла $\approx 20\text{--}40$ м/с и варьировалась в зависимости от состава сплава и параметров получаемой ленты. При соприкосновении струи расплава с диском происходит закалка со скоростями $\approx 10^6$ К/с. В результате получают аморфные ленты толщиной около 20-50 мкм. Получение некоторых сплавов проводили в вакууме или в нейтральной атмосфере. Преимущество метода спиннингования расплава – возможность изготовления непрерывных, однородных по составу лент.

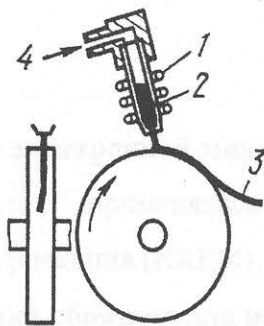


Рис. 2.1 Схема получения аморфного сплава по методу одновалкового спиннингования [179]

Термообработка аморфных сплавов (в том числе и для получения нанокристаллических структур) осуществлялась путем изотермических выдержек или нагревов с постоянной скоростью. Для этого исходные сплавы подвергались или нагревам с постоянной скоростью в печи сопротивления или в камере дифференциального сканирующего калориметра. Выдержки в печи и калориметре осуществляли в нейтральной атмосфере (аргон) или в вакууме (динамическом и статическом). При проведении термообработок в статическом вакууме образцы помещались в кварцевые ампулы, которые откачивались до вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ Па и герметично запаивались, затем ампулы с образцами помещались в печь. Времена и температуры изотермических выдержек варьировались в широких пределах в зависимости от состава образцов и требуемой степени структурных превращений. Вакуум и нейтральная среда применялись для исключения процессов окисления. При необходимости некоторые образцы подвергались отжигу в калориметре DSC-7 PERKIN ELMER в атмосфере особо чистого аргона. Отжиги в калориметре проводились с целью повышения точности параметров термообработки. Отдельные образцы кристаллизовались также 1) путем прямого пропускания электрического тока с фиксацией достигнутого состояния путем закалки непосредственно после окончания импульса или 2) в колонне электронного микроскопа ("in-situ").

Детали обработок образцов будут приведены далее в соответствующих разделах.

2.2. Методы исследования структуры, состава и свойств материалов

В работе исследования проводились методами электронной микроскопии, рентгенографии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, локального рентгеноспектрального микроанализа, Оже-электронной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерения микротвердости и другими. Далее описаны основные из них.

2.2.1. Методы электронной микроскопии

Для исследования структуры применялась просвечивающая (ТЕМ) и высокоразрешающая электронная микроскопия (HREM).

2.2.1.1. Подготовка образцов для исследований

В качестве образцов для просвечивающей электронной микроскопии использовались предварительно утоненные образцы, содержащие места, которые

являлись прозрачными для электронов, то есть толщина которых не превышала примерно 100 нм, а в случае высокоразрешающей электронной микроскопии – 10 нм. Приготовление таких образцов проводилось при помощи установок ионной полировки ВУП и GATAN600 Diomill. При ионной полировке образец утоняется пучком ионов аргона. Энергия ионов пучка находится в пределах от 1 до 10 кВ. При столкновении с поверхностью образца ионы аргона выбивают атомы материала. В установке на основе ВУП – 4 с помощью оригинального устройства производится утонение образца с одной стороны, так как имеется только одна пушка для формирования пучка ионов аргона. Пучок ионов располагается перпендикулярно поверхности образца, который находится в специальном держателе. Фокусировка ионного пучка осуществляется коаксиальным набором кварцевых цилиндров, вставленных один в другой и длина которых уменьшается с уменьшением их диаметра. Эти цилиндры при электризации пучком ионов работают в качестве электростатических линз, стягивая первичный пучок до диаметра 3-4 мм. Плотность тока в этом приборе при приготовлении образцов составляла 10 А/м^2 . Подготовка образцов в этой установке состояла из нескольких этапов:

1. Получение в образце дырки, тонкие места вокруг которой будут исследоваться. На этом этапе напряжение составляло 7 кВ, скорость утонения зависела от материала, но составляла порядка 10 мкм/ч. Момент появления дырки определялся визуально с помощью специальной системы.
2. Дополировка образца. На этом этапе применялось последовательно напряжение 5 кВ (в течение 0.5 часа) и 2 кВ (в течение 0.5 часа). Образец полировался также с обратной стороны. Для избежания влияния нагрева пучком на структуру образца держатель образца охлаждался жидким азотом.

Также для подготовки образцов, особенно для высокоразрешающей электронной микроскопии, использовалась установка GATAN Diomill 600. Она имеет две пушки, и утонение образца производится с обеих сторон. Кроме того возможно изменение углов падения пучка на образец. Как правило, использовались углы 15-20 градусов. Следящая система отключала пучок при появлении дырки необходимого размера. Прибор часто использовался также для окончательного утонения и чистки поверхности образцов. В этом случае энергия пучка не превышала 3 кВ. Образцы в установках утонялись при определенном вакууме ($\approx 10^{-4}$ Па) и охлаждении жидким азотом чтобы исключить процессы окисления и перегрева.

Подобные методики позволяли также получать образцы для исследований с различных участков образцов (в частности, по глубине залегания).

2.2.1.2. Методы просвечивающей электронной микроскопии

Существенная доля электронно-микроскопических исследований проводилась методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с ускоряющим напряжением 100 кВ. Если электроны ускоряются разностью потенциалов $E = 100$ кВ, то длина волны $\lambda = 0.037$ А. В случае ТЕМ для формирования контраста используется рассеянный на образце пучок электронов. Для получения светлопольного изображения объективной диафрагмой выделяется прямой пучок, для темнопольного – дифрагированный. Для интенсивности прямого пучка, $I_{\text{пр}}$, формирующего светлопольное изображение, пренебрегая эффектами поглощения электронов, можно записать:

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{д}} \quad (2.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего на объект пучка, $I_{\text{д}}$ – интенсивность дифрагированного пучка (рис. 2.2а). Контраст изображения определяется распределением интенсивности электронов, отраженных по Бреггу от различных участков тонкого образца, или квадратом амплитуды дифрагированного пучка и называется амплитудным контрастом [180]

Расчет полученных микродифракционных картин (электронограмм) заключался в определении межплоскостных расстояния d_{hkl} исследуемых фаз по формуле

$$d_{\text{hkl}} = \lambda L / r \quad (2.2)$$

где λ – длина волны электрона, L – расстояние от образца до фотопластинки в колонне электронного микроскопа, $C = \lambda L$ – постоянная прибора, r – модуль радиуса-вектора рефлекса на микродифракционной картине. Постоянная прибора $C = \lambda L$ определялась при помощи образца-эталоны (золото), при этом фиксировалось значение тока объективной линзы. Съемка микродифракции образцов проводилась при постоянном токе объективной линзы $I = 1.43$ мА.

Подробности электронно-микроскопических исследований и некоторые методические особенности будут приведены в соответствующих разделах работы.

Для определения среднего размера зерен использовались темнопольные электронно-микроскопические изображения. Расчет распределения размеров параметров зерен производился с использованием специальных компьютерных программ.

Изображение структуры вводилось в компьютер сканированием фотоснимков или непосредственно из микроскопа через CCD камеру.

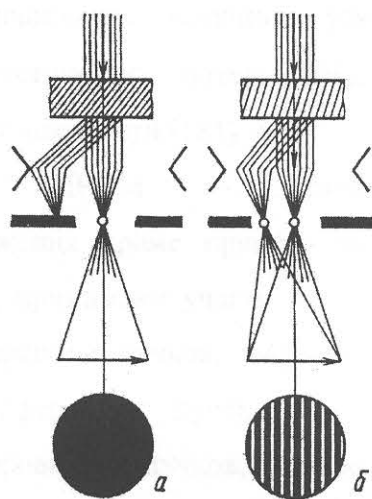


Рис 2.2. Схема получения изображения при TEM и HREM исследованиях в электронном микроскопе

В ряде случаев изучение структуры образца проводилось в условиях нагрева непосредственно в колонне электронного микроскопа. С этой целью использовалась приставка для нагрева образца Gatan. Нагрев образца осуществляется миниатюрной печкой, расположенной непосредственно в держателе образца. Температура контролировалась специально вмонтированной термопарой.

Основная часть высокоразрешающих исследований выполнена на микроскопе JEM-4000EX с ускоряющим напряжением 400 кВ. Использование электронной микроскопии высокого разрешения связано с рядом особенностей, которые требуют обсуждения.

При $E = 400$ кВ, длина волны электронов $\lambda = 0.0016$ нм. Разрешение можно оценить, пользуясь соотношением [181]

$$d = 68\lambda^{1/2} \quad (2.3)$$

Поскольку длина волны электронов уменьшается при повышении ускоряющего напряжения, то видно, что увеличение ускоряющего напряжения позволяет повысить разрешающую способность микроскопа. Это приближение приведено без учета константы сферической аберрации. Ниже будет приведена более точная формула. При увеличении

ускоряющего напряжения уменьшается влияние хроматической аберрации. Размытие изображения вследствие некогерентности пучка:

$$\Delta r = C_s \theta_{ap} \Delta V_0 / V_0 \quad (2.4)$$

уменьшается обратно пропорционально величине ускоряющего напряжения при фиксированной величине энергетических потерь ΔV_0 . Соответствующим образом уменьшается размытие фокальной плоскости [181]

Тип контраста в HREM – фазовый. В формировании электронно-оптического изображения кроме прямого пучка и электронов, неупруго рассеянных под малыми углами, принимают участие дифрагированные пучки. Контраст создается в результате интерференции пучков, дифрагированных на кристаллической решетке (рис. 2.2). Если интерферируют пучок, рассеянный кристаллом в прямом направлении, и один из дифрагированных пучков, то на изображении возникает система полос, соответствующих одной системе плоскостей интерференции с межплоскостным расстоянием d_{hkl} .

Важное значение для высокоразрешающего микроскопа имеет константа сферической аберрации C_s . Для используемого нами микроскопа JEM-4000EX $C_s = 1.0$ мм. Константа сферической аберрации связана с разрешающей способностью $\Delta r_{мин}$ соотношением [180]:

$$\Delta r_{мин} = B \lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (2.5)$$

где B – постоянная, близкая к единице, λ – длина волны электрона по де Бройлю. Зависимости предельной разрешающей способности $d = \Delta r_{мин}$ от константы сферической аберрации C_s для различных ускоряющих напряжений представлены на рис. 2.5 (данные фирмы JEOL LTD для микроскопов серии JEM).

Используя методику HREM, важно избежать ложной картины в изображении объектов. Детали электронно-микроскопического изображения, полученные с высоким разрешением, наблюдаются вследствие интерференции когерентных волновых полей. Проблема когерентности не возникала до тех пор, пока разрешение электронных микроскопов значительно превышало ширину когерентности осветителя. При исследовании тонких образцов необходимо использовать конденсорную апертуру наименьшего размера, позволяющую точно фокусировать изображение. Однако существует некий критический размер сфокусированного на образце пятна. Ширина когерентности в плоскости конденсорной диафрагмы имеет следующий вид:

$$X_a = \lambda / 2\pi \theta_s \quad (2.6)$$

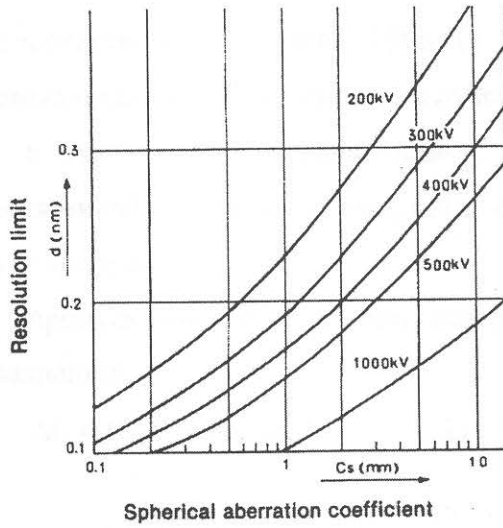


Рис. 2.3. Зависимость пределов разрешения от константы сферической аберрации (C_s) [181]

где θ_s – половинный угол, стягиваемый радиусом сфокусированного пятна на диафрагме.

В теории HREM особое место занимает так называемая передаточная функция [181]:

$$A(\mathbf{K}) = P(\mathbf{K}) \exp[i\chi(\mathbf{K})] \exp[-\pi^2 \Delta^2 \lambda^2 \mathbf{K}^4 / 2] \exp[-\pi^2 (u_0)^2 q] \quad (2.7)$$

Уравнение содержит четыре сомножителя, каждый из которых налагает ограничения на предел разрешения микроскопа за счет ослабления пространственных частот высокого порядка. Первый член описывает дифракционное ограничение разрешения, определяемое диафрагмой объектива. Второй член, с достаточно хорошим приближением, можно заменить на $\sin\chi(|\mathbf{K}|)$. Третий член описывает огибающую функцию затухания:

$$u_0(\Delta) = [2/(\pi\lambda\Delta)]^{1/2} \quad (2.8)$$

Последний член уравнения зависит от половинного угла освещения θ_c (расходимость пучка электронов), дефокусировки Δf , константы сферической аберрации C_s и длины волны λ . Величины $\chi(\mathbf{K})$, Δ , и q определяются следующим образом:

$$\chi(\mathbf{K}) = \pi \Delta f \lambda \mathbf{K}^2 + \pi C_s \lambda^3 \mathbf{K}^4 / 2 \quad (2.9)$$

$$\Delta = C_c Q = C_c [\sigma^2(V_0)/(V_0)^2 + 4\sigma^2(I_0)/(I_0)^2 + \sigma^2(E_0)/(E_0)^2]^{1/2} \quad (2.10)$$

$$q = (C_s \lambda^3 \mathbf{K}^3 + \Delta f \lambda \mathbf{K})^2 + (\pi^2 \lambda^4 \Delta^4 \mathbf{K}^6 - 2\pi^4 i \lambda^3 \Delta^2 \mathbf{K}^3) \quad (2.11)$$

Здесь $\sigma^2(V_0)$ и $\sigma^2(I_0)$ – дисперсии статистически независимых флуктуаций ускоряющего напряжения V_0 и тока объективной линзы I_0 соответственно. Пример передаточной функции для 300-кВ микроскопа представлен на рис. 2.4 ($C_s = 1.5$ мм, $\Delta = 5.4$ нм, $\theta_c = 10^{-3}$ рад.) [181]. На этом рисунке представлен случай шерцеровской фокусировки ($n = 0$, $\Delta f = -66.5$ нм), длина волны электронов $\lambda = 0.001969$ нм. Протяженные области, где наклон $\chi(\mathbf{K})$

невелик, называются полосами пропускания или участками передачи контраста. Если отметить положение межплоскостного расстояния $1/d_{hkl}$ (в нм^{-1}) на оси K , графика передаточной функции, то можно оценить возможность получения на данном микроскопе правильного изображения с таким d_{hkl} . Межплоскостное расстояние находится за пределом полосы пропускания микроскопа в том случае, когда его $1/d_{hkl}$ (в единицах K) не попадает на участок передачи контраста.

Положение полос пропускания можно определить для серии значений дефокусировки согласно уравнению:

$$\Delta f_n = [C_s \lambda (8n+3)/2]^{1/2} \tag{2.12}$$

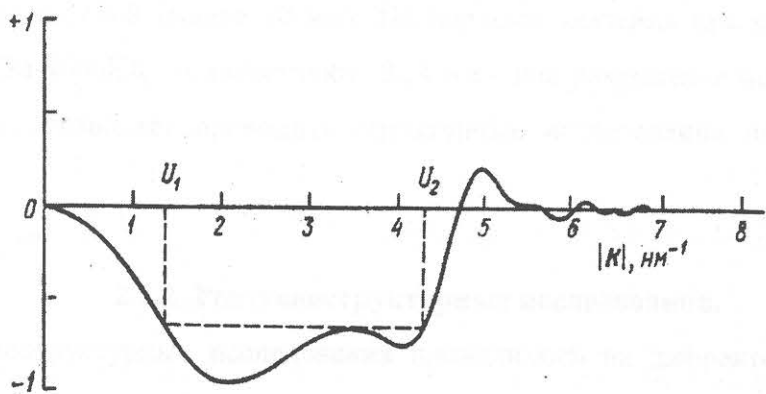


Рис. 2.4. Передаточная функция 300-кВ микроскопа [181]

Полоса пропускания нулевого порядка ($n=0$) наблюдается при так называемой «фокусировке по Шерцеру», которая является оптимальной для наблюдения, когда необходимо получить прямую связь между изображением и структурой объекта.

Был сделан расчет передаточной функции для 400-кВ микроскопа JEM-4000EX с катодом из кристалла LaB_6 . При этом использовались следующие значения : $C_s = 1.0 \text{ мм}$; $C_c = 1.7 \text{ мм}$; $\theta_c = 10^{-3} \text{ рад}$; $\Delta = 5 \text{ нм}$; $\lambda = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$; $u_0 = 0.75 \text{ нм}$.

Расчетные значения передаточной функции $A(K)$ для нескольких K (нм^{-1}) представлены в таблице 2.1:

Таблица 2.1. Зависимость передаточной функции от волнового вектора для электронного микроскопа JEM-4000EX

K	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$A(K)$	0	-0.23	-0.72	-0.88	-0.75	-0.59	-0.17	$2 \cdot 10^{-4}$	0

Величина оптимальной дефокусировки Δf составляла - 49 нм. Видно, что со значения $K = 2 \text{ нм}^{-1}$ до $K = 5 \text{ нм}^{-1}$ изменения передаточной функции невелики. Сопоставляя полученные результаты с литературными данными (рис. 2.4), можно оценить полосу пропускания микроскопа. Участок передачи контраста прибора (по K) находится в пределах от 1.5 до 5.5 нм^{-1} . Поэтому при работе на микроскопе JEM-4000EX нами использовались значения $K < 5.5 \text{ нм}^{-1}$, следовательно, исследования проводились в полосе пропускания прибора.

Применение микроскопии высокого разрешения особенно целесообразно при исследовании структуры граничных областей (аморфная матрица – кристалл) и дефектов. В обоих случаях размеры исследуемой области малы. Граничная область - несколько межатомных расстояний (менее 10 нм). Паспортные значения предельных разрешений микроскопа JEM-4000EX соответствуют: 0.14 нм - для разрешения по линиям; 0.19 нм - по точкам. Это позволяет проводить структурные исследования на уровне атомного разрешения.

2.2.2. Рентгеноструктурные исследования.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрах ДРОН-4 и SIEMENS D-500, а также фотометодом. При проведении исследований использовалась фокусировка по Бреггу-Брентано. При изменении жесткости излучения ($\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$) или при изменении геометрии съемки (например при использовании метода скользящего пучка) изменяется толщина анализируемого слоя материала, что позволяет оценить изменения структуры образцов по глубине. Если образец аморфно-кристаллический, то при необходимости проводилось разложение пиков (диффузного от аморфной фазы и брегговского от кристаллической) и проводился анализ каждого вклада в дифракционную картину независимо.

Задача идентификации кристаллических фаз проводилась по стандартной методике. Если в образце имеются две или более фаз, то определенному набору межплоскостных расстояний для каждой фазы на рентгенограмме будет соответствовать определенная система линий (дифракционных максимумов), подчиняющихся уравнению Вульфа-Брегга [146]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.13)$$

Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор d/n исследуемого материала и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз

использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDS [182].

Съемки дифрактограмм проводились с использованием $\text{Cu K}\alpha$ и $\text{Fe K}\alpha$ -излучений ($Z = 29$, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ и $Z = 26$, $\lambda = 1.93597 \text{ \AA}$, соответственно). В ряде случаев требовалось провести исследования структуры на большем расстоянии от поверхности. Для этого использовалось излучение $\text{Mo K}\alpha$ ($Z = 42$, $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). Шаг изменения угла дифракции составлял 0.02° . Полное изменение угла находилось в пределах от 20° до 100° (в ряде случаев до 120°). Стандартные съемки проводились при экспозиции от 200 до 600 сек. При необходимости выделения очень малого пика съемка велась с экспозицией от 2500 до 5000 сек. Средний размер зерен определялся по уширению пиков на рентгенограммах с использованием формулы Селякова-Шеррера [146]:

$$\beta = m\lambda / (D_{\text{hkl}} \cos \theta), \quad (2.14)$$

где β - угловое размытие интерференционного максимума, $m \approx 1$ (точное значение зависит от формы кристалла) и D_{hkl} - средний размер кристалла вдоль нормали к плоскости (hkl). В случае, когда исследуемые дифракционные линии частично перекрывались, производилось разложение максимумов и анализ вклада каждого в дифракционную картину.

Для измерения параметра решетки использовали съемку с эталоном. В качестве эталона использовался порошок алюминия.

2.2.2.1. Определение размера зерна по уширению дифракционных пиков

В нашей работе важным вопросом является определение размера образующихся при кристаллизации зерен. Рассмотрим подробнее способ определения размера зерна рентгеновским методом.

Ширина дифракционной линии 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, как указывалось в предыдущем разделе формулой Селякова-Шеррера (2.14)

В случае нанокристаллических материалов полуширина дифракционных отражений велика и влиянием инструментального уширения можно пренебречь. Из формулы Селякова-Шеррера следует, что в том случае, если уширение дифракционных линий обусловлено малым размером зерна, оно должно быть пропорционально $1/\cos \theta$ или $\sec \theta$

Еще одной причиной, которая может вызывать уширение, пропорциональное $\sec \theta$, является наличие в материале дефектов упаковки. Так, например, при образовании дефекта упаковки в ГЦК структуре вместо последовательности ...ABCABC... плоскостей $\{111\}$ возникает нарушение ...ABCACABC.... Уширение, обусловленное дефектами упаковки, аналогично уширению от малости частиц, но величина его 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 [146, 183]. Уширение дифракционной линии в этом случае определяется формулой

$$2\Delta(2\theta) = 4 (\Delta d_m / d_0) \operatorname{tg} \theta, \quad (2.16)$$

где Δd_m – среднее максимальное изменение расстояния между плоскостями hkl , d_0 – межплоскостное расстояние в идеальном кристалле. Таким образом, уширение, обусловленное хаотическим распределением дислокаций, пропорционально $\operatorname{tg} \theta$.

Анализируя угловую зависимость уширения, можно оценить, что вносит в него основной вклад: если уширение пропорционально $\sec \theta$, оно вызвано дисперсностью кристаллитов, если же уширение пропорционально $\operatorname{tg} \theta$, то причиной уширения являются дислокации и их скопления, характеризующиеся дальнедействующими полями искажений.

2.2.2.2. Определение размеров частиц по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами.

Явление малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) можно интерпретировать следующим образом. С уменьшением размера частиц размеры узлов обратной решетки увеличиваются, 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 $\rho(r)$ внутри частиц, то будем считать эту плотность постоянной.

Амплитуда рассеяния отдельной частицей равна

$$F = \int_0^R U(r) \left(\frac{\sin Sr}{Sr} \right) dr, \quad (2.17)$$

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

$$F = \int_0^R U(r) \left[1 - \frac{(Sr)^2}{3!} \right] dr = \left[1 - \frac{S^2 R_0^2}{6} \right] \int_0^R U(r) dr, \quad (2.18)$$

$$\text{где } R_0^2 = \frac{\int_0^R U(r) r^2 dr}{\int_0^R U(r) dr}. \quad (2.19)$$

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

$$R_0^2 = \int_0^R r^4 dr / \int_0^R r^2 dr. \quad (2.20)$$

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

Учитывая, что $\int_0^R U(r) dr = n_0$, где n_0 равно разности между числом электронов в

частице и числом электронов в равном объеме окружающей частицу среды, получаем

$$F = n_0 \left[1 - \left(\frac{S^2 R_0^2}{6} \right) \right] \approx n_0 \exp(-S^2 R_0^2 / 6). \quad (2.21)$$

В случае разреженной монодисперсной системы можно пренебречь интерференцией лучей, рассеянных разными частицами, интенсивность рассеяния системой из N частиц равна

$$I = I_e N F^2 = I_e N n_0^2 \exp(-S^2 R_0^2 / 3) \quad (2.22)$$

где I_e — интенсивность рассеяния одним электроном; N — число частиц с электронной плотностью, отличной от электронной плотности матрицы; n_0 — разница между числом

электронов в частице и числом электронов в равном объеме окружающей частицы среды; S — волновой вектор; R_0 — электронный радиус инерции.

Измерение малоуглового рентгеновского рассеяния проводилось на автоматическом малоугловом дифрактометре АМУР-1 в интервале значений S от $21 \cdot 10^{-2}$ до $78 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ с шагом $\Delta S = 31 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$ (0.07 — 0.25° ; $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$) с использованием Mo K_α -излучения. Монохроматизация излучения достигалась применением амплитудного дискриминатора и циркониевого фильтра. В каждой точке углового диапазона набирали не менее 4500 импульсов. Размер областей неоднородности в сплавах определяли с помощью формулы 2.22.

Параметр R_0 получали из наклона экспериментальной кривой зависимости $\ln I$ от S^2 (или $(2\theta)^2$), поскольку при малых углах $S \sim 4\pi \theta / \lambda$. Если частицы имеют разные размеры, то для определения R_0 разных фракций частиц используется метод касательных. Описание этого метода можно прочитать в соответствующих книгах по рентгенографии, например [146, 184].

2.2.3. Электронная Оже-спектроскопия

Метод электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) является одним из самых распространенных методов анализа химического состава поверхностей твердых тел. Основные преимущества такого метода — высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностных областей толщиной 0.5 – 2 нм , быстрота получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следуемых за гелием в таблице Менделеева. В основе ЭОС лежат процессы ионизации внутренних атомных уровней электронным пучком, безызлучательный оже-переход и выход оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра.

Рассмотрим процесс, протекающий в результате ионизации изолированного атома электронным ударом. Когда падающий электрон с энергией E_p выбивает электрон с внутреннего уровня (K), образовавшаяся вакансия немедленно заполняется другим электроном с уровня L_1 и происходит переход $L_1 \rightarrow K$. Энергия $E_K - E_{L_1}$ при таком переходе может освобождаться в виде характеристического рентгеновского излучения или передаваться другому электрону, например находящемуся на уровне L_2 . Этот электрон выходит в вакуум и регистрируется спектрометром. Измеренная энергия электрона приблизительно равна $E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \Phi_A$, где Φ_A — работа выхода анализирующего спектрометра. Этот процесс называется Оже-переходом KL_1L_2 . Энергии оже-электронов

являются характеристиками материала мишени и не зависят от энергии падающего пучка. Таким образом, для Оже процесса необходимы два энергических уровня и три электрона. Поэтому в атомах H, He, Li (имеют 1 электрон на внешней оболочке) Оже – электроны образовываться не могут.

Высокая чувствительность ЭОС к условиям на поверхности обусловлена малой средней длиной свободного пробега электронов с кинетической энергией 20-250 эВ.

При определении состава приповерхностных областей часто используют метод внешних эталонов, когда Оже-спектры исследуемого образца сравниваются со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_α^T можно определить по концентрациям этого элемента в эталоне N_α^S , пользуясь формулой

$$\frac{N_\alpha^T}{N_\alpha^S} = \frac{I_\alpha^T}{I_\alpha^S} \frac{\lambda^S}{\lambda^T} \left(\frac{1+R_B^S}{1+R_B^T} \right), \quad (2.23)$$

где R_B – коэффициент обратного рассеяния, I – интенсивность потока оже-электронов, λ – глубина выхода оже-электронов. Если состав исследуемого образца близок к составу эталона, то глубина выхода и коэффициент рассеяния из формулы (2.23) выпадают и все сводится к измерению токов.

Менее точным, но очень ценным методом является метод, основанный на введении коэффициента элементарной чувствительности. Полагая, что для каждого элемента можно ввести определённый коэффициент чувствительности, атомную концентрацию элемента X записывают в виде [185]:

$$C_X = \frac{I_X}{S_X} \frac{1}{\sum_\alpha (I_\alpha / S_\alpha)}, \quad (2.24)$$

где S_α – относительная чувствительность к элементу α . Очевидно, что в этом случае пренебрегаем изменением обратного рассеяния и глубины выхода от вида материала, и метод является полуколичественным. Преимущества – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатостям поверхности. Последнее объясняется тем, что все Оже-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности.

Для определения профиля концентрации по глубине ЭОС используют с одновременной полировкой поверхности пучком ионов нейтрального газа. Профиль концентрации получается путем непрерывной регистрации элементного состава в ходе распыления. Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает

малое влияние на Оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбужденных ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.

В работе использовался сканирующий Оже-электронный спектрометр JEOL 10S. При получении профиля концентрации по глубине образцов применялось распыление поверхности пучком ионов аргона с энергией 3 КэВ. Детали эксперимента будут описаны в соответствующих разделах работы.

2.2.4. Калориметрические исследования

Процессы фазовых превращений при нагреве аморфных сплавов исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи установки термического анализа DSC-7 PERKIN-ELMER. Цель дифференциального термического анализа – зафиксировать различие между изменениями энтальпии, которые происходят в образце и в некотором инертном эталонном веществе, когда оба они нагреваются [186]. На рис. 2.6 показана принципиальная схема ДСК [187]. Важной особенностью метода ДСК является то, что образец и эталон обеспечены индивидуальными нагревателями. Это дает возможность поддерживать одинаковыми температуру ячейки образца и эталона, путем непрерывного и автоматического регулирования силы нагревателя. На выходе фиксируется сигнал, пропорциональный различию между теплом, подаваемым на образец и на эталон, dH/dt , от температуры T (или времени на той же оси). Прибор DSC-7 PERKIN - ELMER обеспечивает максимальную чувствительность 0.1 мкал/сек, область рабочих температур от 98 К до 998 К, интервал скоростей нагрева 0.1-200 К/мин. Образцы диаметром до 4 мм закреплялись в специальные держатели. Для низких температур (до 800 К) использовались держатели из Al, для более высоких (1073 К) применялись медные держатели. Нагрев исследуемых образцов проводился в атмосфере аргона, скорость нагрева – 20 К/мин. В ряде случаев применялись ступенчатые обработки - отжиг, а затем нагрев. При помощи метода ДСК определялись параметры кристаллизации. Температура кристаллизации определяется по кривой ДСК по началу первого пика. Калориметр имеет набор программ, позволяющих автоматизировать процесс определения критических точек сплава. Исследуя калориметрические кривые, по характеру пиков можно сделать вывод о протекании процессов фазовых превращений. При нагреве исходных сплавов на основе Ni и Al на кривых ДСК наблюдается два пика, первый из которых соответствует первичной кристаллизации. По данным ДСК определена

объемная доля кристаллов Al, полученных во время отжига в образце $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$. Расчет проводился по формуле:

$$(\Delta h_{1(\text{as-spun})}/\Delta H_0) - (\Delta h_{1(\text{after annealing})}/\Delta H_0) \quad (2.25)$$

где Δh_1 – энтальпия первой части пика и плеча на термограмме, ΔH_0 – полная энтальпия кристаллизации. Используя ряд предположений, на основе этих данных можно оценить объемную долю закристаллизованного материала. Так, А. Иное [188] предположил, что объемная доля закристаллизованной части материала пропорциональна выделявшейся теплоте.

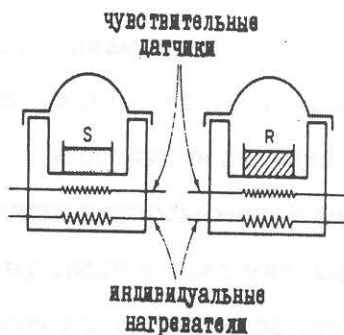


Рис.2.5. Принципиальная схема DSC

Это может быть до конца верным предположением только в том случае, когда кроме кристаллизации в сплаве не происходит никаких других процессов. Кроме того необходимо сделать допущение о том, что теплоты образования различных фаз одинаковы. Подобное приближение возможно, поскольку реально теплоты образования различных фаз сопоставимы. Предположение А. Иное может быть полезно, если исследовать уже отожженные образцы. В соответствии с идеей А. Иное отношение $(\Delta h_{1(\text{as-spun})}/\Delta H_0)$ в формуле (2.25) дает объемную долю материала, закристаллизованного при первичной реакции (выделение ГЦК-кристаллов $\alpha\text{-Al}$). Для отожженного образца часть первичной реакции прошла, так что, когда начинается нагрев, количество вещества, образовавшегося по механизму первичной реакции, будет меньше. Тогда $(\Delta h_{1(\text{after annealing})}/\Delta H_0)$ даст объемную долю ГЦК-кристаллов $\alpha\text{-Al}$, полученных во время нагрева. Таким образом, можно проводить оценки доли закристаллизовавшегося материала.

2.2.5. Исследование механических свойств

Изучение механических свойств проводилось методом измерения микротвердости. Микротвердость является широкоизвестным методом оценки механических свойств

материалов. Метод основан на измерении параметров отпечатка в исследуемом материале индентора. В качестве индентора часто применяют алмазную 4-х гранную пирамидку. При применении квадратной пирамидки с углом при вершине α число твердости определяется из уравнения

$$H = 2P \sin (\alpha/2) / d^2, \quad (2.26)$$

где P – нагрузка, d – диагональ отпечатка

Зависимость микротвердости от нагрузки

В 1908 г. Мейер показал, что в испытаниях по Бринеллю при различных нагрузках в случае вдавливания шарика определенного диаметра $P = a d^n$, откуда $\lg P = \lg a + n \lg d$, где P – нагрузка, d – диагональ отпечатка, a и n – постоянные для данного материала. Основной причиной изменения H в разных условиях испытаний является изменение с нагрузкой формы отпечатка. Однако отпечатки четырехгранной пирамидки геометрически подобны независимо от нагрузки. Поэтому среднее давление, вызывающее пластическое течение под индентором, не должно зависеть от размеров отпечатка. Определение H , однако, основывается на восстановленной длине отпечатка d_R формуле

$$H = 1.854 P / d_R^2 \quad (2.27)$$

Если d_E – уменьшение длины диагонали из-за упругого восстановления, то невосстановленная длина отпечатка d_U дается выражением

$$d_U = d_E + d_R, \quad (2.28)$$

таким образом,

$$H = 1.854 P / (d_U - d_E)^2,$$

так что H будет меняться с нагрузкой, если только d_U/d_E не пропорционально $P^{1/4}$. Однако, если $d_U > d_E$, то на измеренное значение H величина d_E влияет мало и оно будет практически постоянным. Онич [189] получила следующее выражение для микротвердости $H_m = 1.854 a d^{n-2}$, следовательно, H_m зависит от d и поэтому от нагрузки за исключением случая, когда $n = 2$. Беря нагрузку P в граммах и длину диагонали d в микронах, Онич пришла к выражению для H_m :

$$H_m = 1.854 P / d^2 \quad (2.29)$$

Для корректных испытаний на микротвердость необходимо надлежащим образом закрепить образец. В нашем случае измерялась микротвердость ленточных образцов. Для испытаний, следуя Бергсману [190], образец ленты закрепляли в куске слегка подогретого пещина на стекле и фиксировали в правильном горизонтальном положении прессом. Так

как толщина лент составляла 30 – 40 мкм, то, в соответствии с [191] нагрузку подбирали таким образом, чтобы толщина материала, подвергаемого испытаниям, не менее, чем в 10 раз превышала глубину вдавливания, т.е. была приблизительно больше диагонали отпечатка. Испытания проводились с использованием той поверхности ленты, которая при получении не находилась в контакте с охлаждающим колесом, т.е. была так называемой «свободной». Эта поверхность, как известно, является наиболее совершенной и содержит пониженное количество поверхностных дефектов.

В принципе, размер отпечатка зависит от времени приложения нагрузки. Как указывается в классической работе Мотта [192], стандартное время, необходимое для нагружения, определяется двумя факторами: временем, необходимым для достижения максимальной нагрузки, которое зависит от инерционных влияний, и некоторым увеличением размера отпечатка вследствие ползучести. При испытаниях с малыми нагрузками при комнатной температуре у большинства металлов и сплавов ползучесть не наблюдается и время нагружения может составлять несколько секунд. В соответствии с имеющимися в этой книге рекомендациями время измерения было выбрано в нашем случае равным 20 с.

Нагрузка, применяемая в работе составляла 20 г. Размер отпечатка в зависимости от образца находился в пределах 10-25 мкм. Таким образом, глубина проникновения индентора составляла 1.4-3.5 мкм и была не менее, чем в 10 раз меньше толщины образцов.

Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3. Принцип действия прибора основан на вдавливании алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка при помощи оптического микроскопа. Число твердости (Н) определялось по формуле:

$$H = P/S \quad (2.30)$$

Где P – нагрузка, S – площадь боковой поверхности отпечатка в предположении, что углы отпечатка соответствуют углам пирамиды. Измерения проводились при нагрузке 0.5 Н и 0.2Н для сплавов на основе Ni и Al соответственно. Продолжительность нагружения составляла 20 с. Каждое экспериментальное значение определялось по 40 измерениям. Ошибка рассчитывалась методом наименьших квадратов. При этом вероятное значение L измеряемой величины x определялось на основе требования:

$$\sum p_i(L-l_i)^2 = \min \text{ или } \sum p_i(L-l_i) = \sum p_i v_i = 0 \quad (2.31)$$

где l_i – отклонения от измеряемой величины x , p_i – положительные весовые множители для определения $\epsilon_{cp} = \sum p_i \epsilon_i / \sum p_i$, $[\epsilon_i = x - l_i]$ – истинная ошибка измерения, $v_i = L - l_i$. При $L = \sum p_i l_i / \sum p_i = l_{cp}$ будем иметь $v_{cp} = 0$. Ввиду того, что $\epsilon_i = v_i + (x - L)$, получаем $\epsilon_{cp} = x - L$, тогда:

$$(\epsilon_{cp})^2 = (v_{cp})^2 + (\epsilon_{cp})^2 \approx (v_{cp})^2 + (\epsilon_{cp})^2 / n \quad (2.32)$$

Следовательно, величина средней квадратичной ошибки:

$$m^2 = (\epsilon_{cp})^2 = (v_{cp})^2 / (1 - 1/n) \quad (2.33)$$

Глава 3. Превращения в аморфном состоянии и связь структуры аморфных сплавов и возникающих при кристаллизации фаз

Исследование структуры аморфных сплавов и ее эволюции производилось на сплавах систем Fe-B, Fe-B-P, Ni-Mo-P, Co-Fe-Si-B. Выбор объектов исследования определялся следующими соображениями.

- Сплавы системы Fe-B являются широко распространенными «модельными», сплавы системы Co-Fe-Si-B обладают высокими магнитными свойствами, которые зависят от термообработки. Так как многие из этих свойств являются структурно-чувствительными, то в процессе термообработки должны происходить и изменения структуры.
- Сплавы системы Fe-B-P. На сплавах этой системы предполагалось изучить влияние второго металлоида на структуру аморфных сплавов и ее стабильность. В качестве основы использовались сплавы системы Fe-B, превращения в аморфной структуре которых предварительно изучены и описаны в предыдущем разделе. В качестве второго металлоида использовался фосфор. Выбор фосфора обусловлен его известной склонностью к образованию сегрегаций и, следовательно, ожидаемым существенным влиянием на структуру сплавов.
- В качестве следующего объекта исследования эволюции структуры аморфных сплавов были выбраны сплавы системы Ni-Mo-P, у которых в отличие от сплавов систем Fe-B, Fe-B-P и Co-Fe-Si-B температура стеклования ниже температуры кристаллизации. Поскольку имеются литературные данные о том, что кинетические характеристики сплава при переходе через T_g резко меняются [195], то предполагается, что структурные изменения в них могут быть выражены особенно ярко.

Для изучения структуры образцов до начала кристаллизации использовались методы высокоразрешающей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции и малуглового рассеяния рентгеновских лучей.

3.1. Структура и эволюция структуры аморфных сплавов систем Fe-B, Co-Fe-Si-B

3.1.1. Методические особенности исследования

Исследование структуры аморфных сплавов систем Fe-B и Co-Fe-Si-B и их эволюции проводилось на сплавах $Fe_{83}B_{17}$, $Fe_{81}B_{19}$ и $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$, полученных закалкой из расплава в виде лент шириной 15 мм и толщиной 25 мкм. Образцы отжигались в течение разного времени и при разных температурах в атмосфере нейтрального газа (аргона). Эта

защитная атмосфера применялась для того, чтобы предотвратить окисление образцов при повышенной температуре.

Электронно-микроскопические исследования проводились на высокоразрешающем электронном микроскопе JEM-100C (константа сферической аберрации $C_s = 1.4$ мм). Для получения полосчатого контраста (контраста от атомных плоскостей) использовалась схема получения изображения без наклона осветителя. При этой схеме контраст образуется вследствие интерференции прямого и дифрагированных пучков, прошедших через объективную апертуру. Размер объективной апертуры выбирался из следующих соображений. Согласно результатам микродифракции на краях образца присутствуют зерна оксида Fe_3O_4 . Максимальное межплоскостное расстояние решетки фазы Fe_3O_4 равно 0.485 нм. Поэтому для того, чтобы при изучении структуры исследовать структуру аморфного сплава, а не поверхностных окислов, величина объективной апертуры выбиралась такой, чтобы интерференционный полосчатый контраст образовывался только от структур с межплоскостными расстояниями больше 0.5 нм. Кроме того, контраст от окислов, полученный при использовании большей апертуры, служил для уточнения увеличения микроскопа. При этом, конечно, приходится жертвовать информацией от объектов с межплоскостными расстояниями менее 0.5 нм, которые находятся в аморфных сплавах.

3.1.2. Структура сплавов и ее эволюция при нагреве

Исследуемые сплавы непосредственно после получения были аморфными. На рентгенограммах и электронограммах присутствовали только широкие диффузные гало. Типичная дифракционная картина для сплава Fe-B показана на рис.3.1. Видно, что кривая имеет интенсивный широкий первый максимум. При изучении сплавов Co-Fe-Si-B малоуглового рентгеновского рассеяния не обнаружили. Интенсивность рассеяния образцами совпадала с интенсивностью фона. Это свидетельствует об однородности аморфной фазы — отсутствию в ней вариаций электронной плотности. В исходных образцах сплава Fe-B, рассеяние хотя и существовало (рис.3.2), но было весьма незначительным. Кривая от исходного образца, перестроенная в координатах Гинье, ($\lg I - \vartheta^2$), представлена на рис. 3.3 (кривая 1). На ней можно выделить прямолинейный участок, что указывает на возможность применения уравнения (2-22) для определения размеров областей неоднородности электронной плотности. Размер областей неоднородности, полученный таким образом для кривой 1, составляет ~10 нм. Для простоты области неоднородности считали

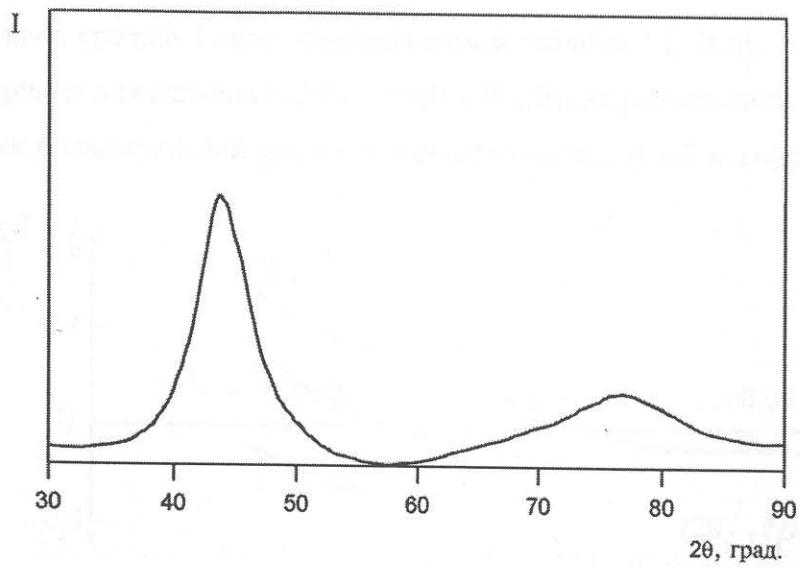


Рис.3.1. Рентгенограмма аморфного сплава системы Fe-B

сферическими.

После отжига сплава системы Fe-B при температурах ниже температуры кристаллизации ($T_x = 553\text{K}$ при часовом отжиге), малоугловое рассеяние возрастало. Такое поведение малоуглового рассеяния свидетельствовало об увеличении концентрации областей

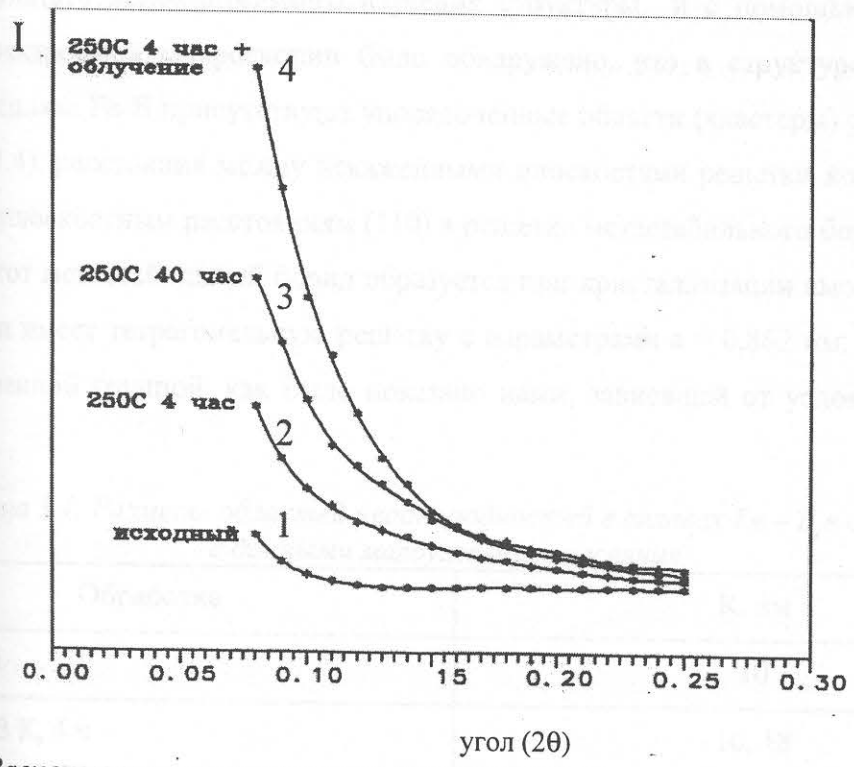


Рис.3.2. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей сплавом $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ от его обработки в аморфном состоянии

неоднородностей электронной плотности. На рис. 3.2 кривая 2 соответствует интенсивности малоуглового рассеяния образцом, отожженным при 523 К в течение 4 ч, а кривая 3 - отожженным при 523 К в течение 40 ч. Размеры областей неоднородности, оцененные по

соответствующим кривым Гинье, представлены в таблице 3.1. В пределах точности экспериментов кривые для сплавов $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ не различались.

По данным большеугловой дифракции рентгеновских лучей и дифракции электро-

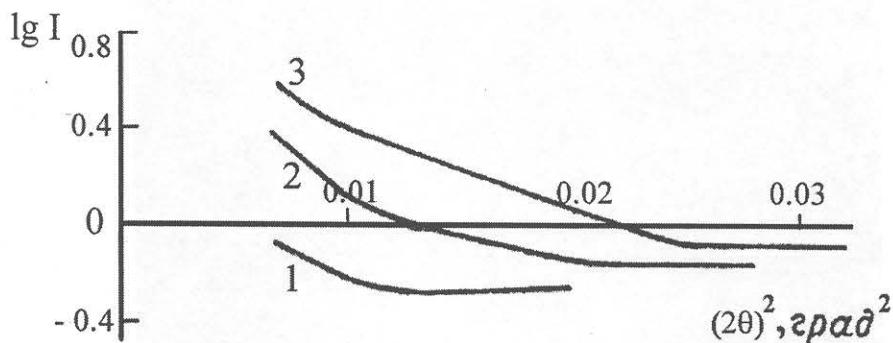


Рис.3.3. Зависимость $\lg I$ от $(2\theta)^2$ для аморфных сплавов: 1-исходный, 2 – после отжига 523 К, 4 ч, 3 – после отжига 523 К, 4 ч и облучения.

нов сплав после таких обработок оставался аморфным в то время как данные малоуглового рассеяния свидетельствовали о наличии областей неоднородности электронной плотности.

В результате дополнительного изучения структуры и с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии было обнаружено, что в структуре отожженного аморфного сплава Fe-B присутствуют упорядоченные области (кластеры) размером около 3 нм (рис. 3.4), расстояния между искаженными плоскостями решетки которых соответствуют межплоскостным расстояниям (110) в решетке метастабильного борида Fe_3B (0,61 нм)[196]. Этот метастабильный борид образуется при кристаллизации аморфных сплавов Fe - B [53] и имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,862$ нм; $c = 0,428$ нм и пространственной группой, как было показано нами, зависящей от условий термообработки.

Таблица 3.1. Размеры областей неоднородностей в сплавах Fe – B в соответствии с данными малоуглового рассеяния

Обработка	R, нм
исходный	10
Отжиг 523 К, 4 ч	10, 18
Отжиг 523 К, 40 ч	6, 11, 18
Отжиг 523 К, 4 ч + облучение	11

Аналогичные изменения мы наблюдали и при отжиге аморфных сплавов системы Co-Fe-Si-B. Соответствующая зависимость в координатах Гинье указывает на более ши-

рокое распределение по размерам областей неоднородностей в этом сплаве. На ней мож-

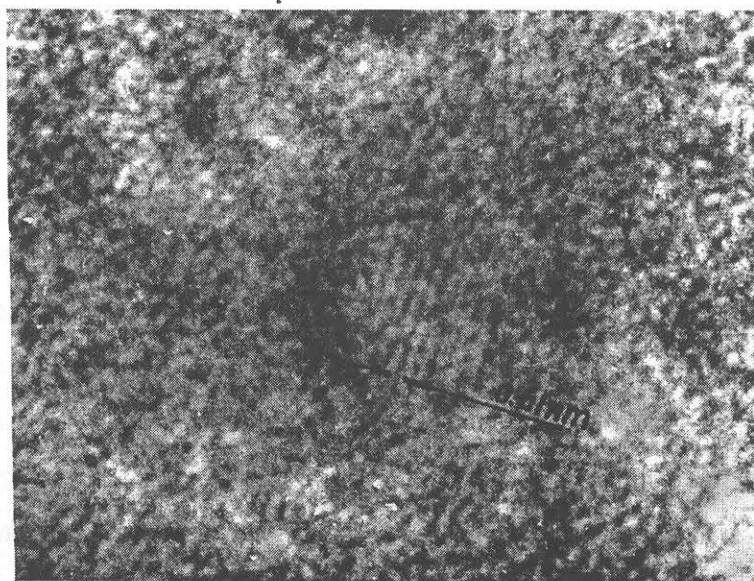


Рис.3.4. Высокоразрешающее изображение структуры отожженного аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$

но выделить 2 небольших линейных участка, которым отвечают размеры областей 7 и 12 нм, однако определение размеров в этом случае носит лишь оценочный характер.

Проанализируем полученные результаты. Как известно, данные малоуглового рассеяния указывают на существование в сплаве неоднородностей электронной плотности, однако не позволяют однозначно судить о природе объектов, вызывающих флуктуации электронной плотности. Ими могут быть кластеры (упорядоченные области), области пониженной плотности, поры и т.д. В соответствии с приведенными выше данными образцы отожженных аморфных сплавов содержат, в основном, неоднородности двух размеров: ~ 10 нм (1) и ~ 18 нм (2). Однако следует отметить, что используемый в данной работе интервал углов рассеяния не позволяет делать какие-либо заключения о наличии неоднородностей больше ~ 50 нм и меньше ~ 4 нм.

Нам удалось с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии обнаружить в отожженном аморфном сплаве области, расстояние между искаженными плоскостями которых совпадает с межплоскостным расстоянием (110) тетрагонального метастабильного борида Fe_3B (см. рис. 3. 4). Но следует помнить, что высокоразрешающая электронная микроскопия позволяет определить размер только отдельных упорядоченных областей; при этом невозможно определить, к какому из двух возможных типов размеров (1 или 2) относятся данные области. Однако можно заключить, что по крайней мере часть

неоднородностей, вызывающих малоугловое рассеяние, обусловлена наличием областей, упорядоченных по типу Fe_3B .

Вполне вероятно, что в сплавах существуют не только упорядоченные области типа Fe_3B , но и другого типа, например $\alpha\text{-Fe}$. В данном случае наблюдение областей, упорядоченных по типу $\alpha\text{-Fe}$ ($d_{\text{max}} = 0.202 \text{ нм}$), невозможно из-за выбранных условий электронно-микроскопического исследования, при которых сознательно ограничивались поисками упорядоченных областей с большими межплоскостными расстояниями.

Наличие упорядоченных областей по типу Fe_3B в аморфном сплаве не является неожиданным, так как известны косвенные признаки, указывающие на это. Существование кластеров в аморфных сплавах предполагалось в работах [197-200]. Отличием данной работы является то, что «кластеры» Fe_3B в аморфной структуре наблюдались экспериментально. Существование кластеров в структуре аморфных сплавов свидетельствует о ее неоднородности или наличии так называемого «фазового расслоения». На существование фазового расслоения при нагреве до кристаллизации свидетельствует и появление плеча на основном максимуме на дифракционных кривых. Было обнаружено, что это плечо со стороны меньших углов дифракции появлялось после длительного отжига (523 К, 225 ч). В сплавах Fe-B присутствует только один металл и один металлоид. Радиус первой координационной сферы в фазах ($\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B), возникающих при кристаллизации аморфных сплавов и имеющих одинаковую подрешетку железа одинаков. Поэтому если считать, что кластеры в аморфной матрице имеют порядок по типу возникающих при кристаллизации фаз, то разница на дифракционных кривых может быть просто не видна.

В сплавах системы Fe-Co-Si-B на картинах большеугловой дифракции плечо со стороны меньших углов дифракции ($S = 27.9 \text{ нм}^{-1}$) появляется после часовых отжигов при 623 К – 673 К. Плечо не является ярко выраженным, поэтому можно считать, что фазовое расслоение в этом сплаве перед кристаллизацией происходит в незначительной степени.

3.1.3. Влияние облучения на структуру и свойства

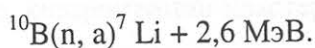
Как показано ранее, в структуре аморфных сплавов присутствуют неоднородности (кластеры). В этой связи представляется интересным изучить изменение такой структуры при внешних воздействиях, при которых воздействию подвергаются именно кластеры. С этой целью образцы со сформированной кластерной структурой подвергались облучению нейтронами. Изменение структуры и свойств оценивали также по изменению пластично-

сти сплавов, полагая, что наличие в структуре более жестких и анизотропных областей (кластеров) должно в значительной степени определять их механические свойства.

Отожженные образцы сплава Fe - В облучались тепловыми нейтронами (доза $3 \cdot 10^{17}$ см⁻²; температура при облучении не превышала 423 К). Для оценки пластичности использовалась деформация на изгиб. Пластичность оценивалась по радиусу изгиба образца в момент разрушения. После облучения отожденного сплава Fe - В нейтронами картина малоуглового рассеяния изменилась. Было обнаружено заметное увеличение интенсивности рассеяния во всем исследованном интервале углов (см. рис.3.2 кривая 4). Однако на соответствующей кривой Гинье (см. рис.3.3) можно выделить лишь один линейный участок, которому отвечают области неоднородности ~ 11 нм. Видно также, что присутствуют и меньшие по размеру области с широким распределением по размерам.

Обращает на себя внимание тот факт, что после облучения аморфного сплава нейтронами в нем не обнаружены более крупные области неоднородности. В принципе, это может быть связано с тем, что наблюдаемые до облучения области очень сильно выросли (более 50 нм) и из-за ограниченности исследуемых углов рассеяния не наблюдаются, и образовались новые области. Однако такое объяснение кажется маловероятным, так как не обнаружены никакие области больших промежуточных размеров. Не обнаружены такие области и при электронно-микроскопическом исследовании. Представляется более логичным связать наблюдаемые изменения малоуглового рассеяния со следующими причинами.

При облучении аморфных сплавов Fe - В, в которых бор имеет обычный изотопный состав, то есть $\sim 80\%$ ^{11}B и 20% ^{10}B , в них идет ядерная реакция



В результате этой реакции образуются высокоэнергетичные осколки деления. Эти осколки могут разрушать существующие в аморфном сплаве упорядоченные области, делая структуру более однородной. Поэтому естественно связать отсутствие в облученном аморфном сплаве более крупных упорядоченных областей с их разрушением в процессе «внутреннего облучения» атомами Li и He. Увеличение общей интенсивности рассеяния может быть связано с образованием новых упорядоченных областей как вследствие повышения диффузионной подвижности атомов из-за увеличения неравновесности сплава при облучения, так и из-за разбиения более крупных областей. В работе [200] разбиением

кластеров при облучении объясняли увеличение пластичности сплава Fe - Ni - P - В после облучения. Однако эти объяснения были предположительными и не подкреплялись прямыми экспериментальными наблюдениями.

Пластичность исследованных нами сплавов Fe - В после облучения уменьшалась, радиус изгиба образцов до разрушения составлял 0,7 и 1,9 мм до и после облучения соответственно. Если считать, что крупные области неоднородности при облучении были разрушены, то можно предположить, что не они ответственны за ухудшение механических свойств сплава. При облучении, с одной стороны, могут разрушаться крупные неоднородности (что, естественно, не должно ухудшать механические свойства), но с другой стороны, возрастает термодинамическая нестабильность сплава, структура сплава при облучении удаляется от равновесного состояния (энтальпия кристаллизации облученного сплава, как было получено нами, больше энтальпии кристаллизации необлученного), вследствие чего могут ускоряться различные атомные перестройки. Исходя из изложенного, можно предположить, что охрупчивание аморфных сплавов Fe - В может быть связано с изменением состояния аморфной матрицы (возможно, с изменением типа связи), а не с большими «кластерами».

3.1.4. Зависимость кристаллизационных характеристик сплавов от их облучения аморфном состоянии

Как было показано ранее, в аморфных сплавах имеются области с отличным от матрицы ближним (средним) порядком – кластеры. Облучение приводит к изменению характеристик сплава и, в том числе, концентрации кластеров. Если есть взаимосвязь структуры аморфной фазы и возникающих при ее распаде кристаллических фаз, то процессы кристаллизации в облученных и необлученных сплавах должны отличаться. Влияние облучения на структуру аморфного состояния приводит к изменению процессов зарождения и роста кристаллических фаз, происходящих при последующем нагреве облученного сплава. Некоторые экспериментальные данные о связи изменений в структуре аморфного состояния в результате облучения с последующими процессами формирования кристаллических фаз приведены ниже

Сплавы Fe-B

Обнаружено, что в доэвтектических сплавах Fe-B облучение приводит к изменению долей материала, кристаллизующегося по разным реакциям кристаллизации. Так в исходном сплаве $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ тепловой эффект кристаллизации составил 128 Дж/г. После облучения - 147 Дж/г.

Изменяются соотношения фаз, образовавшихся по разным реакциям кристаллизации. Это может свидетельствовать как об изменении состава образующихся фаз (в пределах их гомогенности), так и изменении в результате облучения зависимости свободной энергии аморфного сплава от состава, что и приводит к перераспределению долей фаз, образующихся по разным реакциям. Получено, что отношение долей аморфного сплава, кристаллизующихся по разным реакциям, равно:

эвтектическая/первичная после отжига при температуре облучения - 0.75,

эвтектическая/первичная после облучения - 0.62.

Также меняются кинетические параметры процессов образования и зарождения фаз. В результате облучения температура кристаллизации уменьшилась с 675 К до 644 К (первичная кристаллизация), температура начала эвтектической кристаллизации повысилась на 5 градусов. Данные о кристаллизационных характеристиках других сплавов системы Fe-B представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Характеристики кристаллизации сплавов системы Fe-B при скорости нагрева 20 К/мин

Состав сплава	Температура начала кристаллизации, T_x^1 , К	Температура максимума пика первичной кристаллизации, $T_{\max}^1$, К	Температура начала эвтектической кристаллизации T_x^2 , К	Температура максимума пика эвтектической кристаллизации $T_{\max}^2$, К	Тепловой эффект кристаллизации, ΔH , Дж/г
$\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$	702	720	727	737	210
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, 5К/мин	689	703		718	198
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$			713	722	204

Таким образом, облучение, воздействуя на структуру аморфной фазы, приводит к ее изменению, что проявляется при ее кристаллизации. Наши эксперименты показали, что облучение приводит к понижению стабильности аморфной фазы.

3.2. Влияние второго металлоида на структуру аморфных сплавов на основе Fe

На сплавах системы Fe-B-P изучалось влияние на структуру аморфных сплавов и ее стабильность второго металлоида. В качестве основы использовались сплавы системы Fe-B, превращения в аморфной структуре сплавов которой описаны в предыдущем разделе и кристаллизационное поведение которой детально изучено [53]. В качестве второго металлоида использовался фосфор. Этот выбор обусловлен известной склонностью фосфора к образованию сегрегаций. Поэтому представлялось важным изучить влияние такого компонента на структуру и стабильность аморфных сплавов.

Изучение структуры сплавов системы Fe-B-P проводилось на сплавах двух составов: $\text{Fe}_{83}\text{B}_7\text{P}_{10}$ (1) и $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$ (2) [201]. Оба сплава после получения были аморфными. На рентгенограммах присутствуют интенсивный первый диффузионный максимум, отвечающий дифракционному вектору $S=30.9 \text{ нм}^{-1}$, и несколько последующих существенно более слабых максимумов. После отжига при 523 К в течение 1 ч на рентгенограммах сплава 1 появляется дополнительный диффузный максимум при $S = 28.4 \text{ нм}^{-1}$ (рис 3.5). На рентгенограммах сплава 2 после такой термообработки изменений не наблюдалось. Было обнаружено, что с увеличением температуры отжига и/или его длительности интенсивность дополнительного максимума возрастает.

Данные по большеугловой дифракции находились в соответствии с данными по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей.

На рис. 3.6 представлены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей сплавами 1 и 2 в исходном состоянии и после отжига. Интенсивность рассеяния исходными образцами практически совпадает с фоном. Это свидетельствует об однородности сплавов. После отжига при 603 К в течение 1 ч малоугловое рассеяние увеличивается, причем в сплаве 1 интенсивность рассеяния примерно в 1,5 раза больше, чем в сплаве 2.

Размер областей неоднородности, обуславливающих малоугловое рассеяние, в обоих сплавах составляет 2,0 - 2,5 нм. Как уже было отмечено, на рентгенограммах сплава 2 после такой термообработки изменений не наблюдалось.

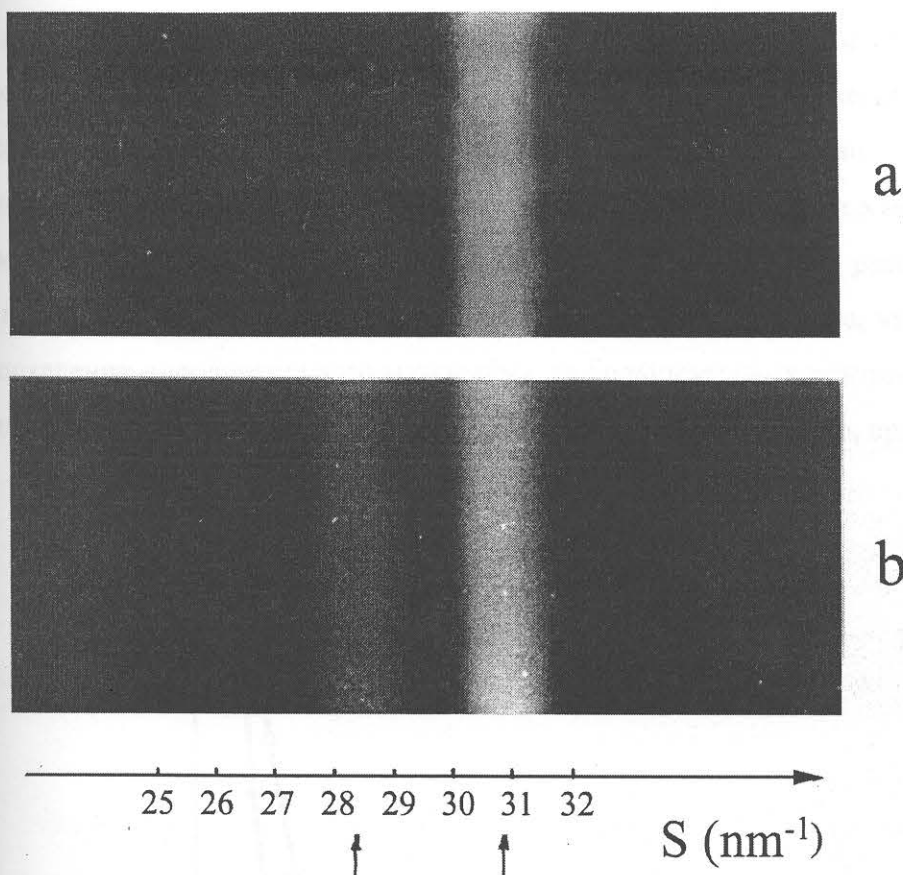


Рис.3.5. Рентгенограммы сплава $Fe_{83}B_7P_{10}$: *a* – исходный образец, *b* – образец после отжига 523 K, 1 ч

Как было указано ранее, малоугловое рассеяние в исходных аморфных сплавах практически совпадало с фоном, т. е. исходные аморфные сплавы являются достаточно однородными, в них отсутствуют (во всяком случае в заметном количестве) области неоднородности электронной плотности. Именно в этом сплаве после отжигов появляется дополнительный диффузный максимум на большеугловых рентгенограммах.

В принципе, как уже отмечалось, появление малоуглового рассеяния может быть обусловлено микрокристаллами, порами или фазовым расслоением в пределах аморфного состояния, главное, чтобы были вариации электронной плотности. Но по данным большеугловой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии после таких термообработок сплавы остаются аморфными, в них не обнаружено образования микрокристаллов или пор в количестве, необходимом для возникновения малоуглового рассеяния наблюдаемой интенсивности. Тогда возрастание интенсивности малоуглового рассеяния при отжиге обусловлено, очевидно, фазовым расслоением в аморфной матрице: образованием областей с отличным от матрицы типом ближнего порядка и, возможно, со

ставом. В пользу этого предположения свидетельствует и появление на рентгенограммах сплава 1 дополнительного диффузного максимума. С повышением температуры отжига степень расслоения возрастает, что проявляется в увеличении интенсивности дополнительного диффузного максимума. Подобные изменения структуры, хотя и в меньшей степени, видимо, происходят и в сплаве 2, где малоугловое рентгеновское рассеяние тоже увеличивается после отжига, но здесь они выражены недостаточно сильно, чтобы это выразилось в появлении дополнительного максимума на большеугловых рентгенограммах.

Очевидно, что склонность к концентрационному перераспределению, приводящему

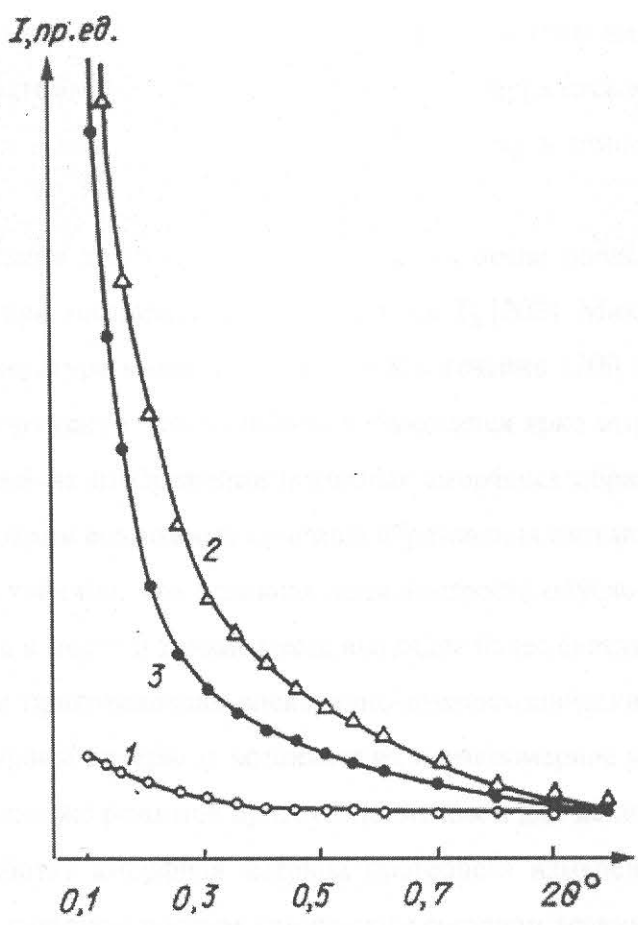


Рис.3.6. Интенсивность малоуглового рассеяния аморфными сплавами Fe-B-P (1 и 2) в исходном состоянии (кривая 1) и после отжига при 603 К в течение 1 часа (сплав 1 – кривая 2 и сплав 2 – кривая 3)

к появлению образцов с разным типом ближнего порядка, увеличивается с повышением в сплаве концентрации фосфора.

3.3. Фазовое расслоение в пределах аморфного состояния (система Ni-Mo-P)

В предыдущих разделах было показано влияние фосфора на структуру аморфных сплавов. Причем было найдено, что в пределах аморфного состояния происходит образо-

вание областей с разной электронной плотностью (т.е. происходит фазовое расслоение) и концентрация таких областей увеличивается с продолжительностью и температурой обработки в аморфном состоянии. Такое поведение предполагает, в принципе, диффузионное развитие процесса. Но существуют кинетические ограничения, связанные с тем, что во избежание кристаллизации температура отжига не должна быть слишком высока, а время слишком велико. Однако при переходе через T_g диффузионная подвижность резко возрастает, и можно ожидать, что фазовое расслоение в аморфном состоянии при отжиге в температурном интервале $T_g < T < T_x$ может происходить в большей степени. Поэтому в качестве следующего объекта исследования эволюции структуры аморфных сплавов были выбраны сплавы системы Ni-Mo-P, в которых температура стеклования ниже температуры кристаллизации и можно проводить термообработку в температурном интервале $T_g < T < T_x$.

Структура образцов этого сплава исследовалась после отжигов в пределах аморфного состояния при температурах выше и ниже T_g [202]. Микрофотография структура образца при температуре выше T_g (при 708 К в течение 1200 с) показана на рис. 3. 8а. Видно, что на изображении этого образца наблюдается ярко выраженный пятнистый контраст. В то же время на изображении исходных аморфных образцов пятнистого контраста не было. Рассмотрим возможные причины образования пятнистого контраста.

Не исключено, конечно, что основная доля контраста обусловлена вариацией толщины образца от места к месту и тонкие места выглядят более светлыми. Однако возникает вопрос, почему при приготовлении электронно-микроскопических образцов после отжига в этом температурном интервале возникает их неравномерное утонение (при использовании абсолютно таких же режимов приготовления как и для исходных образцов)? Следовательно, при обработке аморфная матрица претерпела изменения, и неравномерное утонение, может быть связано с разным химическим составом травимых областей.

Для того, чтобы понять наблюдаемые явления, проследим за дальнейшей эволюцией структуры при нагреве и по продуктам кристаллизации и их расположении попытаемся получить данные о структуре аморфного состояния.

Кристаллизация сплава начинается в местах, которые выглядят на микрофотографиях более светлыми. В этих местах образуются кристаллы ГЦК твердого раствора Mo в Ni нанокристаллы непосредственно граничат друг с другом, и между ними нет зоны аморфной фазы. На рис. 3.7 представлено изображение таких мест: на рис. 3.7 в - с меньшим увеличением, на рис. 3.7 с - высокоразрешающее изображение. Следует отметить, что кристаллизация происходила до утонения образцов, поэтому неравномерное распределение

кристаллов на начальных стадиях кристаллизации - их появление в светлых местах, никак с толщиной образца не связано.

Были предприняты специальные попытки исследовать структуру образца с пятнистым контрастом. Следует отметить, что такой контраст возникал всегда на образцах, отожженных в температурном интервале между T_g и T_x . Для изучения структуры были использованы картины микродифракции, полученные с участков образца с пятнистым контрастом. Размер участка образца, формирующего картину, составлял 50 нм. Серия дифракционных картин была получена в идентичных дифракционных условиях, за чем осуществлялся специальный контроль. Затем полученные картины были оцифрованы. Вектор рассеяния (дифракции), соответствующий максимуму интенсивности основного диффузного кольца, измерялся с использованием специальных компьютерных программ обработки изображений.

Было обнаружено, что вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности диффузного гало от аморфной фазы, менялся от одной области образца к другой. Максимальное изменение вектора рассеяния ΔS ($S = 4\pi \sin \theta / \lambda$), где θ - угол рассеяния, λ - длина волны) составляло 0.63 nm^{-1} . К сожалению, мы не можем поставить в соответствие определенным значениям вектора рассеяния участок образца с тем или иным типом контраста; в ряде случаев области перекрывались, а величины векторов рассеяния имели непрерывное распределение. Однако не вызывает сомнений, что величины векторов рассеяния, соответствующих максимумам интенсивности диффузных колец, изменяются при переходе от одной области аморфного образца к другой.

При исследовании структуры образцов методом рентгенографии наблюдали аналогичные изменения дифракционной картины. На рис. 3.8 показаны первые диффузные максимумы для исходного (кривая 1) и отожженного (кривая 2) образцов. Положение диффузного максимума исходного аморфного образца соответствует $S = 30.6 \text{ nm}^{-1}$. После отжига форма диффузного максимума искажается. Если проанализировать форму максимума отожженного образца, то оказывается, что он может быть описан двумя гауссианами, хотя при этом видно, что наблюдаемая дифракционная картина лучше описывается большим количеством гауссианов, т.е. структура образца может быть охарактеризована целым набором координационных сфер с непрерывно меняющимся радиусом. Еще в большей степени это изменение видно на начальных стадиях кристаллизации (рис.3.9).

Кривая 1 на рис. 3.9 - та же, что и на рис.3.8. Кривая 2 на рис.3.9 соответствует образцу, отожженному при 708K в течение 55 мин. По мере увеличения длительности

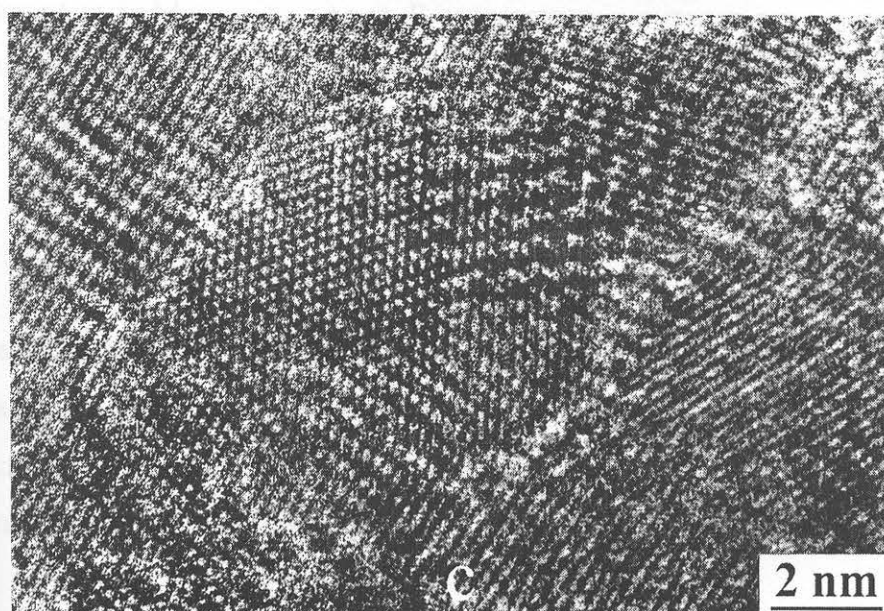
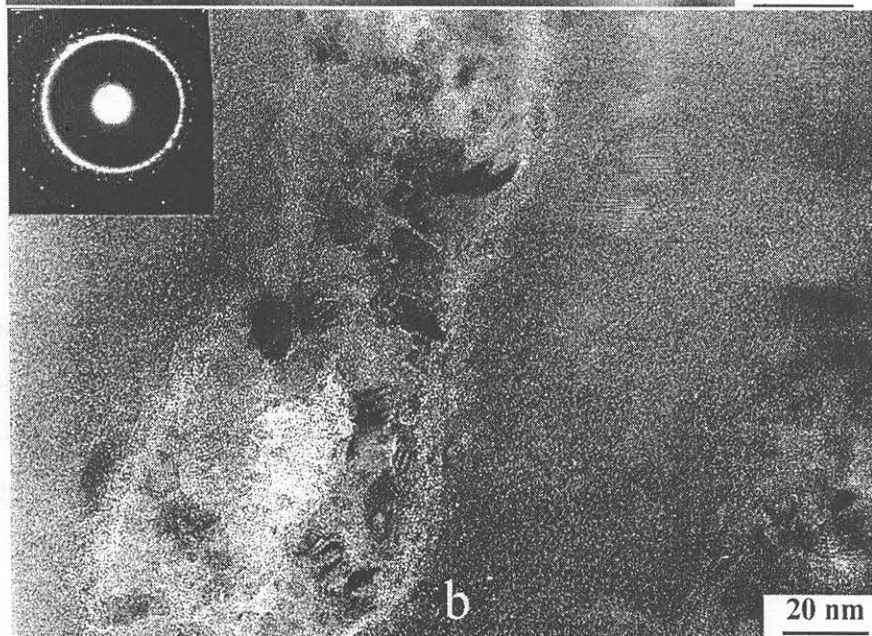
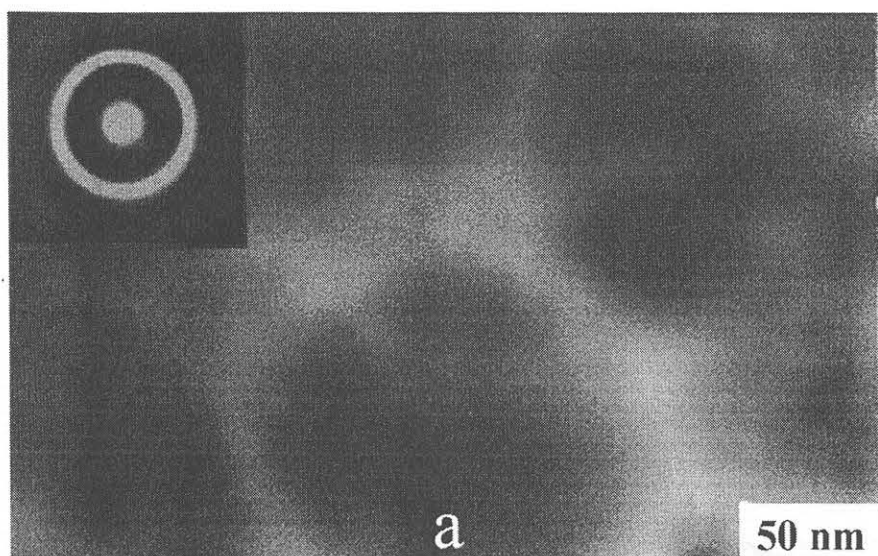


Рис.3.7. Изображения структуры отожженных образцов сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ (а-аморфный образец после отжига при 708 К в течение 1200 с; в,с – частично закристаллизованные при 708 К образцы)

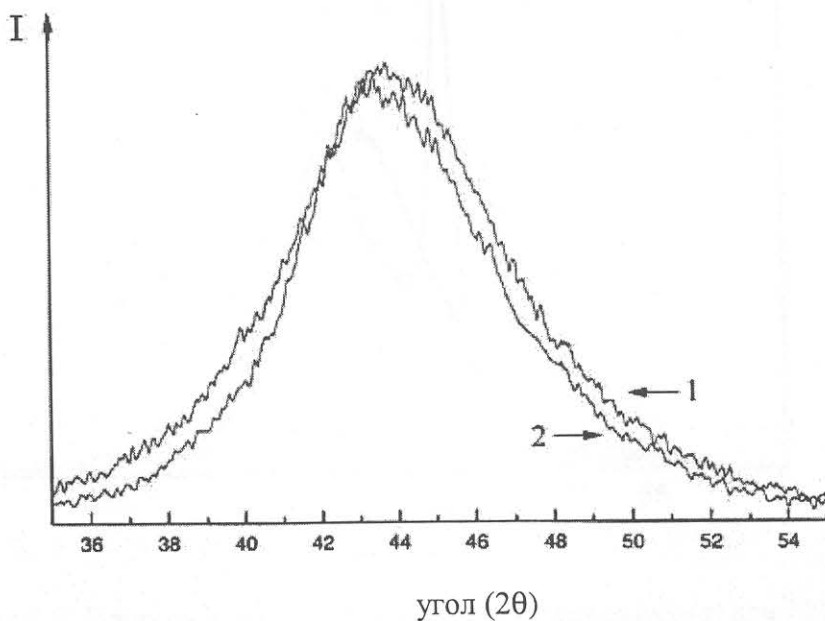


Рис.3.8. Основные максимумы рентгенограмм исходного (1) и отожженного при 608 К образцов аморфного сплава $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$

термообработки точность описания максимума только двумя гауссианами возрастает, причем эти максимумы смещаются в противоположных направлениях.

Можно оценить возможность такого концентрационного перераспределения. Так как процесс должен идти с изменением концентрации, то характерный диффузионный путь

$$L = (Dt)^{1/2},$$

где D – коэффициент диффузии, t – время. В соответствии с литературными данными коэффициент диффузии фосфора в аморфном сплаве при $T = 700$ К примерно равен 10^{-16} м²/с. Следовательно, диффузионный путь за 1200 с составит

$$L = (Dt)^{1/2} = (12 \cdot 10^{-14})^{1/2} \text{ м} \approx 350 \text{ нм}.$$

Это значение по порядку величины хорошо соответствует наблюдаемым областям концентрационного перераспределения (≈ 100 нм). Таким образом, температура и время выдержки достаточны для осуществления концентрационного перераспределения наблюдаемого масштаба и образования областей с разным химическим составом.

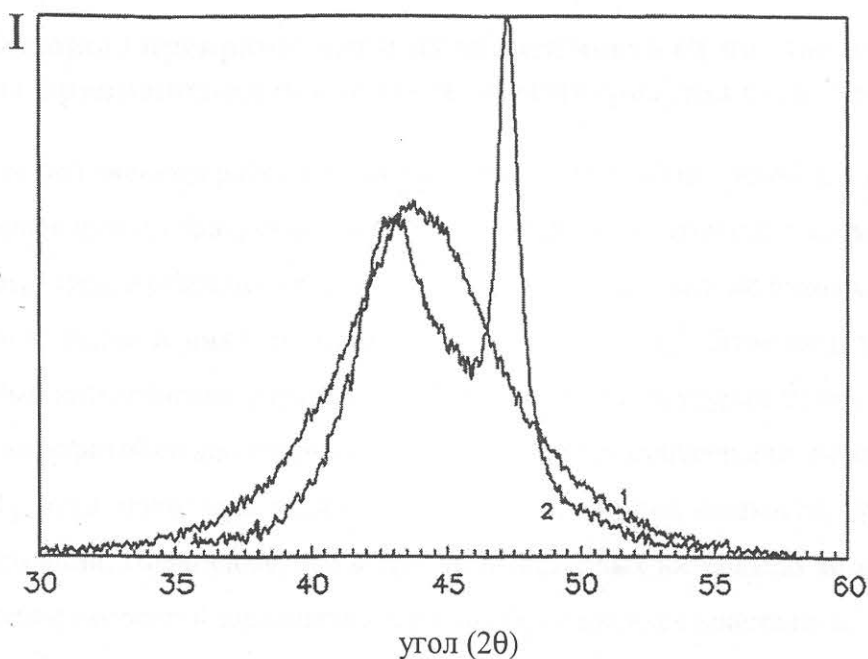


Рис.3.9. Рентгенограммы исходного (1) и отжженного при 708 К в течение 55 мин. образцов

Выводы по главе

1. Исследованы структура аморфных сплавов систем Fe-B, Fe-B -P, Co-Fe-Si-B Ni-Mo-P и ее изменения при нагреве. Показано, что во всех этих сплавах в аморфном состоянии до кристаллизации образуются области неоднородности (кластеры) размером несколько нанометров. Экспериментально обнаружены в аморфных сплавах кластеры, имеющие упаковку атомов, аналогичную возникающим кристаллическим фазам
2. Количество областей неоднородностей (кластеров) увеличивается со временем и длительностью выдержки
3. Концентрация и легкость образования кластеров (фазовое расслоение) увеличивается при добавлении в сплав компонентов, склонных к образованию сегрегаций (фосфор)
4. Изотермическая выдержка сплава в температурном интервале между температурой стеклования и температурой кристаллизации, в интервале, в котором облегчены диффузионные перестройки атомов приводит к увеличению фазового расслоения
5. По структуре кристаллических фаз сделаны предположения о структуре областей ближнего и среднего порядка в аморфных сплавах

Глава 4. Фазовые превращения и их зависимость от положения температуры превращения относительно температуры стеклования

Важным положением работы является подход, связанный с изучением и анализом фазовых превращений и образующихся при кристаллизации структур с точки зрения положения температуры превращения в одном из двух принципиально разных температурных интервалов: выше и ниже температуры стеклования (T_g). Этот подход открывает дополнительные возможности управления образующейся структурой путем воздействия на исходный аморфный сплав, например, проведением кристаллизации в разных условиях. При $T \geq T_g$ сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости, при $T \leq T_g$ - в аморфном состоянии. Полагалось, что в этих температурных интервалах может быть разным соотношение скоростей зарождения и роста образующихся кристаллов.

Выбор объектов исследования

Для изучения зависимости кинетических параметров кристаллизации (скоростей зарождения и роста, длительности инкубационного периода), морфологии и фазового состава образующихся структур от T/T_g были выбраны сплавы систем Cu-Ti, Ni-Mo-B, Ni-Mo-P, Zr-Cu-Ti, в которых $T_x > T_g$, а также модельной системы Fe-B, в сплавах которой при обычных скоростях нагрева $T_x < T_g$ (T_x - температура кристаллизации).

Рассмотрим с этой точки зрения фазовые превращения в сплавах $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$, сплавах систем Fe-B и Fe-B-P. Чем объясняется выбор этих сплавов?

Набор исследуемых сплавов таков, что они претерпевают при нагреве кристаллизацию по всем известным реакциям кристаллизации (первичной, эвтектической и полиморфной). Это обеспечивает необходимую представительность результатов и полноту картины.

Сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$

Во-первых, такие сплавы относятся к наиболее легко получаемым закалкой расплава из бинарных сплавов системы металл-металл. Аморфная структура в сплавах этой системы может образовываться даже при относительно низких скоростях закалки.

Во-вторых, легкость получения сплавов в аморфном состоянии объясняет наличие литературных термодинамических данных, относящихся к отдельным сторонам процесса кристаллизации [203], которые можно использовать при анализе полученных результатов.

В-третьих, этот сплав имеет температуру стеклования $T_g < T_x$. На рис. 4.1 показана термограмма сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, полученная при скорости нагрева 80 К/мин. Стрелочкой на ней показана T_g , которая составляет ≈ 700 К.

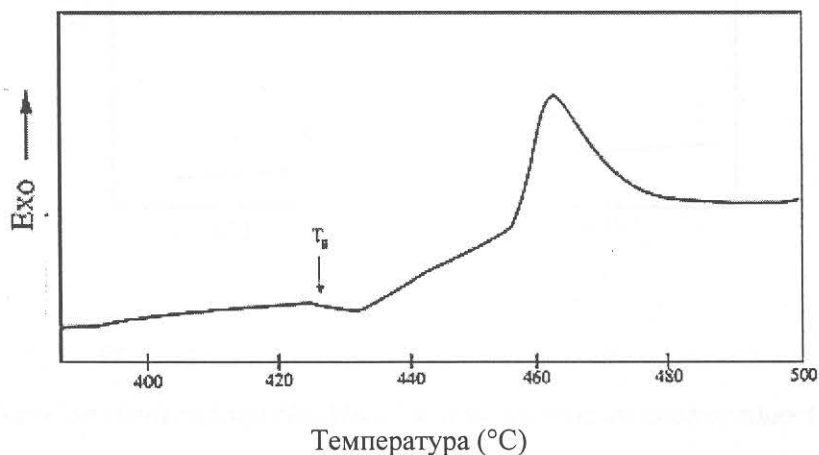


Рис.4.1. Термограмма сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ (скорость нагрева 80 К/мин).

При температуре выше T_g любое стекло (аморфный сплав) переходит в состояние переохлажденной жидкости. Поэтому можно предположить, что фазовые превращения в этих двух принципиально разных температурных интервалах будут контролироваться различными микромеханизмами. Аморфный сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ к тому же плавится конгруэнтно и должен быть относительно стабильным при $T_g < T < T_x$. Кристаллизация в этом сплаве идет по полиморфной реакции.

Сплав $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$

Он интересен тем, что относится к группе крайне немногочисленных сплавов системы металл-металлоид, в которых $T_g < T_x$. Кроме того, в качестве металлоида в этом сплаве присутствует фосфор — элемент, склонный к образованию сегрегаций, и способствующий, как было показано ранее, расслоению аморфной фазы. Кристаллизация в этом сплаве идет по эвтетической реакции. На рис.4.2 приведена термограмма сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ при скорости нагрева 10 К/мин. Температура стеклования указана стрелкой.

Следует отметить, что, хотя температурный интервал $T_x - T_g$ не широк (23 К), но сплав в этом температурном интервале в состоянии переохлажденной жидкости обладает высокой стабильностью: время до начала кристаллизации при этих условиях составляет 40 минут, а соответствующая энергия активации составляет 456 Кдж/моль.

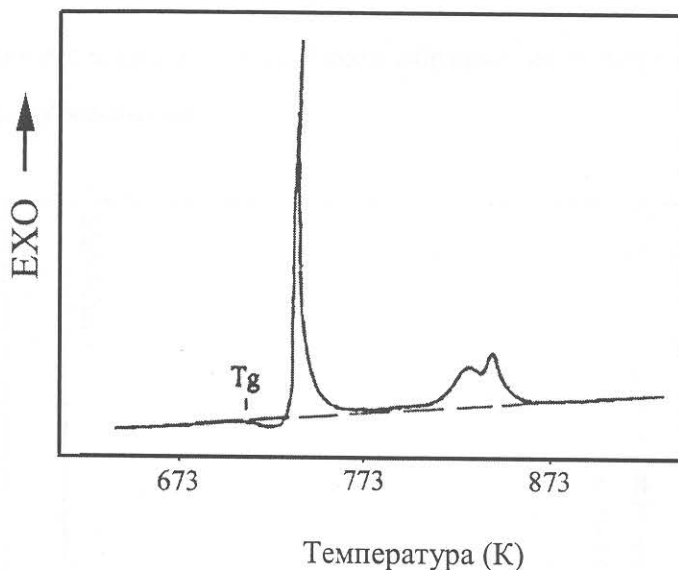


Рис.4.2. Термограмма сплава $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ при нагреве со скоростью 10 К/мин

Сплавы системы Fe-B

Сплавы системы Fe-B, как уже указывалось, относятся к наиболее распространенным аморфным сплавам, фазовые превращения в которых изучены достаточно подробно. В этих сплавах $T_x < T_g$ и исследовать фазовые превращения при $T > T_g$ можно только при особых условиях, например, при кристаллизации в условиях скоростного импульсного нагрева. Поскольку температура кристаллизации более сильно, чем температура стеклования зависит от скорости нагрева, то при очень высокой скорости нагрева (например, при импульсном нагреве) сплавы будут кристаллизоваться из состояния переохлажденной жидкости, а не из аморфного состояния.

В обычных условиях, кристаллизация исследуемых сплавов идет по первичному и эвтектическому механизму.

4.1. Фазовые превращения в аморфных сплавах при температуре ниже температуры стеклования

4.1.1. Морфология и структура возникающих фаз, их зависимость от состава и температуры превращения

Сплав $Cu_{50}Ti_{50}$

При выдержке при $T = 623 - 683\text{K}$ в вакууме или солевой ванне в аморфном сплаве образуются кристаллы $\gamma\text{-CuTi}$, имеющие тетрагональную решетку с параметрами $a = 0.311\text{ нм}$, $c = 0.587\text{ нм}$. Типичная рентгенограмма частично закристаллизованного сплава приведена на рис. 4.3 [204]. Видно, что при кристаллизации образуется только одна фаза

и ее состав совпадает с составом сплава. Таким образом, кристаллизация сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ идет по полиморфному механизму.

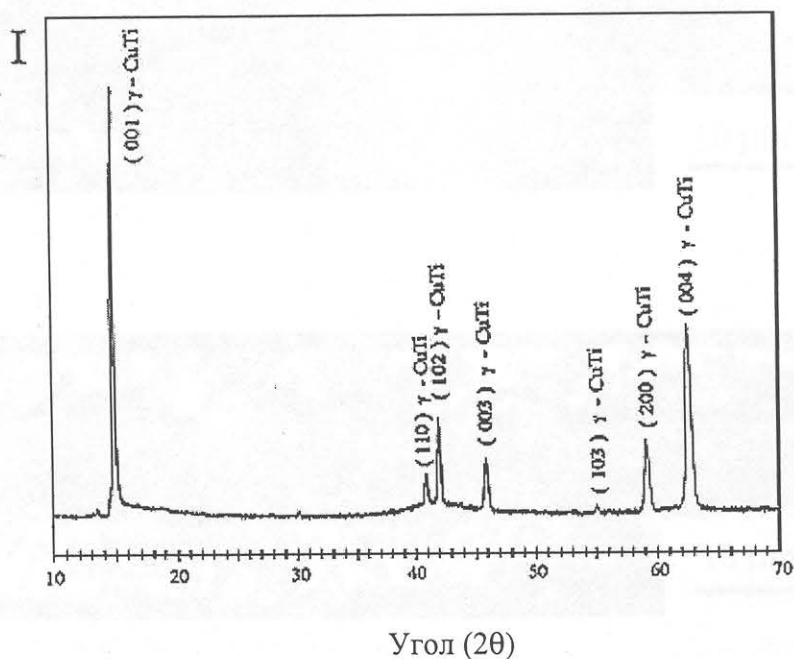
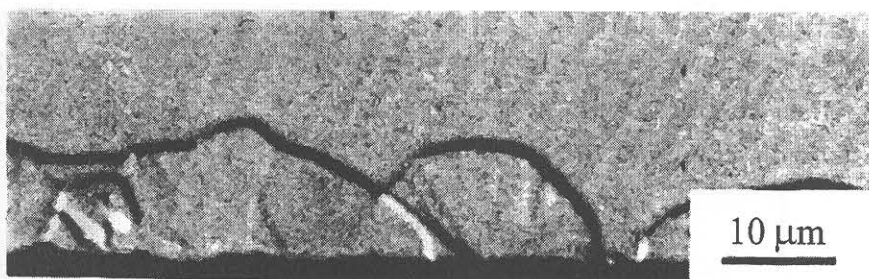


Рис.4.3. Дифрактограмма сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, отожженного 5 мин. при 673 К

Микроструктура частично закристаллизованных в этом температурном интервале сплавов показана на рис. 4.4. Видно, что при низких температурах (585-623 К) имеет место, как правило, зарождение и рост кристаллов с поверхности. Скорость роста кристаллов, зародившихся на поверхности, является постоянной (см. рис.4.5.). Никакого инкубационного периода для этой реакции не наблюдалось, но количество мест зарождения с температурой отжига увеличивалось (можно сравнить рис. 4.4а с рисунками 4.4с или 4.4г).

При температурах около 653К и выше кроме зарождения кристаллов на поверхности происходит их зарождение и в объеме образца. Наблюдаемое распределение кристаллов, зародившихся в объеме образца, по размерам представлено на рис.4.7. Оно является типичным для процесса зарождения с увеличивающейся со временем скоростью зарождения. Из этого распределения следует, что всегда есть несколько кристаллов, которые зарождаются без какого-либо времени задержки (инкубационного периода) τ .

Поверхностная кристаллизация при нагреве аморфных сплавов встречается довольно часто. На поверхности всегда есть места облегченного зародышеобразования. Наиболее часто это связано с локальным изменением состава. В случае сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ возможно, в частности, локальное изменение состава поверхности вследствие



а



б

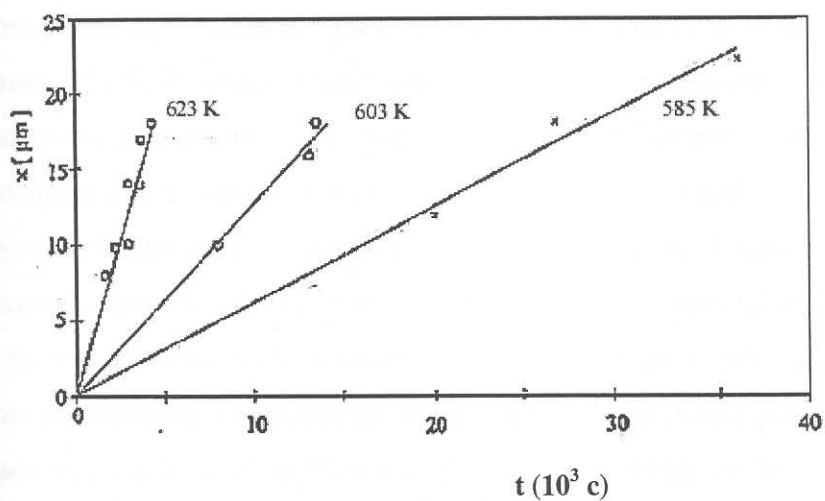


в

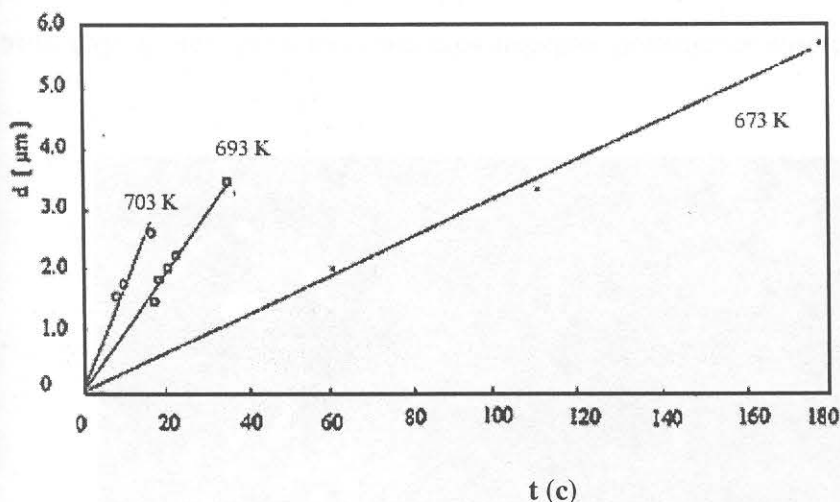


г

Рис.4.4. Поперечное сечение частично закристаллизованных образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ после отжига (а) 685 мин при 585 К, (б) 40 мин при 623 К, (в) 10 мин. при 653, 1 мин. при 683 К.



a



б

Рис.4.5. Скорость роста кристаллов γ -CuTi: (а) при поверхностной кристаллизации, (б) – при объемной кристаллизации

очень сильного взаимодействия Ti с водородом и образованием гидридов. Температурная зависимость скорости роста кристаллов для случая поверхностной кристаллизации показана на рис. 4.5а. Она хорошо описывается уравнением Аррениуса

$$u = u_0 \exp(-Q/RT) \quad 4.1$$

с энергией активации (Q), равной 160 КДж/моль. Предэкспоненциальный фактор для скорости роста составляет $\approx 10^5$ м/с, что достаточно хорошо согласуется с теорией.

Сплав $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$

В соответствии с концентрацией в сплаве металлоида (20 ат.%) он относится к заэвтектическим сплавам. Температура стеклования (T_g) исследуемого сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ ниже температуры кристаллизации (T_x), что следует из термограммы, представленной на

рис. 4.2. Измерения проводились при скорости нагрева образца 10 К/мин. T_g составляет 708К, T_x равна 730 К. Разница между температурами стеклования и кристаллизации не-большая, но этого достаточно для проведения термообработок с целью последующего изучения фазовых превращений в этом температурном интервале.

Структура образца после отжига при 673 К в течение 1 часа изображена на рис. 4.6. После такой термообработки сплав является частично кристаллическим и содержит аморфную фазу и эвтектические колонии, состоящие из двух фаз. При исследованиях в электронном микроскопе «на просвет» аморфная матрица имеет равномерный однородный контраст без каких либо особенностей. Размер колоний составляет сотни нанометров. Они растут до тех пор, пока вся аморфная матрица не оказывается закристаллизованной. В этом случае нет никаких признаков перераспределения компонентов перед на-



Рис.4.6. Микроструктура образца сплава $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ после отжига при 673 К в течение 1 часа

чалом кристаллизации.

Сплавы ситемы Fe-B-P

Аморфные сплавы $Fe_{83}B_7P_{10}$ (1) и $Fe_{83}B_{10}P_7$ (2) были получены в виде лент толщиной 20 мкм закалкой расплава на быстровращающееся стальное колесо диаметром 250 мм. Образцы подвергали изотермическим отжигам при 593-773К в течение разного времени.

При повышении температуры отжига до 673К сплавы начинают кристаллизоваться. В сплаве $Fe_{83}B_{10}P_7$ выделяются кристаллы Fe и тройной фазы $Fe_3B_{0.63}P_{0.37}$,

имеющей тетрагональную решетку пространственной группы $P4_2/p$ с периодами $a=0,8812$ нм, $c=0,4375$ нм [205]. Выделяющиеся на начальных стадиях кристаллизации кристаллы α -Fe имеют параметр решетки $a = 0,2874$ нм, что превышает равновесное значение параметра решетки чистого ОЦК-Fe ($a_0 = 0.2866$ нм).

При кристаллизации сплава $Fe_{83}B_7P_{10}$ образуются также выделения α -Fe и фазы, имеющей ту же структуру, что и тройная фаза в сплаве 2, но с несколько иными параметрами решетки ($a = 0,8880$ нм, $c = 0,4406$ нм). Согласно дифракционным данным наблюдаемая фаза имеет такую же тетрагональную решетку, что и фаза $Fe_3B_{0.63}P_{0.37}$, а также известная тетрагональная фаза Fe_3B с параметрами решетки $a = 0.863$ нм, $c = 0.429$ нм [206], выделяющаяся при кристаллизации аморфных сплавов Fe - B.

Для определения состава этой неизвестной фазы была построена концентрационная зависимость параметров решетки (рис. 4.7), в которой использовались известные данные для фаз Fe_3B , $Fe_3B_{0.63}P_{0.37}$, $Fe_3B_{0.82}P_{0.18}$. Оказалось, что состав выделяющейся фазы можно определить как $Fe_3B_{0.49}P_{0.59}$. Параметр решетки кристаллов α -Fe в этом сплаве составляет $0,2861$ нм. Следует также отметить, что интенсивность линий α -Fe в сплаве $Fe_{80}B_{11}P_9$ меньше, чем в сплаве $Fe_{83}B_{10}P_7$, то есть количество образующихся кристаллов железа в этом сплаве меньше. Морфология выделений при кристаллизации обоих сплавов очень похожа. Кристаллизация идет по эвтектическому типу, и образуются крупные (размером более 10 мкм) эвтектические колонии, состоящие из α -Fe и интерметаллической фазы $Fe_3(B, P)$. Колонии имеют столбчатое строение и между фазами, их образующими, существуют ориентационная взаимосвязь. На электронограммах присутствуют тяжи, связанные с малой толщиной прослоек Fe, находящихся между колонками фазы $Fe_3(B, P)$. На различных электронограммах от выделений фазы $Fe_3(B, P)$ наблюдали дифракционные картины, характерные для структур пространственных групп $I-4$, $P4_2/n$ и P (отсутствуют какие-либо систематические погасания). При температурах ~ 673 К сплавы кристаллизуются с образованием ОЦК-твердого раствора (α -Fe) и интерметаллида $Fe_3(B, P)$. Обращает на себя внимание тот факт, что в сплавах $Fe_{83}B_7P_{10}$ и $Fe_{83}B_{10}P_7$ параметр решетки α -Fe отличается от равновесного в разную сторону: в сплаве $Fe_{80}B_7P_{10}$ он меньше равновесного, а в сплаве $Fe_{83}B_{10}P_7$ больше. Такое различие, по-видимому, связано с превалированием разных компонентов в твердых растворах α -Fe. Известно, что в равновесном состоянии в решетке α -Fe растворяется всего 0,02 ат. % В и 0,026 ат. % Р. В случае быстрой закалки сплава растворимость В и Р в α -Fe может существенно увеличиваться [201].

При отжигах образцы аморфных сплавов помещались в печь, заранее разогретую до за-

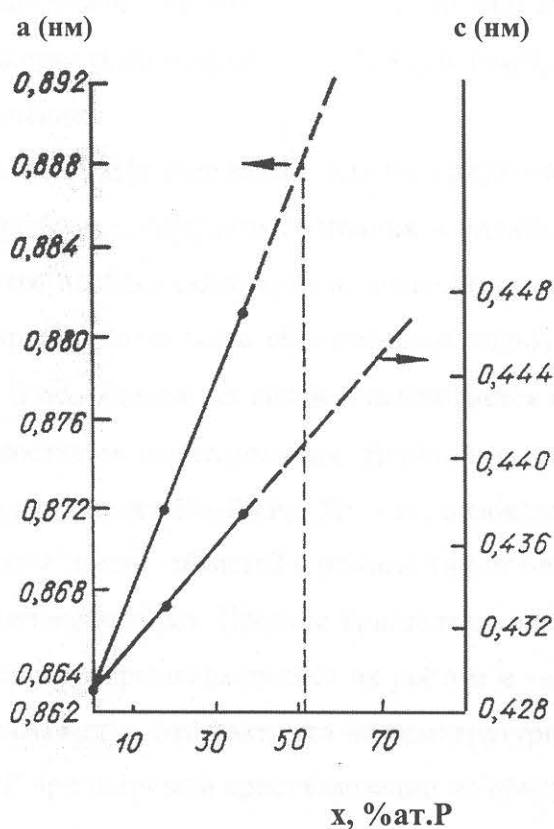


Рис.4.7.Изменение параметров a и c решетки тройной фазы $Fe_3B_{1-x}P_x$ в зависимости от содержания фосфора

данной температуры; их нагрев до температуры, при которой начинается кристаллизация, не превышает 2 - 3 мин. В таких условиях перераспределение компонентов при кристаллизации может не успевать происходить полностью, и вследствие неравновесного захвата В и Р решеткой α -Fe образуется пересыщенный твердый раствор. В сплавах Fe - В образование пересыщенного твердого раствора В в α -Fe приводит как к уменьшению параметра решетки α -Fe [207], так и увеличению, как наблюдалось в данной работе и в [208]. В работе [208] получена концентрационная зависимость параметра решетки α -Fe при образовании пересыщенного твердого раствора В в α -Fe в результате быстрой за-
 калки расплавов Fe - В. На основании этих данных можно заключить, что в сплаве $Fe_{83}V_{10}P_7$ твердый раствор в α -Fe пересыщен бором (~7 %). В сплаве $Fe_{83}V_7P_{10}$ пересы-
 щенный твердый раствор, по-видимому, содержит преимущественно фосфор. Если вос-
 пользоваться законом Вегарда, то получается, что концентрация фосфора составляет

приблизительно 3%. При этих расчетах полагалось, что растворы В и Р в α -Fe двойные, а не тройные.

При последующем отжиге избыточные бор и фосфор выходят из твердого раствора, и параметр решетки α -Fe в сплавах $\text{Fe}_{83}\text{B}_7\text{P}_{10}$ и $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$ приближается к своему равновесному значению.

Как уже отмечалось, дифракционные данные свидетельствуют о том, что при термообработке в пределах аморфного состояния в сплавах образуются области с разным типом ближнего порядка (кластеры) и, очевидно, химическим составом. При нагреве оба сплава кристаллизуются с образованием только двух кристаллических фаз: α -Fe и $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{P})$. В исследованных сплавах наблюдается явная корреляция между составом сплава и составом выделяющейся тройной фазы $\text{Fe}_3\text{B}_{0.49}\text{P}_{0.51}$ в сплаве $\text{Fe}_{80}\text{B}_7\text{P}_{10}$ и $\text{Fe}_3\text{B}_{0.63}\text{P}_{0.37}$ в сплаве $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$. То есть, вероятно, состав образующихся при низкотемпературном отжиге областей с разным типом ближнего порядка, отвечает составу кристаллизующихся фаз. Процесс кристаллизации в этом случае связан с коалесценцией кластеров, сопровождающейся их ростом и увеличением степени упорядочения. На это указывает и тот факт, что на температурной зависимости модуля Юнга сплава Fe - B - P при нагреве и кристаллизации не обнаружено никаких особенностей, связанных с кристаллизацией, таким образом свойства локальных областей аморфного сплава соответствуют макроскопическим свойствам закристаллизовавшегося сплава.

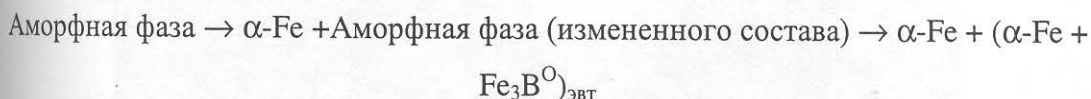
Вследствие этого процесса, в сплаве, содержащем большее количество фосфора и меньшее бора, при кристаллизации образуется тройная фаза также с большим содержанием фосфора и меньшим бора. Такое кристаллизационное поведение сплавов систем Fe - B - P является в полной мере реализацией взаимосвязи структуры аморфного состояния и возникающих кристаллических фаз.

Сплавы Fe-B

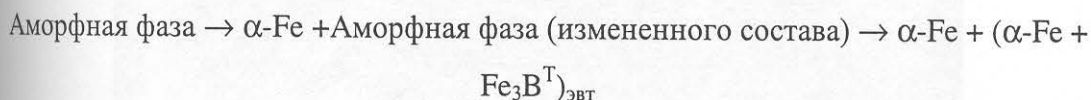
Как уже отмечалось, в этой системе при обычно используемых условиях нагрева или отжига $T_x < T_g$. При этих условиях ($T < T_g$) кристаллизация аморфных сплавов этой системы исследована подробно. Данных, как наших собственных [209], полученных в ходе выполнения работы, так и литературных очень много, например, [53]. Мы не будем приводить их все, отметим только наиболее существенные.

1. Кристаллизация сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ доэвтектического состава ($x < 17.5$) происходит в соответствии со следующей схемой:

1. при температуре $T \leq 550 \text{ K}$:



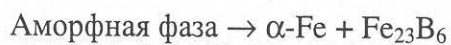
2. при температуре T , находящейся в интервале $550 \text{ K} \leq T \leq 820 \text{ K}$:



Выше использовались следующие обозначения: $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ – борид, имеющий орторомбическую решетку пространственной группы Pnmp параметрами $a = 0.543 \text{ нм}$, $b = 0.666 \text{ нм}$, $c = 0.445 \text{ нм}$. $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ – борид, имеющий тетрагональную решетку с параметрами $a = 0.862 \text{ нм}$, $b = 0.428 \text{ нм}$. Пространственная группа решетки этого борида, как показано нами [210], при увеличении длительности термообработки меняется в следующей последовательности: $\text{I4-} \rightarrow \text{P4/2n} \rightarrow \text{P}$, где P – пространственная группа решетки, для которой отсутствуют какие-либо систематические погасания. $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B})$ обозначает эвтектические колонии, состоящие из двух названных фаз.

Образующаяся на стадии 2 структура представлена на рис.4.8. На микрофотографии образца частично закристаллизованного сплава хорошо видны все составляющие – дендритные кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ и эвтектические колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}})_{\text{эвт}}$

3. при температуре T , находящейся в интервале $820 \text{ K} \leq T \leq T_g$:



То, что кристаллизация начинается только при такой высокой температуре, достигается применением высоких скоростей нагрева образца. При этом используется зависимость температуры кристаллизации от скорости нагрева: чем выше скорость нагрева, тем выше температура кристаллизации. Структура образца сплава после импульсного нагрева до температуры $\sim 820 \text{ K}$ показана на рис.4.9. На микрофотографии видны дендритные кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ и выделения, имеющие сложную структуру. Эти образования имеют центральную часть (ядро), представляющую собой в соответствии с данными, полученными при расчете электронограммы (рис.4.9 б), твердый раствор бора в железе в оболочке из интерметаллического соединения Fe_{23}B_6 (рис.4.9 в).

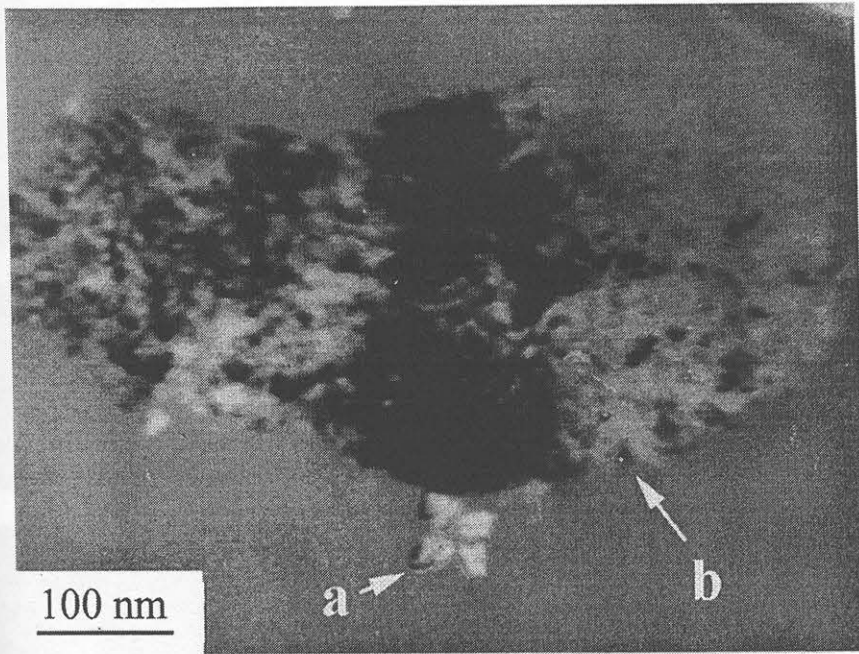
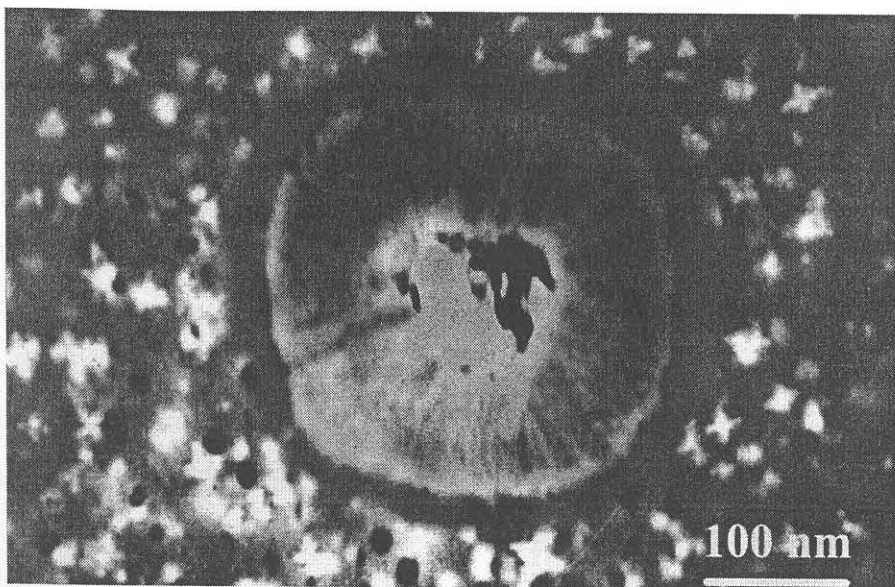


Рис.4.8. Микроструктура частично закристаллизованного аморфного сплава $Fe_{83}B_{17}$: а – кристалл α -Fe, б – колония $(\alpha\text{-Fe} + Fe_3B^T)_{\text{эвт}}$

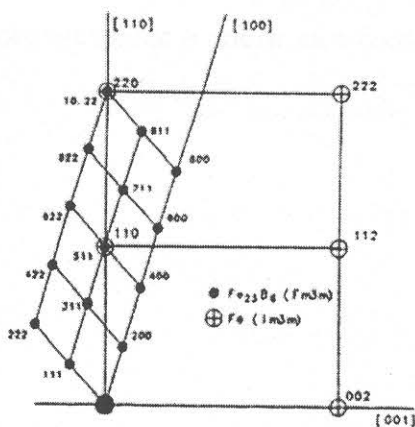
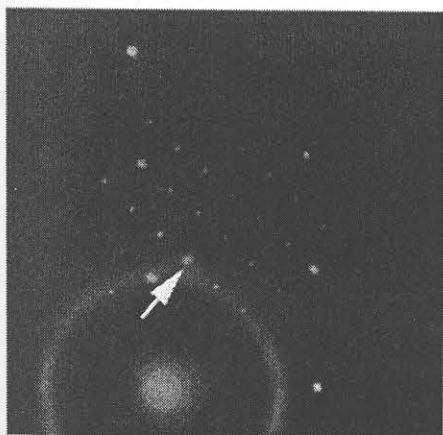
Между этими выделениями и кристаллами α -Fe имеется зона аморфной фазы толщиной 50 – 100 нм. Обсудим более подробно возможный механизм образования наблюдаемой структуры.

По нашему мнению, механизм образования следующий. Кристаллизация (по крайней мере ее начальный этап) начинается с образования ядра из раствора бора в железе. Судя по параметру решетки (0.291 нм), содержание бора в нем меньше, чем в сплаве, и составляет, по нашим оценкам 8—9 %. Содержанию 15 % (как будет показано далее) соответствует постоянная решетки $a = 0.294$ нм (постоянная решетки α -Fe = 0.287 нм). Эта оценка делалась в предположении о линейной зависимости параметра решетки от концентрации бора. Конечно, применение закона Вегарда в данном случае возможно только для получения оценочного, а не точного значения концентрации.

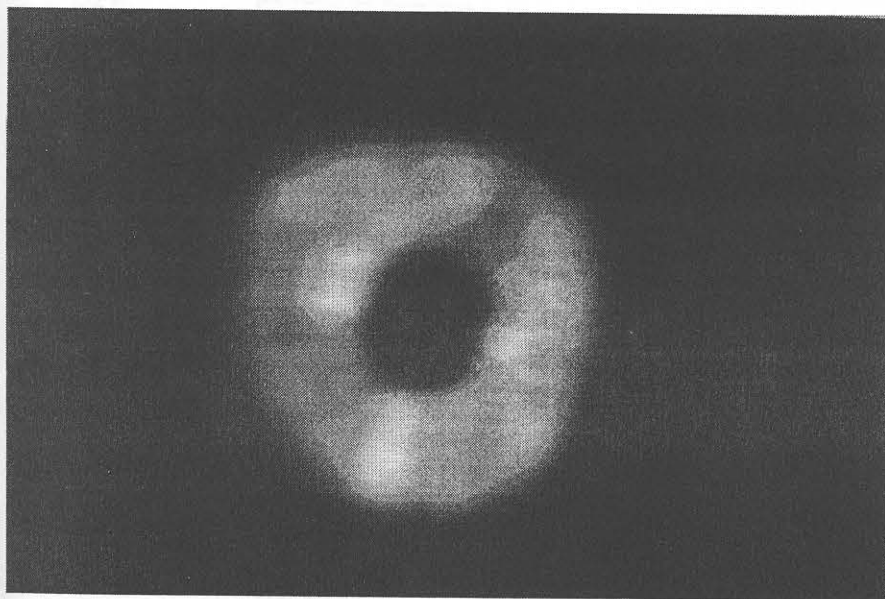
Во время роста ядра происходит обогащение окружающей матрицы бором. Из этой обогащенной матрицы при кристаллизации, которая уже может идти, а также во время охлаждения, в зоне, прилегающей непосредственно к ядру, выделяется фаза $Fe_{23}B_6$. По мере удаления от этой зоны концентрация бора уменьшается от примерно соответствующей составу $Fe_{23}B_6$ на границе с ней до примерно 17.5 % В (при уменьшении концентрации бора от 17.5 %, который соответствует эвтектическому составу, происходит изменение типа кристаллизации от эвтектической к первичной). Поэтому при дальнейшем



а



б



в

Рис.4.9. Структура образца $Fe_{85}B_{15}$ после импульсного нагрева до 820K: (а) – светопольное изображение, (б) – микродифракция и ее схема, стрелкой указан рефлекс фазы $Fe_{23}B_6$, в котором получено темнопольное изображение – (в)

удалении от ядра сплав претерпевает первичную кристаллизацию с образованием дендритов α -Fe. Зона вокруг фазы Fe_{23}B_6 может оставаться аморфной, так как в ней должна протекать эвтектическая кристаллизация, температура начала которой выше, чем первичной, и поэтому кристаллизация могла не успеть пройти за время охлаждения. Предполагаемое распределение концентрации бора вокруг такого выделения показано на рис.4.10. Начало координат на рисунке соответствует центру ядра.

2. Кристаллизация сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ эвтектического и заэвтектического состава ($x \geq 17.5$)

- при температуре $T \leq 550 \text{ K}$ происходит в соответствии со следующей схемой А-морфная фаза $\rightarrow (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})_{\text{эвт}}$

Соответствующая структура представлена на рис.4.11. Ее характерной особенностью является то, что колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})_{\text{эвт}}$ немногочисленны и достигают большого размера (до нескольких мкм).

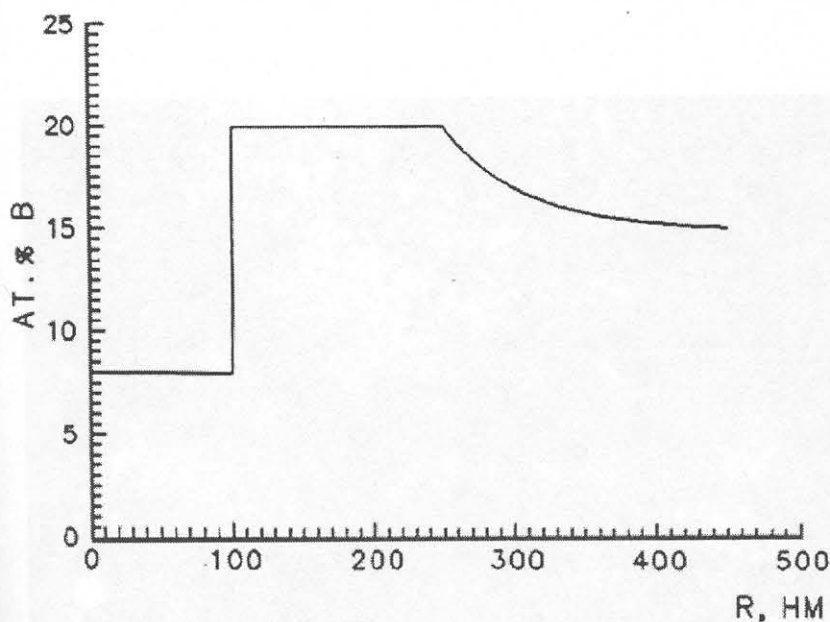


Рис.4.10. Схематическое распределение концентрации бора в выделении (рис.4.9) и вокруг него

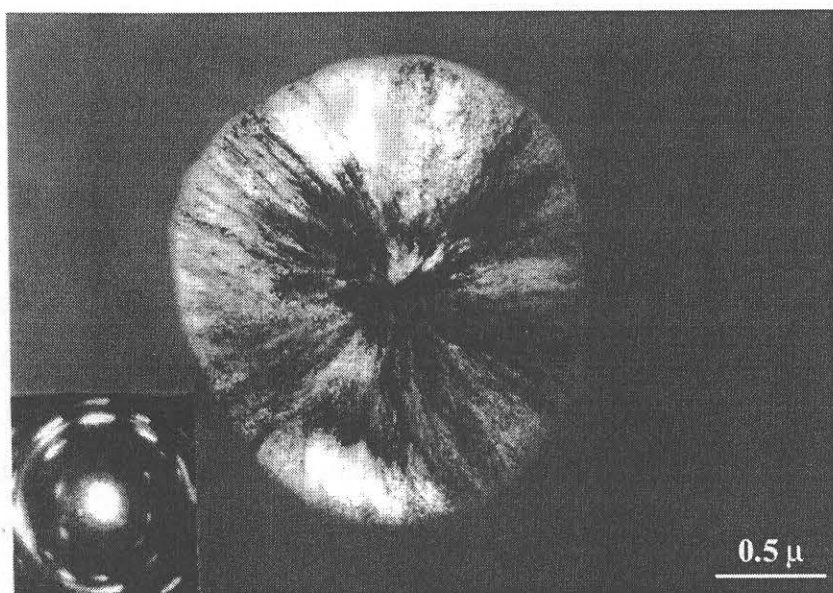
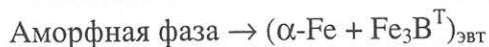


Рис.4.11. Микрофотография частично закристаллизованного при 570 К образца (фазовый состав: аморфная матрица и колонии (α -Fe + Fe_3B^0))



Рис.4.12. Микрофотография частично закристаллизованного при 633 К образца (фазовый состав: аморфная матрица и колонии (α -Fe + Fe_3B^T))

- при температуре, T , находящейся в интервале $550 \text{ K} \leq T \leq 820 \text{ K}$:



Соответствующая структура представлена на рис.4.12. Колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^T)_{\text{эвт}}$ вырастают до размеров $\sim 1 \text{ мкм}$.

Стадия первичной кристаллизации (образование и рост кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ с одновременным изменением состава аморфной фазы) в сплавах этого состава отсутствует.

Среди всей совокупности полученных нами экспериментальных фактов по кристаллизации сплавов Fe-B в контексте настоящей работы следует выделить следующие:

- На стадии эвтектической кристаллизации образуются колонии, состоящие из $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B , в которых между фазами наблюдаются определенные ориентационные соотношения.
- При первичной кристаллизации образуются кристаллы $\alpha\text{-Fe}$, имеющие дендритную форму, степень дендритности и размер которых уменьшается с уменьшением в сплаве концентрации B; размер кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ не превышает 100 нм .

В зависимости от температуры превращения меняется образующаяся интерметаллическая фаза.

4.1.2. Метастабильность аморфной фазы

Как упоминалось выше, то, какая боридная фаза образуется при кристаллизации в сплавах Fe-B зависит от температуры, при которой происходит данное фазовое превращение. Так, при низкой температуре выделяется борид Fe_3B с орторомбической решеткой (рис.4.11), при более высокой температуре образуется борид Fe_3B с тетрагональной решеткой (рис.4.12), а еще при более высокой - Fe_{23}B_6 . Рассмотрим возможные причины этого явления.

Основной подход, который использовался здесь, описан ранее. Он состоит в том, что по структуре первоначально образующихся кристаллов судят о структуре состояния перед кристаллизацией. Такой подход основан на следующих положениях.

В соответствии с классической теорией зарождения [211] в любой гомогенной фазе существует локальные флуктуации концентрации и плотности одного или большего числа присутствующих компонентов. Флуктуации такого типа называют гетерофазными. Зарождение при фазовых превращениях происходит благодаря гетерогенным флуктуациям. Однако, как подчеркивал Френкель [212, 213], необходимо считать, что эти флуктуа-

ции существуют и в стабильной фазе, причем единственное различие заключается в статистическом распределении зародышей. В стабильной фазе энергия зародыша другой фазы (гетерогенной флуктуации) быстро возрастает с его размером, и поэтому число зародышей, имеющих при равновесии, очень быстро уменьшается с увеличением размера. В метастабильной фазе энергия возрастает только вначале, а потом быстро падает. Важное значение имеет распределение докритических зародышей на начальных стадиях превращения. Фольмеровское предположение состоит в том, что распределение докритических зародышей с $g < g_c$ такое же, как и равновесное распределение при условии, что эта фаза была бы фактически устойчивой.

Рассмотрим полученные нами экспериментальные результаты по изучению кристаллизации сплавов системы Fe-B в разных температурных интервалах с этой точки зрения.

Образцы аморфных сплавов системы Fe-B подвергали нагревам и изотермическим выдержкам разной длительности при температурах 473 - 673K в атмосфере аргона. Схемы проведения циклических термообработок для температур 523K и 633K представлены на рис. 4.13. После завершения обработки по схеме А образцы имели следующую предысторию: выдержку при температуре 633K в течение $2.4 \cdot 10^3$ с, затем выдержку при 523K, $4 \cdot 10^6$ с и далее при 633K, $7.2 \cdot 10^5$ с, после чего были полностью закристаллизованными. Аналогично по схеме В, выдержка при 523K, $2.34 \cdot 10^6$ с, затем при 633K, $2.4 \cdot 10^3$ с, затем при 523K, $4.6 \cdot 10^6$ с и, наконец, при 533 K, $7.2 \cdot 10^3$ с. После окончания каждой стадии отбирали контрольные образцы и исследовали их структуру; остальная партия образцов подвергалась дальнейшей обработке. Для части образцов исследовали структуру на каждом этапе.

Фазовый состав сплавов после использованных нами термообработок на разных этапах представлен на рис. 4.15. Если состав сплава $Fe_{100-x}B_x$ был доэвтектическим ($x < 17.5$), то первоначально из аморфной матрицы выделяются кристаллы твердого раствора В в α -Fe. Затем оставшаяся аморфная матрица кристаллизуется с образованием эвтектических колоний α -Fe + Fe_3B . При низкой температуре образуются эвтектические колонии, состоящие из α -Fe + Fe_3B^O (рис. 4.14), а при высокой – из α -Fe + Fe_3B^T . Морфология этих колоний существенно различается: колонии (α -Fe + Fe_3B^O) имеют большие размеры и более тонкое строение. Чтобы отделить колонии, образующиеся при каждой данной температуре, на рис. 4.14 их состав приводится в скобках. Индексы у скобок использованы для того, чтобы отделить колонии, имеющие одинаковый фазовый состав, но

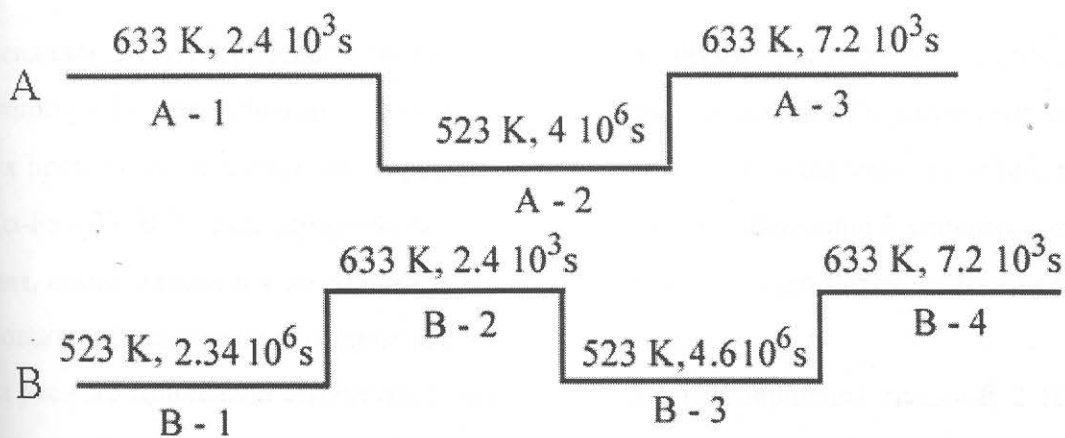


Рис. 4.13. Схема циклических термообработок

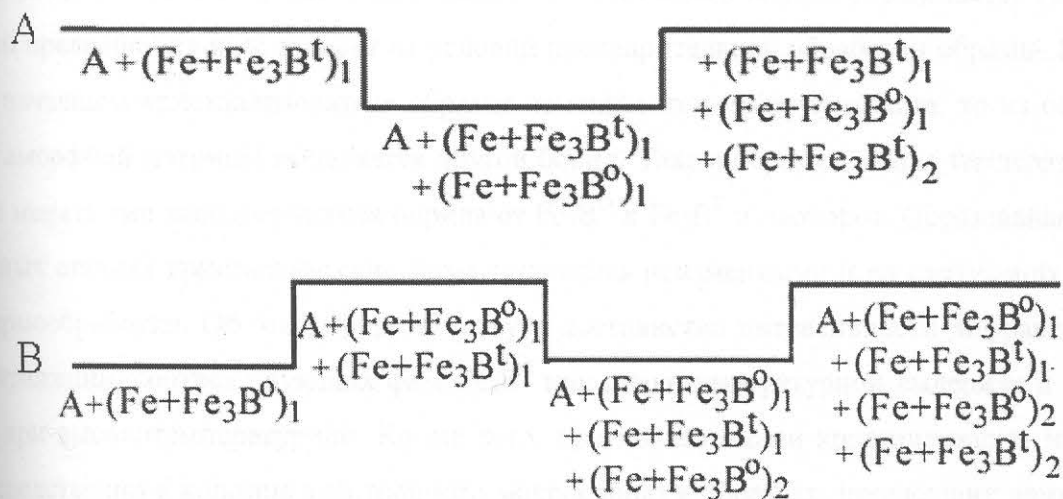
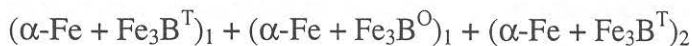


Рис. 4.14. Фазовый состав сплавов после циклических обработок

образовавшиеся на разных стадиях. Так, например, при термообработке по схеме A сплав эвтектического состава претерпевает следующие фазовые превращения: в исходном аморфном сплаве после первой стадии (633 K, $2.4 \cdot 10^3$ с) образовались колонии $(\alpha\text{-Fe} + Fe_3B^t)$ (A-1) в аморфной матрице; после следующего этапа (A-2: 523 K, $4 \cdot 10^6$ с) помимо уже имеющихся колоний образуются новые с другим фазовым составом $(Fe + Fe_3B^o)_1$, и после еще одного этапа (A-3: 633 K, $7.2 \cdot 10^3$ с) оставшаяся после двух этапов аморфная матрица кристаллизуется в колонии $(\alpha\text{-Fe} + Fe_3B^t)_2$. В результате такого цикла обработки полностью закристаллизованный сплав содержит



В сплавах доэвтектического состава наряду с колониями присутствуют кристаллы избыточного $\alpha\text{-Fe}$, выделившиеся на первой стадии кристаллизации. Аналогичные превращения происходят и в сплавах, обработанных по схеме В. О появлении колоний, например $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})_2$, при термообработке на стадии В-3 в добавление к колониям того же состава, образовавшимся на стадии В-1, судили по увеличению интенсивности соответствующих дифракционных отражений на рентгенограммах.

На рис.4.15 приведена структура сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ после завершения стадии В-2. На микрофотографии видна аморфная матрица (серый фон), кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ (1) и колонии $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}})$ (2) и $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$ (3).

Особый интерес представляет тот факт, что независимо от предыстории образца аморфная матрица при температуре 633К и выше кристаллизуется $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$, а при 523К и ниже — в $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$. Выделение того или иного борида определяется температурой превращения и не зависит от условий предварительной обработки образца. Если в уже начавшем кристаллизоваться образце изменить температуру отжига, то из оставшейся аморфной матрицы выделяется другой борид. Таким образом, меняя температуру, можно менять тип выделяющегося борида от $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ к $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ и наоборот. Образовавшиеся на разных стадиях кристаллические фазы оставались неизменными и на следующих этапах термообработки. Об этом свидетельствует постоянство интенсивности дифракционных отражений, соответствующих фазе $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ при низкотемпературной выдержке и фазе $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ при высокотемпературной. Кроме того, при исследовании кристаллизации in-situ (непосредственно в колонне электронного микроскопа) в образцах, прошедших длительный низкотемпературный отжиг (В - 1) и имеющих фазовый состав $\text{A} + (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$, при нагреве (В - 2) наблюдали образование тетрагонального борида $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ непосредственно из аморфной матрицы. Колонии $((\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}))$ при этом оставались неизменными. Следует отметить, что колонии, состоящие из $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$, образовавшиеся при распаде аморфной матрицы на стадиях А-2 и В-3 (рис.4.16), т.е. после высокотемпературной обработки отличаются по виду друг от друга.

Как уже отмечалось, для описания структуры аморфных сплавов в настоящее время чаще всего используют кластерные или микрокристаллические модели. Во всех этих моделях предполагается, что аморфный сплав состоит из областей с ближним или средним порядком, упакованных по типу образующихся при кристаллизации фаз. На

основании анализа структуры образующихся при нагреве кристаллических фаз делают заключение о строении аморфного сплава перед кристаллизацией.

Попробуем, следуя такому подходу, проанализировать полученные результаты. В нашем случае это означает, что, если аморфная матрица распадается с образованием α -Fe и борида Fe_3B с тетрагональной решеткой, то перед распадом она состояла из областей, упорядоченных по типу α -Fe и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$, в случае же, когда при кристаллизации образуются $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$, то перед распадом аморфная матрица состоит из областей, упорядоченных по типу $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$.

В этом подходе предполагается, что тип образующейся фазы зависит от типа кластеров, присутствующих в аморфной матрице при кристаллизации. Но образование кристаллической фазы определяется двумя процессами – зарождением фазы и ее ростом. Предположим, что решающим фактором, определяющим тип образующейся фазы, будут процессы роста. При выделении из аморфной матрицы рост определяется диффузионным массопереносом и уровнем напряжений на фронте кристаллизации. Как было показано в [214] рост кристаллов Fe_3B не зависит от диффузии бора на большие расстояния. Поэтому процессы роста должны зависеть от уровня напряжений на поверхности раздела аморфная фаза – кристаллическое выделение. Растягивающие напряжения возникают из-за различия в плотностях аморфной матрицы и возникающих кристаллических фаз (для сплавов системы Fe - B объемный эффект кристаллизации составляет около 2 %). Возникающие напряжения могут влиять на размер, форму и структуру выделений. Уровень напряжений можно понизить, проводя кристаллизацию в образцах пониженной толщины. В этом случае компенсация объемного эффекта путем диффузии элементарных носителей свободного объема к поверхности будет облегчена вследствие ее близости. Поэтому рост кристаллов в тонких сечениях будет облегчен. Возвращаясь к нашим результатам, отметим, что плотность фазы $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ больше плотности $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$. Поэтому можно ожидать появление $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ при пониженном уровне напряжений (т.е. при кристаллизации тонких сечений) и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ при кристаллизации толстых сечений. Однако мы не наблюдали какой либо зависимости фазового состава образующихся фаз от толщины образцов: при повышении температуры как в толстых, так и в тонких сечениях вместо $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ образовывался борид $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$. Образование $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ в тонких сечениях при низкой температуре наблюдали также авторы в [214]. Необходимо отметить, что морфология колоний $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}})$, образовавшихся на стадии А-2,

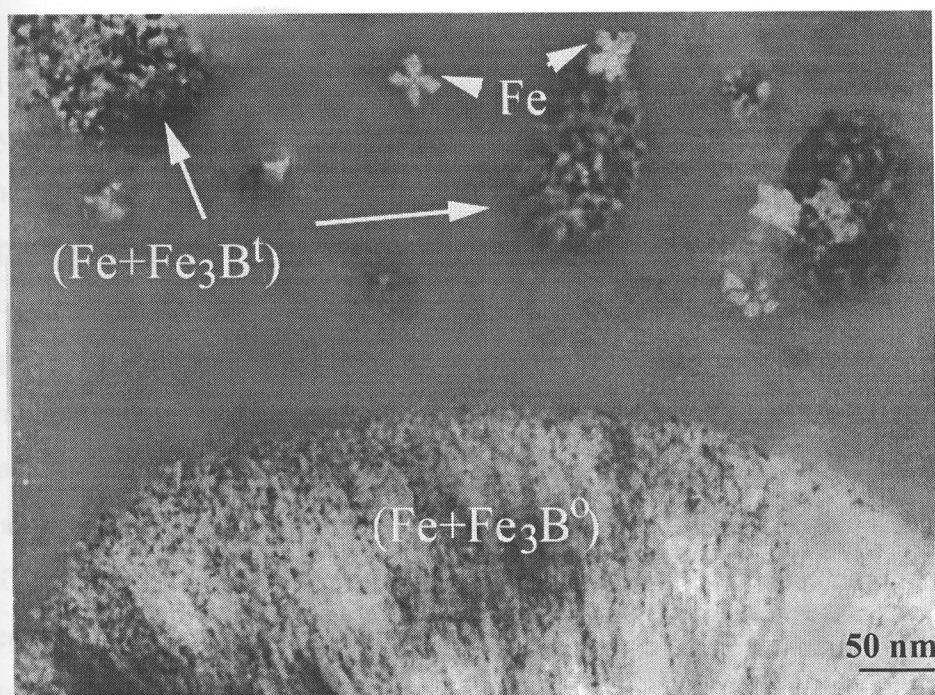


Рис.4.15. Микроструктура образца $Fe_{83}B_{17}$ после завершения стадии B-2

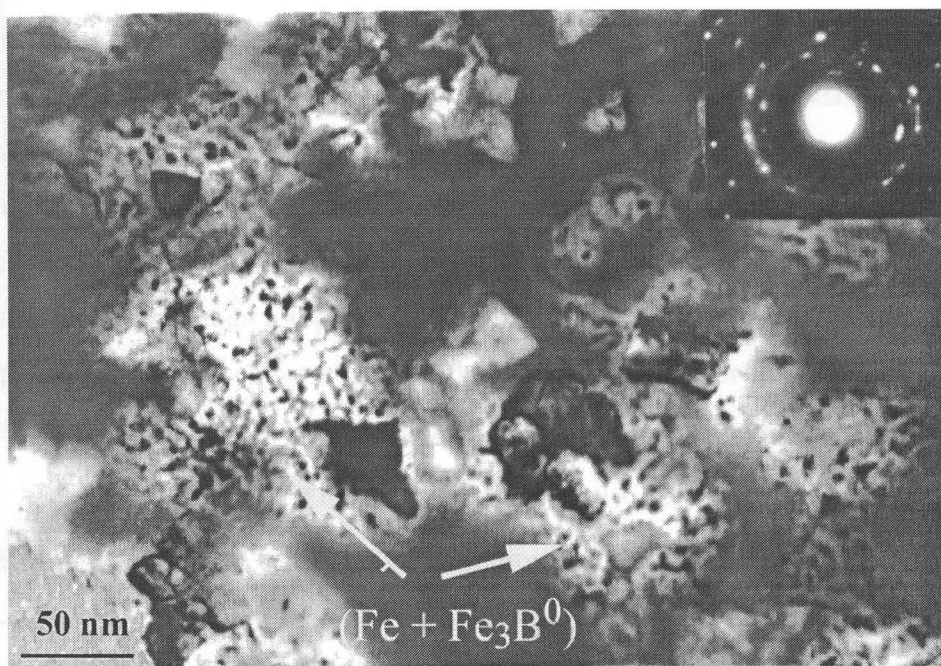


Рис.4.16. Микроструктура образца $Fe_{83}B_{17}$ после завершения стадии A-2

отличается от морфологии колоний, образовавшихся на стадии Б-1 (сравните рисунки 4.15 и 4.16). На стадии А-2 колонии состоят из нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B^0 размером 10-20 нм и ориентированных случайным образом. Это предполагает, что преобладающую роль в образующейся структуре играют процессы зарождения.

Таким образом, рост колоний в тонких и толстых сечениях отличается. Отличаются и морфологии колоний, образовавшихся на стадиях А-2 и Б-1. Тем не менее в этих случаях фазовый состав остается тем же. Как было показано выше, тип образующегося борида зависит только от температуры. Поэтому, предположение об определяющем влиянии на фазовый состав процессов роста образующихся фаз маловероятно. Это означает, что при кристаллизации сплавов системы Fe-B образуются те фазы, зарождение которых при данной температуре облегчено, то есть фазовый состав зависит главным образом от зарождения кристаллов, которое определяется составом и структурой кластеров в аморфной фазе. Возможно, что рост этих фаз происходит путем присоединения кластеров к растущему кристаллу, как предположено в [214]. Таким образом, наблюдаемые нами изменения с температурой типа борида, образующегося при кристаллизации, в этом случае свидетельствуют о том, что при изменении температуры имеющиеся в аморфной матрице области, упорядоченные по типу Fe_3B^T («тетрагональные» кластеры), переходят в области, упорядоченные по типу Fe_3B^O («орторомбические» кластеры), и наоборот, причем такой переход является обратимым с температурой. Поэтому, изменение структуры, происходящее в аморфных сплавах Fe - В при изменении температуры, является обратимым и, следовательно, структурное состояние аморфного сплава является функцией температуры.

Конечно, «идеальное» аморфное состояние достигается в зависимости от температуры за разное время. В соответствии с моделью спектра энергий активации [215] релаксационную функцию, т. е. изменение структуры при отжиге можно выразить как

$$M_p = \int Q(E) \theta(E, T, t) dE \quad (4.2)$$

где $Q(E) dE$ — полное число термически активируемых атомных перестроек с энергией от E до $E + dE$; $\theta(E, T, t)$ - характеристическая функция отжига, с хорошим приближением аппроксимируемая ступенчатой функцией при энергии $E = E_0$, где

$$E_0 = kT \ln(v_0 t) \quad (4.3)$$

t - время; v_0 - частотный фактор, соответствующий дебаевской частоте (10^{12} c^{-1}). Если по формуле (4.2) вычислить энергии активации релаксационных процессов, которые прошли за время t , то для условий завершения стадии А-1 получим $E_{A-1} = 1.92 \text{ эВ}$, а для

стадии В-1 получим $E_{B-1} = 1.94$ эВ. E_{A-1} отличается от E_{B-1} примерно на 1 %, поэтому можно считать, что степень достижения «идеального» аморфного состояния в оставшейся аморфной матрице на этих стадиях перед началом стадий В-2 и А-2 практически одинакова (т. е. $\Delta Q_{A-1} \approx \Delta Q_{B-1}$). Следует отметить, что структура незакристаллизовавшихся при отжиге на стадиях А-1 и В-1 областей, по-видимому, близка к «идеальной», поскольку релаксационные процессы с $E_{A-1} \leq 1.92$ эВ и $E_{B-1} \leq 1.94$ эВ завершены. В то же время значения энергий активации релаксационных процессов очень близки к энергии активации кристаллизации аморфных сплавов Fe-B равной 1.7—2.0 эВ [214] и дальнейшая выдержка должна приводить (и приводит) не к релаксации, а к кристаллизации аморфных областей.

При изменении температуры (стадии В-2 и А-2) изменения структуры аморфной матрицы будут определяться в основном температурной зависимостью обратимой с температурой равновесной частью Q . Поскольку в рамках двухуровневой модели для обратимых перестроек (композиционное упорядочение) расщепление энергий активации мало ($\sim kT$), то в аморфной структуре при равновесии будут присутствовать области с разным типом композиционного упорядочения, отношение концентраций которых равно

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta/kT) \quad (4.4)$$

и концентрация областей с разным типом ближнего порядка (в нашем случае Fe_3B^T и Fe_3B^O) зависит от температуры. Кроме того, скорость достижения такого равновесного состояния тоже экспоненциально зависит от температуры [216].

Наиболее выгодные при высоких температурах кластеры типа Fe_3B^T могут образовываться в процессе получения аморфного сплава при затвердевании, а кластеры типа Fe_3B^O — при более низких температурах. При низкой температуре (например, комнатной) кластеры типа Fe_3B^T и Fe_3B^O могут сосуществовать очень долго без заметного изменения их концентрации.

На сосуществование обоих типов кластеров при комнатной температуре указывают результаты исследований аморфных сплавов Fe-B, например, с помощью ЯМР [217]. Многочисленные литературные данные [218] об эндотермических эффектах, наблюдаемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве предварительно отожженных аморфных сплавов Fe-B, также хорошо согласуются с положением о сосуществовании в аморфном сплаве кластеров разного типа и переходе с повышением температуры одного типа кластеров в другой, сопровождающемся энергетическими за-

трами, обусловленными растворением одного типа кластеров. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу метастабильного, а не лабильного состояния аморфного сплава.

Остается открытым вопрос: с чем связан переход «орторомбических» кластеров в «тетрагональные» при повышении температуры, если известно, что при высокотемпературной термообработке кристаллическая фаза $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ переходит в кристаллическую фазу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ [219]? Окончательно ответить на этот вопрос в настоящее время не представляется возможным, но можно высказать некоторые предположения.

Кестером и Херольд в свое время было показано, что фазы $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ имеют разный химический состав [219]. Они наблюдали при распаде $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ образование $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Предположение о разном химическом составе кластеров типа $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ и большей концентрации Fe в кластерах типа $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ было высказано нами на основании анализа литературных и собственных данных в [220]. Рассмотрим теперь кластеры типа $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ в аморфных сплавах Fe - B исследуемых нами составов, в которых содержание железа больше 80 %, т. е. оно всегда находится в избытке по отношению к составу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$. Для описания структуры можно использовать любые кластерные модели, но в любом случае кластеры состава Fe_3B будут находиться в среде или граничить с областями с более высокой концентрацией железа. При повышении температуры возможно увеличение растворимости Fe в Fe_3B и бора в окружении кластеров, которое обогащено железом. Известно, что увеличение концентрации растворенного элемента в кристаллической фазе может приводить к фазовому превращению и образованию новой фазы с другим типом решетки, а в ряде случаев и к аморфизации [219]. Тогда изменение состава кластеров с повышением температуры в сторону обогащения их железом может привести в конечном итоге к изменению в них типа ближнего порядка от упорядочения по типу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ к упорядочению по типу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$. Разумеется, такие переходы из упорядочения по типу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$ в упорядочение по типу $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ возможны тогда, когда невелика разница в объемной свободной энергии этих кластеров. Подобный подход, конечно, неприменим к кристаллическим фазам $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{T}}$ и $\text{Fe}_3\text{B}^{\text{O}}$, соответствующее расщепление энергий активации которых существенно больше. Однако при рассмотрении эволюции структуры аморфных сплавов, где происходящие изменения значительно меньше, он, вероятно, имеет право на существование.

Таким образом, совокупность экспериментальных результатов по кристаллизации аморфных сплавов Fe - B при температурах до ≈ 820 К можно непротиворечивым обра-

зом объяснить, полагая, что в аморфном сплаве при изменении температуры имеет место взаимное изменение концентрации кластеров разного типа, переход одного типа кластеров в другой, причем этот переход является с температурой обратимым и структура аморфного сплава является функцией исключительно температуры. Во время кристаллизации при температурах ниже температуры стеклования кроме кристаллов α -Fe образуются бориды (Fe_3B с тетрагональной и орторомбической решетками, Fe_{23}B_6). В решетках Fe_3B^0 и Fe_3B^T можно выделить в разной степени искаженные тригональные призмы из атомов Fe в качестве ближайшего окружения атомов (4.18).

В случае Fe_3B атомы бора располагаются в центре архимедовой антипризмы (8 атомов Fe на атом B), которая легко модифицируется в тригональную, если удалить два атома железа (рис. 4.17 б). Вероятно, тригональные призмы являются основным структурным элементом кластеров в аморфном сплаве при температурах ниже T_g .

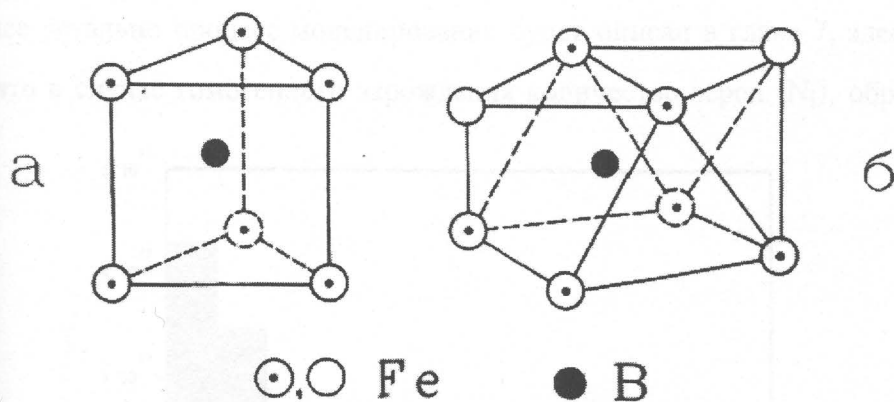


Рис. 4.17. Локальное окружение атомов бора в кристаллических фазах: а - Fe_3B^0 , Fe_3B^T , б - Fe_{23}B_6

4.2. Фазовые превращения в аморфных сплавах при температуре выше температуры стеклования

4.2.1. Механизм и кинетика зарождения кристаллов

Для исследования механизма и кинетики зарождения кристаллов при температуре выше температуры стеклования был выбран сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$. Это объясняется тем, что в этом сплаве происходит полиморфная кристаллизация и фазовый состав выделяющихся в этом температурном интервале кристаллов был тот же, что и в предыдущем температурном интервале, - γ -CuTi. Поэтому можно анализировать кинетику процесса, не делая

поправку на изменение фазового состава кристаллов, образующихся из аморфного сплава в разных температурных интервалах.

Если при кристаллизации ниже температуры стеклования кристаллизация в значительной степени начиналась с поверхности образца, то при температуре выше температуры стеклования существенно увеличилась доля кристаллов, образовавшихся в объеме материала. Было проведено компьютерное моделирование распределения кристаллов по размерам (для кристаллов, зародившихся в объеме образца, а не на его поверхности). По такой симуляции можно сделать выводы о механизме зарождения и определить такие параметры как стационарная скорость зарождения, наличие и длительность переходной стадии (инкубационного периода) при данной температуре, энергия активации процесса кристаллизации. Анализ экспериментального распределения по размерам (рис.4.18) позволил заключить, что зарождение основной доли кристаллов при 693К идет по гомогенному механизму с неустановившейся стадией, небольшая часть кристаллов образуется также по гетерогенному механизму.

Более детально процесс моделирования будет описан в главе 7, здесь же только отметим, что в случае гомогенного зарождения количество зерен (N_i), образовавшихся

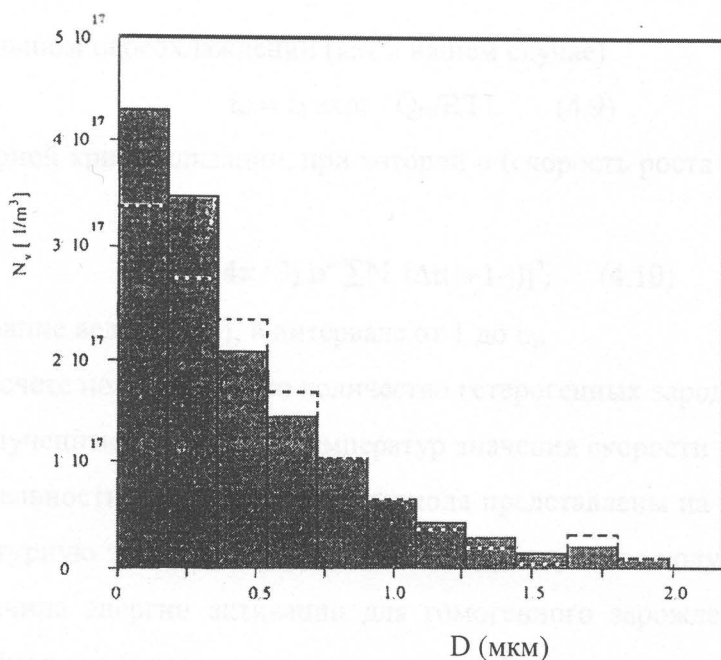


Рис.4.18. Распределение кристаллов по размерам после отжига при 693 К, 18 с (экспериментальное и рассчитанное (показано пунктиром))

за время Δt , будет выражаться формулой:

$$N_i = I(t)(1-x_{i-1}) \Delta t, \quad (4.5),$$

а для гетерогенного —

$$N_i = I(t)(1-x_{i-1})(1-N_0^{-1}\sum N_j)\Delta t, \quad (4.6)$$

где $I(t)$ – скорость зарождения, x – доля закристаллизовавшегося материала, N_0 – количество активных зародышей при гетерогенной кристаллизации, суммирование ведется по j в интервале от 1 до i для $\sum N_j \leq N_0$; $N_i = 0$ для всех остальных значений i , причем

$$I(t) = I_{st}\{1 + 2\sum (-1)^n \exp[-n^2(t/\tau)]\}, \quad (4.7)$$

где суммирование проводится по n в интервале от 1 до ∞ ;

τ – инкубационный период, I_{st} – стационарная скорость зарождения, которая в свою очередь, описывается уравнением:

$$I_{st} = I_0 \cdot \exp(-L\Delta G_c / RT) \cdot \exp(-Q_N / RT), \quad (4.8)$$

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

При очень большом переохлаждении (как в нашем случае)

$$I_{st} = I_0 \exp(-Q_N / RT). \quad (4.9)$$

Для полиморфной кристаллизации, при которой u (скорость роста кристаллов), постоянная:

$$x_i = (4\pi/3) u^3 \sum N_j \{\Delta t(i+1-j)\}^3, \quad (4.10)$$

где суммирование ведется по j , в интервале от 1 до i .

При расчете полагалось, что количество гетерогенных зародышей (N_0) составляет $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Полученные для разных температур значения скорости гомогенного зарождения (I) и длительности инкубационного периода представлены на рис.4.19. Если описывать температурную зависимость уравнением Аррениуса, то получается нереалистично большая величина энергии активации для гомогенного зарождения (680 КДж/моль). Правда, подобное значение энергии активации наблюдалось ранее при кристаллизации сплава $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{10}\text{B}_{25}$ выше температуры стеклования. Более реалистичное значение энергии активации получается, если описывать температурную зависимость не уравнением Аррениуса, а уравнением Фулчера-Фогеля:

$$I \sim \exp[-B/(T-T_0)]. \quad (4.11)$$

Однако при этом, получается слишком низкое значение T_0 (температура перехода в идеальное стекло), она будет составлять ≈ 493 К.

При исследовании структуры было обнаружено, что повышение температуры превращения приводит к уменьшению в образце размера зерна. На рис.4.20 показана микроструктура сплава, образовавшаяся в условиях нагрева прямым пропусканием электрического тока. Скорость нагрева составляла при этом приблизительно 2500 К/с. В этих условиях кристаллизация проходила при температуре около 970 К (температура определялась с помощью пирометра). Характерной особенностью структуры, полученной в условиях скоростного нагрева, является малый размер зерен. В данном случае средний размер зерен находится в пределах 0.05-02 мкм, что на несколько порядков меньше размеров зерен, образовавшихся при температуре 585-693 К. Зерна чуть большего размера образуются также при непосредственной закалке расплава на подложку,

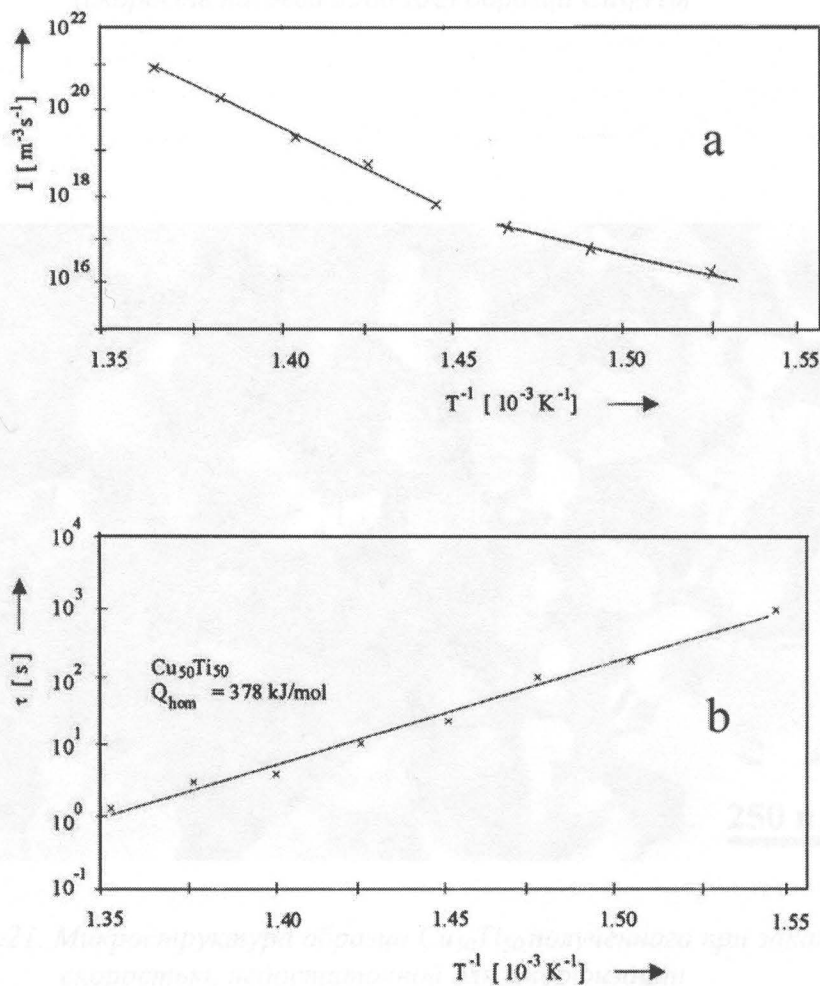


Рис.4.19 а,б. Температурная зависимость стационарной стадии скорости зарождения I и инкубационного периода τ в сплаве $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$

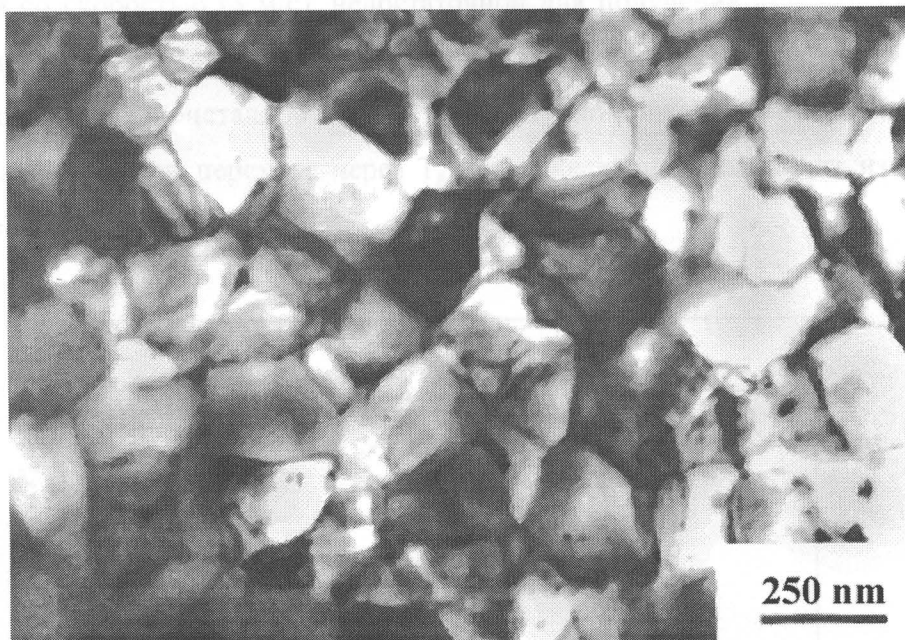


Рис.4.20. Микроструктура закристаллизованного при импульсном нагреве (скорость нагрева 2500 K/c) образца $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$

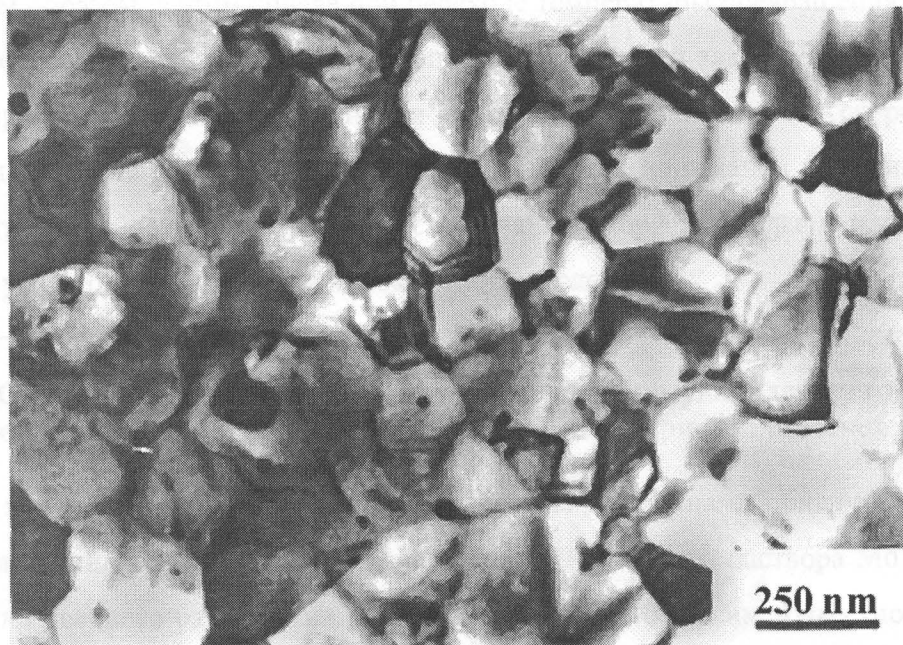


Рис.4.21. Микроструктура образца $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, полученного при закалке со скоростью, недостаточной для аморфизации

движущуюся со скоростью (3 м/с), недостаточной для получения аморфного состояния. Образующаяся в этих условиях структура показана на рис. 4.20.

Скорость роста кристаллов в этом температурном интервале также показана на рис. 4.21. Как видно, при переходе через T_g практически не происходит изменение ее температурной зависимости.

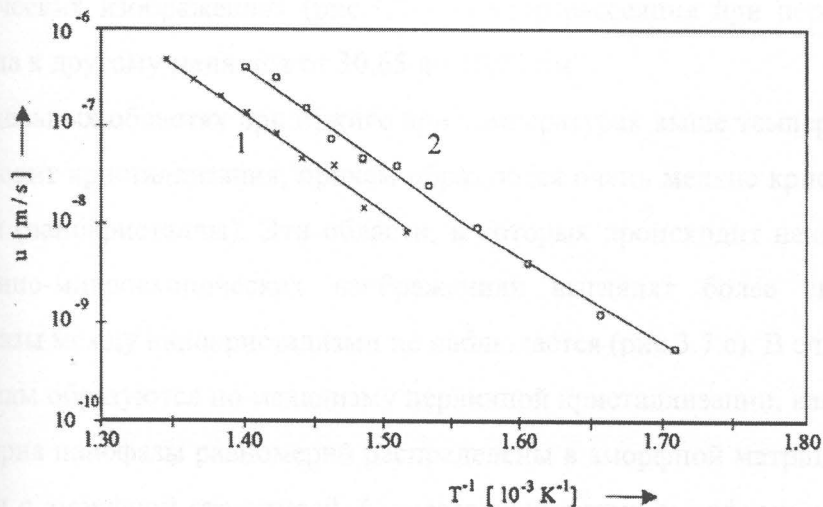


Рис. 4.21. Температурная зависимость скорости роста в $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$. (1- кристаллы, зародившихся в объеме образца, 2- поверхностная кристаллизация)

Таким образом, в этом сплаве при переходе температуры превращения через температуру стеклования наблюдается изменение температурной зависимости скорости зарождения при незначительном изменении температурной зависимости скорости роста [204]. Это положение представляется нам ключевым для понимания принципов управления структурой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов и, в частности, для выбора условий формирования нанокристаллической фазы.

4.2.2. Структура и фазовый состав кристаллов, образующихся при температуре выше температуры стеклования. Образование нанокристаллической структуры.

Сплав $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$

При изучении распада аморфной фазы в этом сплаве нами обнаружено, что кристаллизация начинается с выделения кристаллов ГЦК твердого раствора Мо в Ni. Параметр решетки твердого раствора на основе Ni составляет 0.358 нм. Известно, что в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации резко меняются физические свойства: падает вязкость, ускоряются диффузионные процессы. Учитывая, что одним из компонентов сплава является элемент (фосфор), склонный к образованию сегрегаций, можно предположить, что в аморфной фазе проходят процессы, при-

водящие к ее расслонению на области с разным химическим составом и/или ближним порядком. В пользу этого предположения могут свидетельствовать следующие полученные нами экспериментальные данные, которые обсуждались также в гл.3:

1. В указанном температурном интервале происходят процессы, приводящие к возникновению областей размером около 100 нм, имеющих разный контраст на электронно-микроскопических изображениях (рис.3.7а). Вектор рассеяния при переходе от одного места образца к другому меняется от 30,65 до 30,02 нм⁻¹.
2. В отдельных областях при отжиге при температурах выше температуры стеклования происходит кристаллизация, причем образуются очень мелкие кристаллы Ni размером 5-20 нм (нанокристаллы). Эти области, в которых происходит нанокристаллизация на электронно-микроскопических изображениях выглядят более светлыми. Слоев аморфной фазы между нанокристаллами не наблюдается (рис.3.7.с). В сплавах, в которых нанокристаллы образуются по механизму первичной кристаллизации, как будет показано в главе 7, зерна нанофазы равномерно распределены в аморфной матрице и между ними есть области с аморфной структурой. Существование этих аморфных областей вызвано изменением в процессе кристаллизации их химического состава, обогащением их при первичной кристаллизации элементами, повышающими, в ряде случаев, их температуру кристаллизации и увеличивающими таким образом их термическую стабильность. Концентрационное перераспределение в пределах аморфного состояния может происходить и до начала кристаллизации, а также в результате первичной кристаллизации, когда состав образующихся кристаллов отличается от состава матрицы. В нашем случае можно полагать, что состав "светлых" (на микрофотографиях) областей соответствует твердому раствору Mo в Ni, поскольку, хотя здесь образуется несколько кристаллов, межзеренных областей аморфной матрицы нет и нанокристаллы граничат непосредственно друг с другом. То есть их состав соответствует составу этих областей в аморфном состоянии. Очевидно, эти области кристаллизуются по полиморфному механизму, т.е. без изменения химического состава. Согласно [221], фосфор практически не растворяется в никеле, поэтому можно ожидать, что при кристаллизации ГЦК твердого раствора на основе никеля почти весь фосфор будет сосредотачиваться в аморфной матрице (за пределами "светлых" областей). Оценка состава твердого раствора по величине параметра решетки ГЦК фазы в рамках закона Вегарда дает значение ~12 ат. % Mo в Ni. Это значение соответствует равновесной растворимости Mo в Ni при температуре отжига. Избыточное же количество фосфора скорее всего перераспределяется в области "темного" контраста до начала кристаллизации.

3. На рис.3.8 показаны рентгенограммы исходного образца сплава и после термообработки. На них ясно видно искажение формы главного максимума на рентгенограммах в результате термообработки. Это искажение тоже может быть связано с перераспределением компонентов во время термообработки.

Таким образом, фазовые превращения при кристаллизации исследуемого сплава в температурном интервале выше температуры стеклования характеризуются фазовым расслоением на области с большим и меньшим содержанием фосфора. В областях, обедненных фосфором, кристаллизации происходит путем образования групп нанокристаллов твердого раствора на основе никеля.

Следует отметить, что повышение термической стабильности аморфной «темных» областей по сравнению со «светлыми» (рис.3.8а), вероятно, связано с их обогащением фосфором, поэтому аморфные области с повышенным содержанием фосфора будут кристаллизоваться позже. Аналогичное повышение термической стабильности аморфной фазы вследствие обогащения ее фосфором наблюдалось нами также в сплавах Fe-B-P [221]. Эти результаты будут приведены в гл.6.

Сплавы системы Fe-B

Температура стеклования сплавов этой системы (T_g) при обычных условиях нагрева и отжига выше температуры кристаллизации (T_x). В тоже время T_x зависит от скорости нагрева и эта зависимость более резкая, чем зависимость T_g . Повышая скорость нагрева, можно, избежав кристаллизации, перевести образец в состояние переохлажденной жидкости (т.е. выше T_g) и наблюдать кристаллизацию в температурном интервале $T > T_g$. Такой скоростной нагрев осуществлялся импульсным пропусканием электрического тока через образец. Температура измерялась по свечению образца пирометром. Структура образца после импульса фиксировалась закалкой образца в воду или путем теплоотвода в массивные медные держатели.

Для исследования сплавов системы Fe-B были выбраны сплав доэвтектического состава – $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и сплав эвтектического состава - $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

• *сплавы доэвтектического состава*

На рис. 4.23 приведена структура образца аморфного сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, который был подвергнут скоростному нагреву. Максимальная температура нагрева ~ 1023 К существенно превосходит температуру стеклования для данного сплава. Было обнаружено, что в

этом образце образуется нанокристаллическая структура. По электронограмме (рис. 4.23 б) было определено, что нанокристаллическая фаза, представляющая собой пересыщенный твердый раствор бора в α -Fe, имеет ОЦК решетку параметром, повышенным по сравнению с параметром решетки чистого железа ($a = 0.293\text{—}0.295$ нм для нанокристаллической фазы и $a = 0.2866$ нм для чистого железа) зерен. Для определения постоянной решетки съемки электронограмм проводились с эталоном - напыленной пленкой золота.

В литературе имеются противоречивые данные об изменении постоянной решетки α -Fe при растворении в ней атомов бора. Так, в [207] наблюдали уменьшение постоянной решетки, а в [208] и в нашей работе [222] – увеличение, причем увеличение наблюдалось для кристаллов малого размера. В связи с такими данными вопрос о типе растворения бора в железе остается открытым. Так как в нашем случае параметр решетки твердого раствор бора в α -Fe больше, чем у α -Fe, то можно утверждать, что атомы бора (или, по крайней мере, их значительная часть) занимают в решетке позиции внедрения. Следует отметить еще один чрезвычайно важный экспериментальный факт: наблюдаемая нанокристаллическая структура оказалась стабильной. Никаких изменений в ней не происходило при выдержке при 873 К в течение 4 часов. На причинах стабильности нанокристаллической структуры остановимся далее.

• Сплав эвтектического состава ($Fe_{82.5}B_{17.5}$)

Кристаллизация сплава $Fe_{83}B_{17}$ при $T > T_g$ была осуществлена при импульсном нагреве образца прямым пропусканием тока. Температура нагрева составляла около 1120 К. Непосредственно после окончания импульса образцы закаливались в воду. Образец после такой обработки имеет нанокристаллическую структуру с равноосными зернами (см. рис. 4.24). Размер зерен находится в интервале 20 - 50 нм. Фазовый состав образца в соответствии с рентгеновскими данными - α -Fe + Fe_3B^T . В отличие от сплава до эвтектического состава (этот случай обсуждался ранее) нанокристаллическая структура в сплаве эвтектического состава состоит из зерен 2 фаз - α -Fe и Fe_3B^T .

Это различие, по-видимому, связано с двумя факторами.

Во-первых, в сплаве эвтектического состава концентрация бора выше. Поэтому возможен неполный его захват кристаллами α -Fe и образования в результате борида Fe_3B^T .

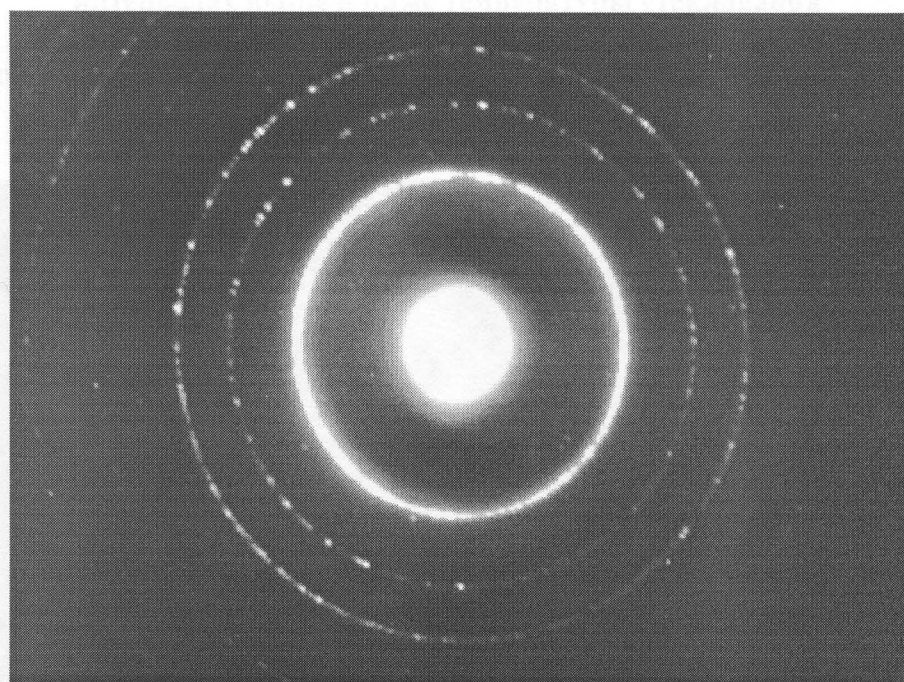
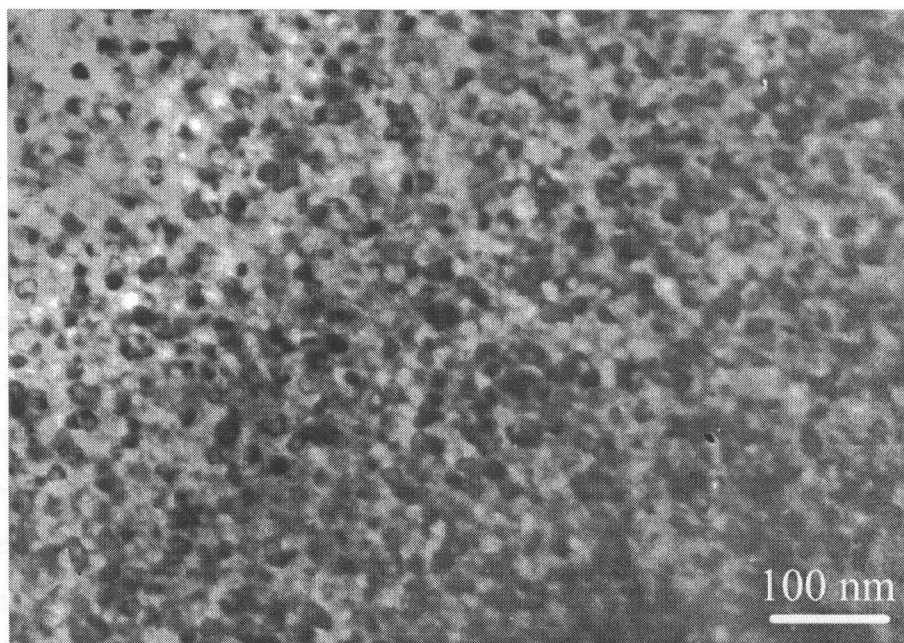


Рис.4.23. Нанокристаллическая структура (а) и соответствующая микродифракционная картина (б) образца аморфного сплава $Fe_{85}B_{15}$ после импульсного нагрева

Во-вторых, температура нагрева существенно отличается. В случае эвтектического сплава она выше и возможен также распад пересыщенного твердого раствора с образованием смеси фаз - α -Fe и Fe_3B^T . Следует отметить, что в данном случае заметного изменения параметра решетки α -Fe не обнаружено, что свидетельствует о меньшем пересыщении бором железа и подтверждает выдвинутое предположение.

Таким образом, проводя кристаллизацию сплавов системы Fe-B при температуре выше температуры стеклования, в результате обнаруженного нами и описанного ранее изменения при переходе температуры превращения через температуру стеклования температурной зависимости скорости зарождения при практически неизменной зависимости скорости роста реализована возможность формирования нанокристаллической структуры в двойных сплавах системы металл-металлоид, в которых она никогда не наблюдалась ранее. Этим проиллюстрирована возможность управления структурой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов, на основе установленных в работе закономерностей.

4.3. Сравнение процессов зарождения и роста кристаллов в температурных интервалах выше и ниже температуры стеклования

В этом разделе суммированы полученные нами результаты по характеристикам

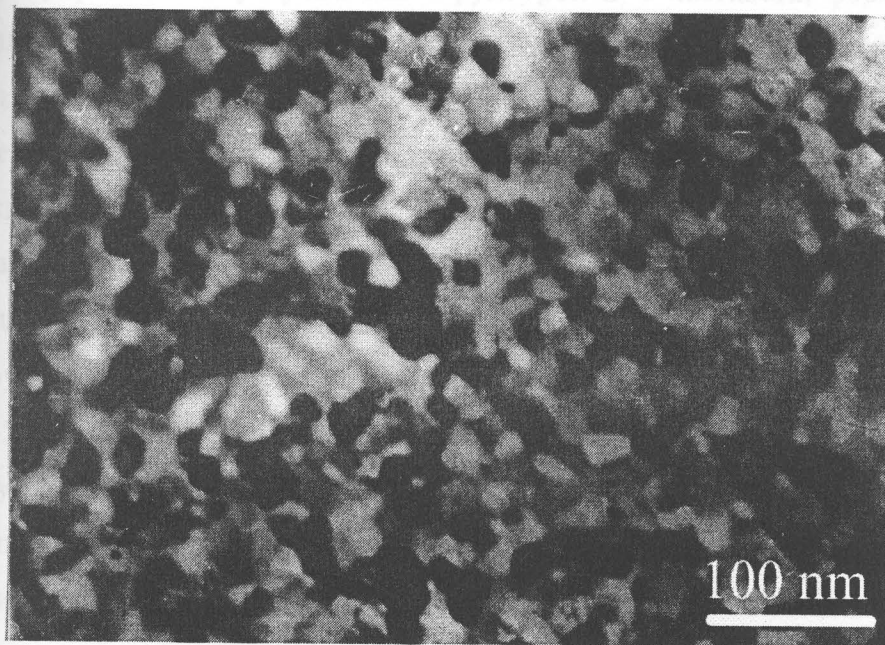


Рис.4.22. Микроструктура образца сплава $\text{Fe}_{82.5}\text{B}_{17.5}$ после импульсного нагрева до 1120 K

фазовых превращений в этих двух принципиально разных температурных интервалах.

Проведенное на примере сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ изучение кинетических характеристик кристаллизации сплавов в разных температурных интервалах ($T < T_g$ и $T > T_g$) показало, что

- нет никаких существенных различий в температурной зависимости скорости роста кристаллов во всех исследуемых температурных интервалах. Это видно из данных, представленных на рис.4.21. Полученная зависимость хорошо спрямляется в логарифмических координатах. Отсюда легко определить соответствующую энергию активации, она составляет, как уже указывалось, 160 КДж/моль.
- Температурная зависимость скорости зарождения носит более сложный характер. Полученная зависимость скорости зародышеобразования от температуры показана на рис. 4.19. Хорошо видно, что эта зависимость разная в температурных интервалах $T < T_g$ и $T > T_g$. **При переходе температуры превращения через T_g наблюдается изменение температурной зависимости скорости зародышеобразования.** Это наблюдение носит, по нашему мнению, принципиальный характер.

Обнаруженное изменение температурной зависимости скорости зарождения при переходе температуры через T_g при практически неизменной температурной зависимости скорости роста является, очевидно, ключевым фактором для **понимания условий, позволяющих управлять образующейся структурой** и, в частности, формирования нанокристаллической структуры. Иллюстрацией возможности создания нанокристаллической структуры даже в этих сплавах, в которых нанокристаллическая структура обычно не образуется, явилось формирование практически нанокристаллической структуры в результате кристаллизации при температуре выше T_g в условиях импульсного нагрева прямым пропусканием тока (сплавы систем металл-металл ($\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$) и систем металл-металлоид (Fe-B)). Как уже отмечалось ранее, при кристаллизации сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ образуется структура с размером зерна в диапазоне 50-200 нм, а при кристаллизации сплавов Fe-B – 20-50 нм.

Другое существенное отличие процессов фазовых превращений при кристаллизации в этих принципиально разных температурных интервалах проиллюстрировано на сплавах систем $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$. Это различие особенно ярко проявляется в сплавах, имеющих в своем составе элементы, склонные к образованию сегрегаций (в частности, фосфор). Поскольку диффузионные перестройки при $T > T_g$ резко ускоряются, то облегчается возможность реализации фазового расслоения в пределах аморфного состояния до на-

чала кристаллизации. Этот процесс может приводить к изменению механизма кристаллизации и фазового состава образующихся кристаллов.

Таким образом, выдержка аморфного сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ в температурном интервале между температурами стеклования и кристаллизации в аморфной фазе приводит к расслоению на области размером около 100 нм с разным химическим составом. Кристаллизация в температурном интервале $T_x < T < T_g$ начинается с образования групп нанокристаллов твердого раствора на основе Ni. Эти группы появляются в тех местах, которые после утонения образцов выглядят на микрофотографиях более светлыми. Кристаллизация этих областей идет по полиморфному механизму. Образование нанокристаллов в этих областях связано, видимо, как и в случае сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ связано с более резким увеличением скорости зарождения по сравнению со скоростью роста при переходе температуры превращения через T_g . Понижение температуры отжига ниже температуры стеклования приводит к изменению механизма кристаллизации (фазовое расслоение не происходит), при этих температурах она идет по эвтектическому механизму (см разделы 4.2.2. и 4.1.2.).

Выводы

1. Изучены фазовые превращения при распаде аморфного состояния и их кинетика в зависимости от положения температуры превращения в одном из двух интервалов $T_x < T < T_g$, $T_g < T < T_x$ для широкой группы аморфных сплавов $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ Fe- B- P
2. В исследуемых сплавах установлены кристаллические фазы и последовательность их образования в зависимости от температуры и длительности термообработки.
3. На примере сплавов системы Fe-B показано, что только температура превращения определяет фазовый состав сплава при распаде аморфного состояния. Обратимое изменение температуры превращения приводит к обратимому изменению типа образующихся фаз, что свидетельствует об обратимых кластерных перестройках в аморфном сплаве, т.е. о метастабильности аморфной фазы. Предложен основной структурный элемент кластеров для этих сплавов – тригональная призма, который является также основным структурным элементом образующихся боридных фаз.
4. Обнаружено изменение кинетики кристаллизации при переходе температуры превращения через температуру стеклования (изменение температурной зависимости скорости зарождения при неизменной температурной зависимости скорости роста)

5. Использование обнаруженной зависимости кинетики превращения от положения ее температуры в одном из двух температурных интервалов позволило управлять образующейся структурой в широких пределах вплоть до формирования нанокристаллической структуры (сплавы системы Fe-B, Si-Ti)
6. Изменение кинетики превращения при превышении температуры превращения температуры стеклования в многокомпонентных сплавах приводит к существенному фазовому расслоению и изменению вследствие этого механизма кристаллизации сплава. В результате этого процесса реализована возможность формирования нанокристаллической структуры в отдельных участках образца.

Глава 5. Объемный эффект кристаллизации и его роль в формировании структуры

Взаимосвязь аморфного состояния и кристаллических фаз, возникающих при его распаде проявлялась бы более ярко, если бы при кристаллизации не было эффектов, оказывающих существенное влияние на образующуюся структуру. К таким эффектам в полной мере относится объемный эффект кристаллизации. Дело в том, что плотность аморфных металлических сплавов на 1-5 % меньше, чем их плотность в кристаллическом состоянии. Еще большие различия в плотности аморфной фазы и возникающих кристаллических фаз наблюдаются в случае, когда аморфная фаза имеет полупроводниковые свойства, например, в системе Al-Ge. Поэтому представляется важным изучить, как при кристаллизации происходит компенсация объемного несоответствия фаз и каким образом это сказывается на образующейся структуре.

Возможны несколько способов компенсации объемного несоответствия:

- с помощью упругих деформаций,
- путем вязкого течения аморфной матрицы,
- путем пластической деформации кристаллических фаз,
- за счет диффузионного выделения избыточного объема в виде пор на фронте реакции и/или диффузии элементарных носителей свободного объема к поверхности и их аннигиляции на ней,
- путем разрушения

Очевидно, что поскольку плотности аморфной и возникающих кристаллических фаз отличаются, то на фронте кристаллизации возникают упругие напряжения и, следовательно, деформации как аморфной, так и кристаллических фаз. Величины этих упругих напряжений и деформаций могут определять взаимное расположение фаз, их морфологию и структуру, а также последовательность образования. Скорее всего, способы компенсации объемного эффекта действуют комплексно. Рассмотрим несколько ситуаций, обнаруженных нами при изучении кристаллизации аморфных сплавов и являющимися, по нашему мнению, проявлением различных способов компенсации объемного эффекта.

5.1. Зависимость последовательности образования фаз и морфологии кристаллов от проявления объемного эффекта в сплавах систем Fe - B, Fe - Co - Si - B

Как отмечалось в [223], способ компенсации при кристаллизации объемного несоответствия может определять морфологию выделений. Для изучения проявления

объемного эффекта нами было предпринято сравнительное изучение кристаллизации в образцах «толстых» (исходной толщины) и «тонких» сечений. Под тонкими сечениями подразумеваются полированные образцы для электронной микроскопии. Фазовые превращения при изучении кристаллизации в колонне электронного микроскопа “in-situ” обычно исследуются в образцах толщиной ≈ 100 нм.

Исследование тонких сечений было предпринято с целью избавиться от влияния на кристаллизацию эффектов, связанных с толстыми сечениями. К этим эффектам относятся удаленность стоков элементарных носителей свободного объема от фронта реакции, затрудненность компенсации объемного несоответствия и т. д.

Изучение образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($16 < x < 20$) проводили с помощью высоковольтного электронного микроскопа JEM-1000 при ускоряющем напряжении 1000 КВ и электронного микроскопа JEM-100С при ускоряющем напряжении 100 КВ. Нагрев и отжиг утоненных образцов осуществляли в колонне электронного микроскопа с помощью специального нагревательного устройства. Нагрев собственно электронным пучком был незначительным и никогда не приводил к кристаллизации аморфных образцов. Для сравнения с процессами в тонких сечениях проводили изучение структуры образцов лент исходной толщины (~ 40 мкм), отожженных в вакууме в печи сопротивления при постоянной температуре и утоненных после отжига. Скорость нагрева в обоих случаях была примерно одинаковой. Требуемая температура отжига достигалась через 3-5 минут как в высоковольтном электронном микроскопе, так и в печи сопротивления. Для выяснения роли облучения сравнивалась структура в местах, которые постоянно облучались, и в контрольных, находящихся на расстоянии нескольких десятков микрон от постоянно исследуемых. Приводимые в данной работе микрофотографии отражают структуру контрольных, практически не подвергнутых облучению электронным пучком мест образца.

Исходная структура образца была аморфной, на соответствующей электронограмме присутствуют только диффузные гало. На рис.5.1. показана структура образца аморфного сплава после отжига в колонне электронного микроскопа. На первой стадии кристаллизации образцов всех исследуемых составов выделяются кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ (вернее, твердого раствора В в $\alpha\text{-Fe}$), на диффузных гало появляются точечные рефлексы. Выделения $\alpha\text{-Fe}$ имеют форму запятых, иголок, разнотолщинных пластин неправильной формы длиной несколько десятков нанометров и толщиной 5-10 нм. Образуются цепочки выделений и наблюдается корреляция в расположении первых и последующих

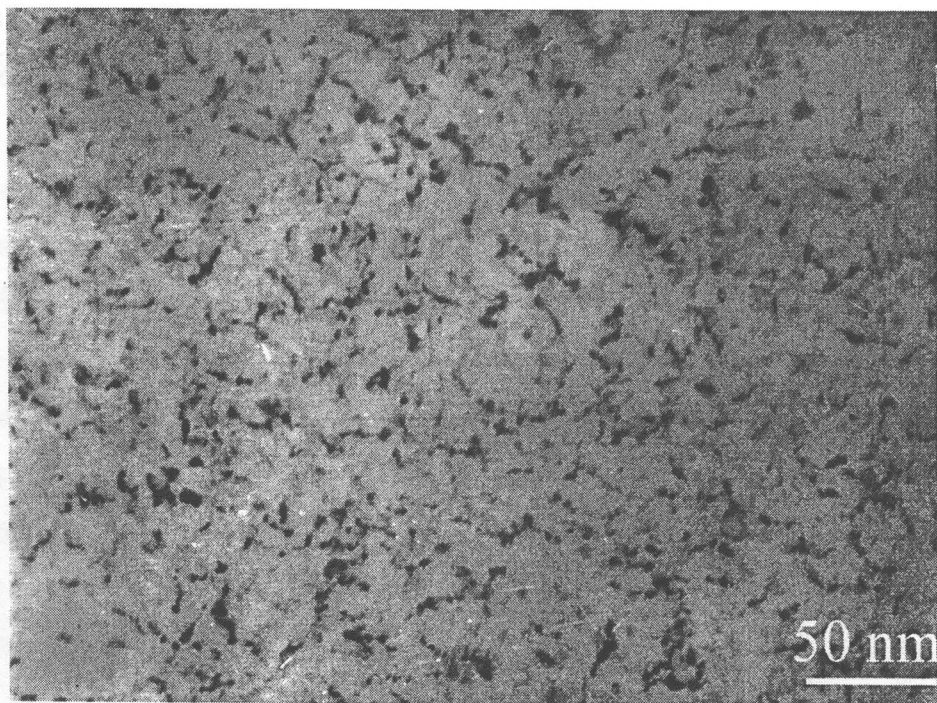


Рис.5.1. Микроструктура образца сплава $Fe_{84}B_{16}$, отожженного в электронном микроскопе ("in-situ") при 623K 90 мин.

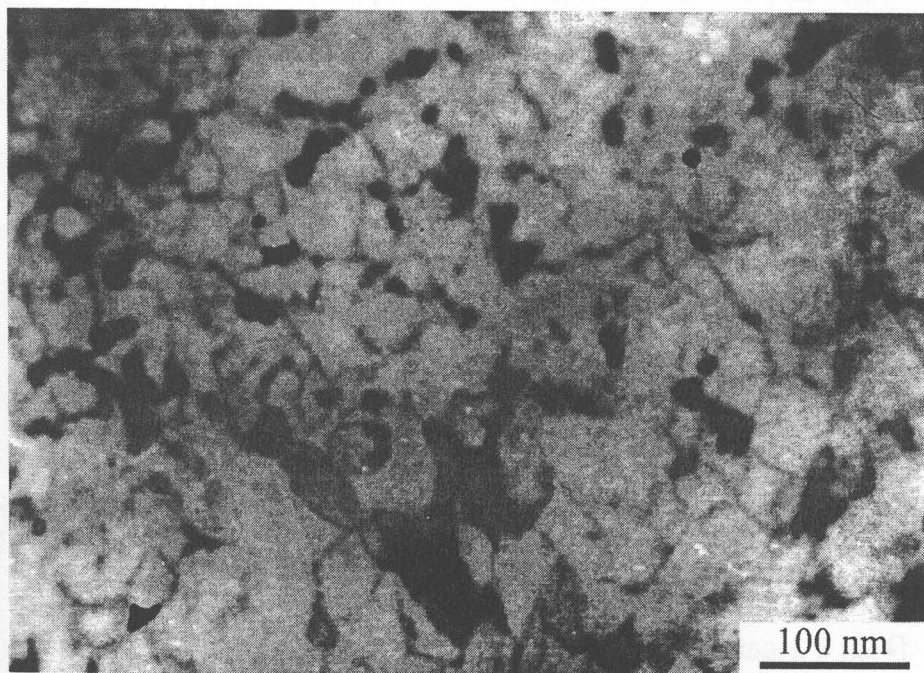


Рис.5.2 Микроструктура образца сплава $Fe_{84}B_{16}$, отожженного в электронном микроскопе ("in-situ") при 623K 120 мин.

выделений. Выделения в виде пластинок, иголок, запятых с течением времени принимают более равновесную форму. Затем появляются зерна борида Fe_3B и образуется структура, состоящая из зерен Fe и Fe_3B (рис.5.2).

При кристаллизации лент исходной толщины последовательность выделения фаз и морфология выделений отличается. На первом этапе в сплавах доэвтетического состава (ат. % $\text{B} < 17.5$) также как и в тонких сечениях первыми зарождаются и растут кристаллы α - Fe . Они имеют огранку и образуют кристаллиты с ярко выраженной дендритной формой (рис.5.3). Эти кристаллиты распределены в аморфной матрице случайным образом, и никакой корреляции в их расположении не наблюдается. На второй стадии кристаллизации образуются колонии, состоящие из α - Fe и Fe_3B (5.4).

Суммируем обнаруженные отличия кристаллизации толстых и тонких сечений.

1. Если сплав содержал более 17.5 % B , то первичные кристаллы α - Fe в толстых сечениях не образовывались. В тонких сечениях первыми всегда выделялись кристаллы α - Fe
2. В толстых сечениях происходило образование колоний, состоящих из α - Fe и Fe_3B , в то время как в тонких сечениях колоний (т.е. одновременного образования α - Fe и Fe_3B) не наблюдалось, а на второй стадии кристаллизации появлялись зерна Fe_3B .
3. Полностью закристаллизованные образцы толстых сечений содержали дендритные кристаллы α - Fe и колонии, состоящие из α - Fe и Fe_3B , а в тонких сечениях наблюдалась структура, состоящая из зерен Fe и Fe_3B .

Наблюдаемое различие в морфологии и расположении кристаллов в толстых и тонких сечениях естественно связать с близостью в тонких сечениях поверхности. В толстых сечениях компенсация объемного эффекта происходит, скорее всего, вязким течением матрицы и деформацией выделений и матрицы, а в некоторых случаях возможно и образование микропор на фронте реакции.

Образующиеся кристаллы α - Fe в толстых сечениях растут анизотропно в поле растягивающих напряжений, чем и объясняется их рост по $\{111\}$ плоскостям в направлении $[110]$, а не по плотноупакованным $\{110\}$, как наблюдалось в [224]. В случае тонких сечений компенсация объемного эффекта из-за близости поверхности успевает происходить путем диффузии носителей избыточного объема к поверхности. Деформационные поля вокруг α - Fe будут иметь меньшую величину, и форма кристаллов будет в большей степени равновесной, чем в случае толстых сечений. В соответствии с

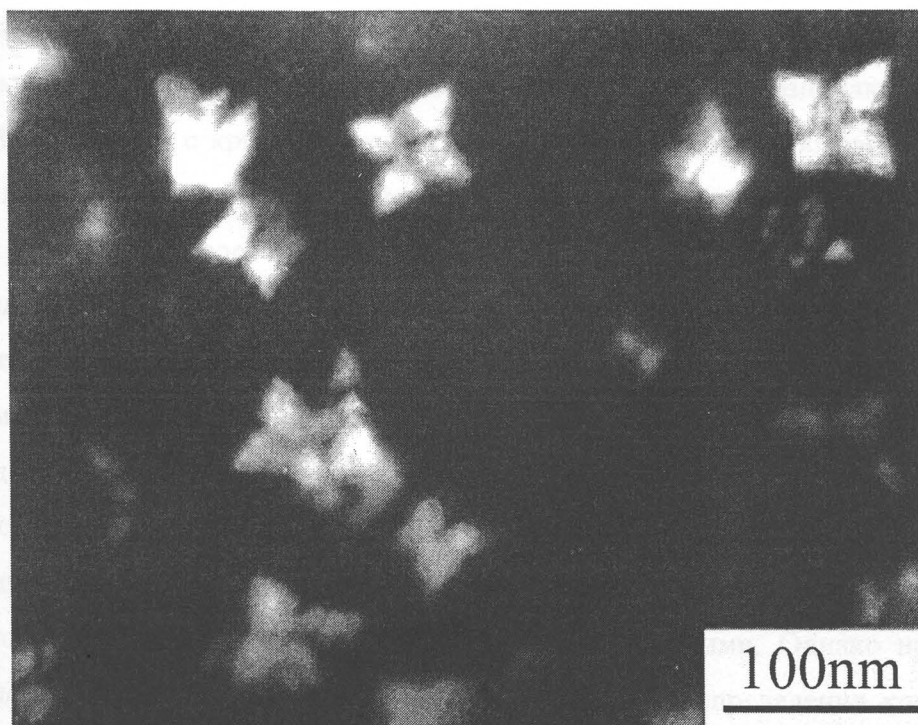


Рис.5.3. Микроструктура образца сплава $Fe_{84}V_{16}$ исходной толщины, отожженного при 623K 60 мин.

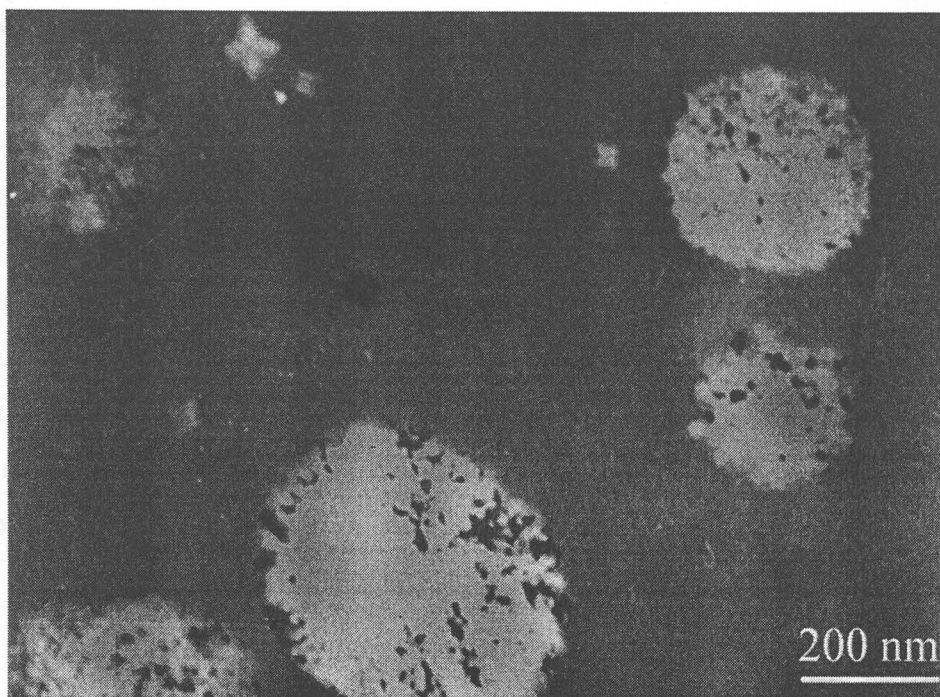


Рис.5.4. Микроструктура образца сплава $Fe_{83}V_{17}$ исходной толщины, отожженного при 633K 60 мин.

литературными данными плотность кристаллов Fe – $7.8 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, а плотность бориды Fe_3B – $7.48 \cdot 10^3 \text{ кг м}^{-3}$ [225], плотность аморфного сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ – $7.3110^3 \text{ кг м}^{-3}$ [226]. Следовательно, при образовании одинаковой доли этих фаз, возникающий уровень напряжений, связанный с кристаллизацией, будет больше в случае образования Fe, чем Fe_3B . Но компенсация объемного несоответствия и, соответственно, уменьшение внутренних напряжений более легко осуществляется в тонких сечениях, поэтому в них во всех исследуемых составах происходит образование первичных кристаллов Fe и Fe_3B уже после завершения выделения Fe. Образование в толстых сечениях колоний, имеющих сложное строение и наноразмерные в двух направлениях структурные составляющие, может быть связано с уменьшением в этом случае уровня напряжений на фронте кристаллизации и избегании нарушения сплошности материала.

В принципе, может быть и другое объяснение наблюдаемых эффектов – изменение химического состава тонких сечений по сравнению с толстыми. Однако проведенные нами методом Оже-электронной спектроскопии изучение распределения концентраций элементов по глубине образца не выявило существенных различий. Для сравнения изучался состав также состав тонких мест электронномикроскопических образцов. Различий в составе также не обнаружено. Следовательно, можно считать, что наблюдаемые различия в кристаллизационном поведении тонких и толстых сечений обусловлены разной эффективностью компенсации объемного эффекта.

5.2. Образование нанокристаллической структуры как проявление объемного эффекта

Одним из ярких примеров проявления влияния объемного эффекта кристаллизации на морфологию и структуру образующихся фаз является образование нанокристаллической структуры в сплаве $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$. Этот материал был выбран, поскольку при наших предварительных исследованиях было обнаружено, что при распаде сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ образуются фазы Al и Ge, причем Al является менее плотным, чем аморфная матрица, а Ge – более плотным. Поэтому мы ожидали образование специфической структуры в области фронта кристаллизации. Мы предположили, что для избегания нарушения сплошности образца, компенсация объемных эффектов (разного знака) образования фаз должна приводить к образованию очень дисперсной смеси двух образующихся фаз на фронте реакции. В этом случае объемные эффекты разного знака будут компенсироваться и образец может остаться сплошным.

Приведем полученные результаты [227].

аморфные образцы сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ были приготовлены твердофазной аморфизацией жидкой фазы высокого давления и последующего нагрева в калориметре до 403 К. Полученные таким образом образцы имели аморфную структуру. На соответствующей дифрактограмме (рис.5.5) присутствуют только диффузные гало с волновыми векторами, равными 33.5 и 19.7 nm^{-1} . Следует отметить, что дифракционные картины от металлических аморфных сплавов, отличаются от дифракционных картин полупроводниковых аморфных сплавов (типа $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$). Для дифракционных картинах последних типичны 2 диффузных гало соизмеримой интенсивности, в то время как для

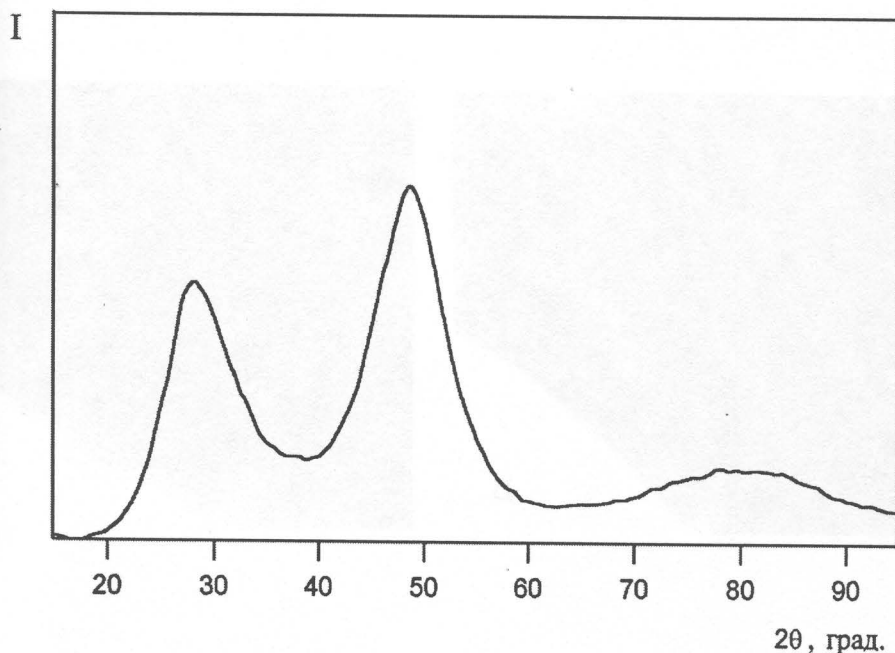


Рис.5.5 Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ после твердофазной аморфизации

от металлических сплавов характерно существенно более интенсивное первое гало (со стороны меньших углов дифракции).

На рис.5.6 показаны светлопольные изображения и микродифракции структуры сплава, кристаллизующегося при 473 К в колонне электронного микроскопа. На рис.5.6а изображена исходная аморфная структура и микродифракция. На них нет никаких признаков кристаллических фаз. На изображении присутствует только однородный серый фон, а на микродифракции — только диффузные гало. На рис. 5.6б показано начало кристаллизации: на микродифракционной картине дополнительно появляются точечные рефлексы, образующие кольца. На начальном этапе кристаллизации формируется

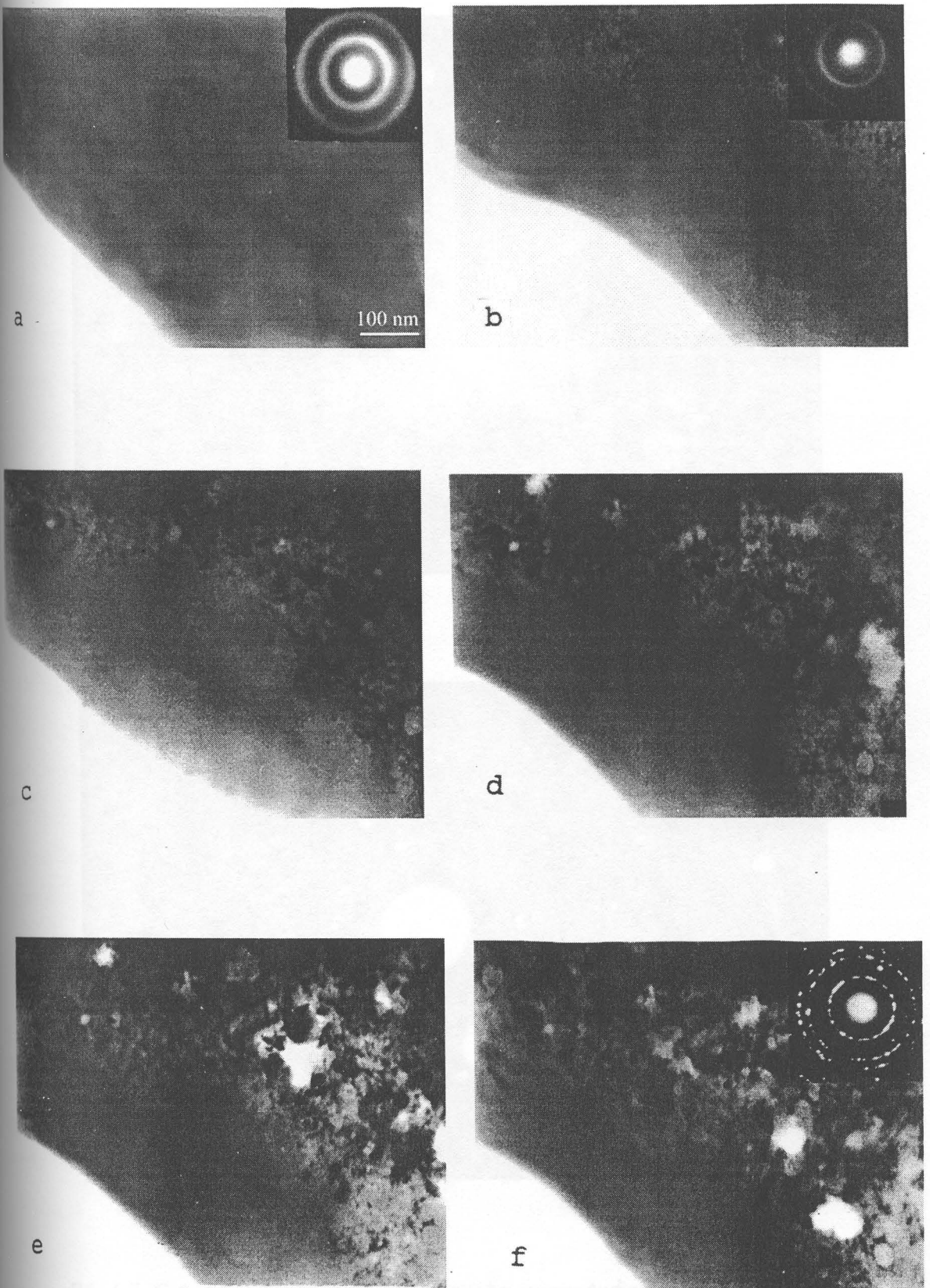


Рис.5.6. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ при отжиге в колонне электронного микроскопа при 473 К: а – исходный аморфный образец, в – 45 мин, с – 60 мин., d – 80, e – 85 мин, f-100 мин

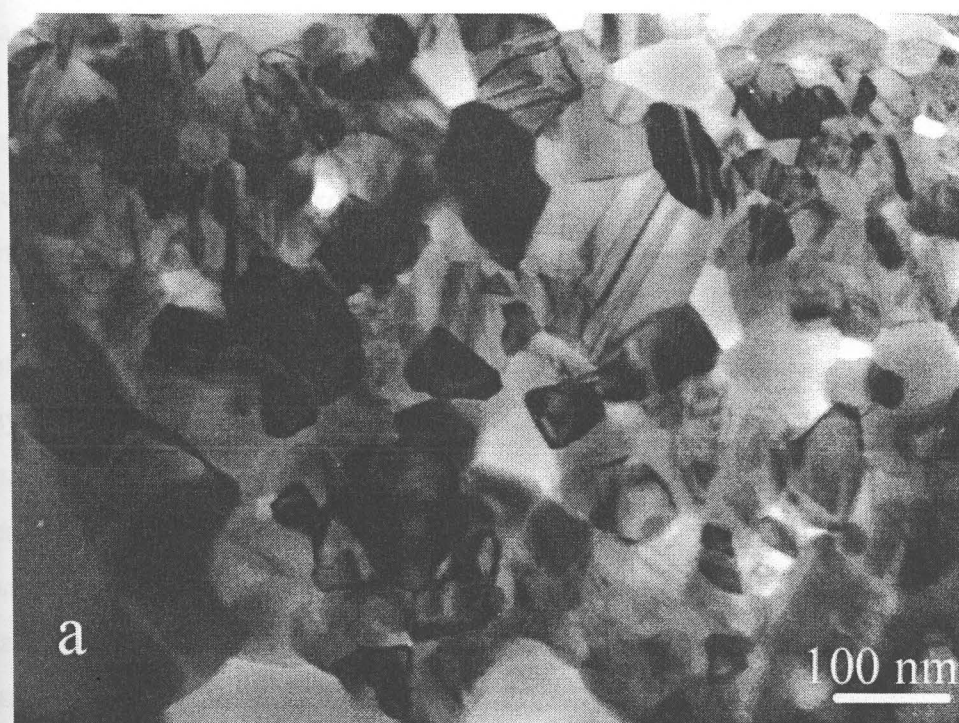


Рис.5.7. Светлопольное изображение (а) и микродифракционная картина закристаллизованного образца $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ (нагрев в ДСК до 573 К со скоростью 20 К/мин)

нанокристаллическая структура, размер нанокристаллов составляет около 10 нм. Кристаллизация начинается в глубине и распространяется к краю образца. Образующаяся нанокристаллическая структура очень нестабильна. Рекристаллизация при термической выдержке происходит очень быстро, как можно видеть на рис.5.6 d - f. Непосредственно за нанокристаллической зоной следует зона более крупных кристаллов. Конечная структура полностью закристаллизованного образца показана на 5.7. В соответствии с данными ДСК кристаллизация проходит в одну стадию, т.к. на соответствующих термограммах присутствует только один пик. При этом образуются равновесные фазы Al и Ge. В соответствии с дифракционными данными возможно образование также небольшого количества метастабильных фаз. Итак, как отмечено ранее на начальных стадиях кристаллизации образуется нанокристаллическая структура, которая наблюдается только около фронта кристаллизации. Существенный рост зерен происходит уже на расстоянии 100 нм от фронта.

В соответствии с предложенным механизмом образования нанокристаллической структуры как следствия компенсации объемного несоответствия при кристаллизации образование нанокристаллической структуры, состоящей из зерен Al и Ge, вызвано необходимостью компенсации упругих напряжений на наноуровне на фронте кристаллизации для того, чтобы избежать нарушения сплошности материала (появление дополнительных свободных поверхностей при разрушении будет увеличивать свободную энергию системы и может делать этот процесс невыгодным). В данном случае такое проявление компенсации объемного несоответствия связано с большими различиями в плотности исходной аморфной фазы и возникающих кристаллических фаз. Удельный молярный объем аморфной матрицы находится по разным данным в пределах $(11.2-12.6) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$, а кристаллических Al и Ge составляет $10.0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $13.6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$, соответственно. Т.е. плотность аморфной матрицы занимает промежуточное положение между плотностями алюминия и германия, и разница составляет порядка 20% в ту и другую сторону. Таким образом, образование при кристаллизации какой либо одной фазы приводит к очень высокому уровню напряжений на фронте реакции, который тут же компенсируется при образовании второй фазы. При этом удастся избежать разрушения образца. Образование фаз в нанокристаллическом состоянии приводит к компенсации напряжений не только на макро, но и на микро (нано) уровне. Важное значение имеет тот факт, аморфная фаза существует только в узком концентрационном интервале и выделение одной из фаз будет приводить к изменению ее состава, а следовательно, к распаду. Поэтому наблюдается одновременное образование 2 фаз, а их размер

определяется необходимостью компенсации объемного эффекта образования фаз для сохранения сплошности образца.

Нанокристаллическая структура оказывается очень нестабильной. В такой структуре велика площадь межфазных поверхностей раздела и соответствующая энергия, поэтому для уменьшения свободной энергии системы необходимо укрупнение зерен, что и происходит. В данном случае процессам коалесценции ничего не мешает: нанокристаллами разделены большеугловыми границами, а не специальными низкоэнергетичными и нет слоя аморфной матрицы изолирующей кристаллы друг от друга. При образовании нанокристаллической структуры по механизму первичной кристаллизации аморфная матрица меняет свой состав по мере зарождения и роста нанокристаллов. В случае аморфного сплава Al-Ge такой процесс невозможен. Причина заключается в том, как уже указывалось, что аморфный сплав $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$ имеет очень узкую концентрационную область существования [228, 229], и слои аморфной матрицы измененного состава между зернами существовать не могут. Следовательно, препятствий для коалесценции не существует, и нанокристаллическая структура будет легко распадаться. Ведущей фазой здесь должен быть алюминий, для которого ниже соответствующая гомологическая температура. И, как отмечено экспериментально, при распаде нанокристаллической структуры наблюдается превалирующий рост зерен именно алюминия.

Выводы по главе 5

1. Изучено влияние объемного эффекта кристаллизации на морфологию и фазовый состав образующихся фаз. Показано, что в сплавах металл-металлоид объемный эффект определяет тонкую структуру выделений (эвтетических колоний) и последовательность образования фаз: в эвтетических сплавах Fe – B распад происходит по схеме $A \rightarrow (\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{B})_{\text{эвт}}$, а при пониженном объемном эффекте по схеме $A \rightarrow A_1 + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe} + (\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{B})_{\text{эвт}}$
2. Предложен и реализован (на примере сплава $\text{Al}_{32}\text{Ge}_{68}$) механизм образования нанокристаллической структуры при распаде аморфного состояния, обусловленный проявлением большого объемного эффекта превращения. Установлены необходимые условия формирования таким образом нанокристаллической структуры:
 - существование больших и разного знака объемных эффектов образования фаз (по крайней мере двух)
 - существование сплава в аморфном состоянии только в узкой концентрационной области

Глава 6. Использование закономерностей кристаллизации и превращений в аморфном состоянии для управления образующейся структурой

Как было отмечено ранее, в сплаве с одними и теми же компонентами в зависимости от их концентрации может меняться тип кристаллизации. То есть сплавы одной и той же системы могут кристаллизоваться по первичной, эвтектической или полиморфной реакции. Тип реакции определяется составом сплава и соответствующими диаграммами состояния или свободной энергии. В зависимости от типа реакции кристаллизации меняются морфология и структура образующихся фаз. Так кристаллы, образовавшиеся при первичной кристаллизации, часто имеют дендритную форму и небольшие размеры (~100 нм) (рис.5.3), при эвтектической кристаллизации образуются колонии большего размера, имеющие тонкую структуру, определенные ориентационные соотношения между составляющими их фазами и т.д., кристаллы, образовавшиеся при полиморфной кристаллизации, как правило, имеют форму эллипсоидов и могут достигать нескольких микронов в размере. Кроме того, даже если кристаллы образуются по одному механизму, то, меняя состав сплава, можно при одних и тех же условиях увеличивать их массовую долю и менять размер. Например, уменьшение количества металлоида в системах Me-Mt приводит к увеличению количества первичных кристаллов и в некоторых случаях к уменьшению их размера. Например, размер кристаллов α -Fe в сплавах $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ меньше, чем в сплаве $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ (сравните рис.6.1 и рис.5.3). Таким образом, целенаправленно меняя состав исходного сплава, можно получать образцы со структурой, нужной для конкретного применения. Ярким примером такого управления структурой явилось сравнительно недавнее получение нанокристаллических сплавов по методу первичной кристаллизации с большой долей первичных кристаллов.

Другой характерной чертой кристаллизации, является зависимость температуры кристаллизации от состава (см. рис.1.16). Например, температура кристаллизации сплава доэвтектического состава ниже, чем температура кристаллизации сплава эвтектического состава, и эвтектическая кристаллизация начинается только после завершения первичной. Тогда, если бы удалось изменять нужным образом состав аморфной фазы от места к месту в образце, то можно было бы получать при последующей кристаллизации в одном образце области с разной структурой и фазовым составом.

К процессам локального изменения состава аморфного образца можно отнести:

- докристаллизационное изменение состава отдельных областей образцов в результате взаимодействия со внешней средой;

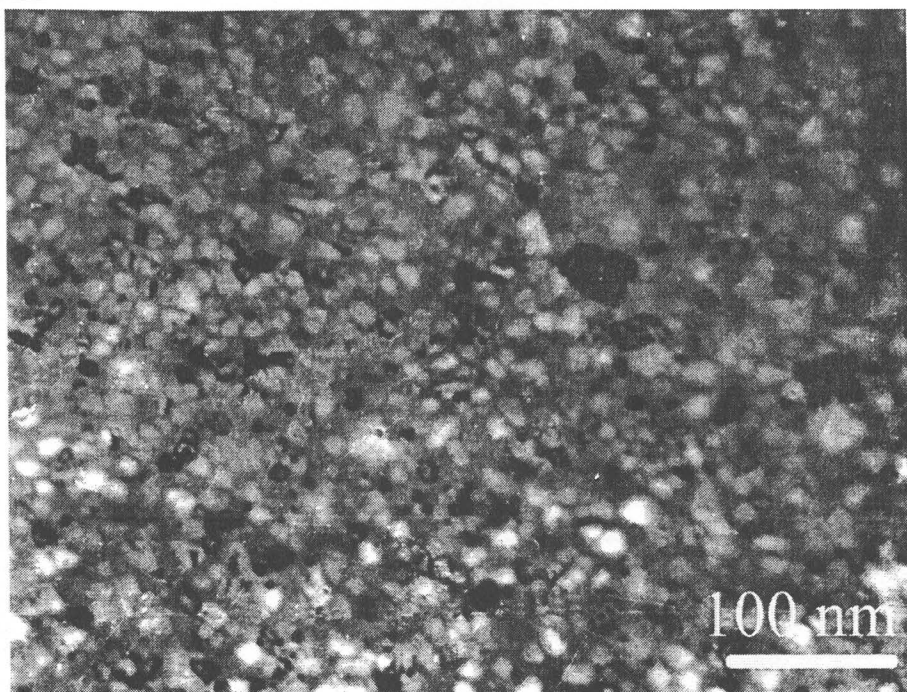


Рис.6.1. Микроструктура частично закристаллизованного сплава $Fe_{86}B_{14}$ (стадия первичной кристаллизации)

- фазовое расслоение в аморфном состоянии до кристаллизации;

Такие процессы в большей степени можно осуществить в аморфных сплавах, состоящих, по крайней мере, из 3 компонентов (в них более вероятно образование областей с разным типом ближнего порядка), а также в сплавах, в состав которых входят элементы, имеющие повышенную склонность к образованию сегрегаций, особенно поверхностных (например, фосфор), что может способствовать концентрационному перераспределению в пределах аморфного состояния. Исходя из этих положений, для иллюстрации осуществимости выдвинутых предположений, были выбраны сплавы систем Fe-B-P, Ni-Mo-P, Ni-Pd-P.

6.1. Формирование слоистой структуры в сплаве $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Образцы с нанокристаллическим поверхностным слоем

Этот сплав состоит из трех компонентов, одним из которых является фосфор. Изучение кристаллизации проводили, используя измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. На рис.6.2 показана зависимость восприимчивости (χ) от длительности термообработки. Термообработка состояла из нагрева со скоростью 20 К/мин до температур 643 К (а) и 575 К (b) и выдержки в течение 12000 с. На начальной стадии кривой $\chi(T)$ (рис.6.2а) присутствуют два локальных минимума, т.е. кристаллизация начинается раньше, чем достигается температура отжига (643 К). Понижение

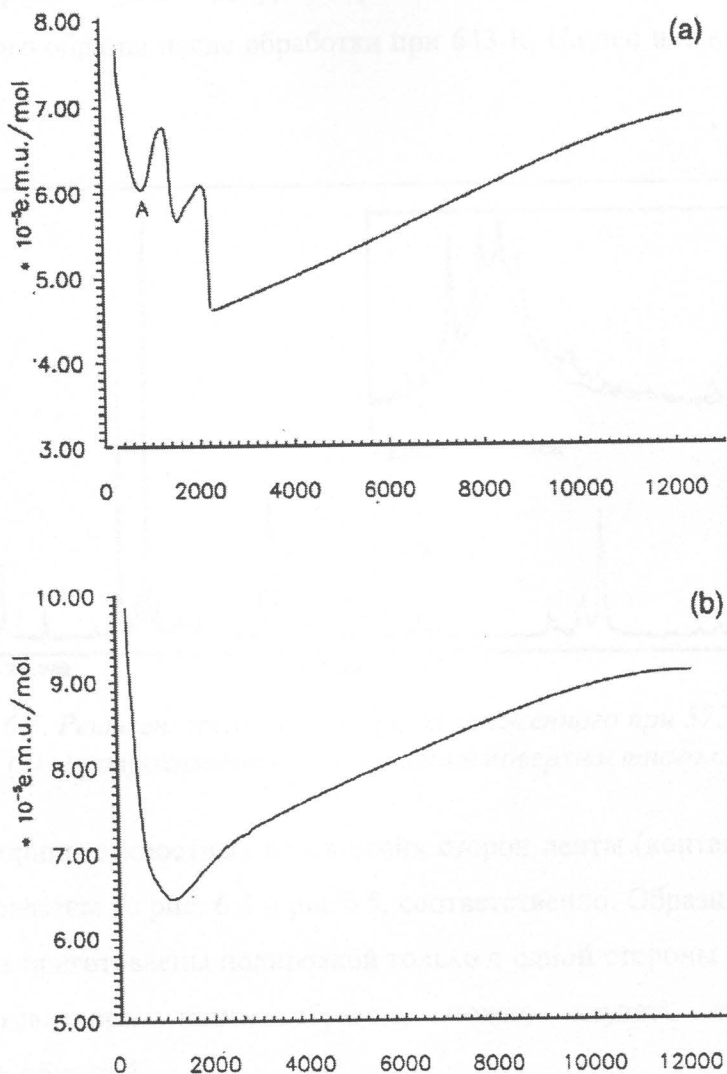


Рис.6.2. Зависимость восприимчивости от длительности термообработки (нагрев и отжиг) при 643 К (а) и 575 К (б). Температура, отмеченная буквой А на рис.6.2а соответствует температуре отжига для рис. 6.2.б

температуры отжига ведет к увеличению длительности стадий кристаллизации, соответствующих начальной стадии кривой, представленной на рис.6.2 б. На этом рисунке показана температурная зависимость χ при нагреве до температуры 575 К, соответствующей первому локальному минимуму (отмечен буквой А на рис.6.2а) и выдержке при этой температуре. Кристаллизация происходит при обеих температурах, но после обработки, показанной на рис.6.2 б большая часть образца остается аморфной. После отжига при 575К образцы состоят из аморфной и кристаллических фаз. Соответствующая дифрактограмма показана на вставке рис.6.3 (кривая 1). Кривая 2 соответствует дифрактограмме образца после электрохимического стравливания поверхностных слоев. На этой дифрактограмме присутствует только широкий

максимум от аморфной фазы. Дифрактограмма 3 (рис.6.3) соответствует случаю закристаллизованного образца после обработки при 643 К. На ней нет никаких признаков аморфной фазы.

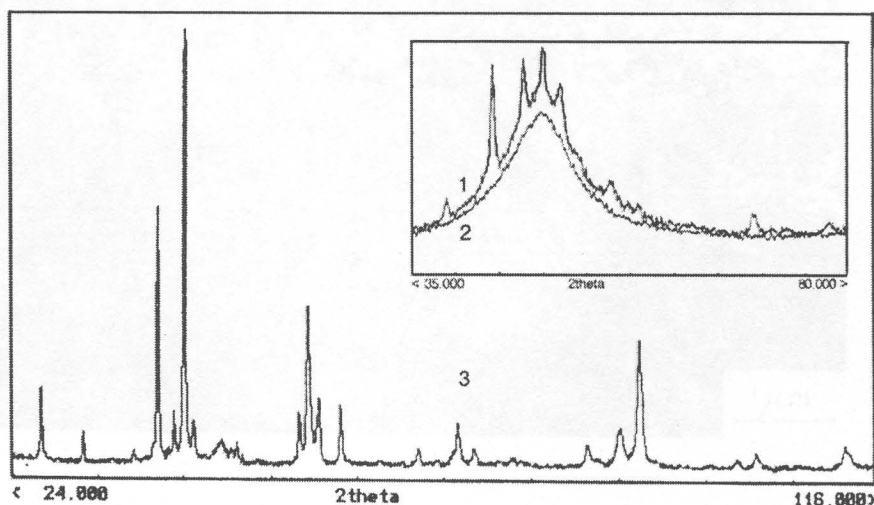
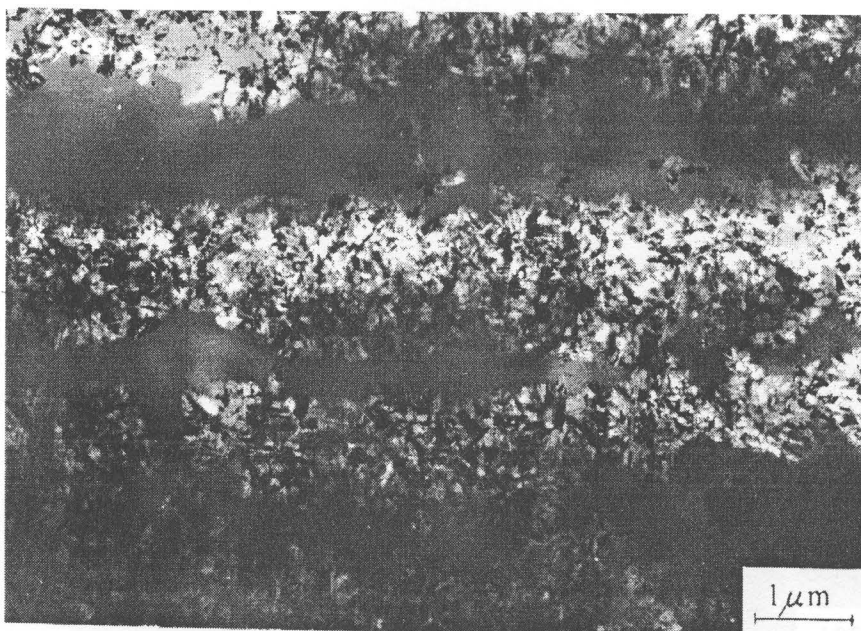


Рис.6.3. Рентгенограмма образца, отожженного при 575 К (перед (1) и после (2) электрохимического травления поверхностного слоя) и при 643 К (3)

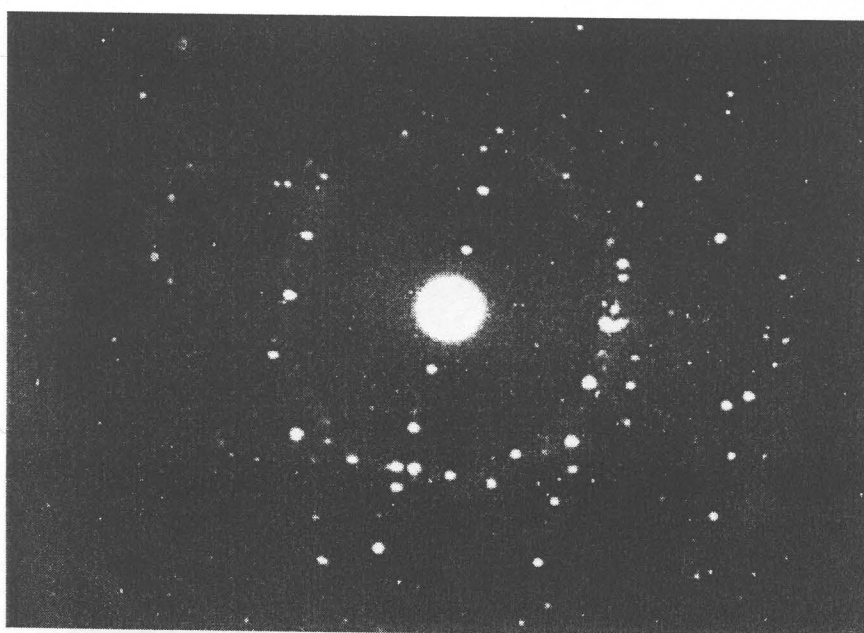
Структура приповерхностных слоев обеих сторон ленты (контактной и свободной при получении) показаны на рис. 6.4 и рис.6.5, соответственно. Образцы для электронной микроскопии были приготовлены полировкой только с одной стороны ленты. Поэтому на образцах, приготовленных таким образом, можно изучать структуру именно приповерхностных областей.

На контактной стороне кристаллизация происходит путем образования зон дендритных кристаллов. Эти зоны расположены параллельно оси ленты. Между этими зонами находятся области аморфной фазы.

Никаких морфологических особенностей не было обнаружено на свободной стороне ленты. Структура на светлопольных изображениях выглядит полностью кристаллической. Однако на электронограммах с таких мест явно видны признаки гало, соответствующие аморфной фазе. Подобные электронограммы с областей, которые на светлопольных изображениях казались полностью кристаллическими, наблюдались и в [230], однако никак не обсуждались авторами. Мы предположили, что аморфная фаза может быть распределена в виде слоев между зернами. Для проверки этого предположения было предпринято изучение структуры с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа. Изображение было получено с размером апертуры 6 нм^{-1} , таким образом, значение



a



b

Рис.6.4. Структура контактной стороны ленты после кристаллизации
(a) – светопольное изображение, (b) - микродифракция

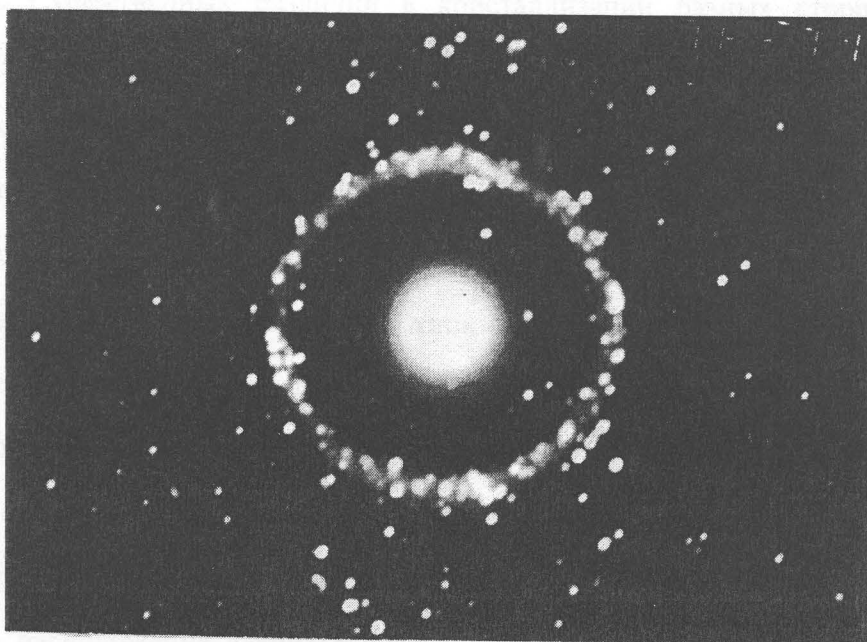
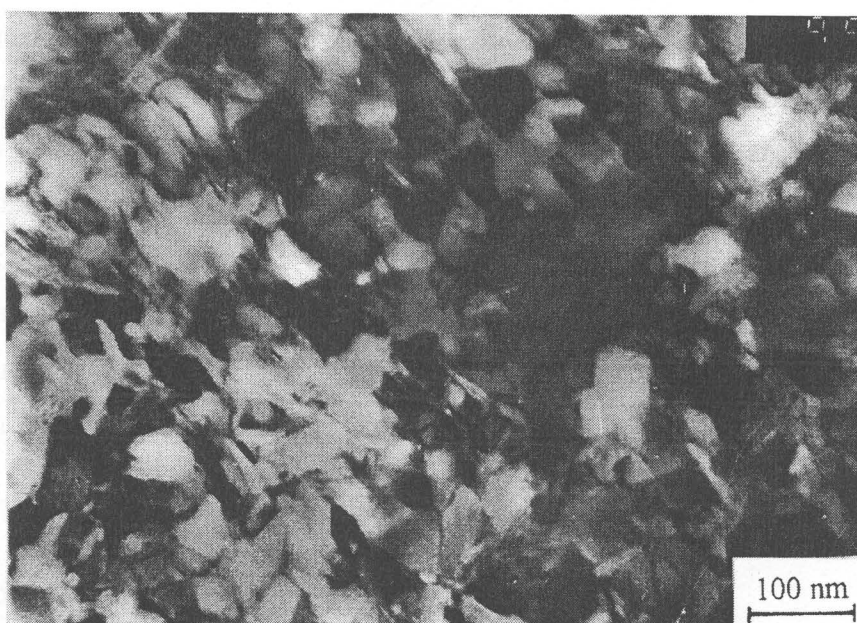
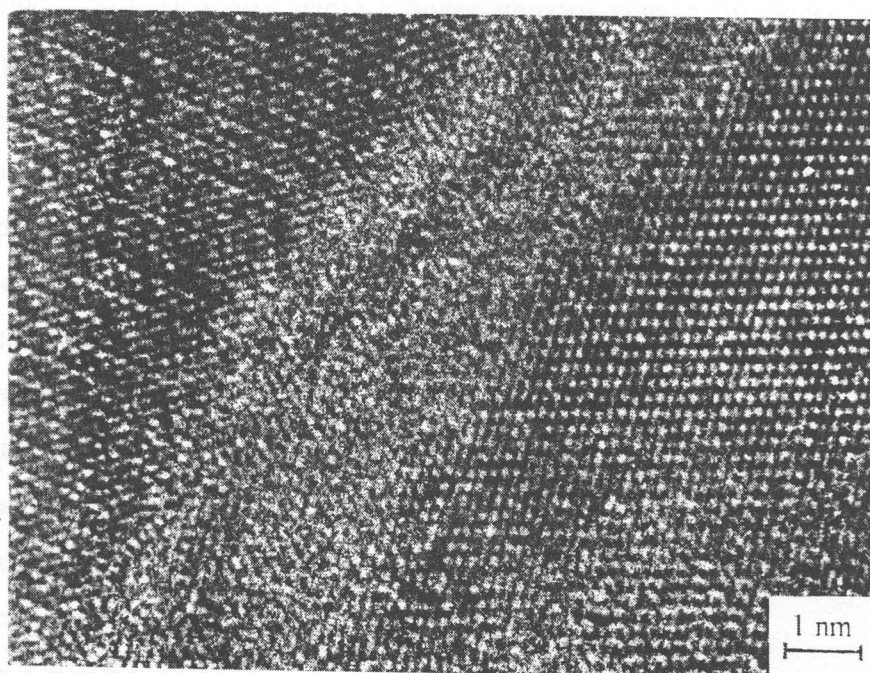


Рис.6.5 Структура свободной (при получении) стороны ленты после кристаллизации (a) – светопольное изображение, (b) - микродифракция

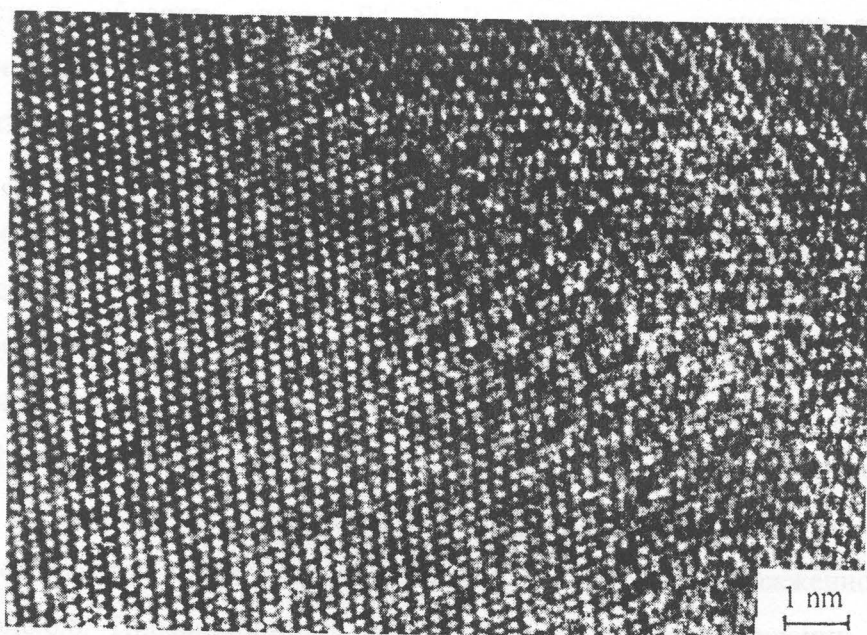
передаточной функции близко к единице. На рис.6.7а показаны 2 зерна с областями аморфной фазы между ними. В тоже время в образце присутствуют зерна, разделенные большеугловыми границами без признаков аморфной фазы (рис.6.7b). Поэтому признаки гало на электронограммах обусловлены слоями аморфной фазы, расположенными между зернами кристаллических фаз. Существование остатков диффузных гало на электронограммах от таких поверхностных областей до сих пор нигде не обсуждалось, хотя их наблюдали многие исследователи, например, [230]. Нам удалось методом высокоразрешающей электронной микроскопии показать, что области аморфной фазы существуют в образце и выяснить, где они находятся. Существование межзеренных слоев аморфной фазы может быть связано с концентрационным перераспределением компонентов при кристаллизации и образованием при этом аморфной фазы с более высокой температурой кристаллизации.

Как отмечено выше (см. рис.6.4), кристаллизация начинается в приповерхностных областях образца. Существенных различий в кристаллизации разных сторон ленты (исключая морфологические особенности) не обнаружено. Начало кристаллизации в приповерхностных слоях можно связать с различием в химическом составе этих слоев и центральной части образца. Это различие может быть обусловлено обеднением приповерхностных слоев фосфором при получении аморфных сплавов и термообработке. Подобное предположение для сплава такого типа делалось также в [231]. В случае обеднения фосфором приповерхностных слоев температура кристаллизации этих слоев уменьшается и процессы кристаллизации начинаются в этих областях раньше, чем в матрице. Позднее мы рассмотрим полученные нами экспериментальные данные, которые полностью подтверждают это предположение [232,233].

Полосчатое расположение закристаллизованных и аморфных областей (рис.6.4) можно объяснить в соответствии с предположением о роли поверхностного оксида никеля, выдвинутом в [230]. В течение закалки при получении ленты аморфного сплава образование оксида никеля происходит более интенсивно в областях ленты, имеющих более плохой контакт с охлаждающей подложкой. Этот слой NiO может играть роль пассивного барьера, предотвращающего потерю фосфора испарением или окислением.



a



b

Рис.6.7. Высокорастворяющее изображение двух зерен с аморфной зоной между ними (a) и без аморфной зоны (b)

Образование слоя NiO может задерживать кристаллизацию, поскольку термическая стабильность аморфного сплава первоначального состава выше, чем стабильность сплава, обедненного фосфором. Поэтому места с более плохим контактом более долго остаются аморфными при последующем нагреве. Эти места ленты с плохим контактом могут быть обусловлены наличием на ней таких типичных дефектов поверхности контактной стороны ленты, как “воздушные карманы” или обусловлены дефектами закалочного диска. Эти дефекты поверхности обычно вытянуты вдоль ленты.

Таким образом, наблюдаемые особенности структуры можно связать с локальным изменением химического состава (и, в частности, с изменением концентрации фосфора в приповерхностных областях при получении и различных обработках).

Уменьшение концентрации металлоида в сплаве, как было показано ранее, может приводить к двум следствиям.

- Изменению реакции кристаллизации к первичному типу и понижению, следовательно, температуры кристаллизации
- Уменьшению размера выделяющихся кристаллов

В то же время известно, что в сплавах Fe-M-B нанокристаллическая структура образуется при первичной кристаллизации в сплавах с пониженным содержанием бора. [159]. Используя эти положения, нами была предпринята попытка создать в приповерхностных областях сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ структуру, отличную от структуры центральной части образца и характеризующуюся малым размером зерна.

Для изменения реакции кристаллизации в приповерхностных слоях сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ с эвтектической на первичную необходимо уменьшить в них содержание металлоида (фосфора). С этой целью образцы сплава длительное время (12 часов) выдерживались при повышенной температуре (583 К) в условиях динамического вакуума. Предполагалось, что изменение состава приповерхностных областей будет происходить из-за испарения фосфора с поверхности и недостаточно высокой скорости диффузионного подвода фосфора из глубины образца. Экспериментально измеренное методом Оже-электронной спектроскопии концентрационное распределение элементов сплава в зависимости от расстояния от поверхности для исходного и отожженного образцов показаны на рис.6.8. Профилирование осуществлялось при травлении поверхности ионами Ag (3 КэВ). Скорость травления составляла 4 нм/мин. Видно, что обедненная фосфором область распространяется на глубину около 50 нм. В этой же области

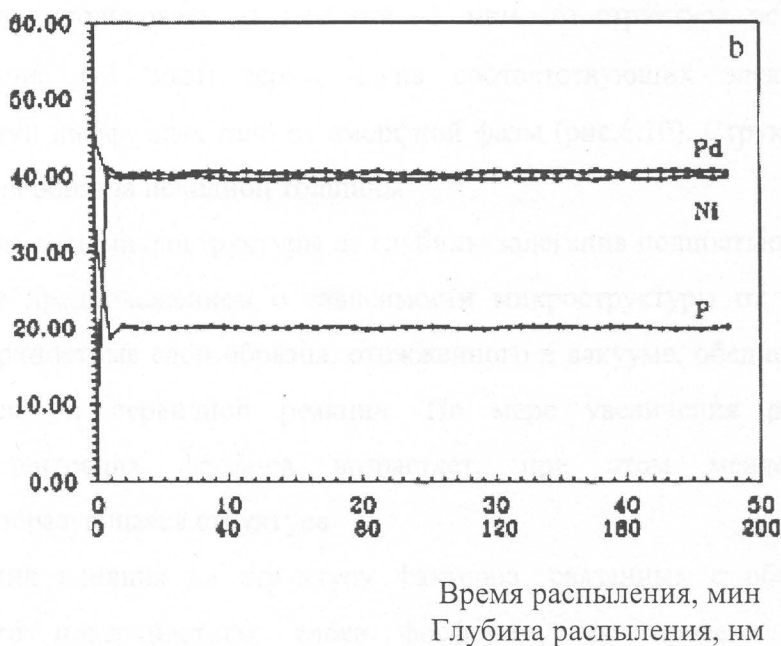
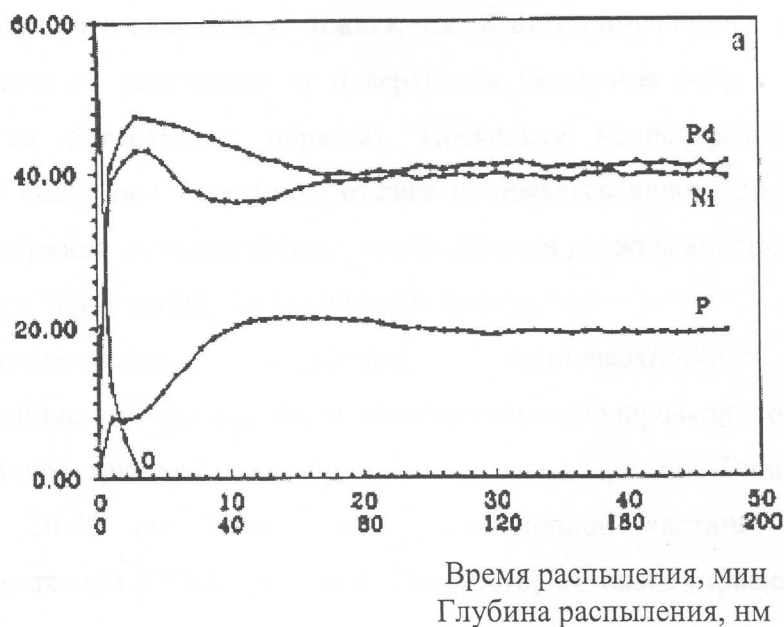


Рис. 6.8. Распределение элементов по глубине в исходном образце (a) и отожженном образце (b)

концентрация Pd повышается. Концентрация Ni изменяется более сложным образом: за приповерхностной областью с повышенной концентрации следует зона, обедненная никелем. Непосредственно в приповерхностной области наблюдается повышенная концентрация кислорода. С глубиной его концентрация резко падает и достигает фоновых значений на глубине 12 нм. Такое распределение концентраций элементов сплава

установилось в результате вакуумного отжига, т.к. в исходном образце распределение элементов не зависит от расстояния от поверхности (исключая зону в 2-3 монослоя непосредственно на поверхности образца). Поскольку концентрация фосфора в приповерхностных слоях при вакуумном отжиге понижалась вплоть до 8 % и состав становился таким образом доэвтектическим, то эти области должны кристаллизоваться по первичной реакции с образованием металлических кристаллов.

Для исследования структуры приповерхностных областей электронномикроскопические фольги были приготовлены полировкой только с одной стороны ленты. Микроструктура этих образцов показана на рис.6.9. Видно, что размер зерен составляет 20-40 нм. Кольца на дифракционной картине соответствуют металлическим кристаллам с ГЦК решеткой. Присутствуют также отражения от других фаз. Очевидно, что кроме первичной в этих областях прошла и следующая стадия кристаллизации (эвтектическая).

Если образец споллировать на глубину ~ 1 мкм, то структура резко меняется. Появляются большие (~ 1 мкм) зерна, а на соответствующих электронограммах наблюдаются остатки диффузных гало от аморфной фазы (рис.6.10). Структура близка к описанной выше для образца исходной толщины.

Такая зависимость микроструктуры от глубины залегания полностью согласуется с выдвинутым ранее предположением о зависимости микроструктуры от концентрации фосфора. Приповерхностные слои образца, отожженного в вакууме, обеднены фосфором и кристаллизуются по первичной реакции. По мере увеличения расстояния от поверхности концентрация фосфора возрастает, при этом меняется реакция кристаллизации и образующаяся структура.

Для усиления влияния на структуру факторов, связанных с обеднением при вакуумном отжиге поверхностных слоев фосфором, мы провели исследование кристаллизации аморфных образцов непосредственно в колонне электронного микроскопа "in-situ". В этом случае (случае тонкого образца) потери фосфора через 2 поверхности будут в меньшей степени восполняться его диффузией из глубины образца, поскольку образец нельзя рассматривать как полубесконечный. Температура отжига составляла 573 К, толщина образца ~ 100 нм, температура отжига достигалась менее чем за 5 минут. Кристаллизация начиналась с образования ГЦК нанокристаллов твердого раствора компонентов сплава. Образующаяся структура показана на рис.6.10. Образующаяся нанокристаллическая структура распространяется от края образца вглубь. На рис. 6.12

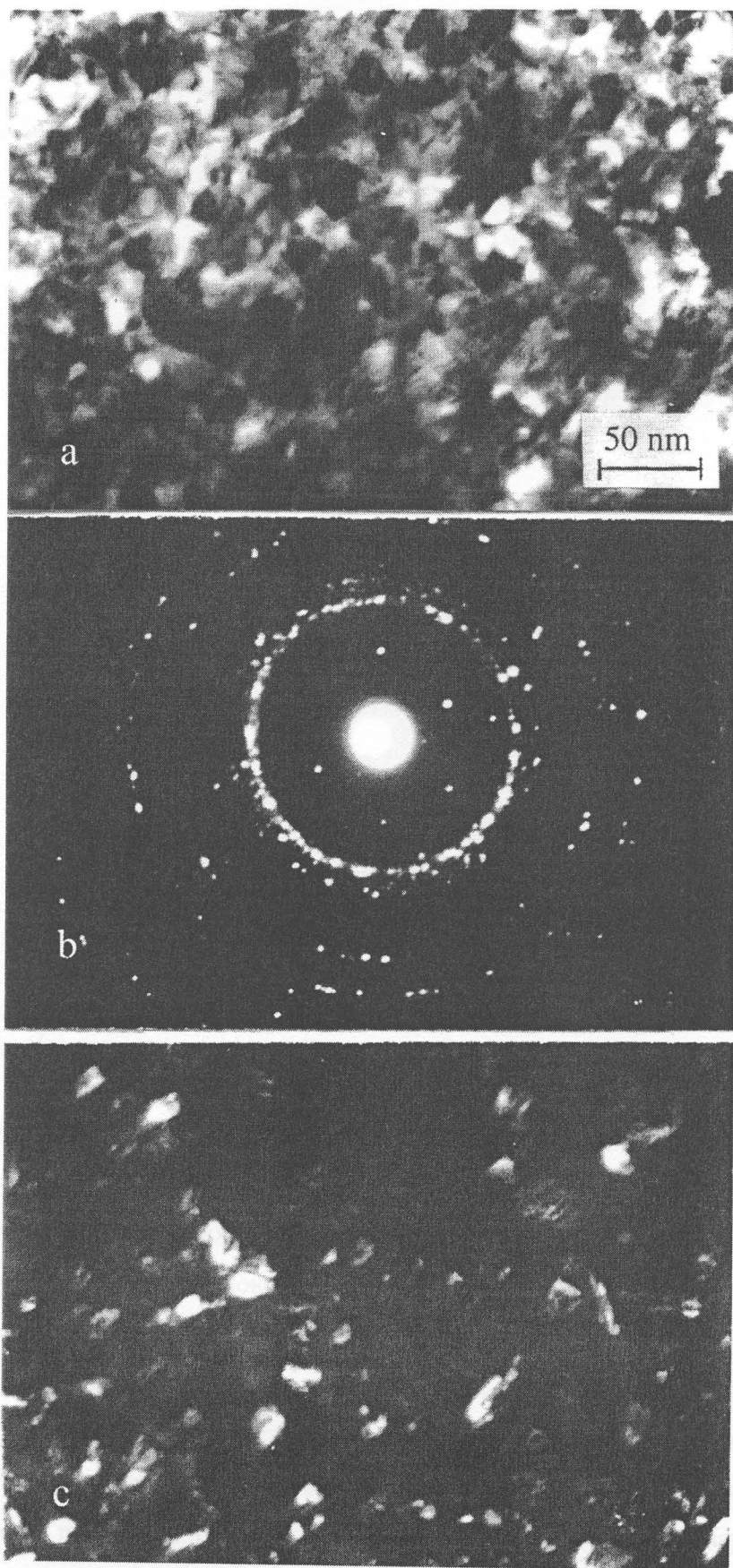


Рис. 6.9. Микроструктура поверхностных слоев отожженного образца (светлопольное изображение (a), темнопольное изображение (c) в одном из рефлексов, образующих кольцо на электронограмме (b))

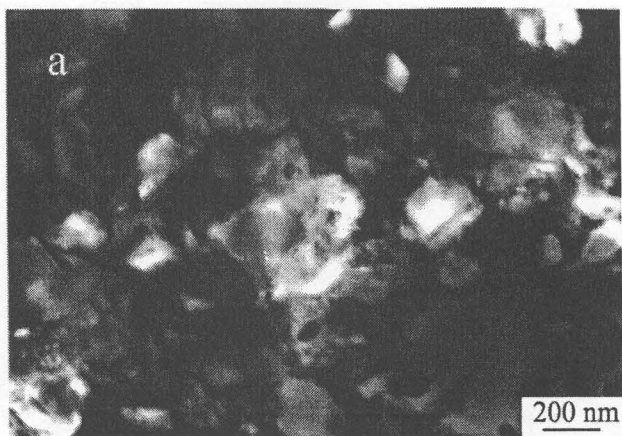


Рис. 6.10. Микроструктура глубинных слоев отожженного образца сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ ((a) светлопольное изображение, (b) – микродифракция)

представлено высокоразрешающее изображение нескольких нанокристаллов. Расстояние между плоскостями равно 0.213 нм. Изображение было получено при недофокусировке $\delta = -49$ нм. Изображение получено при апертуре, соответствующей пространственной частоте 6 нм^{-1} . Нанокристаллы являются твердым раствором Ni-Pd, и могут содержать также небольшое количество фосфора. Из особенностей их внутренней структуры следует отметить наличие большого количества дефектов упаковки. На соответствующих электронограммах присутствуют рефлексы только от нанокристаллов с ГЦК решеткой. Параметр решетки $a = 0.369$, размер нанокристаллов находится в интервале между 2 и 20 нм. Таким образом, при вакуумном отжиге в приповерхностных слоях образцов сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ образуется нанокристаллическая структура, в то время как глубинные слои образцов имеют обыкновенную зеренную структуру. Образование на

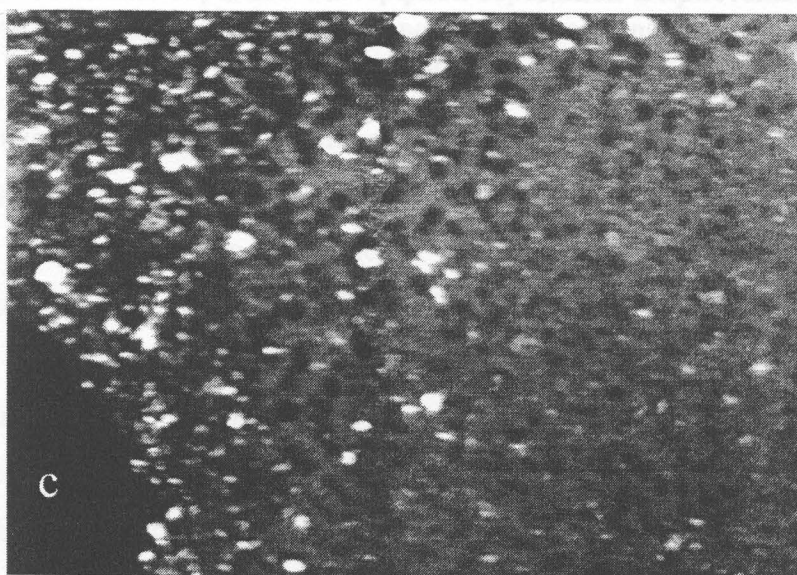
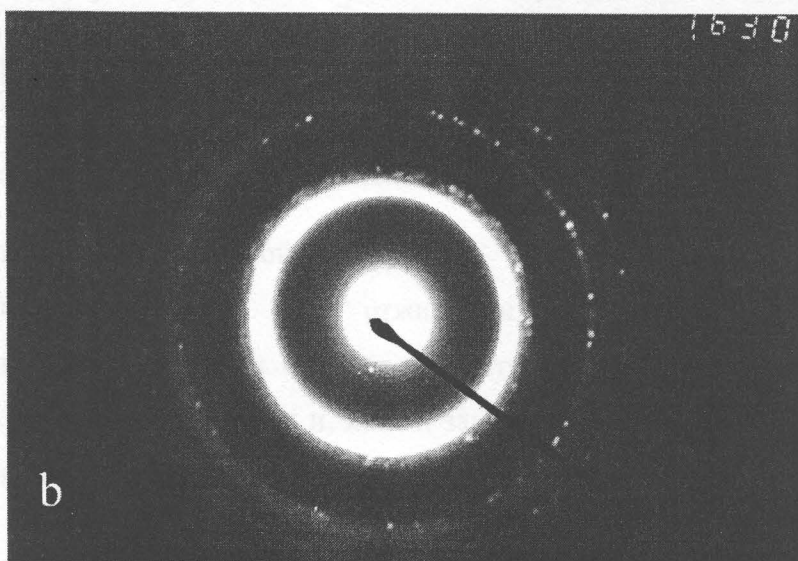


Рис.6.11. Микроструктура образца $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (кристаллизация "in-situ") (a) аветлопольное, (c) – темнопольное изображение, (b) - микродифракция

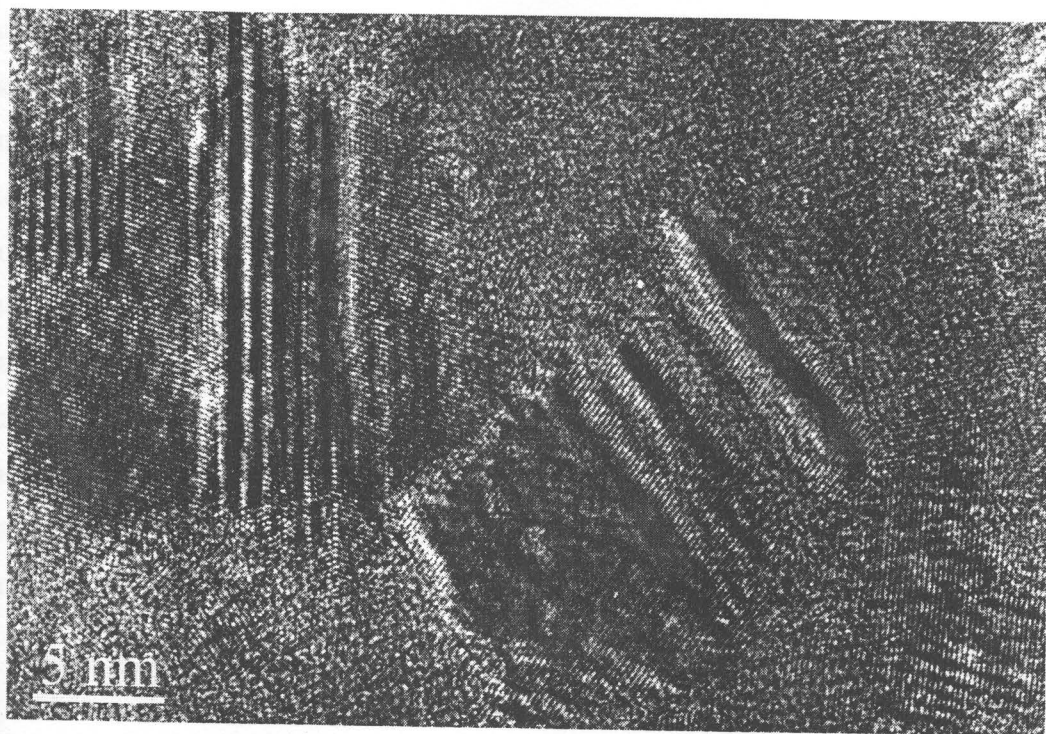


Рис.6.12. Высокоразрешающее изображение нанокристаллов в сплаве $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$

поверхности нанокристаллической структуры связано с концентрационным перераспределением элементов при отжиге и, в частности, с обеднением приповерхностных слоев фосфором. Следует отметить, что образующийся на поверхности слой оксида никеля является рыхлым и, хотя и замедляет, как мы отмечали ранее, но не предотвращает полностью обеднение поверхности фосфором.

6.2. Создание образцов с аморфной серединой и кристаллическим поверхностным слоем и с аморфным поверхностным слоем и кристаллической серединой

Сплавы системы Fe-B-P представляют собой интересный объект. Во-первых, поскольку кристаллизация аморфных сплавов Fe-B изучена хорошо, на системе Fe-B-P можно изучать влияние-третьего компонента (фосфора) на кинетику кристаллизации, морфологию, структуру и состав образующихся фаз. Во-вторых, фосфор обладает специфическим качеством, связанным с повышенной склонностью к образованию сегрегации. Поэтому можно ожидать, что в сплавах этой системы удастся создать структуру, существенно зависящую от условий обработки и ее положения в образце, а также проследить за ее эволюцией.

Исследовали ленты аморфного сплава $Fe_{83}V_{10}P_7$, полученные закалкой расплава на быстровращающийся стальной диск. Толщина ленты составляла ~ 25 мкм. Образцы

отжигали при температурах 633 — 723 К в течение разного времени. Структуру исходных и отожженных образцов изучали рентгенографически и электронномикроскопически. Изучение процессов кристаллизации проводили также при нагреве непосредственно в колонне электронного микроскопа («in-situ»). Структуру приповерхностных слоев исследовали на специально приготовленных электронномикроскопических образцах, которые утонялись ионным пучком только с одной стороны, а с противоположной стороны лишь слегка чистились от оксидов и различных загрязнений. Состав изучали с помощью Оже-спектроскопии. Для получения распределения элементов по глубине образцы травились ионами Ag^+ (3 КэВ). Скорость травления 10—15 нм/мин. Мы также определяли состав и изменение состава с глубиной именно тех областей образца, которые исследовали на электронном микроскопе.

Характеристики образующейся при кристаллизации структуры

Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$, начинается с выделения тройной фазы $\text{Fe}_3\text{B}_{0.37}\text{P}_{0.63}$ и дендритов Fe (вернее, твердого раствора фосфора в Fe) [201]. На рис. 6.13 показана структура частично закристаллизованного сплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$. Нагрев и кристаллизацию этого образца проводили в колонне высоковольтного электронного микроскопа JEM-1000. Инкубационный период до начала кристаллизации составлял 20 мин. Видно, что кристаллизация этого образца начинается с поверхности. Кристаллизация предварительно отожженных образцов существенно иная. Например, на рис. 6.14 [233] представлена микрофотография структуры образца, частично закристаллизованного в микроскопе («in situ»). Данный образец был предварительно отожжен 1 час при 523 К. В этом случае кристаллизация начинается из глубины образца, а приповерхностные слои остаются аморфными (на рис. 6.14 (б), (в) показаны микродифракционная картина и темнопольное изображение образца в рефлексе фазы $\text{Fe}_3\text{B}_{0.37}\text{P}_{0.63}$). Электронномикроскопические фольги в обоих случаях готовили с приповерхностных слоев лент.

На рис.6.15 приведено распределение элементов в зависимости от времени травления ионами Ag (т. е. по глубине) для неотожженного образца. Концентрация элементов в нем практически не меняется. В случае предварительно отожженного, но остающегося еще аморфным образца распределение элементов по глубине носит другой характер (рис.6.16). Наблюдаются существенное концентрационное перераспределение и

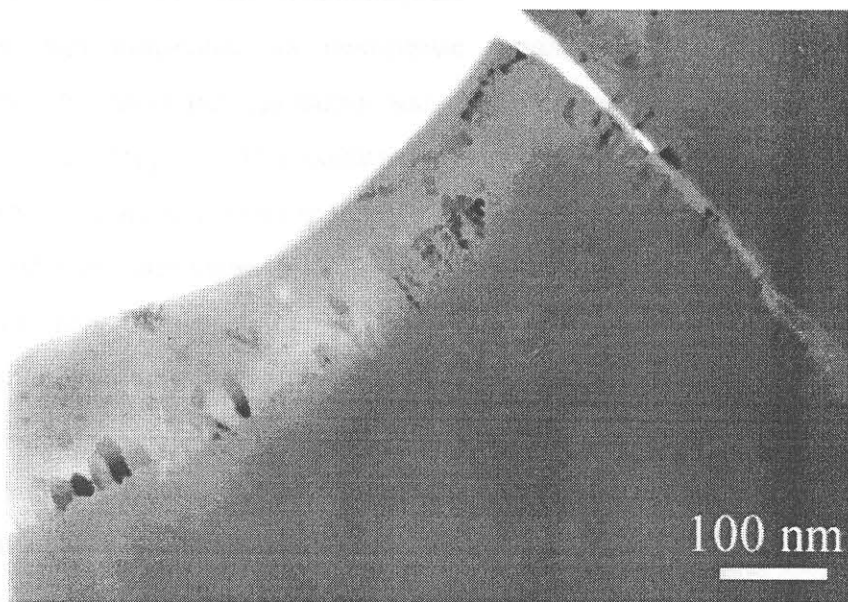


Рис.6.13. Микроструктура частично закристаллизованного "in-situ"
 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$



Рис.6.14. Микроструктура частично закристаллизованного "in-situ"
предварительно отожженного образца $\text{Fe}_{83}\text{B}_{10}\text{P}_7$

обогащение приповерхностной зоны металлоидами.

Следует обратить внимание на некоторые детали методического плана. При электронномикроскопическом исследовании мы изучали фольги, которые на конечном этапе приготовления со стороны поверхности чистились ионным пучком. Естественно, часть приповерхностной зоны концентрационного перераспределения при чистке была удалена. Но оставался нерешенным вопрос: какова величина удаленной зоны концентрационного перераспределения и имеется ли в оставшейся части образца повышенная концентрация металлоидов у поверхности?

Для ответа на этот вопрос изучали распределение концентраций по глубине непосредственно в тех областях, которые затем исследовали с помощью электронной микроскопии (вблизи края фольги).

На рис. 6.17 показано распределение концентраций элементов по глубине в отожженном образце для мест около края фольги. Видно, что в этом месте имеется существенное концентрационное перераспределение элементов. Но перераспределение наблюдается на меньшую глубину (сравните рис.6.16 и рис.6.17). Очевидно, что это связано с удалением приповерхностных слоев образца при подготовке электронномикроскопической фольги. Однако важно знать, обладает ли обогащенный металлоидами приповерхностный слой в лентах аморфных сплавов Fe-B-P повышенной (по сравнению с объемом) термической стабильностью или приведенные ранее факты относятся исключительно к кристаллизации тонких электронномикроскопических фольг.

Для ответа на этот вопрос был приготовлен и изучен образец с приповерхностных слоев образца, который был предварительно отожжен, а затем частично закристаллизован при отжиге 573 К, 3 ч в печи (частичная кристаллизация была определена рентгенографически). Такой образец для электронной микроскопии готовился после проведения всех отжигов. Перераспределение компонентов в нем происходило во время отжига в печи, до начала процесса утонения. Распределение элементов по глубине в нем было аналогичным представленному на рис. 6.16. Оказалось, что приповерхностная область при отжиге оставалась аморфной, а материал в объеме закристаллизовался (микрофотография структуры образца и микродифракционная картина с места около

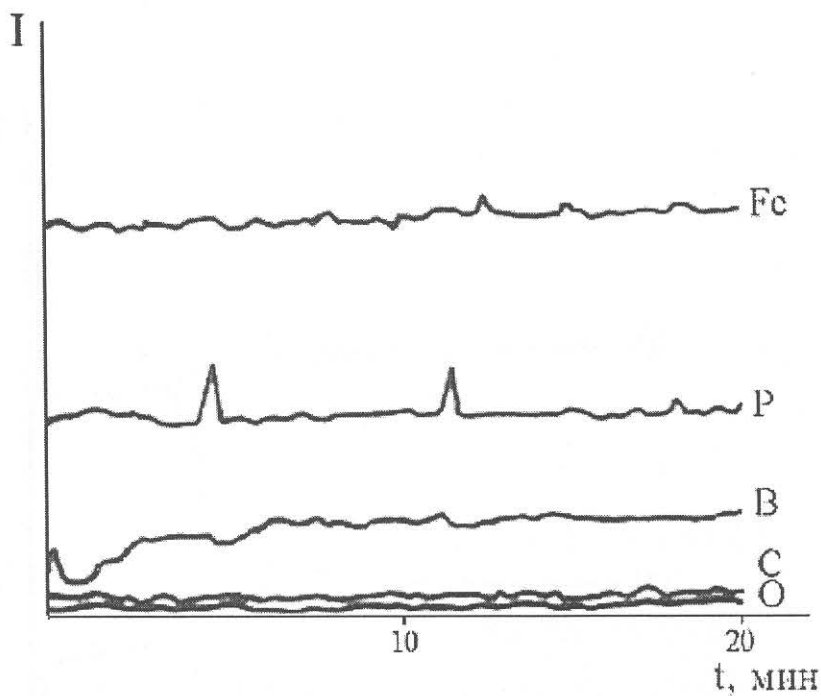


Рис. 6.15. Распределение концентраций элементов по глубине в неотожженном образце $Fe_{83}B_{10}P_7$

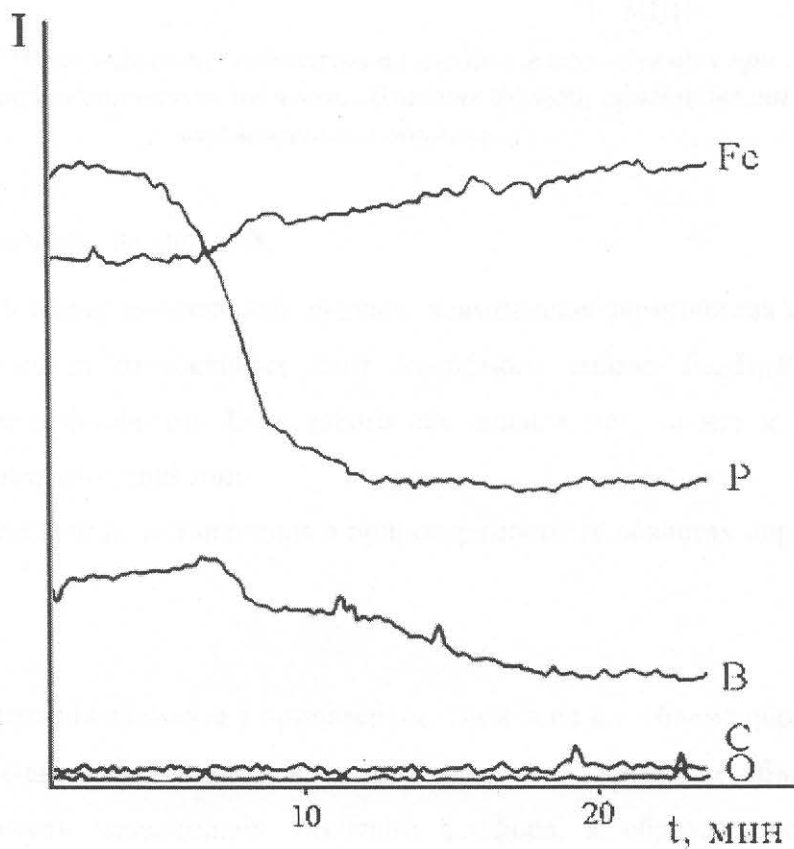


Рис. 6.16. Распределение концентраций элементов по глубине в предварительно отожженном образце $Fe_{83}B_{10}P_7$

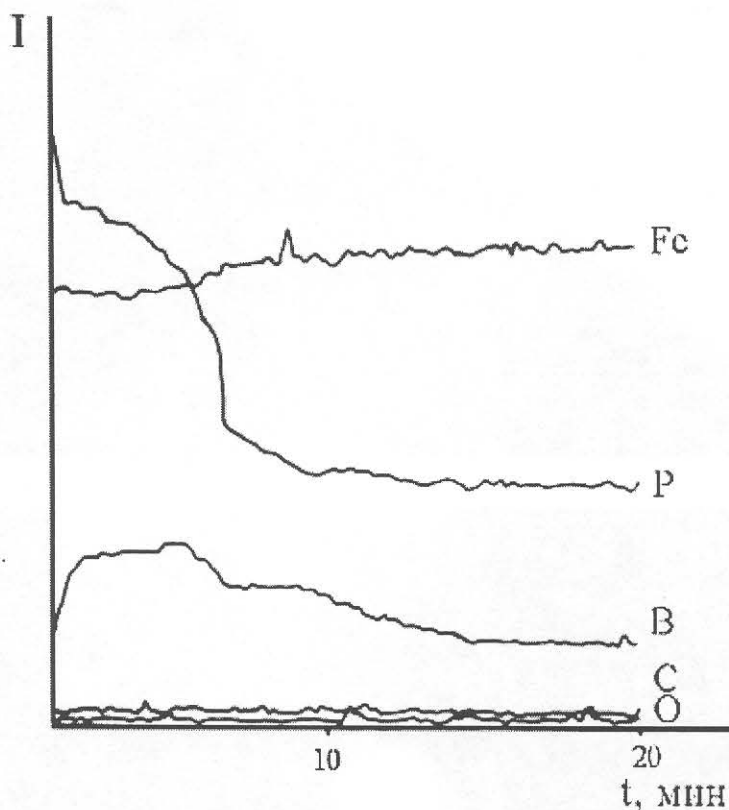


Рис.6.17. Распределение элементов по глубине в исследуемых при электронномикроскопическом изучении областях фольги, приготовленной из отожженного образца

края образца представлены на рис. 6.18.

Как следует из экспериментальных данных, повышенная термическая стабильность приповерхностных слоев отожженных лент аморфного сплава $\text{Fe}_{83}\text{V}_{10}\text{P}_7$ связана с обогащением бором и фосфором. Если такого обогащения нет, то нет и повышенной стабильности приповерхностной зоны.

Концентрация каждого из металлоидов в приповерхностных областях определялась по формуле [234]

$$C = C_0 I / I_0,$$

где C , C_0 — концентрация элемента в приповерхностной зоне и в объеме образца; I / I_0 — интенсивность Оже-сигнала элемента в приповерхностной зоне и в объеме образца. Собственно склонность металлоидов, особенно фосфора, к образованию сегрегации известна давно [236], поэтому сам факт обогащения поверхности металлоидами не

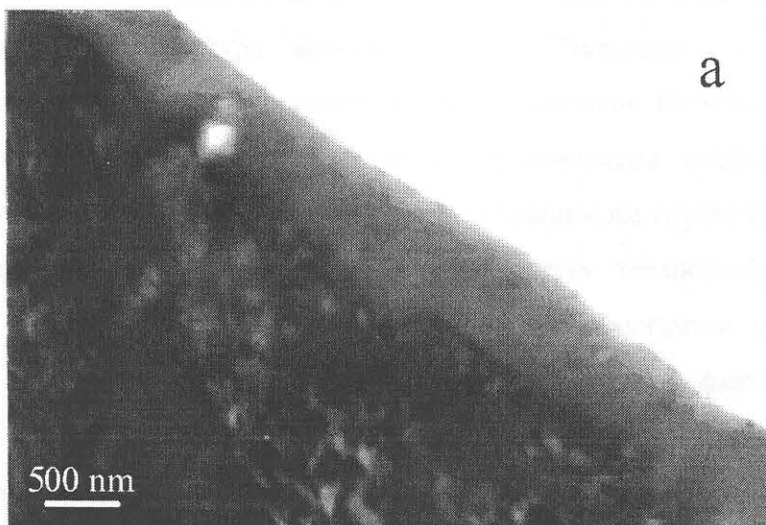


Рис.6.18. Сетлопольное (a), микродифракция (b) и темнопольное (c) в отмеченном стрелкой рефлексе изображения структуры приповерхностного слоя отожженного образца $Fe_{83}B_{10}P_7$

вызывает удивления. Удивительным является то, что у сплава такого состава оказывается более высокая температура кристаллизации. Известная в настоящее время зависимость температуры кристаллизации аморфных сплавов Fe—В—Р от содержания металлоидов носит немонотонный характер и установлена только до суммарного содержания металлоидов в сплаве равного 25 ат.%. В нашем же случае приповерхностный слой с аморфной структурой, имеющий повышенную термическую стабильность, содержит около 34 % металлоидов и температура кристаллизации у него выше, чем наблюдаемая в [92]. Толщина этого слоя около 100 нм. Этот факт является новым. Удивительным в нем является,

- во-первых, само по себе существование аморфного сплава состава, соответствующего соединению Me_2Mt (в аморфных сплавах систем Me-Mt, полученных закалкой расплава, содержится 15—25 % металлоидов),
- во-вторых, то, что аморфный сплав этого состава оказывается наиболее термически стабильным.

Таким образом, меняя в результате обработки распределение компонентов по сечению образца, удалось создать образцы с аморфной поверхностью и кристаллической серединой.

Остается не до конца выясненным вопрос, с чем связано такое значительное концентрационное перераспределение компонентов при нагреве в пределах аморфного состояния. Можно выдвинуть несколько предположений.

С одной стороны, оно безусловно связано со специфическими свойствами элементов, в частности, со склонностью фосфора к образованию сегрегаций.

С другой стороной может быть следующее. Обогащение приповерхностных слоев образца металлоидами обозначает то же самое, что обеднение их железом. Такое обеднение может происходить, например, при селективном поверхностном окислении железа. Если будет образовываться слой оксида, то железо может не успевать подводиться диффузионным путем из глубины образца к фронту реакции. Наличие слоя оксида на поверхности (он может быть и тонким) препятствует испарению с поверхности металлоидов. Подобная картина обсуждалась ранее для сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, в котором наблюдалась при некоторых условиях задержка кристаллизации в областях, покрытых с поверхности оксидом никеля. В сплавах системы Fe-B-P оксид железа, который образует более плотную пленку и является более эффективным барьером, препятствующим

потерям с поверхности металлоидов. Остается только вопрос, почему мы не наблюдали повышенной концентрации кислорода в приповерхностных областях?

Как уже отмечалось ранее, все образцы перед Оже-спектроскопическими исследованиями чистились с поверхности пучком ионов Ag. Причем они чистились с поверхности как при приготовлении электронномикроскопических образцов, так и непосредственно в Оже спектрометре перед началом профилирования. Вполне вероятно, что области, содержащие тонкую пленку оксидов железа, были при этом удалены. В подтверждение этому предположению на рис.6.19 приведены данные по концентрационному распределению по глубине элементов в образце, который практически не подвергался чистке. Видно, что в приповерхностных областях концентрация кислорода велика, и вполне вероятно, что пленка оксида железа на поверхности существует.

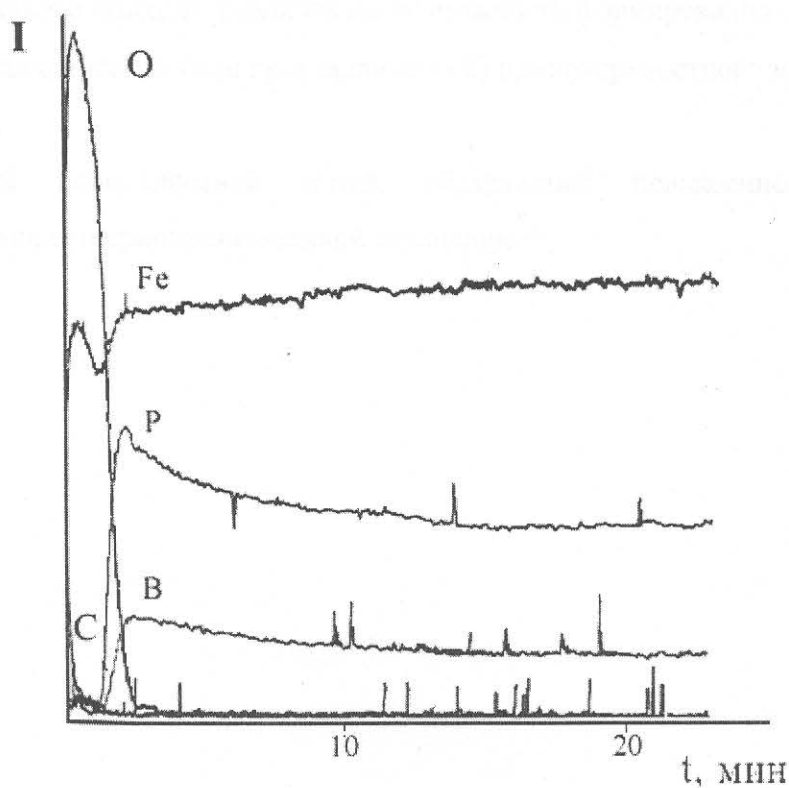


Рис.6.19. Распределение концентраций элементов по глубине в отожженном образце $Fe_{83}B_{10}P_7$, не подвергавшемся предварительной чистке ионным пучком (скорость распыления ~ 10 нм/мин)

Используя серию микрофотографий одного и того же места при кристаллизации «in situ», мы рассчитали энергию активации кристаллизации. Поскольку кристаллизация идет

по эвтектической реакции, то ее скорость не зависит от времени и определяется уравнением Аррениуса

$$v = k_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

где v — скорость роста кристаллизующихся областей, k_0 — постоянная, ΔE — энергия активации кристаллизации [52].

Мы получили энергию активации кристаллизации, равную приблизительно 170 КДж/моль, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [237].

Выводы по главе

Разработан путь управления структурой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов. Он основан на целенаправленном изменении распределения компонентов сплава в образце в результате предварительной обработки в аморфном состоянии. В результате осуществления такого подхода реализована возможность формирования образцов

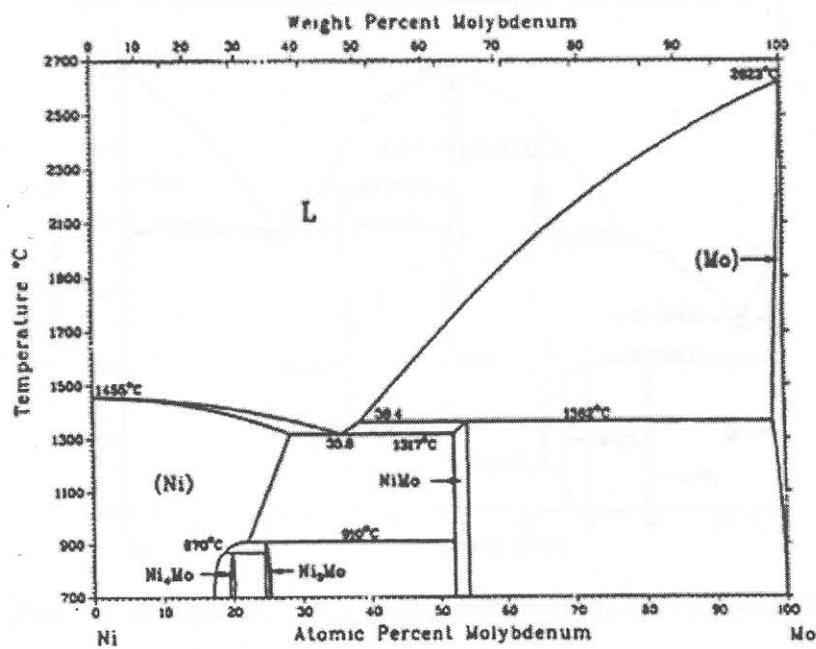
- с нанокристаллической (или кристаллической) приповерхностной зоной и аморфной сердцевиной
- с аморфной поверхностной зоной, обладающей повышенной термической стабильностью, и закристаллизованной сердцевиной

Глава 7. Нанокристаллические сплавы

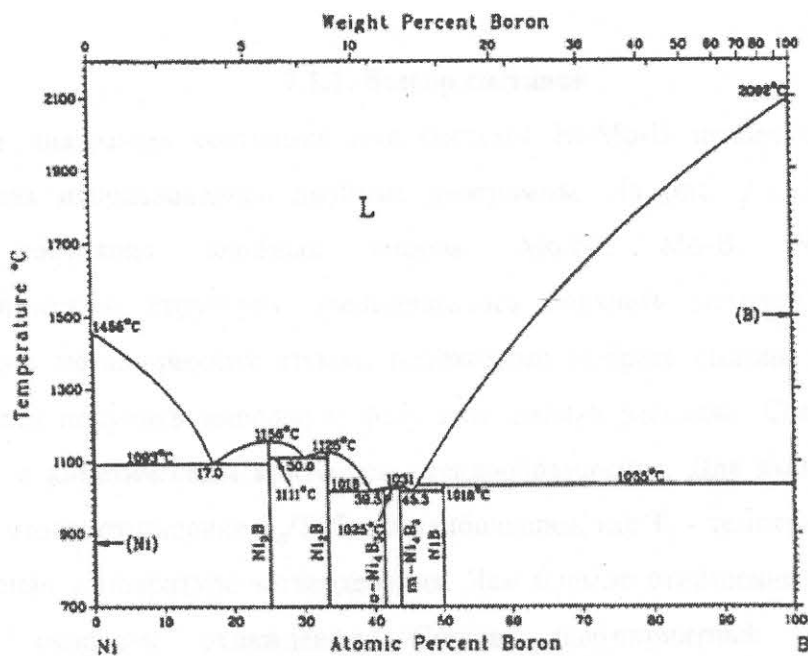
Наибольшее распространение в природе, как известно, имеют металлы с ОЦК и ГЦК решеткой, а среди нанокристаллических материалов широко распространены такие, в которых нанокристаллической фазой является металлическая фаза. Сплавы с ОЦК решеткой исследованы довольно хорошо. Интерес к ним, как уже отмечалось ранее, обусловлен их высокими магнитными свойствами. В качестве объектов данной работы выбраны сплавы при кристаллизации которых образуются металлические частицы с ГЦК решеткой. Эти сплавы тоже имеют высокие свойства (механические, электрокаталитические) и являются значительно менее исследованными. Нанокристаллы с ГЦК решеткой образуются, в частности, в системах на основе таких распространенных металлов как Ni и Al. Рассмотрим последовательно структуру и свойства нанокристаллических сплавов систем Ni-Mo-B и Al-Ni-RE (RE - Y, Yb, Ce)

7.1. Нанокристаллизация сплавов системы Ni-Mo-B

Известно, что нанокристаллические твердые растворы Ni(Mo), полученные механоактивацией, демонстрируют отличные электрокаталитические свойства [238]. Известно также, что аморфные сплавы на основе Ni-Mo обладают высокой температурой кристаллизации. В тоже время кристаллические сплавы состава $\text{Ni}_{59}\text{Mo}_{29}\text{B}_{12}$ [239] нашли широкое применение в качестве инструментальных материалов. Они показывают прекрасные свойства, сравнимые со свойствами инструментальных сталей, особенно при повышенных температурах. Поэтому получить нанокристаллический материал на основе Ni-Mo кристаллизацией соответствующего аморфного сплава, изучить его структуру и свойства представляется очень интересным. Для того, чтобы можно было получить сплав на основе Ni-Mo в аморфном состоянии закалкой расплава, необходимо добавление к основным компонентам элемента, понижающего температуру плавления сплава. В качестве такого компонента использовался бор. Поскольку предполагалось, что полученные сплавы будут кристаллизоваться по механизму первичной кристаллизации, то при уменьшении концентрации бора, количество образующейся по этой реакции фазы будет увеличиваться. Поэтому для увеличения количества этой фазы необходимо иметь сплавы с минимально возможной концентрацией бора. При выборе состава сплавов анализировались диаграммы фазового равновесия этой системы. Для получения нанокристаллической структуры методом контролируемой кристаллизации металлических стекол необходимо выполнение следующих условий:



a



b

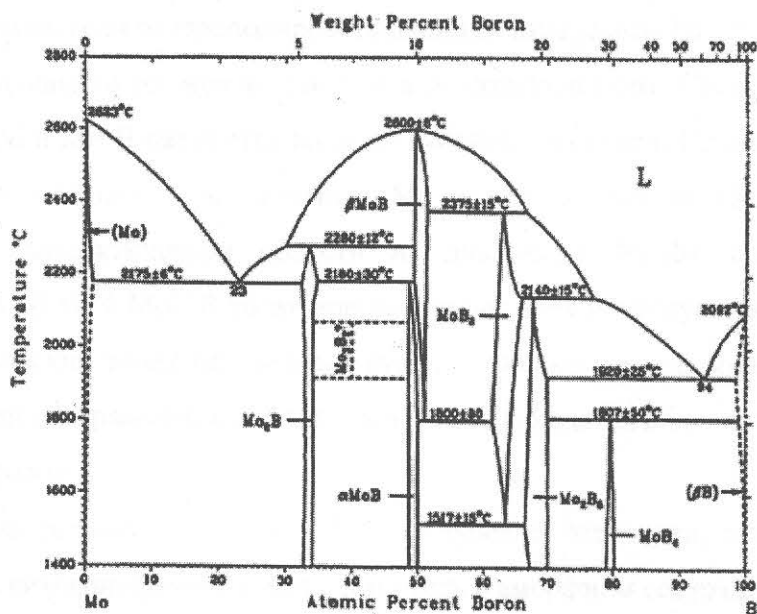


Рис. 7.1. Диаграммы фазового равновесия Ni-Mo (a), Ni-B (b), Mo-B (c)

- наличие в исходных сплавах только аморфной фазы;
- состав сплава должен обеспечивать прохождение кристаллизации по первичному механизму.

7.1.1. Выбор составов

Тройная диаграмма состояния для системы Ni-Mo-B неизвестна, поэтому при выборе состава использовались двойные диаграммы. На рис. 7.1.a,b,c представлены диаграммы состояния двойных систем: Mo-Ni; Mo-B; Ni-B. Поскольку нанокристаллическую структуру предполагалось получать методом контролируемой кристаллизации металлических стекол, необходимо выбрать сплавы таких составов, в которых можно получить аморфную фазу при закалке расплава. Состав подбирался в соответствии с кинетическим критерием стеклообразования. Для выполнения критерия необходимо, чтобы отношение T_g/T_f было наибольшим, где T_g - температура стеклования, T_f - равновесная температура затвердевания. Чем больше отношение T_g/T_f , тем меньше критическая скорость охлаждения. Состав, благоприятный для образования металлического стекла, соответствует глубокой эвтектике. Известно, что кинетический критерий, предсказывающий легкое образование стекол вблизи составов, соответствующих глубокой эвтектике, хорошо работает в случае систем типа металл-металлоид [193].

Для исследования были выбраны сплавы $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ и $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$. Как уже отмечалось, тройная диаграмма фазового состояния Ni-Mo-B

неизвестна, однако, если экстраполировать двойные диаграммы Ni - В и Mo-B (рис.7.1) на исследуемые сплавы то их можно отнести к доэвтектическим. Составы всех сплавов на диаграммах В-Ni и Mo-B находятся вблизи глубокой эвтектики. По диаграмме Ni-Mo все сплавы доэвтектические. Соотношение Mo к Ni в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ также соответствует доэвтектической области на диаграмме Ni-Mo, поскольку эвтектика соответствует 35.6 ат.% Mo. В то же время составы всех исследуемых сплавов находятся вблизи эвтектических точек на соответствующих двойных диаграммах. Можно ожидать, что и на тройной диаграмме составы сплавов также находятся вблизи глубокой эвтектики.

Таким образом,

- выбранные составы находятся вблизи глубокой эвтектики, т.е. в соответствии с кинетическим критерием их легко получить в аморфном состоянии
- составы сплавов являются доэвтектическими и сплавы должны кристаллизоваться по реакции первичной кристаллизации

Следовательно, выбранные нами сплавы соответствуют указанным выше условиям образования нанокристаллической структуры

7.1.2. Получение и структура нанокристаллических сплавов

Получение аморфных сплавов

На рис. 7.2 показана зависимость микроструктуры сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100-x}\text{B}_x$ от концентрации бора и скорости движения подложки. Уменьшение концентрации бора в сплавах приводит к более трудному их получению в аморфном состоянии и для достижения такого состояния необходимо увеличивать скорость охлаждения, то есть скорость перемещения подложки. Более медленная скорость закалки, обусловленная меньшей скоростью движения подложки или большим диаметром отверстия сопла, приводит к увеличению критической концентрации бора для получения аморфного состояния. Удалось получить аморфные сплавы системы Ni-Mo-B с содержанием бора всего 5 ат.% при скоростях движения подложки 40 и 60 м/с. Следует отметить, что сформировать аморфную структуру в сплавах с содержанием бора менее 4 ат. % не удалось. Таким образом, объектом исследования были сплавы $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ (1), $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ (2); $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ (3).

Пользуясь двойными диаграммами, можно оценить содержание металлоида в эвтектике для тройной системы Ni-Mo-B. В системе В-Ni эвтектика содержит 18.4 ат. % В,

неизвестна, однако, если экстраполировать двойные диаграммы Ni - B и Mo-B (рис.7.1) на исследуемые сплавы то их можно отнести к доэвтектическим. Составы всех сплавов на диаграммах B-Ni и Mo-B находятся вблизи глубокой эвтектики. По диаграмме Ni-Mo все сплавы доэвтектические. Соотношение Mo к Ni в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ также соответствует доэвтектической области на диаграмме Ni-Mo, поскольку эвтектика соответствует 35.6 ат.% Mo. В то же время составы всех исследуемых сплавов находятся вблизи эвтектических точек на соответствующих двойных диаграммах. Можно ожидать, что и на тройной диаграмме составы сплавов также находятся вблизи глубокой эвтектики.

Таким образом,

- выбранные составы находятся вблизи глубокой эвтектики, т.е. в соответствии с кинетическим критерием их легко получить в аморфном состоянии
- составы сплавов являются доэвтектическими и сплавы должны кристаллизоваться по реакции первичной кристаллизации

Следовательно, выбранные нами сплавы соответствуют указанным выше условиям образования нанокристаллической структуры

7.1.2. Получение и структура нанокристаллических сплавов

Получение аморфных сплавов

На рис. 7.2 показана зависимость микроструктуры сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100-x}\text{B}_x$ от концентрации бора и скорости движения подложки. Уменьшение концентрации бора в сплавах приводит к более трудному их получению в аморфном состоянии и для достижения такого состояния необходимо увеличивать скорость охлаждения, то есть скорость перемещения подложки. Более медленная скорость закалки, обусловленная меньшей скоростью движения подложки или большим диаметром отверстия сопла, приводит к увеличению критической концентрации бора для получения аморфного состояния. Удалось получить аморфные сплавы системы Ni-Mo-B с содержанием бора всего 5 ат.% при скоростях движения подложки 40 и 60 м/с. Следует отметить, что сформировать аморфную структуру в сплавах с содержанием бора менее 4 ат. % не удалось. Таким образом, объектом исследования были сплавы $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ (1), $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ (2); $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ (3).

Пользуясь двойными диаграммами, можно оценить содержание металлоида в эвтектике для тройной системы Ni-Mo-B. В системе B-Ni эвтектика содержит 18.4 ат. % B,

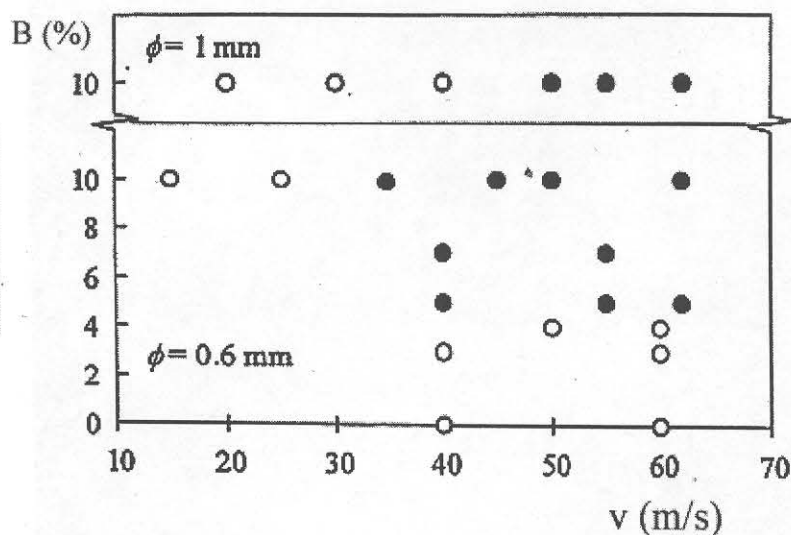


Рис. 7.2. Зависимость микроструктуры быстрозакаленных сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100-x}\text{B}_x$ от концентрации бора, скорости движения подложки и диаметра сопла (○ - кристаллическое состояние, ● - аморфное состояние)

в системе Мо-В – 14 ат. % В. Содержание металлоида в эвтектике трехкомпонентной системы Ni-Мо-В можно оценить следующим образом:

$$C_B = X \cdot 18.4 + Y \cdot 14 \quad (7.1)$$

где C_B – концентрация В в ат.%; X и Y – коэффициенты, соответствующие соотношению составов Ni и Мо в сплаве. Например, для сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100-x}\text{B}_x$ коэффициенты X и Y равны 0.7 и 0.3 соответственно и C_B , согласно выражению (3.1) равняется:

$$C_B = 0.7 \cdot 18.4 + 0.3 \cdot 14 \approx 17.1 \text{ ат. \%}$$

Если сопоставить полученные оценочные результаты с составами исследуемых сплавов, то можно заключить, что все сплавы попадают в доэвтектическую область по металлоиду.

После получения все три исследуемых сплава были аморфными. При дифракционных исследованиях никаких признаков кристаллических фаз не обнаружено и наблюдались только диффузные максимумы, типичные для аморфной структуры. Для изучения тонкой структуры был использован метод высокоразрешающей электронной микроскопии (HREM). На рис. 7.3 представлено HREM изображение исходного сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и его электронограмма. Наблюдаемый на рисунке неупорядоченный контраст характерен для аморфной структуры и называется лабиринтным (mazy). На электронограмме имеется только гало от аморфной фазы, следы каких-либо рефлексов от кристаллических фаз отсутствуют.

Образование нанокристаллической структуры

При нагреве аморфных сплавов доэвтектического состава происходит их кристаллизация. Температуры кристаллизации (T_x), определенные по данным ДСК, при

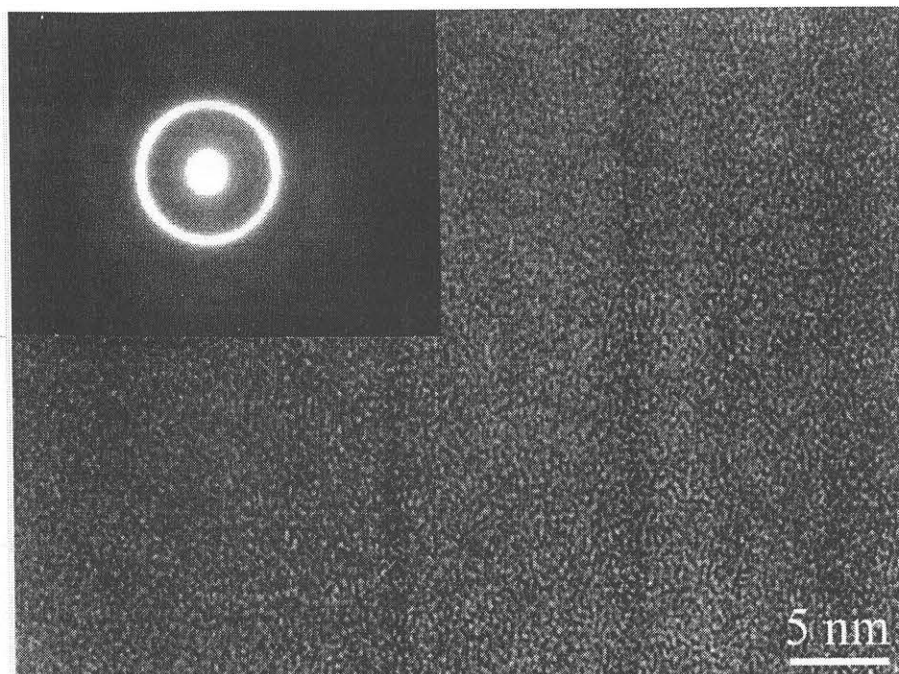


Рис. 7.3. Высокорастворяющее изображение структуры аморфного сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100}\text{B}_{10}$ скорости нагрева 20 К/мин, составляют 829, 802 и 847 К для сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$, $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, соответственно. Таким образом, температура кристаллизации этих сплавов повышается с увеличением концентрации металлоида (В) и тугоплавкого компонента (Мо).

На рис. 7.4 представлены кривые ДСК для сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$. На этих кривых наблюдаются два пика. Наличие двух «разнесенных» по температуре пиков кристаллизации свидетельствует о том, что кристаллизация идет в 2 стадии. Первый пик соответствует первичной кристаллизации, второй – эвтектической. В соответствии с механизмом первичной кристаллизации из аморфной фазы выделяются кристаллы, состав которых отличается от состава исходной матрицы. Аморфная фаза будет обогащаться растворенным компонентом до тех пор, пока дальнейшая кристаллизация не прекратится и не наступит состояние метастабильного равновесия. Дальнейшая кристаллизация будет происходить по эвтектическому механизму. Полученные с помощью метода ДСК данные приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Температуры кристаллизации сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$, $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ при различных скоростях нагрева

Скорость нагрева	Начало первого пика, К		Максимальное значение первого пика, К		Максимальное значение второго пика, К	
	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$	$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$
20К/мин	802	829	833	843	888	893
200К/мин	843	866	870	886	940	912

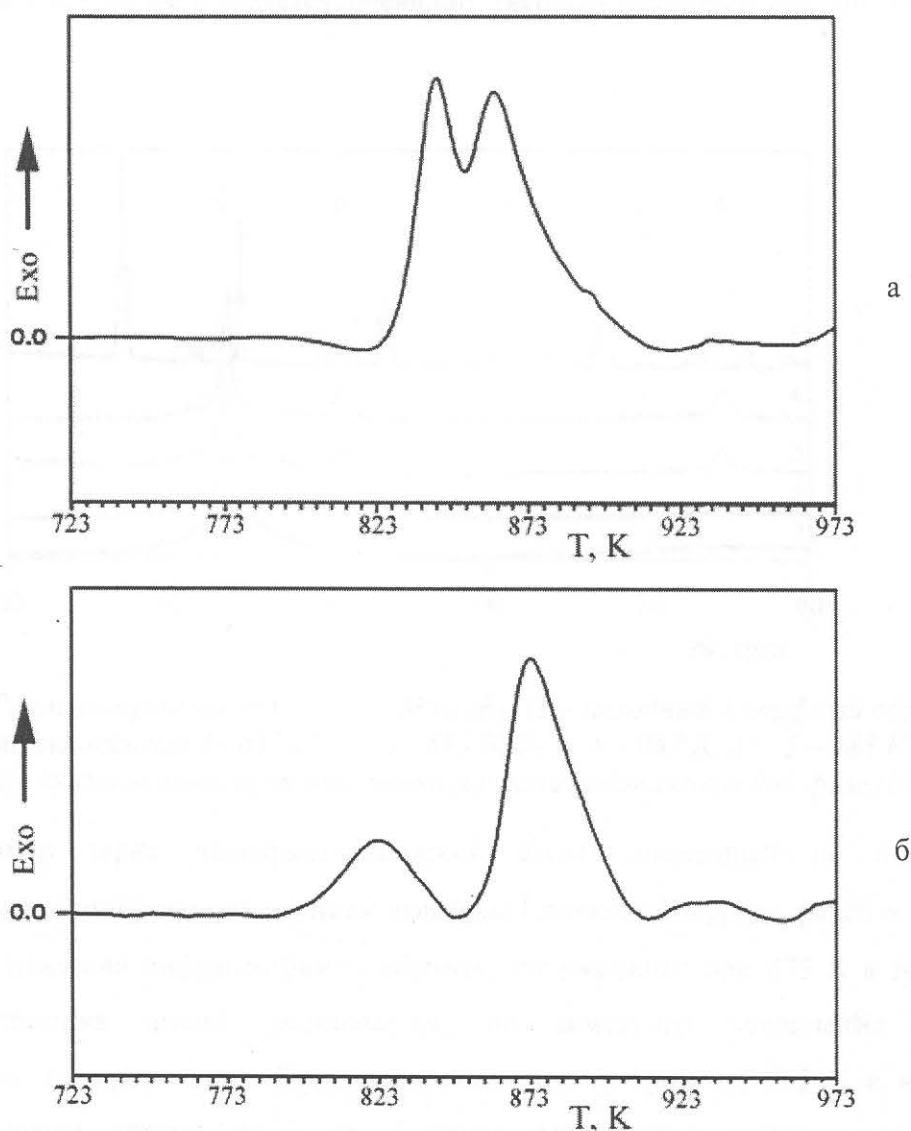


Рис. 7.4. Термограммы сплавов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ (а) и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ (б) при скорости нагрева 20 К/мин

Подбор оптимальных параметров термообработки для формирования нанокристаллической структуры.

Выбор температуры обработки ($T_{\text{обр}}$) проводился по исследованиям поведения структуры при различных $T_{\text{обр}}$. На 7.5 показаны дифрактограммы образца $\text{Ni}_{58.5}\text{Mo}_{31.5}\text{B}_{10}$ как в исходном состоянии, так и после отжига с различными временами и температурами. Исходная структура была аморфной (рис. 7.5 (кривая 1)). На рис. 7.5, показана дифрактограмма образца, отожженного при 853 К в течении 1 часа. Она содержит набор пиков, которые соответствуют гранецентрированной кубической решетке

параметром $a = 0.3606$ нм и является, очевидно, твердым раствором компонентов сплава ГЦК Ni.

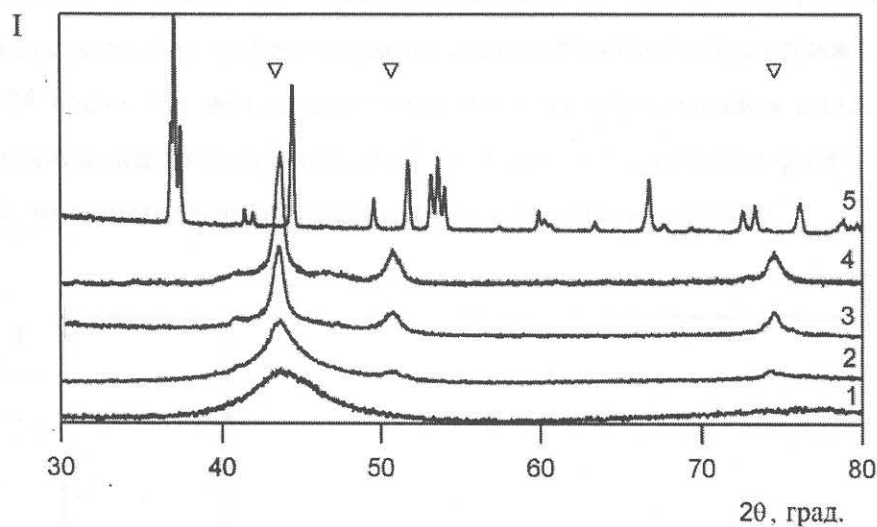


Рис.7.5. Рентгенограммы сплава $Ni_{58.5}Mo_{31.5}B_{10}$ (1 – исходный аморфный образец, образцы после отжига 2 – 853 К, 1 ч, 3 – 873 К, 24 ч, 4 – 983 К, 2 ч, 5 – 983 К, 5 ч.);
Сверху указаны пики, соответствующие нанокристаллической фазе (Ni)

Средний размер зерна нанокристаллической фазы, оцененный по полуширине дифракционных линий с использованием формулы Селякова-Шеррера, равен ≈ 20 нм. На рис.7.5, кривая 3 показана дифрактограмма образца, отожженного при 873 К в течение 24 часов. Полуширина линий уменьшается, но заметного увеличения размеров нанокристаллов не происходит. При увеличении температуры до 983 К и изменении продолжительности отжига от 1 до 5 часов наблюдается заметное уменьшение полуширины линий ГЦК-фазы, обусловленное ростом зерен (от ~ 30 нм после 1 часа, до ~ 90 нм после 5 часовой изотермической выдержки). На дифрактограмме (рис.7.5, кривая 5) помимо ГЦК-фазы присутствуют линии, могут соответствующие фазам Mo_2B , Ni_3Mo , Mo .

Нанокристаллическая структура в отдельных областях образца сохраняется и при дальнейшем росте кристаллов. Образец, отожженный при 983 К в течение 5 часов, содержит крупные кристаллы, имеющие форму дендритов, и, кроме того, мелкие кристаллы между ними.

На основании полученных результатов для изучения структуры и ее эволюции при изотермических выдержках была выбрана температура 873 К. Если вносить образцы в печь, разогретую до этой температуры, то скорость нагрева будет приблизительно равна 200 К/мин (это определялось с помощью специальной термопары, касающейся образца).

При таких условиях температура будет находиться в пределах температур, соответствующих 1 пику кристаллизации на термограмме, т.е. первичной кристаллизации.

Как уже отмечалось, кристаллизация сплавов (1-3) идет по первичному механизму.

На рис. 7.6 представлена дифрактограмма сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течение 24 часов. На ней присутствует пики от образующейся нанокристаллической фазы. Выделяющаяся из аморфной матрицы нанокристаллическая фаза - твердый раствор Mo и B в Ni, имеющий гранецентрированную кубическую решетку.

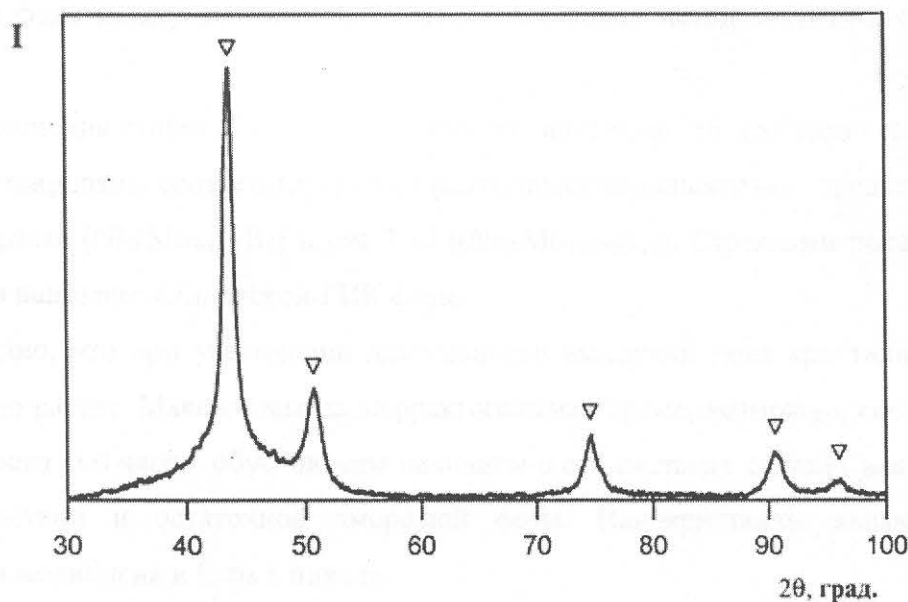


Рис. 7.6. Дифрактограмма сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течение 24 часов. Пики от нанокристаллической фазы указаны треугольниками

При выбранной температуре обработки нанокристаллическая структура формируется уже в течение 1 часа. Для выбранной $T_{\text{обр}}$ скорость кристаллизации такова, что позволяет изучать эволюцию нанокристаллической структуры и ее строение на каждом этапе обработки.

7.1.3. Формирование нанокристаллической структуры и ее эволюция при изотермической выдержке

Процессы формирования и эволюции нанокристаллической структуры исследованы на образцах, закристаллизованных в условиях изотермической выдержки при температуре 873 К. Длительность выдержки менялась от 1 до 600 часов.

На рис. 7.7 представлены светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения микроструктуры образца $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течение 144 часов. По

этим микрофотографиям можно судить, что нанокристаллы зарождаются равномерно по всему образцу и распределяются в аморфной матрице случайным образом. Средний размер нанокристаллов составляет 16 нм.

На рис.7.8 представлено высокоразрешающее изображение структуры образца сплава $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течение 72 часов. Характерной чертой взаимного расположения нанокристаллов в аморфной матрице, является то, что нанокристаллы не имеют областей, контактирующих друг с другом. Кристаллы изолированы друг от друга зоной аморфной матрицы. Минимальная толщина слоя аморфной фазы между нанокристаллами, обнаруженная методом HREM, составляет ~ 2 нм.

Изменения структуры в зависимости от длительности изотермической выдержки проиллюстрированы соответствующими рентгеновскими спектрами, представленными на рис. 7.9 (сплав $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$) и рис.7.10 ($(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$). Стрелками показаны позиции рефлексов нанокристаллической ГЦК фазы.

Видно, что при увеличении длительности выдержки доля кристаллической фазы постепенно растет. Максимумы на дифрактограммах кроме, возможно, соответствующих длительности 600 часов, обусловлены наличием в отожженных сплавах нанокристаллов с ГЦК решеткой и остаточной аморфной фазы. Нанокристаллы являются твердым раствором молибдена и бора в никеле.

Средний размер нанокристаллов и его зависимость от температуры, времени выдержки и положения в образце

Как уже отмечалось, кристаллизация исследуемых сплавов начинается с выделения из аморфной матрицы кристаллов твердого раствора бора и молибдена в никеле. Размер нанокристаллов составляет несколько нанометров. По мере увеличения длительности изотермической выдержки при 873 К размер зерна незначительно увеличивается, а начиная с длительности выдержки в 144 часа, почти не меняется. Зависимость среднего размера зерна от длительности выдержки для всех исследуемых сплавов показана на рис. 7.11. Средний размер определен по темнопольным электронномикроскопическим изображениям. Ошибка измерений составляет ~ 1 нм. Значения среднего размера нанокристаллов для трех сплавов в зависимости от времени выдержки приведены в таблице 7.2.

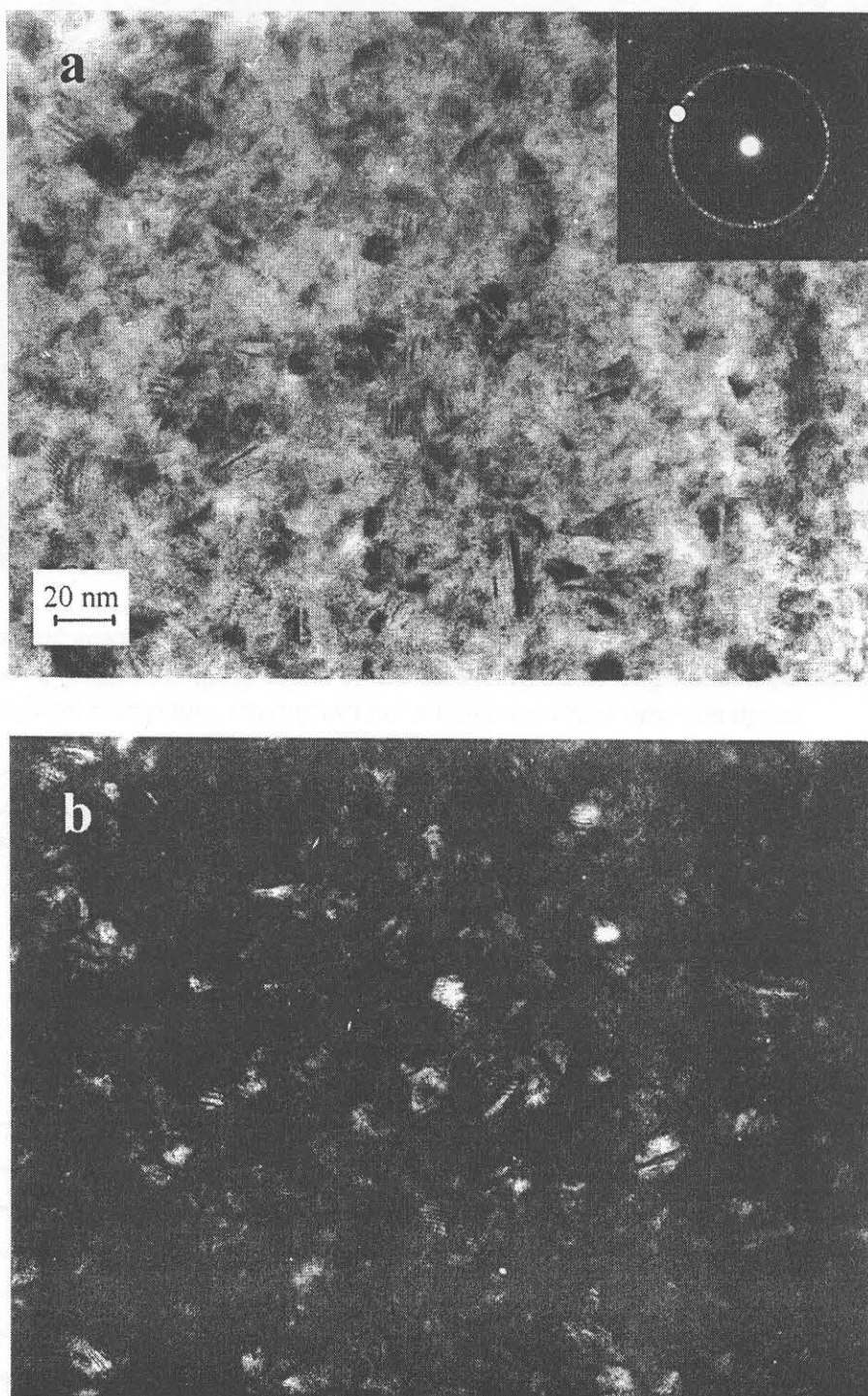


Рис. 7.7. Микроструктура образца $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течение 144 часов ((a) – светлопольное изображение, (b) – темнопольное изображение в рефлексах, отмеченных на электронограмме)

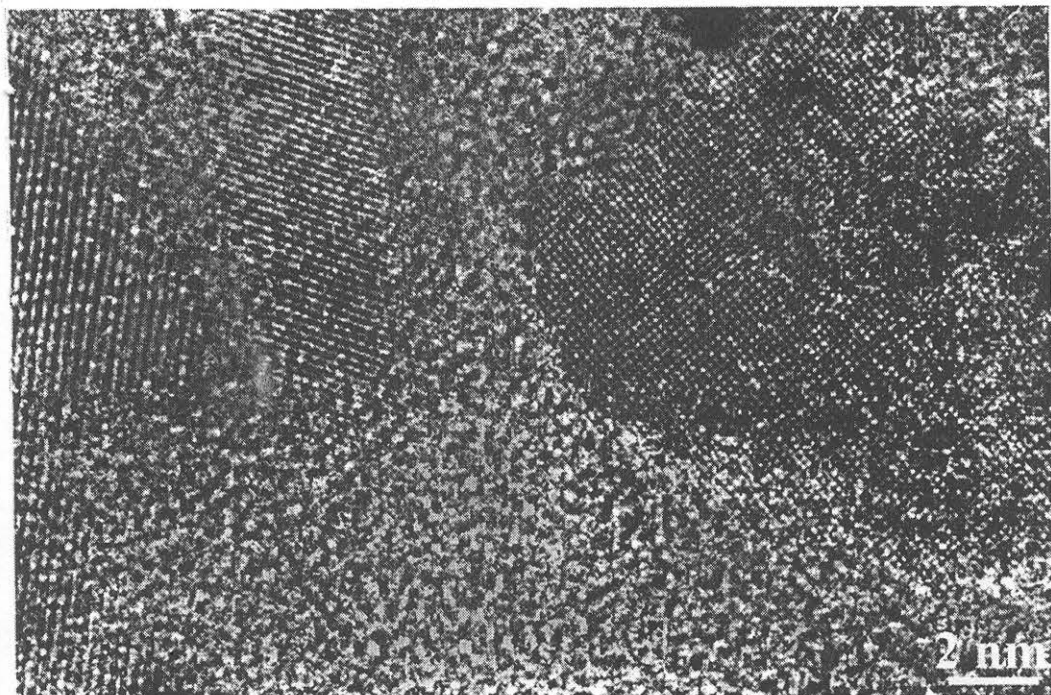


Рис. 7.8. Высокорастворяющее изображение нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице. Образец $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{V}_{10}$ после отжига 873 К, 72 ч. Стрелками указаны слои аморфной матрицы, изолирующие нанокристаллы друг от друга

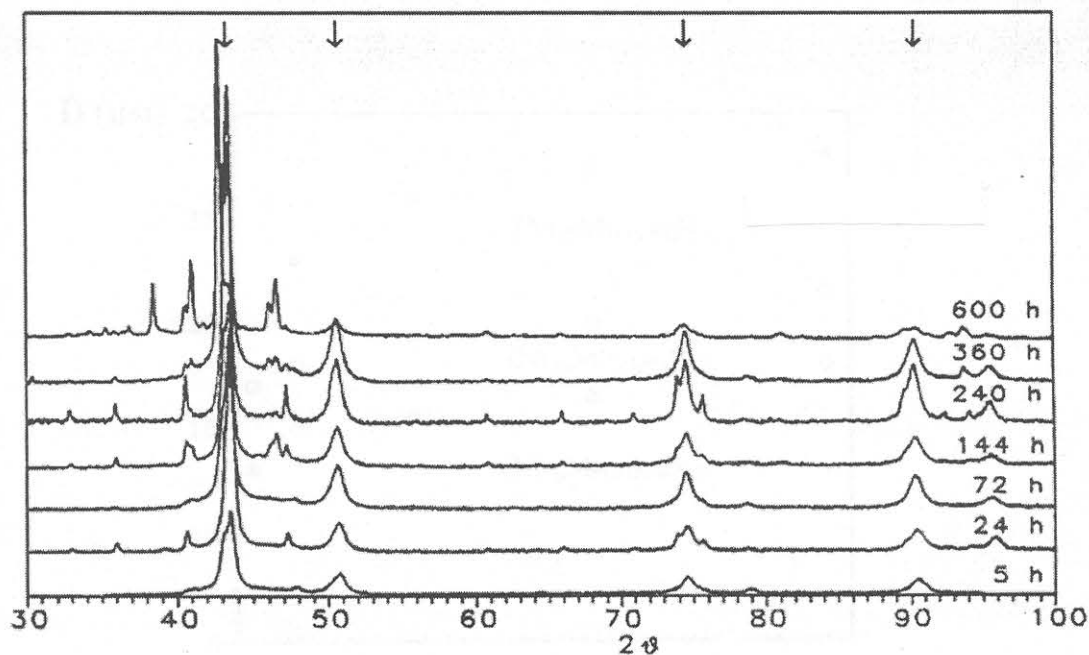


Рис. 7.9. Рентгенограммы образцов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{V}_{10}$ после различных времен отжига при 873 К. Стрелками указаны положения пиков нанокристаллической фазы

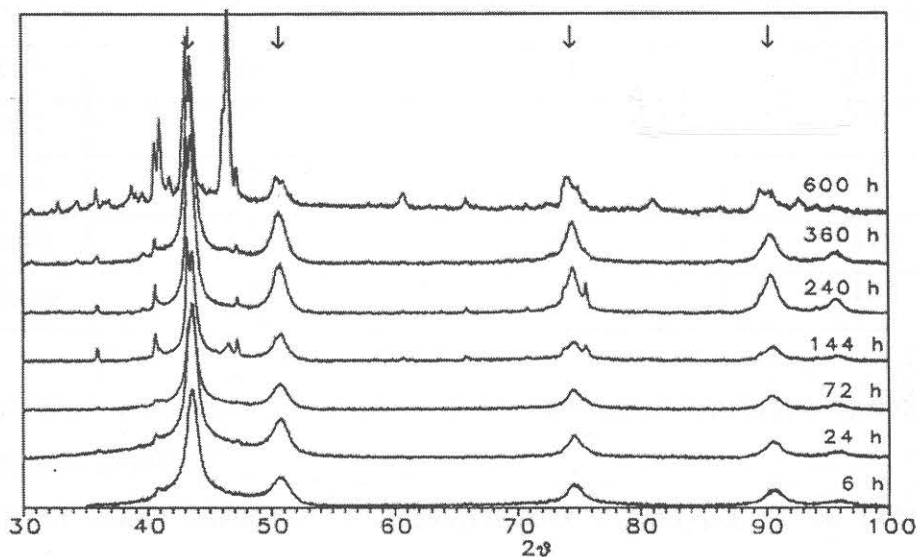


Рис. 7.10. Рентгенограммы образцов $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ после различных времен отжига при 873 К. Стрелками указаны положения пиков нанокристаллической фазы

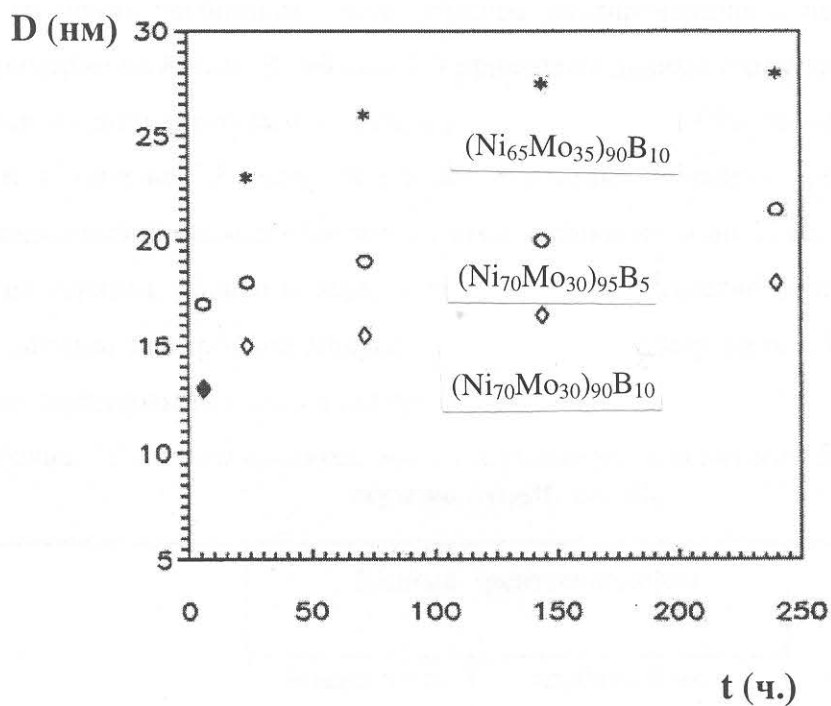


Рис. 7.11. Зависимость среднего размера нанокристаллов в сплавах $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ в от условий термообработки

Таблица 7.2. Средний размер нанокристаллов, образующихся при кристаллизации аморфных сплавов системы Ni-Mo-B при 873 К

Время выдержки	Средний размер нанокристаллов, нм		
	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₅ B ₅	(Ni ₆₅ Mo ₃₅) ₉₀ B ₁₀	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₀ B ₁₀
5 часов	17	15	13
24 часа	18	23	15
72 часа	19	26	16
144 часа	20	28	16
240 часов	21	28	18

Во всех исследуемых сплавах образуется нанокристаллическая структура: средний размер зерна не превышает 28 нм.

Мы изучали также зависимость образующейся структуры от ее положения в ленточном образце. Изучение проводилось рентгеноструктурными методами. Сравнивались приповерхностные и глубинные участки образцов. Съёмки проводились в геометрии на отражение, излучение - Cu K α , соответствующая глубина проникновения рентгеновских лучей в образец около 4 мкм для угла $2\theta = 40^\circ$, соответствующего отражению (111) ГЦК фазы.

Для изучения глубинных слоев образцы сполировывали с поверхности ионным пучком примерно на 8 мкм. В таблице 7.3 приведены данные о размерах нанокристаллов, полученных из дифрактограмм с разных участков сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀, отожженного при 873 К в течение 72 часов. В приповерхностных областях средний размер зерен нанокристаллической фазы составляет 20 нм и уменьшается до 17 нм на глубине около 8 мкм. Таким образом, вблизи поверхности размер зерна заметно больше, чем в глубине. Согласно данным электронной микроскопии средний размер зерна составляет ~ 16 нм, в этом случае исследовались слои в центре образца.

Таблица 7.3. Размер нанокристаллов в приповерхностных и глубинных участках образца (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀

	Данные рентгенографии		Данные электронной микроскопии
	Поверхность	глубина 8 мкм	
размер зерна, нм	20	17	~ 16

Приведенные выше данные относятся к измерениям, проведенным с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. В таблице 7.4 приведены сравнительные данные о величине размера нанокристаллов в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, полученные при использовании $\text{Cu K}\alpha$ и $\text{Mo K}\alpha$ излучений. Изучались образцы, не подвергнутые травлению с поверхности. Поскольку глубина проникновения излучения $\text{Mo K}\alpha$ больше, чем $\text{Cu K}\alpha$, то с помощью излучения $\text{Mo K}\alpha$ можно анализировать слои, расположенные дальше от поверхности образца. Видно, что с увеличением глубины залегания анализируемого слоя, размер зерна нанокристаллической фазы уменьшается. Такое изменение размера зерна происходит и в образцах, отожженных в течение 5 часов, и в образцах, прошедших термообработку в течение 144 часов.

Таблица 7.4. Размер нанокристаллов в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$, определенный по дифрактограммам с использованием разного излучения

Длительность отжига	Размер зерна, нм	
	Излучение: $\text{Cu K}\alpha$	Излучение: $\text{MoK}\alpha$
5 часов	20	16
144 часа	25	18

Важно отметить, что расчеты размеров зерна по дифрактограммам, снятым с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$, давали всегда увеличенные значения по сравнению с электронно-микроскопическими данными (в этом случае исследовались слои в центре образца). После снятия поверхностных слоев образца (в нашем случае до 8 мкм) наблюдалось соответствие электронно-микроскопических и рентгеновских данных с учетом ошибки. Подобное уменьшение размера зерна при удалении от поверхности мы получили и при использовании $\text{Mo K}\alpha$ излучения (соответствующая глубина проникновения около 6 мкм).

Обнаруженное различие размера нанокристаллов (и параметра их решетки) по глубине образца может быть связано с разным химическим составом приповерхностных и глубинных областей сплава. Обоedнение поверхности бором могло происходить при изотермических выдержках в вакууме. Кроме того, обеднение приповерхностных областей бором возможно при получении аморфного сплава.

Как было показано, при уменьшении содержания бора в сплаве $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{100-x}\text{B}_x$ от 10 до 5 ат. % размер нанокристаллов увеличивается. Это вполне согласуется с

предположением, что обеднение приповерхностных областей бором будет приводить к увеличению размера зерна и параметра решетки. То есть увеличение среднего размера нанокристаллов при приближении к поверхности вызвано меньшим содержанием бора в приповерхностных областях сплава.

Как уже было отмечено выше, рассчитанные по дифрактограммам размеры нанокристаллов являются оценочными, поскольку в увеличение полуширины линий вносят вклад как сами нанокристаллы, так и дефекты их структуры. Метод разделения вкладов в уширение дифракционного пика от дисперсности кристаллов и их дефектности описан в главе 2 (раздел 2.2.2.1). Напомним только, что в случае, когда определяющим фактором являются размеры зерна, уширение дифракционных линий пропорционально $\sec\theta$ (наличие в материале дефектов упаковки также приводит к уширению, пропорциональному $\sec\theta$). В случае же наличия в зернах дислокаций или их скоплений, характеризующихся дальнедействующими полями искажений, полуширина пропорциональна $\tan\theta$.

7.1.4. Фазовый состав сплавов и параметры решетки нанокристаллической фазы.

Нанокристаллический сплав является двухфазным: аморфная матрица и равномерно распределенные в ней зерна твердого раствора с ГЦК решеткой, не имеющие непосредственного контакта друг с другом. Высокорастворяющее изображение такой структуры представлено на рис. 7.12. На этих изображениях видны зерна, разделенные областями аморфной фазы. Величина дефокусировки составляла 49 нм и соответствовала дефокусировке по Шерцеру.

Параметры решетки нанокристаллов с ГЦК решеткой для исследуемых сплавов менялись в зависимости от длительности изотермической выдержки при 873 К. Численные значения параметра решетки приведены в таблице 7.5. Для определения приведенных в таблице значений параметров решетки использовались съемки с эталоном.

Таблица 7.5. Параметры решетки нанокристаллов в сплавах Ni-Mo-B в зависимости от длительности изотермической выдержки

Время Выдержки, час	Параметр решетки нанокристаллов, нм		
	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₅ B ₅	(Ni ₆₅ Mo ₃₅) ₉₀ B ₁₀	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₀ B ₁₀
1	0.3593	-	0.3592
5	0.3600	0.3600	0.3594

Время Выдержки, час	Параметр решетки нанокристаллов, нм		
	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₅ B ₅	(Ni ₆₅ Mo ₃₅) ₉₀ B ₁₀	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₀ B ₁₀
24	0.3600	0.3598	0.3596
72	0.3600	-	0.3596
144	0.3601	0.3597	0.3597
240	0.3602	многофазный	0.3600
360	0.3602		0.3602
600	многофазный		многофазный
* 853 К, 1 час		0.3600 ⁽¹⁾	
* 983 К, 5 час		0.3532 ⁽²⁾	

Пояснения: а) В таблице все значения параметров решетки приведены для отжига при 873 К, кроме *; б) Сплав (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀ неоднороден по химическому составу и в нем наблюдались отклонения по параметру решетки нанокристаллов; в) (1) - В виду неоднородности сплава кроме параметра 0.3600 нм были получены и другие значения; (2) - Значение 0.3532 нм соответствует чистому Ni; г) Для всех образцов точность измерения параметра решетки составляла 0.0001 нм.

Из таблицы 7.5. видно, что в сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ (2) параметр решетки ГЦК твердого раствора увеличивался от 0.3592 нм при длительности выдержки 1 час до 0.3602 нм при длительности отжига 360 часов. В сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅ (3) наблюдается более резкое изменение параметра в первые 5 часов термообработки по сравнению со сплавом (2). При изменении времени выдержки от 1 до 5 часов параметр меняется с 0.3593 до 0.3600 нм для сплава (3), тогда как для сплава (2) наблюдается более плавное изменение параметра: от 0.3592 до 0.3594 нм с 1 до 6 часов. Начиная с 5 и до 360 часов, характер изменения параметра в сплавах (2) и (3) также различен. В сплаве (3) параметр практически не изменялся с 5 (0.3600 нм) до 360 часов (0.3602 нм). В сплаве (2) изменение параметра более сильное: от 0.3594 нм (для 6 часов) до 0.3602 нм (для 360 часов). В сплаве (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀ (1) параметр незначительно уменьшался (от 0.3600 нм после выдержки в течении 5 часов до 0.3597 нм при выдержке длительностью 144 часа). Поскольку при первичной кристаллизации состав образующихся кристаллов отличается от состава матрицы, то состав остающейся аморфной фазы изменяется по мере протекания кристаллизации. В случае исследуемых сплавов аморфная фаза обогащается по мере увеличения доли кристаллической фазы бором и молибденом. С другой стороны, состав выделившихся кристаллов во время отжига тоже претерпевает изменения. Изменения состава нанокристаллов вызывают изменения в параметрах решетки. При отжиге, начиная с длительности 5 часов, параметр решетки в сплаве (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ увеличивался, в сплаве

$(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ не менялся, в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ незначительно уменьшался (от 0.3600 нм после выдержки в течение 5 часов до 0.3597 нм при выдержке длительностью 144 часа). Наблюдаемые изменения параметров решетки свидетельствуют об изменении состава нанокристаллов при изотермической выдержке. Поскольку растворение Мо в Ni приводит к увеличению параметра решетки твердого раствора, а растворение В - к уменьшению, то подобные изменения в постоянной решетки можно объяснить следующим образом. Как известно [221], равновесная концентрация при 873 К Мо в Ni составляет 17 ат.%, а В - менее, чем 1 ат.%. В момент образования нанокристаллы представляют собой пересыщенный твердый раствор Мо и В в Ni. При изотермической выдержке по мере роста зерен происходит совместная диффузия Мо и В из нанокристаллов. Вполне вероятно, что вследствие разного химического состава исходных сплавов в первоначальный момент состав нанокристаллов в сплавах тоже был разный. Различное пересыщение нанокристаллов твердого раствора молибденом и бором приводит к разным значениям параметра решетки, начиная с выдержки в течение 5 часов. Максимальное значение параметра решетки наблюдается в случае наибольшего содержания молибдена в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и минимального содержания бора в сплаве $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$. При увеличении концентрации бора у сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ по сравнению со сплавом $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ или уменьшении концентрации молибдена у сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ по сравнению со сплавом $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ происходит образование нанокристаллов с пониженным значением параметра решетки. При отжиге происходит совместная диффузия молибдена и бора в окружающую матрицу. Уход наибольшего количества молибдена (совместно с бором) из нанокристаллов в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ (по сравнению с другими сплавами) приводит к незначительному уменьшению параметра решетки. Поскольку из нанокристаллов в сплаве $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ уходит меньшее количество молибдена, то из-за проходящей одновременно диффузии бора в аморфную матрицу можно ожидать увеличения параметра решетки, что и наблюдается. В нанокристаллах сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ первоначально содержалось меньше бора, чем в других сплавах, и большее количество молибдена, чем в случае сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$. Поэтому совместная диффузия из нанокристаллов молибдена и бора в этом сплаве не приводила к заметному изменению параметра решетки. Следует отметить, что все полученные экспериментально параметры решетки ГЦК твердого раствора на основе никеля больше параметра решетки чистого никеля (0,353 нм). Понятно поэтому, что на всех стадиях существования нанокристаллической структуры нанокристаллы содержат большое количество молибдена.

Важно отметить поведение параметра решетки на конечных стадиях существования наноструктуры. После длительной выдержки (в течение 144 часов) параметр решетки нанокристаллической фазы в сплавах $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ практически одинаков. После такой термообработки (144 часа) оба сплава сохраняют “стабилизированную” нанокристаллическую структуру, состоящую из нанокристаллов и аморфных областей между ними. Одинаковый параметр решетки нанокристаллов в этой “стабилизированной” структуре, вероятно, свидетельствует об их одинаковом химическом составе. Атомы В могут занимать в решетке Ni позиции замещения [240]. Поэтому тот факт, что изменение параметра решетки в сплавах различно (он увеличивается в сплаве $\text{Ni}_{63}\text{Mo}_{27}\text{B}_{10}$ и уменьшается в $\text{Ni}_{58,5}\text{Mo}_{31,5}\text{B}_{10}$), по-видимому, обусловлено одновременной диффузией Мо и В из нанокристаллов в аморфную матрицу и разным количеством Мо и В в исходных нанокристаллах. Однако, если рассматривать термообработку максимальной длительности, при которой еще существует нанокристаллическая структура, то видно, что для сплавов (3) и (2) это время соответствует 360 часам, а для сплава (1) – 144 часам. При этом параметр решетки сплавов (1) и (2, 3) различен. Причина различия будет обсуждена ниже.

Как известно, параметр решетки твердого раствора замещения изменяется линейно с концентрацией растворенного элемента (закон Вегарда):

$$a = a_0 + k \cdot C \quad (7.2)$$

где C – концентрация растворенного компонента. В соответствии с [242], $a_0 = 0.35248$, $k = 4.09 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, параметр решетки твердого раствора Мо в Ni изменяется согласно уравнению:

$$a_{26,5^\circ\text{C}} = 0.000409 \cdot [\text{Mo}]_{\text{ат \%}} + 0.35248(\text{нм}) \quad (7.3)$$

При приведенных выше расчетах наличие атомов бора в решетке нанокристаллов не учитывалось. Пользуясь формулой (7.2) и данными о параметрах решетки (Таблица 7.5), можно рассчитать изменение содержания Мо в нанокристаллах. В таблице 7.6 представлены расчетные значения концентрации Мо в ГЦК-Ni и ее изменение со временем.

Термин «кажущаяся» концентрация приведен здесь для того, чтобы подчеркнуть, что в данном подходе концентрация бора в решетке нанокристаллов считалась нулевой, что, в общем-то, неверно.

Таблица 7.6. Зависимость «кажущейся» концентрации молибдена в нанокристаллах сплавов от длительности изотермической выдержки

Время выдержки, час	«Кажущаяся» концентрация Мо в нанокристаллах сплавов, ат %		
	состав сплава	состав сплава	состав сплава
1	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₅ B ₅	(Ni ₆₅ Mo ₃₅) ₉₀ B ₁₀	(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₀ B ₁₀
5	16.7	-	16.4
24	18.4	18.4	16.9
72	18.4	17.9	17.4
144	18.4	-	17.4
240	18.6	17.7	17.7
360	18.9	многофазный	18.4
600	18.9		18.9
	многофазный		многофазный

Согласно таблице 7.6 с увеличением времени выдержки происходит повышение концентрации Мо в нанокристаллах сплавов (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅ и (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀. Однако это заключение представляется сомнительным. Основной вопрос, который здесь возникает, следующий: почему концентрация Мо в нанокристаллах растет с увеличением длительности выдержки, превосходя равновесную для плоской поверхности раздела (16.7 ат.%)? Повышение концентрации Мо в нанокристаллах нельзя объяснить и влиянием кривизны поверхности: размер нанокристаллов с длительностью выдержки увеличивается и в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона повышение равновесной концентрации, обусловленное кривизной поверхности, падает. Тогда остается объяснение увеличения постоянной решетки нанокристаллов при увеличении длительности выдержки (таблица 7.5), связанное с присутствием в решетке нанокристаллов бора и его влиянием на постоянную решетки. При расчете концентрации молибдена с использованием закона Вегарда мы считали, что бор быстро покидает нанокристаллы, и поэтому при используемых длительностях отжига его концентрация в нанокристаллах предельно мала. Видимо, это не так.

При растворении бора в решетке никеля по механизму замещения параметр решетки будет уменьшаться. Тогда диффузия бора из нанокристаллов в аморфную матрицу будет приводить к увеличению параметра решетки (при неизменной концентрации Мо в

нанокристаллах). Это явление объясняет наблюдаемое увеличение параметра решетки нанокристаллов при увеличении длительности отжига. Неожиданным является то, что диффузия бора происходит так медленно. К сожалению, из-за отсутствия необходимых данных мы не можем оценить концентрацию бора в нанокристаллах и ее изменение при отжиге и вынуждены ограничиться таким чисто качественным рассмотрением. Очевидно, что рассчитанная и приведенная в таблице 7.6. концентрация Мо в нанокристаллах может рассматриваться лишь как оценка снизу, т.е. в нанокристаллах содержится не меньше Мо, чем приведено в таблице. Фактически, максимальная концентрация как бора, так и молибдена в нанокристаллах должна наблюдаться на начальном этапе формирования нанокристаллов при их минимальном размере.

Следует отметить, что на конечных стадиях существования нанокристаллов наблюдается различие в среднем размере зерна, параметре решетки и «кажущейся» концентрации Мо в нанокристаллах ГЦК-Ni сплава 1 и сплавов 2, 3 (Таблицы 7.2, 7.5 и 7.6). Например, если сравнивать сплавы $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, то для них, соответственно: $d_2 = 28$ нм; $d_3 = 18$ нм; $a_2 = 0.3597$ нм; $a_3 = 0.3602$; $C_2[\text{Mo}]_{\text{ат}\%} = 17.7$; $C_3[\text{Mo}]_{\text{ат}\%} = 18.9$; где d - средний размер зерен. Несовпадение «кажущихся» концентраций Мо для ГЦК кристаллов Ni разного диаметра можно объяснить влиянием кривизны поверхности растущего кристалла. Известно, что для описания растворимости богатого растворенным компонентом сферического выделения радиуса r применяется уравнение Гиббса-Томсона [242]. В приближении двух различных фаз уравнение имеет вид:

$$C_{\alpha}(r)/C_{\alpha}(\infty) = \exp\{[1-C_{\alpha}(\infty)]2\sigma V_m/RT[C_{\beta}(\infty)-C_{\alpha}(\infty)]r\} \gamma_{\alpha}[C(\infty)]/\gamma_{\alpha}[C(r)] \quad (7.4)$$

где C - концентрации; σ - энергия поверхности раздела зерен; V_m - молярный объем выделений, то есть объем, занимаемый N атомами (где N – число Авогадро: $6.02 \cdot 10^{23}$); r – радиус частицы. В предельном случае, когда две фазы представляют собой почти чистый элемент А ($C_{\alpha}(\infty) \approx 0$) и почти чистый элемент В ($C_{\beta}(\infty) \approx 1$) при постоянном коэффициенте активности в разбавленном растворе α -матрицы, уравнение, приведенное выше, упрощается до:

$$C_{\alpha}(r)/C_{\alpha}(\infty) = \exp[2\sigma V_m/RT r] \quad (7.5)$$

Тогда для любых выделений радиусом, больше нескольких нанометров уравнение Гиббса-Томсона имеет следующий вид:

$$C_{\alpha}(r) = C_{\alpha}(\infty) \cdot [1 + (2\sigma V_m / RT_r)] \quad (7.6)$$

Известно, что свободная энергия поверхности раздела металлических выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от 0.02 до 0.6 Дж/м² [242]. Для проведения оценок было выбрано значение 0.3 Дж/м² в предположении о некогерентности границ. При температуре отжига 873К равновесная концентрация $C_{\alpha}(\infty)$, согласно диаграмме Ni-Mo, составляет 17 ат. %. С использованием уравнения Гиббса-Томсона для сплавов $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ и $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ были рассчитаны концентрации Mo в нанокристаллах, со средними радиусами $r_2 = 14$ нм и $r_3 = 9$ нм соответственно. Полученные значения: $C_2[\text{Mo}]_{\text{ат}\%} \approx 19.2$; $C_3[\text{Mo}]_{\text{ат}\%} \approx 20$ отличаются приблизительно на 1%. Если сравнивать концентрации, рассчитанные по правилу Вегарда и по уравнению Гиббса-Томсона, то необходимо учитывать ошибки измерения параметра решетки и среднего размера зерен. В первом случае ошибка пропорциональна точности измерения параметра решетки и составляет 0.0001 нм. Во втором она соответствует точности измерения среднего размера зерен по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям и составляет 1 нм. С учетом ошибок можно предположить, что наблюдаемые нами вариации концентраций Mo в нанокристаллах на конечных стадиях их существования могут быть обусловлены размером кристаллов.

При исследовании нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni-Mo-B было показано, что с уменьшением содержания бора в сплаве от 10 до 5 ат. % размер зерна нанокристаллической структуры увеличивается. Поэтому можно ожидать, что обеднение приповерхностных областей бором будет приводить к увеличению размера зерна и параметра решетки. Подобное предположение уже было сделано при исследовании зависимости среднего размера нанокристаллов от расстояния до поверхности (таблицы 7.3, 7.4). Средний размер нанокристаллов увеличивается к поверхности, что, вероятно, вызвано меньшим содержанием бора в приповерхностных областях сплава.

7.1.5. Стабильность наноструктуры и ее связь со стабильностью аморфной матрицы

Рассмотрим сначала эволюцию структуры сплавов системы Ni-Mo-B при изотермической выдержке.

Как уже отмечалось, нанокристаллическая структура в исследуемых сплавах имеет высокую термическую стабильность. Однако средний размер нанокристаллов составляет в зависимости от обработки 15 - 28 нм, а температура изотермической выдержки - примерно

0,6 от температуры плавления. Такая температура вполне достаточна для протекания рекристаллизации в обычных металлических сплавах [243]. Но в исследуемых сплавах существенного увеличения размера нанокристаллов долго не происходит. Рассмотрим, с чем это может быть связано.

При изотермической выдержке происходит увеличение среднего размера нанокристаллов во всех сплавах (рис. 7.11). Изменение наиболее существенно в начальный период времени, а затем размер зерна почти не изменяется. С увеличением длительности выдержки по мере протекания процессов зарождения роста нанокристаллов и увеличения таким образом доли кристаллической фазы происходит изменение состава аморфной фазы — она обогащается молибденом и бором (как отмечалось ранее, кристаллизация проходит по первичной реакции). При этом аморфная фаза располагается так, что изолирует нанокристаллы один от другого и препятствует их росту друг за счет друга. Таким образом, именно аморфная фаза определяет термическую стабильность нанокристаллической структуры. Как следует из результатов ДСК, увеличение в аморфной матрице концентрации бора и тугоплавкого компонента — Мо приводит к повышению температуры кристаллизации аморфных сплавов. Поэтому температура кристаллизации остающейся аморфной фазы с увеличением доли кристаллической фазы повышается.

Используя данные ДСК (рис. 7.4), можно оценить состав аморфной матрицы для сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$, если считать, что отношение теплового эффекта первичной кристаллизации к полному тепловому эффекту превращения примерно соответствует доле нанокристаллической фазы. Напомним, что нанокристаллическая фаза в данных сплавах образуется по первичной реакции кристаллизации, а оставшаяся аморфная фаза распадается по эвтетической реакции. Поэтому для оценки доли нанокристаллической и аморфной фаз, находящихся в состоянии метастабильного равновесия после завершения первичной кристаллизации, достаточно знать соотношение фаз, образующихся по первичной и эвтектической реакциям. Для сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$ состав аморфной матрицы оценить сложно, поскольку на кривой ДСК (рис. 7.4 б) нет четкого разделения между первым и вторым пиком, соответственно трудно оценить долю фаз, образующихся по первичной и эвтектической реакциям. В сплаве $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ в соответствии с термограммой (рис. 7.4 б), соотношение доли аморфной и нанокристаллической фаз составляет 3:1. Оценки содержания Мо в аморфной матрице можно провести с использованием ранее полученных данных о составе нанокристаллов. Для определения концентрации Мо в аморфной фазе можно применить формулу:

$$C_{Mo} = (C_1 - C_2) \cdot V \quad (7.7)$$

Где C_1 – концентрация Мо в исходном сплаве, C_2 – концентрация Мо в кристаллах на конечной стадии существования наноструктуры, V – соотношение доли кристаллической и аморфной фаз. В таблице 7.6 приведены значения концентрации Мо в нанокристаллах и ее изменение со временем. Важно отметить, что расчет состава аморфной фазы возможен лишь для конечных стадий существования наноструктуры, поскольку только в этом случае можно воспользоваться соотношением доли аморфной и кристаллической фаз, полученной из данных ДСК. Из таблицы 7.6 следует, что в сплаве $Ni_{66.5}Mo_{28.5}B_5$ концентрация Мо в кристаллах, на конечной стадии существования наноструктуры, равна 18.9 ат. %. С учетом полученного из ДСК соотношения доли кристаллической и аморфной фаз, согласно (7.4) в матрицу из нанокристаллов переходит:

$$(28.5-18.9)/3 = 3,2 \text{ (ат. \% Мо)}$$

Если переписать исходную формулу сплава в виде $Ni_{66.5}Mo_{28.5}B_5$, то в предположении, что весь бор ушел из нанокристаллической фазы в аморфную, получим состав аморфной фазы: $Ni_{61.6}Mo_{31.7}B_{6.7}$. Таким образом, при изотермической выдержке происходит изменение химического состава аморфной фазы, она обогащается тугоплавким компонентом – молибденом, что приводит к повышению ее температуры кристаллизации, то есть к увеличению термической стабильности нанокристаллического сплава.

Нанокристаллическая структура существует до тех пор, пока нанокристаллы изолированы аморфной матрицей друг от друга. Как только аморфная матрица между кристаллами исчезает, они начинают бурно расти. Подобный случай представлен на рис. 7.12 и 7.13. На рис. 7.12 а показано светлопольное изображение крупного кристалла, на рис 7.12.b – темнопольное. На рис. 7.13 представлено HREM изображение кристаллов, находящихся в контакте друг с другом. Видно, что в этом случае граница представляет собой область толщиной порядка одного межатомного расстояния, которая разделяет два кристалла, непосредственно контактирующих друг с другом.

7.1.6. Распад нанокристаллической структуры

Важным вопросом в анализе стабильности нанокристаллической структуры является изучение ее эволюции вплоть до распада. Изучение того, как и на что распадается нанокристаллическая фаза, где образуются зародыши стабильных фаз является важным для понимания путей эволюции нанокристаллической структуры и оценке ее стабильности.

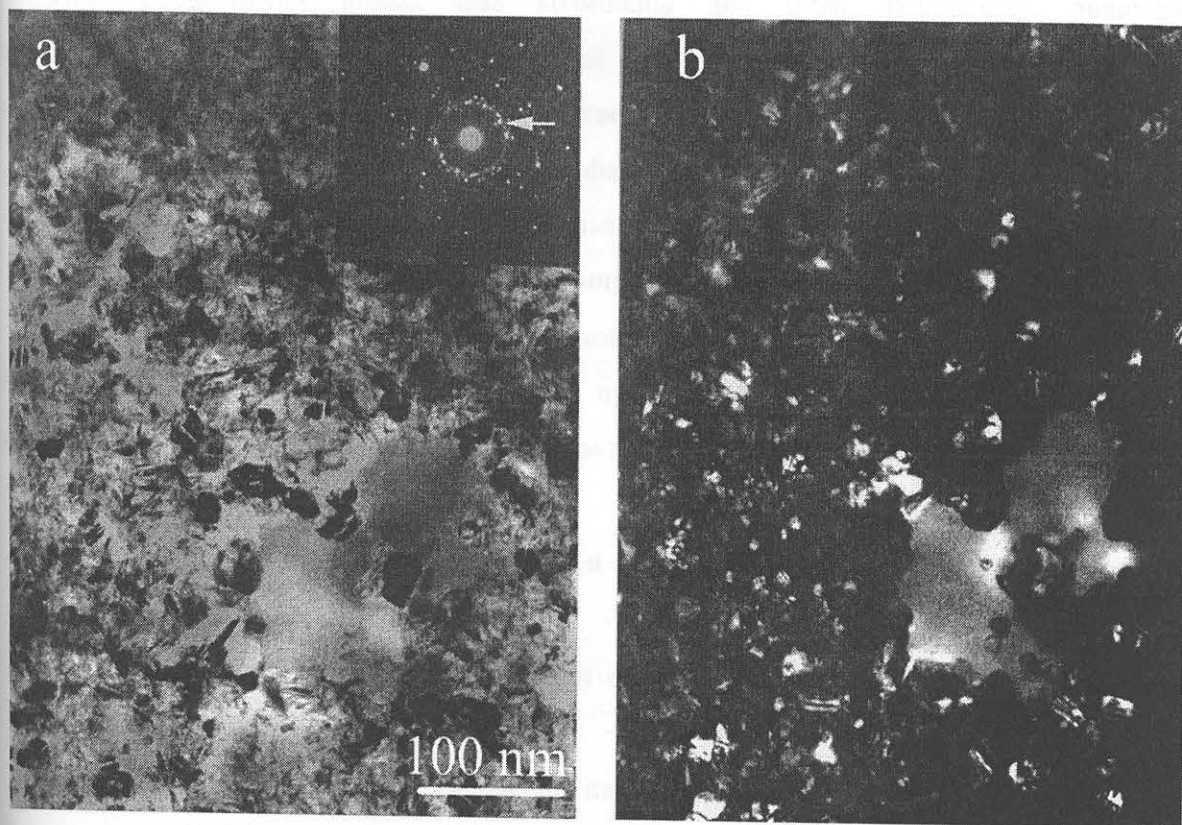


Рис. 7.12. Распад нанокристаллической структуры в сплаве $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ (873 K, 240 ч, (a) светопольное изображение, (b) – темнопольное изображение в указанном на электронограмме рефлексе)

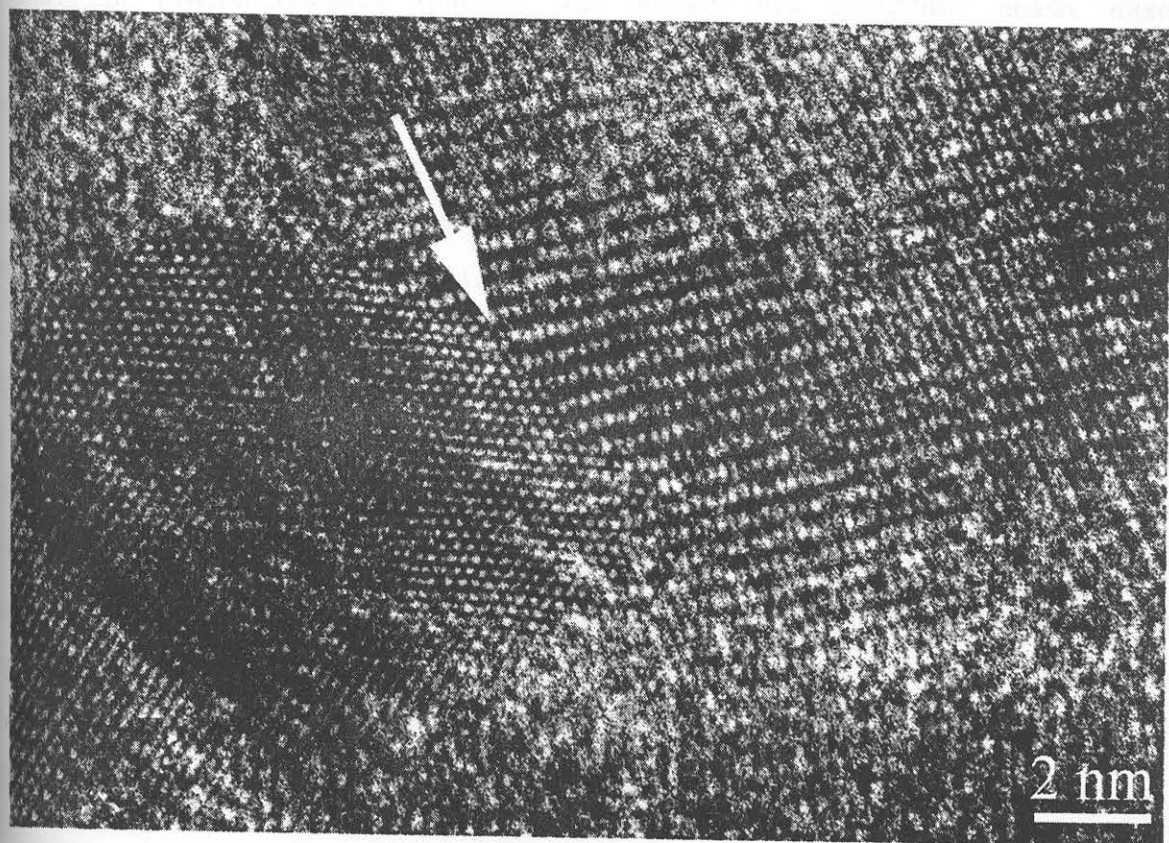


Рис. 7.13. Высокорастворяющее изображение структуры отожженного образца $(\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35})_{90}\text{B}_{10}$ при распаде нанокристаллической структуры. Стрелкой указана область

При образовании новых фаз возможны два пути дальнейшей эволюции нанокристаллической структуры, состоящей из нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице и не имеющих непосредственного контакта друг с другом:

- первый, при котором зародыши новой фазы образуются при кристаллизации слоев аморфной матрицы между нанокристаллами и растут, поглощая нанокристаллы;
- второй, когда зародыши новой фазы формируются в нанокристаллах.

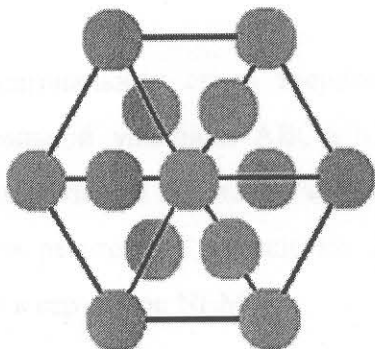
Наиболее вероятно, что образование новой фазы при распаде нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni-Mo-V происходит по второму механизму. Для обоснования предложенного механизма рассмотрим следующие факторы:

- фазовый состав сплавов
- структуру нанокристаллической и фазы, образующейся при распаде нанокристаллической структуры
- химический состав нанокристаллов и его соответствие или несоответствие новой образующейся фазе

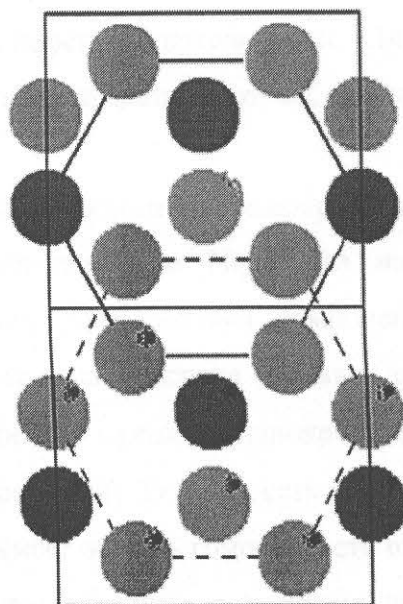
В исследованных нами сплавах распад нанокристаллической структуры приводит к образованию Ni_3Mo , Mo_2V и небольшого количества Ni. В соответствии с дифракционными данными, при распаде нанокристаллической структуры происходит уменьшение количества ГЦК фазы (твердый раствор Ni) и одновременно образуется фаза Ni_3Mo . На рентгенограммах (рис.7.8, 7.9) видно, что появление новых пиков, соответствующих фазе Ni_3Mo , сопровождается уменьшением интенсивности пиков, соответствующих нанокристаллической фазе.

Известно, что Ni имеет ГЦК решетку пространственной группы $Fm\bar{3}m$ [244]. В такой решетке в слоях, перпендикулярных направлению $[111]$, атомы Ni образуют трехслойную упаковку гексагональных слоев ABCABC... Расстояние между гексагональными слоями составляет 0.2034 нм (рис.7.14). Учитывая, что нанокристаллы содержат большое количество молибдена, параметр их решетки, как было показано ранее, увеличен, поэтому в решетке нанокристаллов расстояние между плоскостями $\{111\}$ составляет 0.2090 нм. Фаза Ni_3Mo имеет искаженную двухслойную гексагональную упаковку (пространственная группа $P6_3/mmc$, структурный тип Cu_3Ti) [244]. В этой решетке в слоях, перпендикулярных направлению $[010]$, находятся искаженные (за счет размерного фактора) гексагональные слои, состоящие из атомов Ni и Mo, образующие последовательность ABAB... (рис.7.14 а). Расстояние между искаженными гексагональными слоями составляет 0.2112 нм (рис. 7.14 б). Переход от ГЦК структуры пересыщенного твердого раствора к структуре фазы

а



б



● - Ni
● - Mo

в

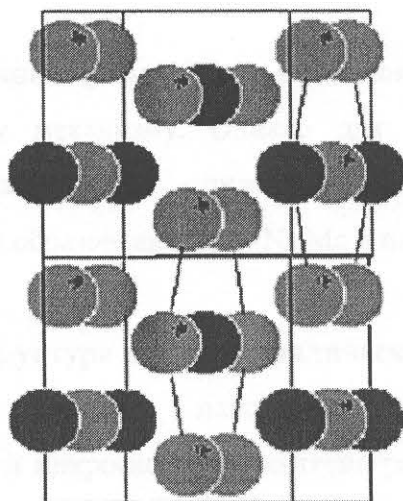


Рис.7.14. Структуры Ni в проекции на плоскость (111) (а), Ni_3Mo в проекции на плоскость (010) (б) и вид псевдогексагональных плоскостей в структуре Ni_3Mo (в). Пунктирной линией соединены атомы, образующие второй гексагональный слой

Ni_3Mo возможен при сдвиге гексагональных слоев твердого раствора на основе Ni и изменении трехслойной гексагональной упаковки ABCABC... на двуслойную ABAB... Смещения атомов металла из своих позиций при таком сдвиге составляют 0.0022 нм, что значительно меньше межатомного расстояния в решетке. На рис. 7.14 в показан вид псевдогексагональных плоскостей в структуре Ni_3Mo .

Следует отметить, что нанокристаллическая фаза в сплавах на основе Ni содержит большое количество двойников и дефектов упаковки (рис. 7.14, рис. 7.15), а известно, что дефекты упаковки в ГЦК структуре представляют собой участки ГПУ фазы, то есть упаковки ABAB...

Таким образом, дефекты упаковки в нанокристаллах представляют собой зародыши фазы Ni_3Mo . Образование фазы Ni_3Mo из нанокристаллов не требует значительного диффузионного перераспределения компонентов. Концентрация Mo в твердом растворе Ni, перед началом его распада близка к его концентрации в Ni_3Mo . Согласно таблице 7.6 концентрация Mo в решетке нанокристаллов до распада $\approx 19\%$, тогда как концентрация Mo в Ni_3Mo составляет 25% , то есть химический состав фаз довольно близок. Кроме того, фаза Ni_3Mo имеет область гомогенности около несколько процентов.

Имеются также литературные данные о похожих превращениях в сплавах на основе Co [245], когда образование новой фазы в Co проходит по дислокационному механизму.

Таким образом, образование фазы Ni_3Mo из нанокристаллов Ni(Mo) вполне возможно по дислокационному механизму. Однако для окончательного вывода о механизме распада нанокристаллической структуры и образования фазы Ni_3Mo необходимы прямые наблюдения образования фазы Ni_3Mo в нанокристалле.

7.1.7. Тонкая структура нанокристаллических сплавов

Исследования тонкой структуры нанокристаллов проводились методом высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгенографии. На рис. 7.15 показано HRTEM-изображение структуры образца $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течении 24 часов. Видно, что нанокристаллы обладают правильной, относительно круглой формой. Не наблюдается преимущественных ориентировок роста нанокристаллов, что вполне естественно, так как энергия поверхности раздела кристалл-аморфная матрица изотропна. Кристаллы расположены обособленно.

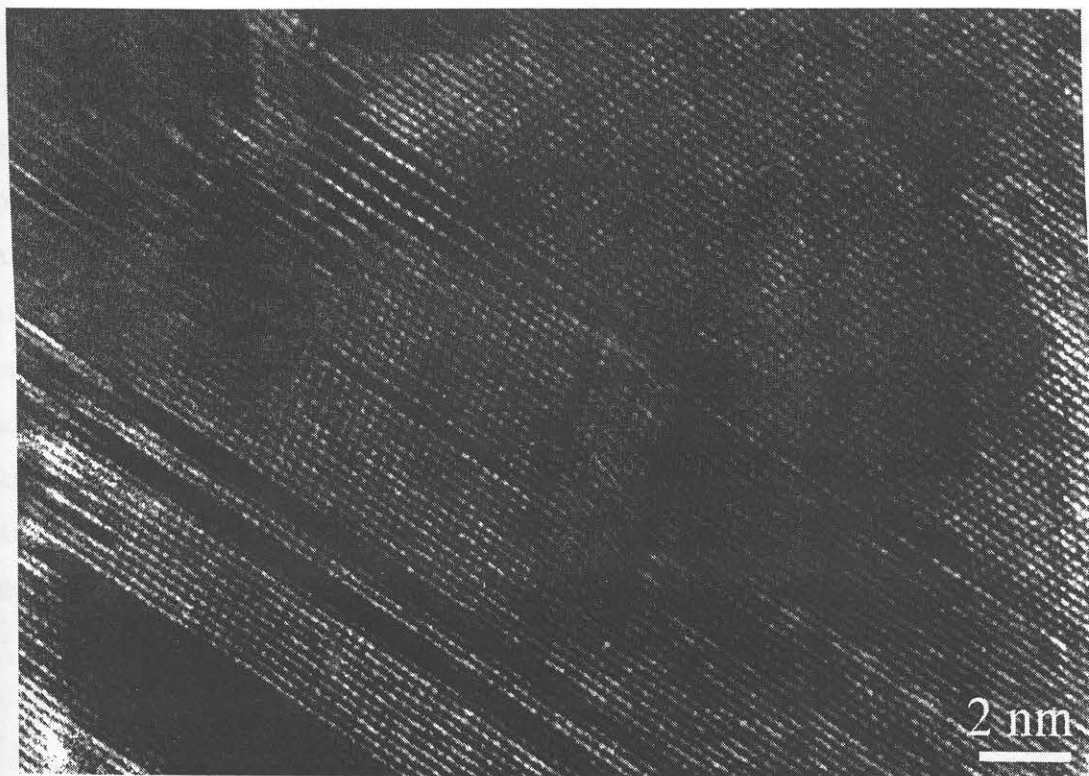


Рис. 7.15. Высокорастворяющее изображение кристалла, содержащего дефекты упаковки и микродвойники

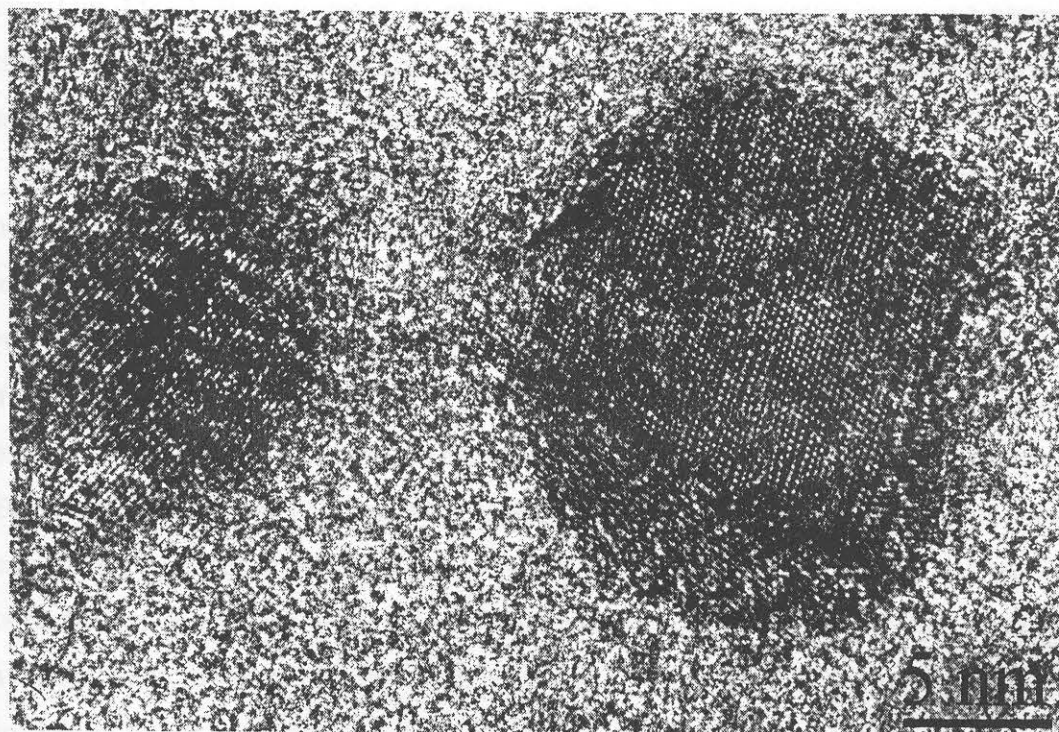


Рис. 7.16. Высокорастворяющее изображение структуры образца $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{90}\text{B}_{10}$, отожженного при 873 К в течении 24 часов

Важной задачей представляется оценка толщины слоев аморфной фазы, отделяющей нанокристаллы друг от друга. Используя данные ДСК, можно оценить долю нанокристаллизованной части образца. По отношению площадей соответствующих пиков на кривой ДСК для сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ мы определили, что соотношение доли нанокристаллической и аморфной фаз равно 1:3. На основе этого отношения, зная размер кристаллов для стационарного нанокристаллического состояния, можно оценить среднюю толщину зоны аморфной фазы между кристаллами, если использовать схему, приведенную на рис. 7.17. Оценочный расчет проводится в предположении, что кристаллы имеют форму куба и равномерно распределены в аморфной матрице. Доля кристаллической фазы рассчитывается как отношение площади пика первичной кристаллизации на кривой ДСК к суммарной площади пиков. Формула для оценки соотношения доли кристаллической и аморфной фаз имеет вид:

$$[d/(d + R)]^3 = V_{\text{cr}}/V_{\text{cr+am}} \quad (7.8)$$

где d – диаметр кристалла, R – толщина слоя аморфной фазы, V_{cr} – доля кристаллической фазы, $V_{\text{cr+am}}$ – суммарная доля кристаллической и аморфной фаз. Подставляя в формулу (7.8) полученное ранее соотношение доли кристаллической и аморфной фаз, получим выражение следующее выражение:

$$[d/(d + R)]^3 = 1/4$$

Для сплава $(\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30})_{95}\text{B}_5$ при среднем размере зерна 21 нм, средняя толщина слоя ~ 12 нм. Наименьший размер слоя, который наблюдался методом HREM, составлял 2 нм.

Как правило, дислокаций в нанокристаллах исследуемых сплавов не наблюдалось. Однако были обнаружены микродвойники и дефекты упаковки, которые в ряде случаев заканчивались внутри зерна. Если двойник обрывается внутри зерна, то он с некогерентной стороны ограничен дислокацией. Поэтому очевидно, что в нанокристаллах присутствуют дислокации. Пример нанокристалла с дефектами, часть из которых не выходит на поверхность зерна, представлен на рис. 7.15. Эти данные полностью согласуются с результатами анализа угловой зависимости уширения рентгенографических пиков. Возможные причины образования дефектов в нанокристаллах могут быть связаны с особенностями процессов зарождения и роста кристаллов в аморфной матрице. При кристаллизации из аморфной фазы на границах раздела «кристалл - аморфная матрица» существует высокий уровень напряжений, вызванных объемным эффектом превращения. Эти напряжения могут способствовать двойникованию растущих кристаллов.

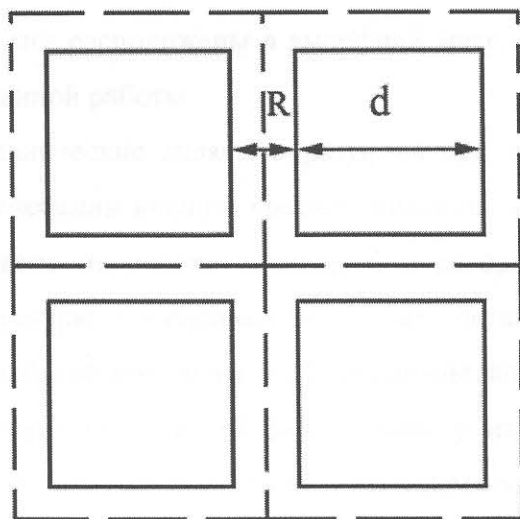


Рис. 7.17. Упрощенная схема строения нанокристаллического сплава (проекция): нанокристаллы размером d отделены друг от друга зоной аморфной фазы толщиной R

7.2. Легкие нанокристаллические сплавы

Легкие нанокристаллические сплавы на основе алюминия и магния представляют особый интерес с точки зрения механических свойств. Эти материалы являются высокопрочными при хорошей пластичности и очень легкими. В сплавах систем Al-TM-RE (Re-редкоземельный металл) с количеством Al от 80 до 90 ат. % при переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние наблюдается существенное увеличение прочностных характеристик. Механические свойства нанокристаллических сплавов такого типа впервые исследованы в Японии [173] и США [172]. Прочность при удельном весе всего 3.3 г см^{-3} может достигать значений 1.6 ГПа [173] при комнатной температуре и 1 ГПа при 573 К, что в 3 и 20 раз больше соответствующих значений для промышленных высокопрочных алюминиевых сплавов [174]. Структура таких материалов состоит из наночастиц Al и аморфной матрицы. Объемная доля частиц составляет обычно около 0.25. Существует несколько точек зрения на механизм повышения прочностных свойств в таких материалах, которое происходит при первичной кристаллизации. Согласно одной из них [128] свойства определяются аморфной матрицей, которая меняет свой состав при выделении кристаллов алюминия и при этом упрочняется. Вторая [173] учитывает влияние нанокристаллов. Существенными при этом являются ответы на вопросы: Являются ли частицы Al деформируемыми? Содержат ли они дислокации или являются

свободными от них? Как они расположены в аморфной матрице? Ответ на эти вопросы является одной из целей данной работы

Легкие нанокристаллические сплавы образуются при первичной кристаллизации аморфных сплавов. На основании анализа соответствующих диаграмм состояния были определены составы сплавов на основе алюминия, в которых возможно образование нанокристаллической структуры. По сплавам некоторых составов имелись литературные данные [172-174], другие были получены и исследованы впервые. К числу наиболее интересных объектов следует отнести тройные сплавы с иттербием. Атомы иттербия имеют наибольший размер почти из всех атомов редкоземельных металлов. Вследствие этого можно ожидать получение исходных сплавов с пониженным содержанием редкоземельного металла в аморфном состоянии. Далее можно предположить образование нанокристаллической структуры в этих сплавах с низким содержанием редкоземельного металла. Такой состав важен для уменьшения плотности сплавов и повышения удельных прочностных свойств. Диаграммы фазового равновесия редкоземельных металлов с алюминием и никелем довольно близки, поэтому здесь приводятся только двойные диаграммы Al-Ni, Al-Yb, Ni-Yb (рис.7.18 – рис.7.20). Дополнительное легирование тройных сплавов четвертым компонентом (особенно медью) может приводить к существенному изменению размера нанокристаллов. Именно легирование сплавов на основе Fe-Si-B медью способствовало резкому уменьшению размера образующихся кристаллов, вследствие образования большого количества центров гетерогенного зарождения [125].

7.2.1. Составы сплавов и фазовые превращения при кристаллизации

В работе исследовались структура и свойства легких сплавов систем Al-Ni-RE (RE = Y, Ce, Yb). Изучались также сплавы этого типа с добавками Cu и Si ($\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Y}_3\text{Cu}_3$).

Сплавы: Al-Ni-Y содержали 4.7- 15 ат.% Ni и 2 - 6 ат.% Y;

Al-Ni-Ce содержали 10 ат.% Ni и 3-5 ат.% Ce ,

Al-Ni-Yb содержали 10 ат.% Ni и 3-5 ат.% Yb.

Все исследуемые сплавы имеют составы, близкие к эвтектическим (тройные диаграммы Al-Ni-Re неизвестны и оценки делались по двойным (рис.7.18 – рис.7.20).

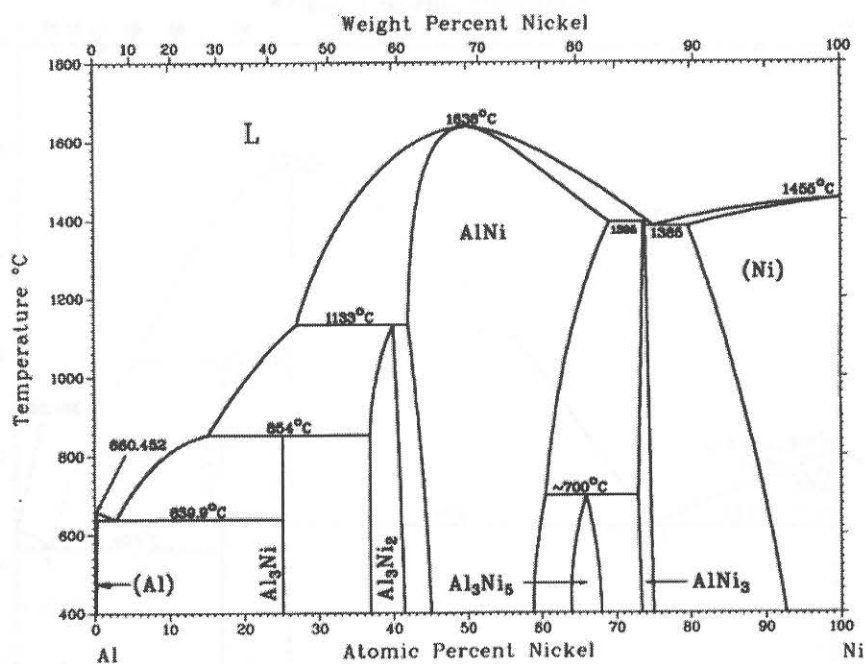


Рис. 7.18. Диаграмма фазового равновесия Al-Ni

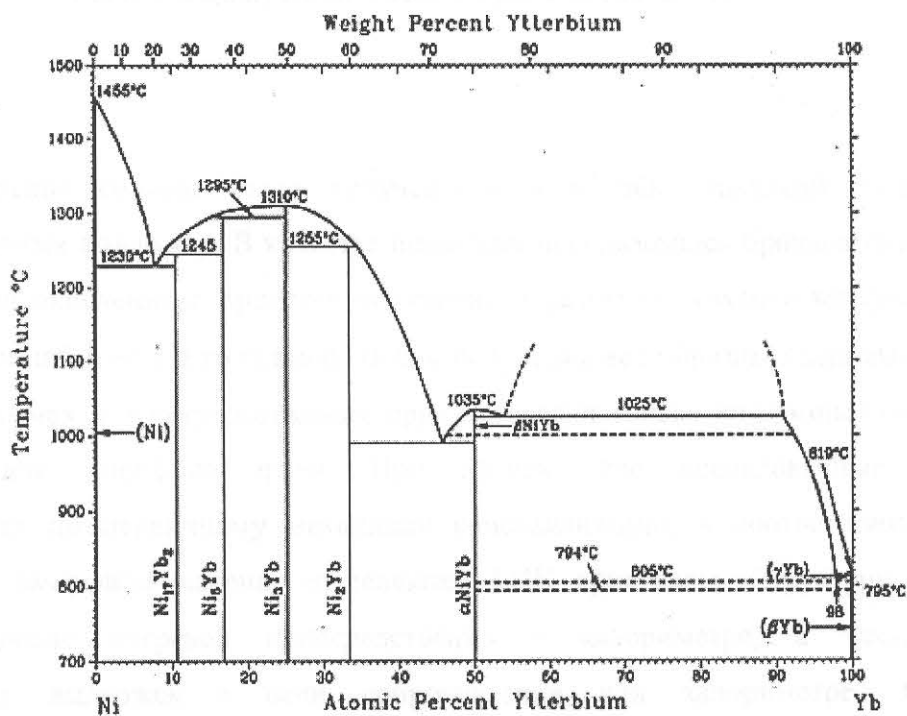


Рис. 7.19. Диаграмма фазового равновесия Ni- Yb

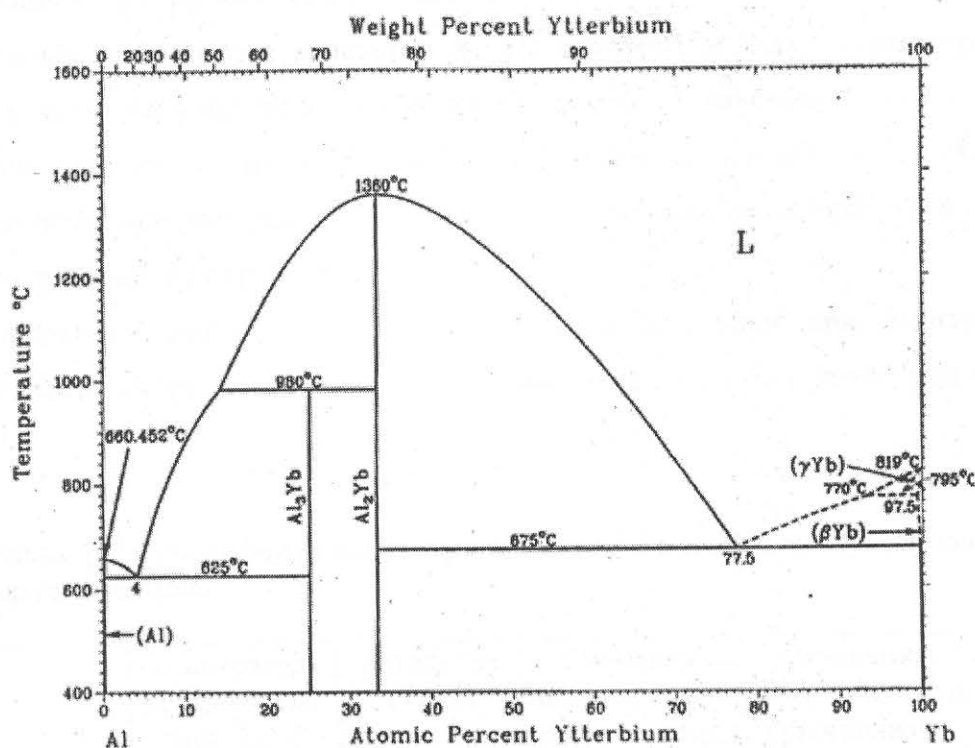


Рис.7.20. Диаграмма фазового равновесия Al - Yb

Исходные образцы сплавов были получены в виде лент закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку. В качестве подложки использовался бронзовый диск. Для предотвращения окисления в процессе получения образцы получали в вакууме. Ленты были 3 мм шириной и ~30 мк толщиной. После получения все образцы были аморфными. На рентгенограммах и электронограммах присутствовали только диффузные отражения, характерные для аморфной фазы. При нагреве все исследованные образцы кристаллизуются по первичному механизму кристаллизации, в соответствии с этим механизмом в аморфной матрице выделяются ГЦК кристаллы. Структуру образцов исследовали после нагревов непосредственно в калориметре, а также после изотермических выдержек в печи сопротивления или калориметре. Типичные термограммы (кривые ДСК) для сплавов Al-Ni-RE показаны на рис.7.21а,б. Видно, что переход из аморфного состояния в равновесное кристаллическое происходит в несколько стадий, каждой из которых соответствует экзотермический максимум. Кривые содержат

три пика, свидетельствующих об экзотермических фазовых превращениях при нагреве. Первый широкий пик связан с первой стадией кристаллизации (первичной кристаллизацией) аморфного сплава, при которой в аморфной матрице, как будет показано дальше, образуются кристаллы Al. На соответствующих дифрактограммах и электронограммах на фоне гало появляются отражения от кристаллической фазы (Al). Второй пик связан с последующей стадией кристаллизации – эвтектической кристаллизацией, при которой происходит распад оставшейся аморфной матрицы и образование равновесных кристаллических фаз.

Температуры начала кристаллизации (T_x) и энтальпии кристаллизации для некоторых легких аморфных сплавов, определенные по данным ДСК приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7. Температуры начала кристаллизации и энтальпии кристаллизации легких аморфных сплавов

Сплав	Температура кристаллизации, T_x , К	Энтальпия 1 стадии кристаллизации, Δh_1 , Дж/г	Температура начала 2 стадии кристаллизации, К	Энтальпия 2 и 3 стадии кристаллизации, Δh_2 , Дж/г	Скорость нагрева, К/мин
$Al_{90}Ni_8Y_2$	432	43	592	106	20
$Al_{89}Ni_5Y_6$	443	41	570	80	20
$Al_{86}Ni_{11}Yb_3$	424	36	562	80	20
$Al_{82}Ni_{11}Ce_3Si_4$	467	35	618	95	20

На рис. 7.22 приведена серия рентгенограмм образцов сплава $Al_{89}Ni_5Y_6$, в которых фазовые превращения прошли в разной степени. Три нижние кривые соответствуют разным участкам первого пика на термограмме (рис.7.21а): 1 - начало подъема первого пика, 2 - вершина, 3 - конец первого пика (окончание первой стадии кристаллизации), а кривая 4 соответствует полностью кристаллическому состоянию. Следует отметить, что для большей наглядности на кривой 4 интенсивность наиболее сильных пиков представлена не полностью (пики обрезаны).

Формирование нанокристаллической структуры в аморфных сплавах на основе Al идет по механизму первичной кристаллизации. В соответствии с механизмом первичной

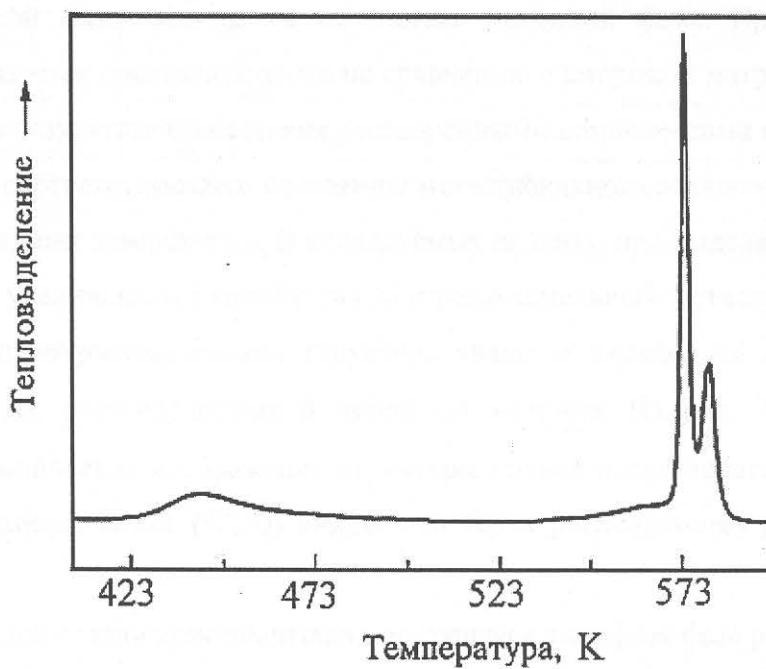
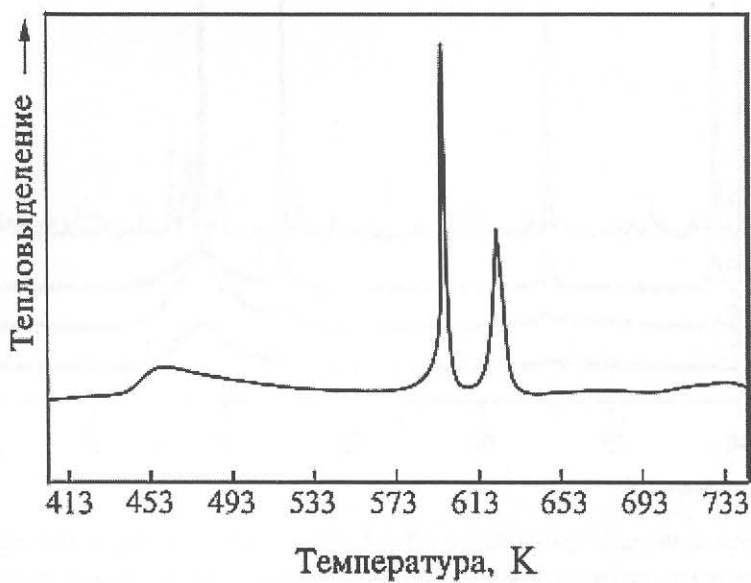


Рис.7.21 . Кривые ДСК для аморфных сплавов $Al_{89}Ni_5Y_6$ (а) и $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ (б) при скорости нагрева 20К/мин

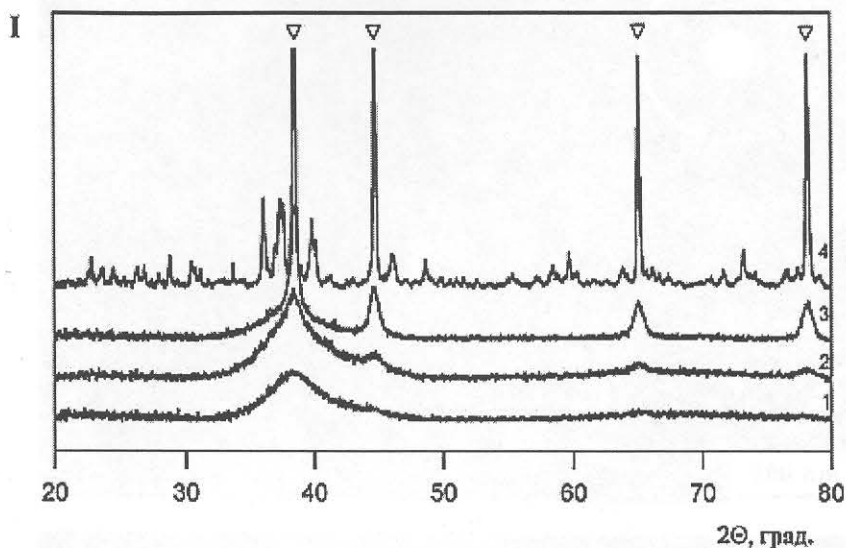


Рис. 7.22. Рентгенограмм образцов сплава $Al_{89}Ni_5Y_6$, в которых фазовые превращения прошли в разной степени. 1 - 4 соответствуют разным участкам на кривой ДСК (рис. 7.18 а): 1 - начало подъема первого пика, 2 - вершина, 3 - конец первого пика (окончание первой стадии кристаллизации), а кривая 4 соответствует окончанию фазовых превращений

кристаллизации в аморфной матрице происходит зарождение и рост зерен Al. Состав остающейся аморфной фазы отличается от состава исходной фазы. При первичной кристаллизации образуется кристалл другого по сравнению с аморфной матрицей состава. Аморфная матрица в результате обогащения растворенными компонентами меняет состав и достигает состава, соответствующего состоянию метастабильного равновесия. При этом первичная кристаллизация завершается. В исследуемых сплавах, при выделении зерен Al, в аморфной матрице увеличивается количество Ni и редкоземельного металла.

Полученная нанокристаллическая структура является двухфазной и состоит из ГЦК кристаллов α -Al, распределенных в аморфной матрице. На рис. 7.23 показано электронно-микроскопическое изображение структуры сплава после одного из отжигов. На темнопольных изображениях (7.23б) видно, что зерна располагаются равномерно в объеме материала.

На последующей стадии кристаллизации оставшаяся аморфная фаза распадается по эвтектической реакции с образованием интерметаллидов. При этом нанокристаллическая структура перестает существовать. На рис. 7.24 приведена рентгенограмма образца $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ с последней стадии кристаллизации. Во всех исследованных случаях картина схожа: после распада нанокристаллической структуры и образования равновесных кристаллических фаз образцы являются многофазными. В таблице 7.1 суммированы данные по фазовому составу исследуемых легких нанокристаллических сплавов, являющихся первоначально аморфными, после прохождения разных стадий

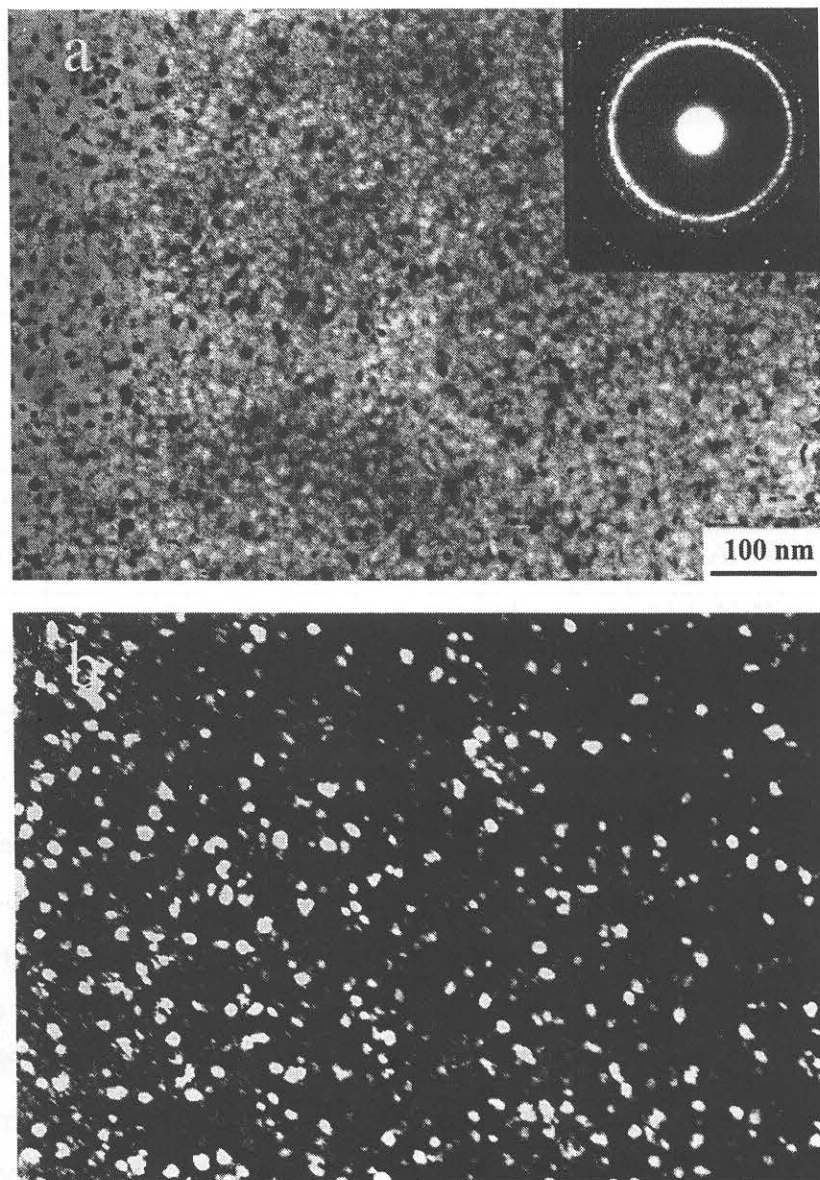


Рис.7.23. Микроструктура образца $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ после отжига 473 К, 30 мин. ((a) – светловое, (b) – темновое изображения)

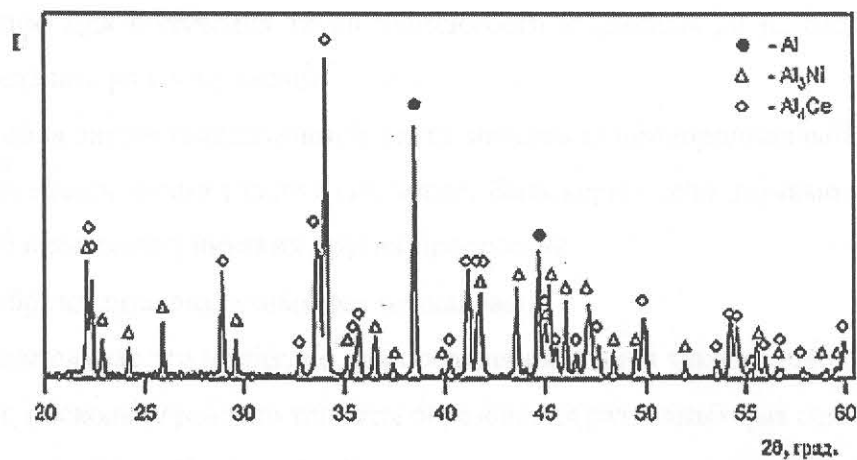


Рис.7.24. Рентгенограмма закристаллизованного образца $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$

кристаллизации. Как уже отмечалось, все исследуемые сплавы кристаллизуются по первичному механизму.

Таблица 7.8. Фазовый состав сплавов на разных стадиях кристаллизации

Сплав	Исходный фазовый состав	Фазовый состав сплава с нанокристаллической структурой	Фазовый состав на завершающей стадии кристаллизации
$\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$	A	$A + \alpha\text{-Al}$	$\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni}(\text{Si}) + \text{Al}_4\text{Ce}$
$\text{Al}_{89}\text{Ni}_5\text{Y}_6$	A	$A + \alpha\text{-Al}$	$\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_{16}\text{Ni}_3\text{Y}$
$\text{Al}_{90}\text{Ni}_8\text{Y}_2$	A	$A + \alpha\text{-Al}$	$\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Y}$
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$	A	$A + \alpha\text{-Al}$	$\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Yb}$

7.2.2. Объемная доля нанокристаллической фазы

Долю нанокристаллической фазы после различных изотермических выдержек можно оценить по данным ДСК. Такие оценки проводилось для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$. Для этого в калориметре проведены нагревы до окончания кристаллизации образцов, предварительно отожженных при 473 К в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Эта температура составляет ~ 0.55 от температуры плавления (как и 873 К в случае сплавов Ni-Mo-B).

Доля закристаллизовавшегося сплава в зависимости от времени выдержки, как уже отмечалось, представлена на рис. 7.25. Ее определение проводилось по методике, предложенной А. Иное [188] с использованием формулы:

$$f = (\Delta h_{1s} / \Delta H_0) - (\Delta h_{1a} / \Delta H_0), \quad (7.9)$$

где Δh_1 - энтальпия первой части пика и плеча на термограмме, ΔH_0 - полная энтальпия кристаллизации. Для получения такой зависимости из данных ДСК, следуя Иное [188], необходимо сделать ряд допущений:

- объемная доля закристаллизованной части материала пропорциональна выделившейся при данном превращении теплоте (это может быть верно, если помимо кристаллизации в сплаве не происходит никаких других процессов);
- теплоты образования различных фаз одинаковы.

В общем случае это не так, но для проведения оценок такой подход представляется оправданным, поскольку реально теплоты образования различных фаз сопоставимы.

Отношение $(\Delta h_{1s} / \Delta H_0)$ - дает объемную долю материала, закристаллизованного при первичной реакции (выделение ГЦК-кристаллов $\alpha\text{-Al}$). Для образца, отожженного во

время изотермической выдержки, часть первичной реакции уже прошла, так что при повторном нагреве количество вещества, образовавшегося по механизму первичной реакции, будет меньше. Тогда $(\Delta h_{1a} / \Delta H_0)$ - соответствует объемной доле ГЦК-кристаллов γ -Al, полученных во время последующего нагрева, и по формуле (7.9) можно оценить долю сплава, закристаллизовавшегося во время первоначальной изотермической выдержки. Результаты расчета приведены на рис.7.25 и в таблице 7.9

Таблица 7.9. Доля нанокристаллической фазы в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ в зависимости от времени выдержки при 473K

Время термообработки, мин	15	30	45	60
Объемная доля нанокристаллической фазы, %	15	20	23	23

Данные о тепловых характеристиках (ΔH) соответствующих стадий кристаллизации для сплава, прошедшего обработку при 473 K, приведены в таблице 7.9a

Таблица 7.9a. Энтальпии кристаллизации (разных стадий) сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$

Время обработки	ΔH (Дж/г)	Δh_1 (Дж/г)	Δh_2 (Дж/г)
15 мин	-103.7	-21.2	-81.5
30 мин	-86.6	-13.3	-78.4
45 мин	-89.4	-10.7	-78.8
60 мин	-89.9	-10.8	-79.2

Полученные результаты, как упоминалось ранее, представлены на рис. 7.25. Видно, что при увеличении длительности выдержки с 15 до 60 минут доля кристаллической фазы растет с 0.15 до 0.23. Наибольшая скорость прироста доли кристаллической фазы наблюдается во время начальных времен выдержки. Рост кристаллов ГЦК Al прекращается при достижении состояния метастабильного равновесия между кристаллической фазой и оставшейся аморфной фазой (с измененным по сравнению с первоначальным составом)

Увеличение доли кристаллической фазы происходит наиболее быстро при временах выдержки, не превышающих 30 мин, после чего скорость кристаллизации падает.

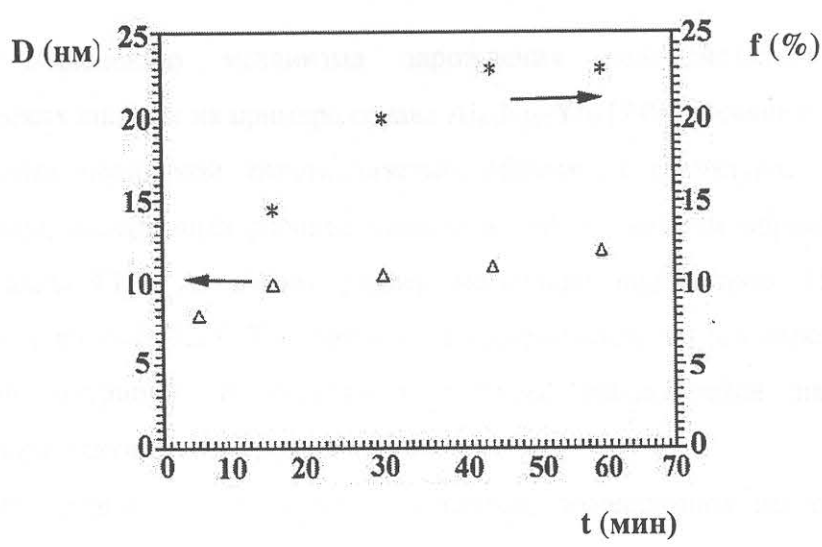


Рис.7.25. Зависимость среднего размера зерна (треугольники) и доли нанокристаллической фазы (звездочки) от длительности отжига при 473 K для образца $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$

7.2.3. Зарождение и рост нанокристаллов в легких аморфных сплавах

Важной частью работы является изучение процесса образования нанокристаллических частиц при нагреве аморфных сплавов. Данное фазовое превращение проходит по механизму зарождения и роста. Рост нанокристаллов при первичной кристаллизации изучался в ряде работ, и было показано, например, на сплавах системы Al-Ni-Ce [246], что он является диффузионно контролируемым. О механизмах зарождения нанокристаллов в литературе имеются противоречивые данные. Имеются литературные данные [128], что процесс зарождения нанокристаллов Al является гомогенным, а согласно [247] - гетерогенным.

Считается, что гомогенный процесс, связанный с флуктуационным зарождением зародышей критического размера, может происходить только при температуре выше T_g (температуры стеклования). При $T < T_g$ вязкость сплава слишком высока для таких флуктуаций и зарождение может идти только по гетерогенному механизму [53]. В легких нанокристаллических сплавах определить в каком температурном интервале относительно T_g происходит процесс зарождения затруднительно, поскольку величина T_g в этих сплавах не известна. Следовательно, корректно заключить что-либо о механизме зародышеобразования, исходя из температурного интервала превращения, нельзя.

Для достоверного заключения о механизме зародышеобразования при нанокристаллизации необходимы данные о распределениях нанокристаллов по размерам при различной длительности изотермической выдержки и соответствующий анализ этих

распределений. Выяснению механизма зарождения нанокристаллов в легких нанокристаллических сплавах на примере сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ [249] посвящен этот раздел.

В результате первичной кристаллизации образуется структура, состоящая из аморфной матрицы, содержащей распределенные в ней случайным образом кристаллы ГЦК Al. Кристаллы ГЦК Al имеют размер несколько нанометров. Пример такой структуры показан на рис. 7.23. Как правило, нанокристаллы Al изолированы друг от друга аморфной матрицей. В отдельных случаях наблюдаются нанокристаллы, непосредственно контактирующие друг с другом.

Изменение среднего размера нанокристаллов, измеренного по темнопольным электронномикроскопическим изображениям, в зависимости от длительности выдержки показано на рис. 7.25. Средний размер меняется от 8 нм (при 5 минутах выдержки) до 12 нм (при 60 минутах). Наиболее резкие изменения среднего размера нанокристаллов, как видно, происходят на начальных стадиях превращения. Экспериментально полученные распределения нанокристаллов по размерам для выдержек длительностью 5 и 15 минут представлены на рис. 7.26. Следует отметить, что из-за трудности наблюдения доля кристаллов самых малых размеров может быть занижена. Это особенно существенно для полученного распределения по размерам при длительности выдержки 5 минут, когда распределение сдвинуто в область малых размеров.

Полученные экспериментальные распределения нанокристаллов по размерам имеют характерные черты. Для их анализа рассмотрим теоретически возможные распределения кристаллов по размерам и сравним их с наблюдаемыми экспериментально. На рис. 1.15 приведены все возможные распределения кристаллов по размерам, образующихся по механизму зарождения и роста, для гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

Сравним эти распределения с наблюдаемыми экспериментально. На рис. 7.26а показано распределения по размерам для выдержки в течение 5 минут, а на рис. 7.26б - 15 минут. Экспериментальные распределения по размерам изображены столбцами. Очевидно, что в нашем случае имеет место гетерогенное зарождение с инкубационным периодом. На это указывают:

- отсутствие кристаллов малого размера в распределении при выдержке 15 минут;
- существенный спад в области малых размеров при выдержке 5 минут;

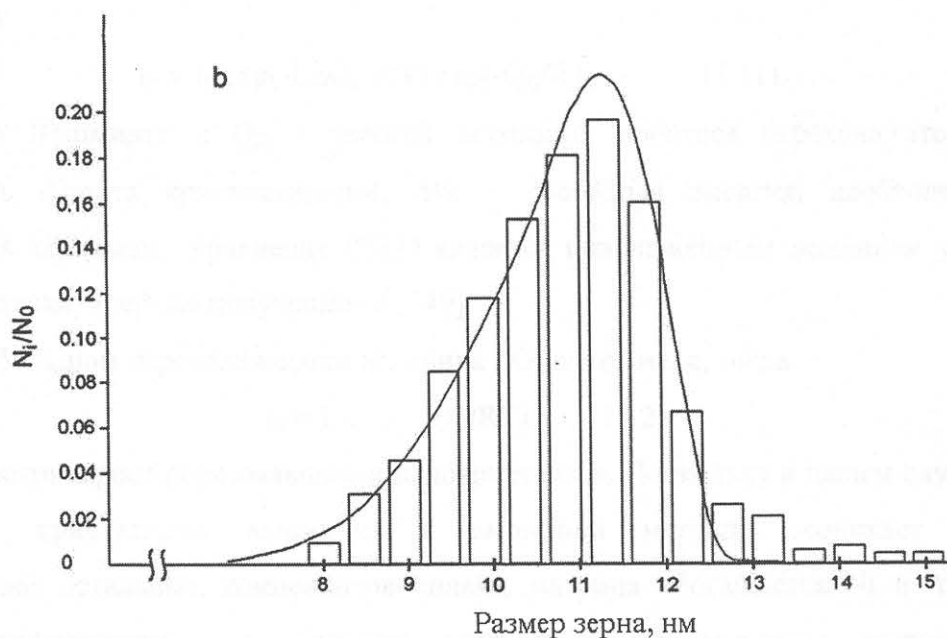
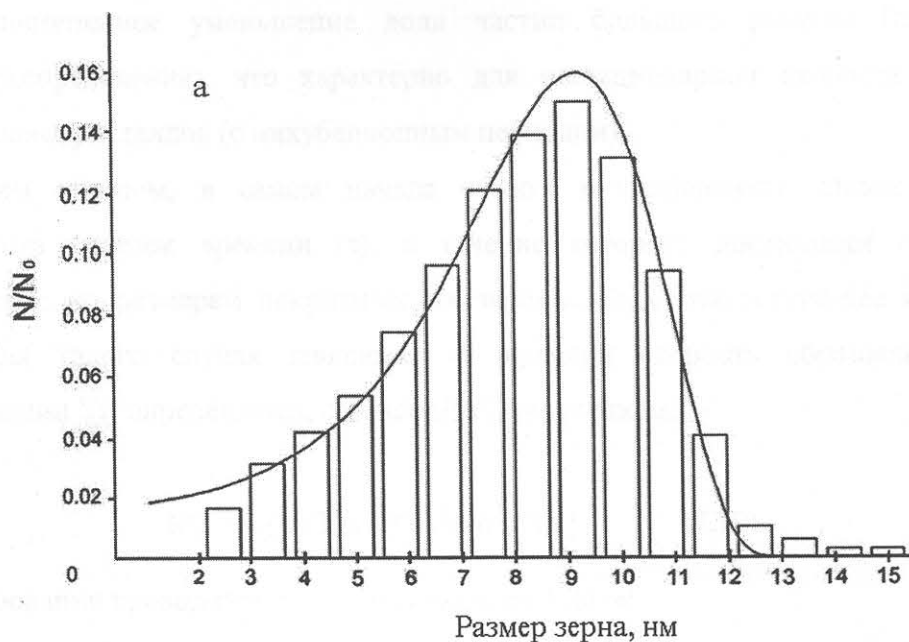


Рис.7.26. Распределение нанокристаллов по размерам после изотермической выдержки при 473 K в течение 5 (a) и 15 минут (b). Экспериментальные данные показаны столбцами, теоретические – сплошными кривыми.

- постепенное уменьшение доли частиц большого размера (правая ветвь распределения), что характерно для нестационарной скорости зарождения нанокристаллов (с инкубационным периодом).

Таким образом, в самом начале отжига металлического стекла существует определенный отрезок времени (τ), в течение которого достигается стационарное распределение по размерам докритических зародышей, соответствующее классической теории. Для такого случая зависимость от времени скорость образования центров кристаллизации $I(t)$ определяется, согласно [52], уравнением:

$$I(t) = I_{st} \{ 1 + 2 \sum (-1)^n \exp[-n^2(t/\tau)] \} \quad (7.10),$$

где суммирование проводится по n в интервале от 1 до ∞ ;

τ - инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры,

I_{st} - скорость зарождения в стационарных условиях, которая, в свою очередь, описывается уравнением:

$$I_{st} = I_0 \cdot \exp(-L\Delta G_c / RT) \cdot \exp(-Q_N / RT) \quad (7.11),$$

L - число Лошмидта и Q_N - энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации, ΔG_c - свободная энергия, необходимая для образования зародыша. Уравнение (7.11) является приближенным решением уравнения Фоккера-Планка, впервые полученное в [249].

При очень большом переохлаждении величина ΔG_c очень мала, тогда

$$I_{st} = I_0 \exp(-Q_N / RT). \quad (7.12)$$

Рассмотрим рост образовавшихся нанокристаллов. Поскольку в нашем случае перед растущими кристаллами алюминия в аморфной матрице возникает градиент концентраций остальных компонентов сплава, матрица обогащается Ni и Yb, атомы которых диффундируют на большие расстояния. Со временем скорость роста образующихся кристаллов уменьшается. Известно в то же время [53], что в аморфных сплавах при первичной кристаллизации радиус растущих кристаллов параболически зависит от времени изотермической выдержки. В нашем случае рост кристалла определяется объемной диффузией Ni и Yb в аморфной матрице

$$R = \alpha (Dt)^{0.5} \quad (7.13),$$

где D - коэффициент объемной диффузии, t - время изотермической выдержки, R - радиус растущего кристалла, α - безразмерный параметр порядка единицы. Пока мы считаем параметр α независимым от доли кристаллической фазы.

Такая зависимость размера кристалла от времени приводит к тому, что распределение по размерам нанокристаллов в случае гетерогенного зарождения становится со временем более узким. Так для распределения, представленного на рисунке 7.26a, дисперсия составила 15.76 нм^2 , а для распределения, представленного на рисунке 7.26b - 4.96 нм^2 . В принципе, к сужению и сдвигу гистограмм распределения нанокристаллов по размерам со временем может приводить и процесс коалесценции по Оствальду, описываемый теорией Лифшица-Слезова [250]. Однако в наши экспериментальные результаты он не вносит существенного вклада, мы обсудим этот вопрос позднее.

После выяснения наиболее вероятного механизма зарождения и роста нанокристаллов во время изотермической выдержки сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ были проведены компьютерный расчет и построение гистограмм распределения нанокристаллов по размерам для гетерогенного зарождения и диффузионно контролируемого роста с целью сравнить их с экспериментальными.

Для такого расчета по формулам (7.10)-(7.13) необходимо знать некоторые параметры:

N_0 - количество зародышей, которое при гетерогенной кристаллизации ограничено;

τ - инкубационный период (длительность неустановившейся стадии),

I_{st} - скорость зарождения в стационарных условиях;

I_0 - постоянную, отвечающую за стационарную скорость зарождения центров кристаллизации;

Q_N - энергии активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации;

При расчетах мы полагали $I_0 = 3 \cdot 10^{30} \text{ м с}^{-1}$, такое значение является типичным для случая зародышеобразования нанокристаллического алюминия в сплавах систем алюминий-никель-редкоземельный металл [128]. Величина N_0 была получена из экспериментальных данных следующим образом. При выдержках длительностью более 30 минут существенного изменения доли кристаллической фазы не происходит (она составляет около 0.23). Средний размер нанокристаллов при этом около 12 нм. Тогда количество нанокристаллов, т.е. N_0 , (предполагая, что все места гетерогенного зарождения реализованы, и пренебрегая возможной коалесценцией нанокристаллов) будет составлять приблизительно $2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Такая оценка хорошо согласуется с литературными данными, так в [128], сообщается, что N_0 при нанокристаллизации может достигать величины 10^{25}

Для расчета распределения нанокристаллов по размерам, следуя [251], необходимо разделить все время изотермической выдержки на малые временные интервалы Δt и затем рассчитывать число нанокристаллов, образующихся во всех интервалах Δt . Для гетерогенной кристаллизации при ограниченном числе N_0 активных зародышей:

$$N_i = I(t)(1-x_{i-1})(1-N_0^{-1}\sum N_j)\Delta t, \quad (7.14)$$

где суммирование ведется по j в интервале от 1 до i для $\sum N_j \leq N_0$; $N_i = 0$ для всех остальных значений i ;

x_i — объемная доля материала, закристаллизовавшегося за интервал времени Δt по механизму первичной кристаллизации ($R = (Dt)^{1/2}$):

$$x_i = (4\pi/3) D^{3/2} \sum N_j \{\Delta t(i+1-j)\}^{3/2}, \quad (7.15)$$

где суммирование ведется по j , в интервале от 1 до i .

Форма и положение теоретической кривой на осях распределения по размерам зависят от значений параметров, подставляемых в формулы. Коррекция таких параметров как Q_N , τ и коэффициента диффузии (D) дает возможность максимально приблизить теоретическую кривую к распределению, полученному экспериментально.

Как уже обсуждалось выше, нами получены две кривые распределения нанокристаллов по размерам для сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$, после изотермической выдержки при 473 K в течение 5 и 15 минут соответственно, которые мы сопоставили с полученными теоретически.

При расчете обеих гистограмм необходимо использовать одни и те же значения параметров кристаллизации, изменение их формы и положения должно быть связано только с разным временем процесса (5 и 15 минут). Это условие является довольно жестким. Оказалось, что обе экспериментальные кривые могут достаточно хорошо совпадать с теоретическими при одних и тех же значениях Q_N , τ , но разных коэффициентах диффузии D (рис.7.26). Для хорошего соответствия кривых необходимо, чтобы коэффициент диффузии D уменьшался с увеличением времени выдержки (и, естественно, долей образовавшейся кристаллической фазой). Уменьшение D при первичной кристаллизации аморфных сплавов вполне обычно при увеличении доли закристаллизованного материала [53]. Такое же явление, видимо, наблюдается и в нашем случае. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных следует, что при 473 K эффективный коэффициент диффузии Ni и Yb в аморфном сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ составляет $1.4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, величина инкубационного периода — 150 с. Поскольку обычно коэффициент диффузии никеля существенно больше, чем коэффициент диффузии иттербия, можно

считать, что именно скорость отвода иттербия лимитирует рост нанокристаллов. Тогда полученное значение коэффициента диффузии относится именно к диффузии иттербия.

Значение коэффициента диффузии иттербия, равного $1.4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 473 К представляется вполне реалистичным. Если сравнить его с имеющимися данными о коэффициентах диффузии редкоземельных металлов в сплавах на основе алюминия, то следует отметить их близость. Так, коэффициент диффузии Y в сплаве $\text{Al}_{88}\text{Fe}_7\text{Y}_5$ равен $9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 518 К [129]. И это значение получено, используя подход Франка, в котором полагается, что параметр α в уравнении $R = \alpha (Dt)^{0.5}$ равен 1.5. Мы же, как отмечалось выше, считали $\alpha = 1$. Если считать, что и в нашем случае $\alpha = 1.5$, то тогда D_{Yb} будет равен $6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 473К, что еще лучше совпадает с данными [129].

Следует отметить, что Хоно с соавторами [138] наблюдали увеличение концентрации Се перед растущими нанокристаллами Al при кристаллизации сплавов систем Al-Ni-Ce, в то время как Ni был однородно распределен в аморфной матрице. Учитывая близость свойств атомов Се и Yb, сделанное ранее предположение о соотношениях коэффициента диффузии Ni и Yb выглядит вполне резонным.

Еще одно отличие расчетных и экспериментальных распределений по размерам заключается, как хорошо видно на рисунке 7.26, в наличии на экспериментальных гистограммах «хвоста» для крупных частиц. Вероятно, наличие более крупных частиц связано с присутствием в исходном сплаве небольшого количества так называемых «вмороженных центров кристаллизации». Образование кристаллов из таких центров облегчено, в результате частицы начинают расти раньше (до полного окончания инкубационного периода установления стационарного распределения докритических зародышей по размерам) и достигают большего размера.

При приведенном расчете полагалось, что параметр α в уравнении $R = \alpha (Dt)^{0.5}$, определяющем временную зависимость радиуса растущего кристалла при первичной кристаллизации, не зависит от состава остающейся аморфной матрицы. Поэтому, когда оказалось, что скорость роста кристаллов уменьшается со временем более резко, чем это следует из зависимости $R = \alpha (Dt)^{0.5}$, согласие расчета с экспериментом было достигнуто путем уменьшения коэффициента диффузии со временем процесса. Однако представляется целесообразным рассмотреть также другой подход, связывающий более существенное понижение скорости роста со временем, чем это следует из уравнения $R = \alpha (Dt)^{0.5}$, уменьшением движущей силы процесса. Если учесть изменение состава матрицы,

то в соответствии с подходом Хэма [135] временная зависимость размера будет определяться как:

$$R(t) = [2(C_m - C(t))/C_m - C_p]^{1/2} (Dt)^{1/2} \quad (7.16),$$

где C_m и C_p – концентрация перераспределяющегося компонента в аморфной матрице и выделении на поверхности раздела,

$C(t) = C_0/1-x(t)$ – концентрация компонента в аморфной матрице через время t после начала процесса.

Модель Хэма рассматривает последовательность идентичных частиц, первоначальные размеры растущей частицы пренебрежимо малы, концентрация примеси (легирующего элемента) в матрице около частицы постоянна вдоль всей поверхности раздела, на поверхности раздела выполняется условие диффузионного балланса и средний размер частиц составляет примерно половину расстояния между частицами в момент завершения реакции (т.е. при максимальном их количестве). В работе [136] получено выражение, связывающее между собой C_m , $C(t)$, C_p , t , R_0 , где R_0 – расстояние между центрами частиц.

$$(Dt/(R_0)^2) [(C_0 - C_m)/(C_m - C_p)]^{1/3} = (1/6) \ln [(u^2 + u + 1)/(u^2 - 2u + 1)] - \\ - (1/3)^{1/2} \tan^{-1} [(2u + 1)/3^{1/2}], \quad (7.17)$$

где $u^3 = 1 - C(t)/C_0$.

При получении этого выражения полагалось: $C(t = 0) = C_0$, первоначальный радиус частицы равен нулю.

Суть такого рассмотрения заключается в том, что на ранней стадии кристаллизации обогащение матрицы за счет концентрационного перераспределения компонентов невелико ($C(t) \approx C_0$) и $R \sim (Dt)^{1/2}$. При временах, соответствующих завершающей стадии реакции, средний состав матрицы приближается к C_m и $dR/dt \rightarrow 0$. Скорость роста выделений стремится к нулю, поскольку к нулю стремится движущая сила процесса выделения. Подобное распределение концентрации около частицы алюминия показано на рис.1.21б. С учетом концентрационной зависимости параметра α нами были рассчитаны зависимости среднего размера нанокристаллов Al в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$. N_0 считалось равным $2 \cdot 10^{23}$, $D = 1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $x(t)$ – доля закристаллизовавшегося материала определялась по формуле (7.9).

Полученные результаты приведены на рис.7.27, где сплошной линией изображены результаты расчета на основе подхода Хэма, а ромбами нанесены экспериментальные точки. Видно, что наблюдается хорошее соответствие экспериментальных результатов с

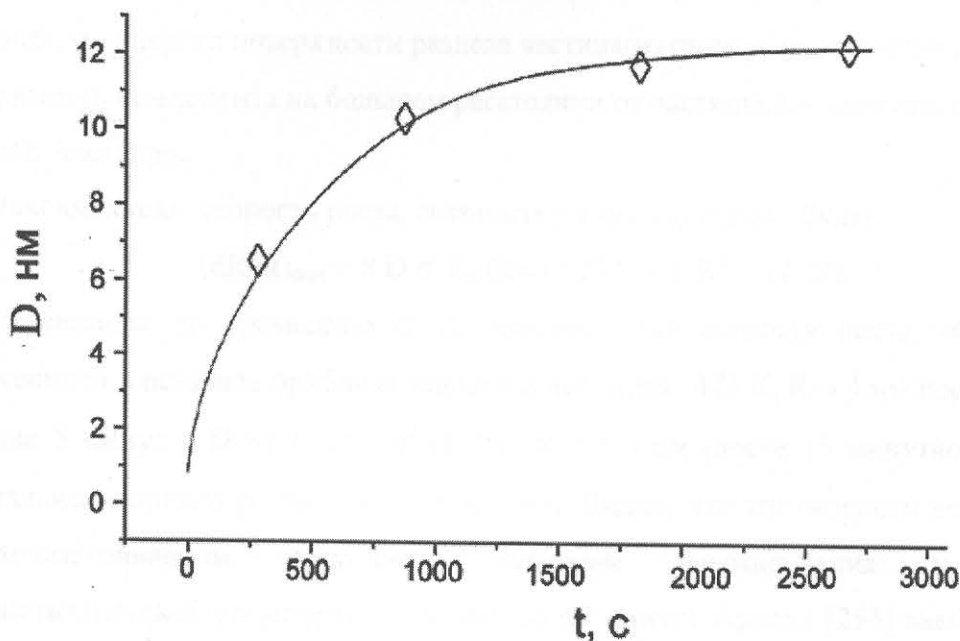


Рис. 7.27. Зависимость среднего размера нанокристаллов в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ в зависимости от времени выдержки при 473 К. Результаты расчета изображены сплошной линией, ромбы – экспериментальные значения

расчетными. Следует отметить также, что в данном случае соответствие наблюдается при использовании во время расчетов одного значения коэффициента диффузии для всех времен изотермической выдержки. Это значение практически совпадает с полученным ранее. Небольшое различие обусловлено только коэффициентами, используемыми при расчете: в первом случае мы считали $R = (Dt)^{1/2}$, а во втором, $R = \alpha (Dt)^{1/2}$, где

$$\alpha = [2(C_m - C(t)) / (C_m - C_p)]^{1/2}.$$

В принципе анализ Хэма относится к бинарным системам. Однако, на основании данных, представленных в [252, 253] можно считать его вполне применимым к случаю тройных легких сплавов.

7.2.4. Процессы коалесценции нанокристаллов

Рассмотрим теперь вопрос, связанный с возможным влиянием на наблюдаемые гистограммы распределений нанокристаллов по размерам процессов коалесценции по Оствальду. В теории Лифшица-Слезова эволюция размеров кристаллов описывается следующим уравнением:

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = 8 D \sigma V_m C(\infty) t / 9 N k T \quad (7.17),$$

где $\bar{R}$ - средний размер частиц, R_0 - начальный средний размер, V_m - молярный объем выделений, σ - энергия поверхности раздела частица/матрица, $C(\infty)$ равновесная растворимость компонента на большом расстоянии от частицы, k - константа Больцмана, N - число Авогадро.

Максимальная скорость роста, связанная с коалесценцией, будет

$$(dR/dt)_{\max} = 8 D \sigma V_m C(\infty) / 27 N k T R^2 \quad (7.18).$$

Оцененная по уравнению (7.18) максимальная скорость роста, обусловленная коалесценцией, составила приблизительно 0.2 нм/ч (для 473 К, $R \approx 4$ нм после выдержки в течение 5 минут и $D = 1.4 \cdot 10^{-19}$ м²/с). Для $R \approx 5.5$ нм (после 15 минутной выдержки) максимальная скорость роста будет < 0.03 нм/ч. Видно, что эти скорости незначительны на рассматриваемом временном интервале формирования и эволюции нанокристаллической структуры (выдержка до 60 минут). Арделл [254] ввел в уравнение (7.17) поправки, учитывающие объемную долю выделений. Он получил уравнение, отличающееся от уравнения Лифшица - Слезова, параметром K , который является функцией только объемной доли выделений:

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = 8 K D \sigma V_m C(\infty) t / 9 N k T \quad (7.19),$$

причем $K=1$ при нулевой объемной доле выделений, K приблизительно равен 6 при 15% (5 минутная выдержка исследуемого сплава) и $K=10$ при 25%, что примерно соответствует выдержке в течение 15 минут в нашем случае. Тогда максимальные скорости роста, обусловленные коалесценцией, будут ~ 1 нм/ч и 0.3 нм/ч для нанокристаллов в сплаве после 5 и 15 минутных выдержек, соответственно. Следует отметить, что эти оценки являются завышенными, т.к. коэффициент диффузии уменьшается со временем (в данной работе не учитывается зависимость параметра α в уравнении $dR/dt = (\alpha/2)(D/t)^{1/2}$ от доли кристаллической фазы и он считается постоянным и равным 1). Полученные величины могут рассматриваться как оценки «сверху» значений мгновенной скорости роста (при 5- и 15-минутных выдержках), уменьшающейся со временем. Поэтому даже учет параметра K , связанного с объемной долей выделений, не делает в данном случае эти скорости существенными для эволюции распределения нанокристаллов по размерам.

Кроме того, в теории Лифшица - Слезова полагается, что система находится в равновесии и образования и роста частиц второй фазы за счет матрицы не происходит (доля частиц второй фазы постоянна). Таким образом, изменение размера нанокристаллов, обусловленное прохождением процессов коалесценции, описываемое теорией Лифшица-Слезова, может быть существенно после завершения роста нанокристаллов из аморфной

фазы во время существования метастабильного равновесия системы нанокристаллы – аморфная матрица. Для осуществления процессов коалесценции это равновесие должно сохраняться достаточно долго и при этом не должно происходить последующей кристаллизации аморфной фазы. Следует отметить, что в настоящей работе распределения частиц по размерам получены для стадий, при которых метастабильное равновесие между нанокристаллической и аморфной фазами еще не достигнуто и доля нанокристаллической фазы продолжает увеличиваться.

Итак, зарождение нанокристаллов при девитрификации аморфного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ происходит по гетерогенному механизму и из «вмороженных» центров кристаллизации. Зарождение из «вмороженных» центров кристаллизации является тоже, несомненно, гетерогенным. Но оно рассматривается здесь отдельно для того, чтобы подчеркнуть разную природу образования центров. Поскольку зарождение основной доли нанокристаллов идет по гетерогенному механизму, возникает вопрос: что является центрами гетерогенного зарождения, при каких условиях и когда они образовались («вмороженные» центры кристаллизации здесь не рассматриваются)? В [53, 128] полагалось, что существует возможность образования некоторого распределения зародышей докритического размера при получении исходного аморфного сплава (т.е. во время закалки расплава) по гомогенному механизму (при более высокой температуре). Эти зародыши могут являться центрами гетерогенного зародышеобразования нанокристаллов при последующем нагреве. Конечно, необходимо некоторое время (инкубационный период) для установления стационарного распределения этих зародышей.

7.2.5. Структура и размер нанокристаллов

Ниже приведены полученные нами данные о размерах нанокристаллов в исследуемых легких сплавах. Нанокристаллическая структура была получена при непрерывном нагреве в калориметре со скоростью 20 К/мин до температуры, соответствующей вершине первого пика кривой ДСК и закалена с этой температуры.

Средний размер нанокристаллов, составляет для сплава $\text{Al}_{89}\text{Ni}_5\text{Y}_6$ 5 нм. При уменьшении концентрации Y в сплаве до 2 ат. % и увеличении концентрации никеля до 8 ат. % температура кристаллизации понижается до 433 К (по сравнению с 459 К в сплаве $\text{Al}_{89}\text{Ni}_5\text{Y}_6$), размер нанокристаллов немного возрастает. Средний размер нанокристаллов составляет около 8 нм. При добавлении в сплав меди (замещении части атомов никеля атомами меди) размер нанокристаллов существенно увеличивается и для сплава

$\text{Al}_{87}\text{Ni}_7\text{Y}_3\text{Cu}_3$ составляет 17 нм. Средний размер нанокристаллов в сплаве $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$ составляет 12 нм.

Следует отметить, что введение четвертого компонента в исследуемые сплавы приводило к увеличению размера нанокристаллов и понижению термической стабильности структуры.

Нанокристаллы в легких сплавах являются, как правило, бездефектными. На рис.7.28 показаны нанокристаллы алюминия в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$. Как видно, эти нанокристаллы не содержат дислокаций.

О совершенстве кристаллов можно судить по данным рентгенографического анализа. Как описано в главе 2, в увеличенные полуширины дифракционных максимумов обусловлены как малыми размерами зерна, так и дефектами их структуры. В случае, когда определяющим фактором являются размеры зерна, уширение дифракционных линий пропорционально $\sec\theta$. В случае же наличия в зернах дислокаций полуширина пропорциональна $\text{th}\theta$. На рис.7.29 приведена типичная рентгенограмма нанокристаллического сплава на основе алюминия. Видно, что на дифрактограмме присутствуют как широкие линии от нанокристаллов ГЦК Al, так и диффузное гало от аморфной фазы. Часть наблюдаемых отражений, приведенных на рис. 7.29, представляет собой суперпозицию отражений от нанокристаллической фазы и от нанокристаллов, поэтому вначале было проведено их разделение.

При исследовании сплавов методами рентгеновской дифрактометрии рассчитанная по формуле Селякова-Шерера полуширина пиков от нанокристаллов была сопоставлена с угловыми координатами пиков (по оси 2θ). На рис 7.30 показана зависимость полуширины дифракционных отражений от $\sec \theta$ для образца, дифрактограмма которого показана на рис. 7.29. Графики полученной зависимости уширения от $\text{th}\theta$ показан на рис.7.31. Графики зависимости полуширины отражений от $\sec \theta$ для других нанокристаллических сплавов на основе алюминия являются аналогичными. С хорошей точностью все полученные зависимости являются линейными, причем величина дисперсии не превышает 0.005 и, в частности, для графика, изображенного на рис. 7.30, составляет 0008. В то же время аналогичная зависимость полуширины дифракционных пиков от $\text{tg } \theta$ не является линейной, что видно из рис. 7.28. Попытка описать ее линейной функцией приводит к значительно большей дисперсии (0.045).

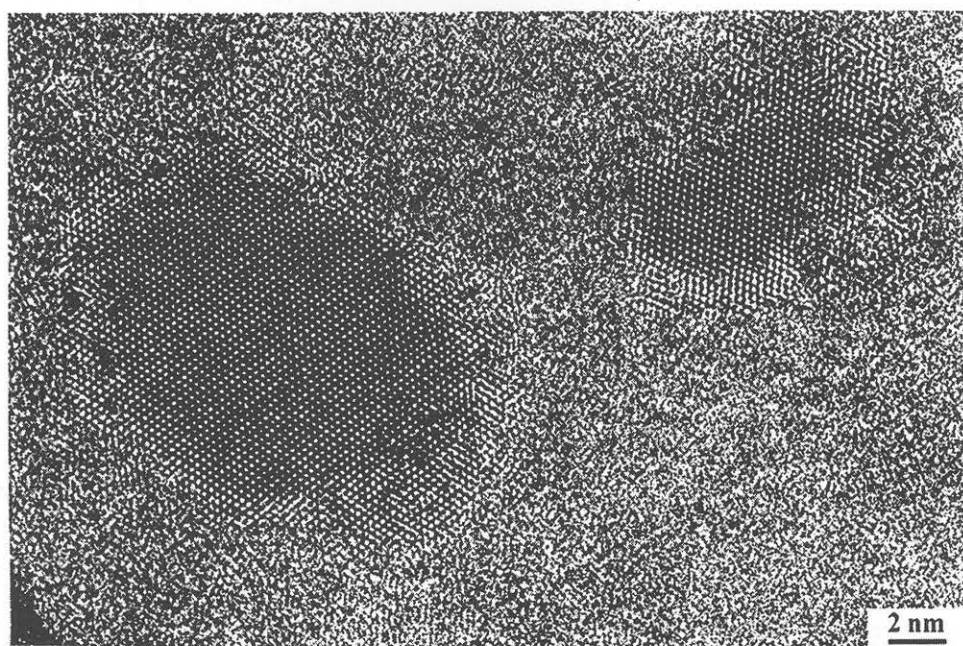


Рис.7.28. Нанокристаллическая структура в $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ (473 K 30 мин).

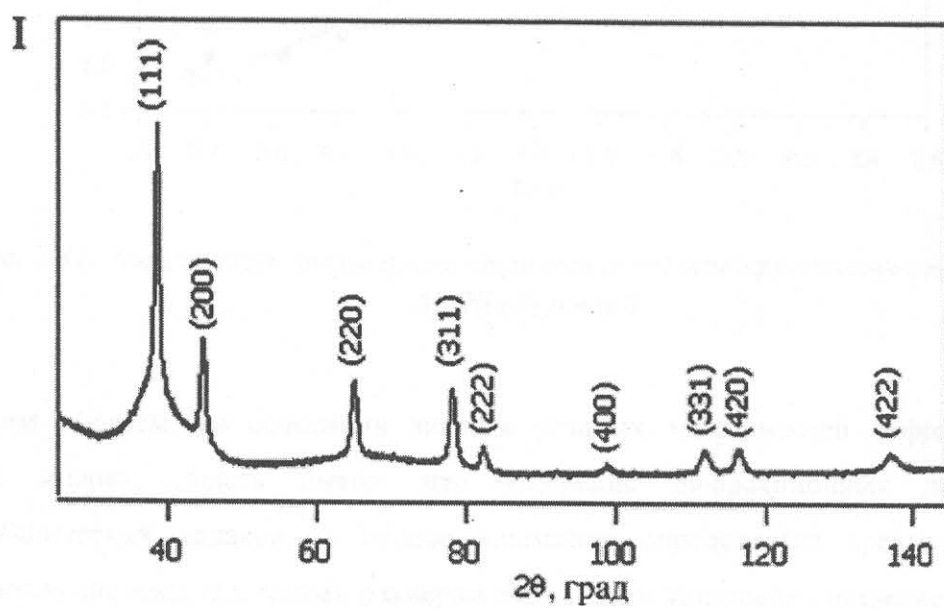


Рис.7.29. Дифрактограмма нанокристаллического сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$

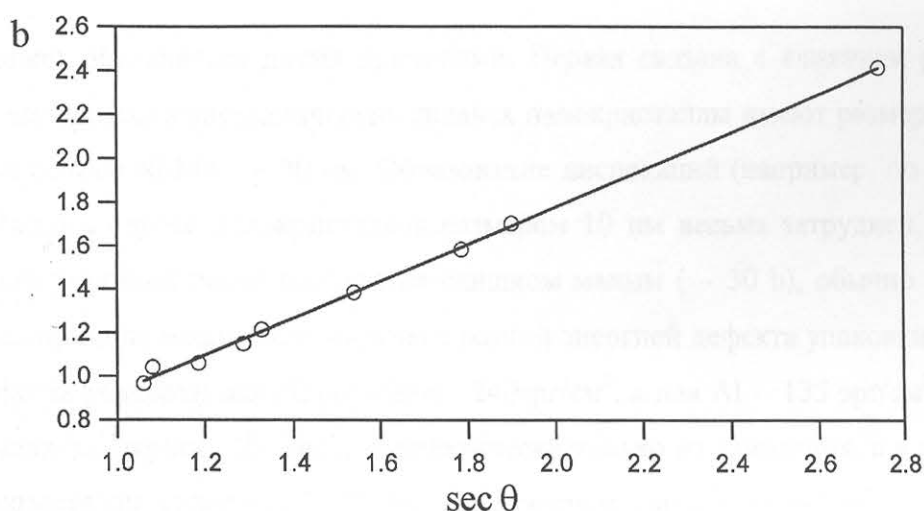


Рис. 7.30. Зависимость полуширины отражений (b) нанокристаллического сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ от $\sec \theta$

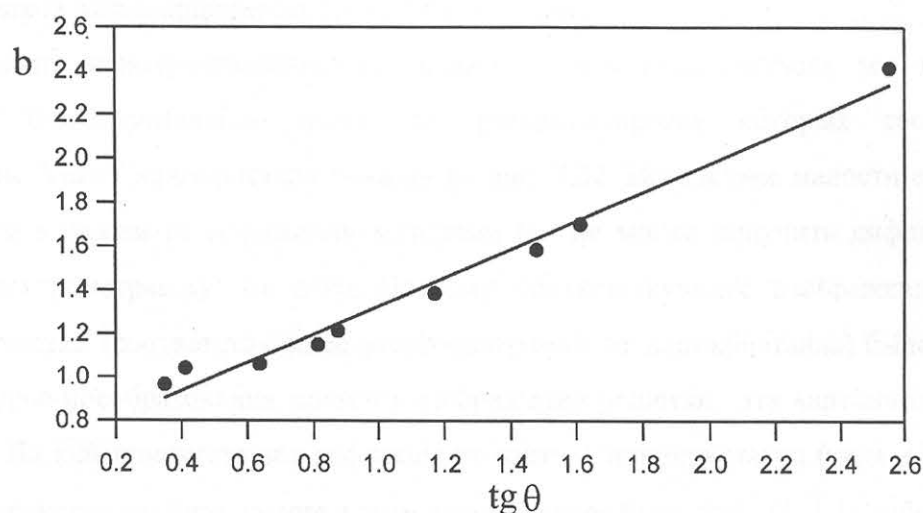


Рис. 7.31. Зависимость полуширины отражений (b) нанокристаллического сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ от $\operatorname{tg} \theta$

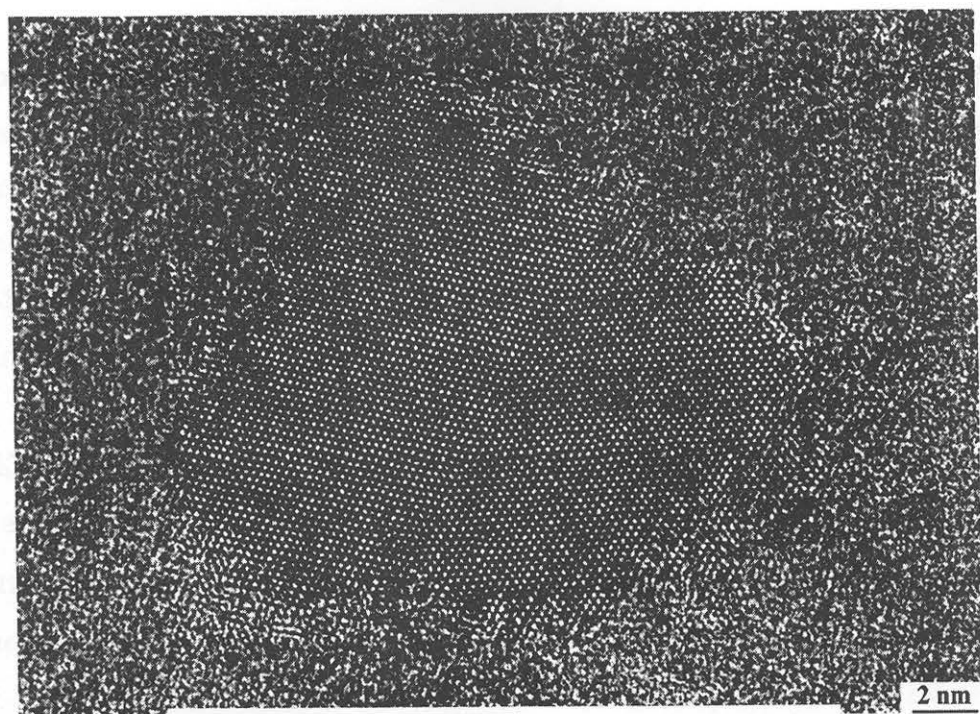
Таким образом, на основании анализа угловых зависимостей дифракционных отражений можно сделать вывод, что уширение дифракционных линий для нанокристаллических сплавов на основе алюминия определяется преимущественно дисперсностью системы, т.е. малым размером зерна. Если уширение определяется только одним фактором, то тогда сами нанокристаллы являются, практически, бездефектными. Такой вывод согласуется и с данными высокоразрешающей электронной микроскопии. Согласно проведенным исследованиям нанокристаллы в сплавах на основе алюминия преимущественно не содержат дефектов. Дефекты встречаются только в отдельных нанокристаллах. Напомним, что нанокристаллы в системе на основе никеля содержали многочисленные дислокации, микродвойники и дефекты упаковки. Такое

Различие может объясняться двумя причинами. Первая связана с влиянием размерного фактора. В легких нанокристаллических сплавах нанокристаллы имеют размер ~ 10 нм, а в сплавах на основе Ni-Mo - ~ 20 нм. Образование дислокаций (например, по механизму Франка – Рида) в случае нанокристаллов размером 10 нм весьма затруднен, поскольку размер дислокационной петли получается слишком малым ($\sim 30 b$), обычно он $\sim 100 b$ [250]. Вторая причина может быть связана с разной энергией дефекта упаковки. Величина энергии дефекта упаковки для Ni составляет 240 эрг/см^2 , а для Al - 135 эрг/см^2 . Однако в легких сплавах нанокристаллы состоят практически только из алюминия, а в системе Ni-Mo-V нанокристаллы содержат 17 % Mo. Легирование никеля молибденом приводит к увеличению электронной концентрации, что, как известно [251,252], вызывает резкое уменьшение энергии дефекта упаковки. Тогда легкость образования дефектов упаковки и микродвойников в нанокристаллах Ni(Mo) будет выше.

В легких нанокристаллических сплавах в отдельных случаях мы наблюдали частицы с большеугловыми границами, разориентировка которых соответствует двойниковым. Такой нанокристалл показан на рис. 7.32. Вследствие малости его размера имеющимися в нашем распоряжении методами мы не могли получить дифракционную картину (электронограмму) от него. Поэтому соответствующее изображение сечения обратной решетки (соответствующее электронограмме от нанокристалла) было получено методом Фурье-преобразования прямого изображения решетки. Эта картина показана на рис. 7.32b. На ней присутствуют рефлексы от части 1 нанокристалла (типа А) и части 2 (типа В). Плоскость двойникового в этом случае может быть либо $(1 \bar{1} 1)$ либо $(\bar{1} 1 1)$, а части сдвойникового кристалла имеют ось зоны (направление, параллельное падающему пучку электронов) $[110]$. Сопоставляя положение границы на изображении с двумя возможными расположениями следа двойниковой границы на сечении обратной решетки, можно заключить, что в данном случае плоскостью двойникового является $(\bar{1} 1 1)$. Рефлексы сдвойникованной части кристалла (В) можно получить из части А с помощью матрицы ориентационного соответствия:

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & 1 & \bar{2} \\ \bar{2} & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

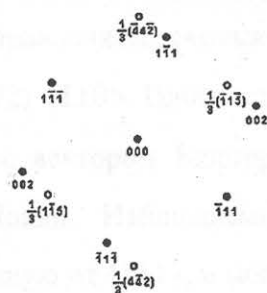
Схема этой «дифракционной» картины показана на рис. 7.32b.



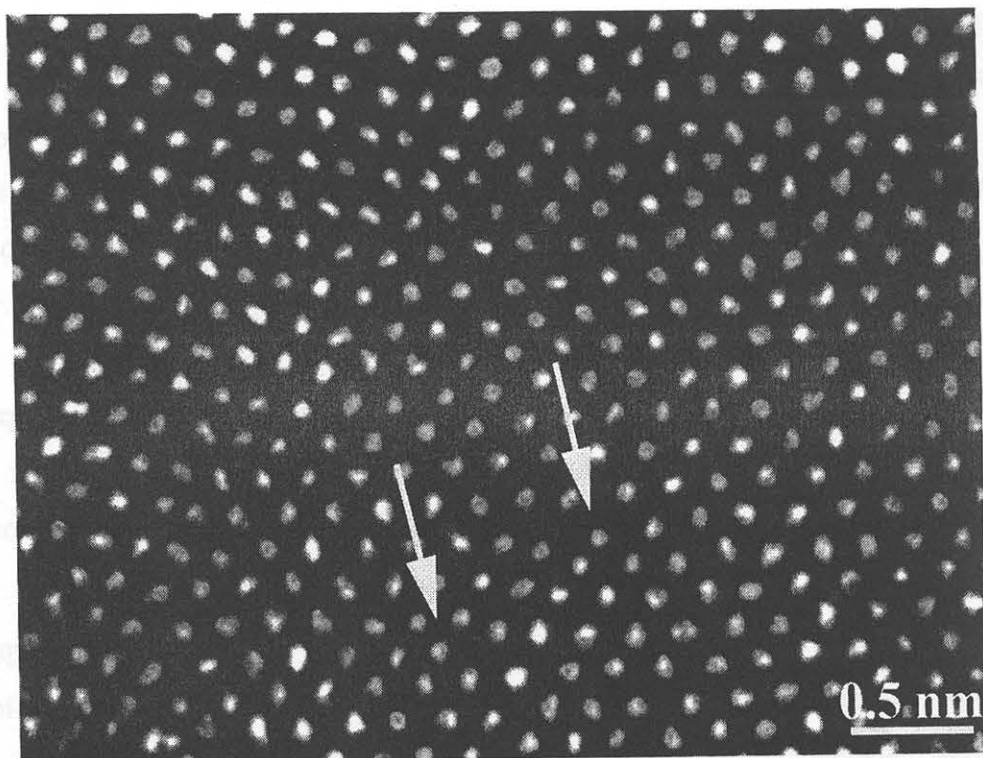
a



[110]



b



c

Рис.7.32. Сдвойникованный нанокристалл в сплаве $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ (a), картина Фурье-преобразования изображения (a) и ее схема (b), рефлексы $(\bar{1}11)$ и $(\bar{1}\bar{1}1)$ совпадают для обеих частей; (c) – увеличенное изображение участка нанокристалла, содержащего дислокации

Характерной особенностью этого сечения обратной решетки, как и других отсдвойникованных кристаллов, является такое взаимное расположение рефлексов от частей нанокристалла, при котором кратчайшее расстояние между рефлексами типа А и В в направлениях $\{111\}$ равно $1/3$ от кратчайшего расстояния между рефлексами типа А (АА) или В (ВВ) в том же направлении.

Нанокристаллы в легких сплавах обычно не содержат дислокаций. Однако, в частице, представленной на рис. 7.32, содержатся 2 близко расположенные нетипичные для ГЦК кристаллов дислокации, имеющие противоположно направленные векторы Бюргерса $b = (a/2) [1 \bar{1} 0]$ и $b = (a/2) [\bar{1} 1 0]$ (линии дислокаций параллельны $[1 1 0]$, плоскость скольжения (001)). Можно считать, конечно, что эти дислокации имеют один и тот же вектор Бюргерса и противоположно направленные линии дислокаций, т.е. $[\bar{1} \bar{1} 0]$ и $[1 1 0]$. Эти дислокации являются нетипичными для ГЦК кристаллов.

В гранецентрированных кристаллах направлением скольжения служит $\langle 110 \rangle$, потому что кратчайший вектор решетки равен $(a/2) \langle 110 \rangle$. Плоскости скольжения $\{111\}$ - это плоскости, в которых полная дислокация с вектором Бюргерса $a/2 \langle 110 \rangle$ может разделиться на 2 частичные дислокации Шокли. Наблюдаемые в нашем случае дислокации имеют плоскость скольжения, отличную от $\{111\}$, и могут двигаться только с образованием дефекта упаковки. В настоящий момент определенно заключить что-либо о причинах присутствия таких дислокаций в нанокристаллах невозможно. Можно только высказать предположение, что их образование связано со способом компенсации объемного эффекта (плотность образующихся нанокристаллов алюминия меньше плотности аморфной фазы более чем на 15 %) и релаксации напряжений, возникающих при образовании нанокристаллов на фронте кристаллизации.

7.3. Микротвердость нанокристаллических сплавов и ее корреляция со структурой

Как известно, для поликристаллических однофазных материалов предел текучести σ_y обратно пропорционален корню квадратному из диаметра зерна d [160,161]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y/d^{1/2} \quad (7.20)$$

где σ_y - предел текучести, σ_0 - напряжение трения решетки, возникающее при движении одиночной дислокации, не зависящее от размера зерна, K_y - постоянная (положительная). Нанокристаллические сплавы, и особенно легкие нанокристаллические материалы с экстремально малым размером зерна (5 - 10 нм) представляют в этой связи большой

интерес. Очевидно, что непосредственное применение соотношения Петча-Холла к материалам, рассматриваемым в данной работе, невозможно. Во-первых, уравнение Петча-Холла применимо для упрочнения, обусловленного скоплением дислокаций на физической преграде, такой как граница. Во-вторых, материал должен быть однофазным, а в нашем случае сплав находится в двухфазном состоянии: в аморфной матрице распределены нанокристаллы. Существуют и другие ограничения. Однако внешнюю аналогию между изменением размеров нанокристаллов и упрочнением в соответствии с уравнением Петча – Холла часто проводят.

При первичной кристаллизации аморфных сплавов наблюдается, как правило, аномальное поведение соотношения Петча-Холла: с увеличением размера зерна (и доли кристаллической фазы) прочностные характеристики нанокристаллических сплавов растут. На рис.7.33 представлены кривые изменения микротвердости сплавов системы Ni-Mo-B в зависимости от длительности термообработки при 873 К.

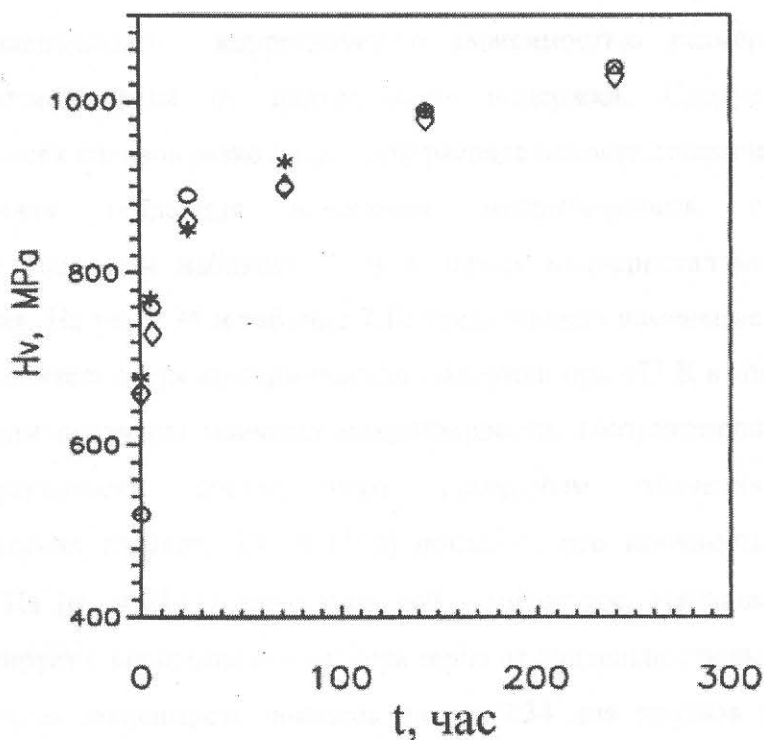


Рис. 7.33. Микротвердость сплавов Ni-Mo-B в зависимости от времени изотермической выдержки; $\circ$ - $(Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$; * - $(Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$; $\diamond$ - $(Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$.

Численные значения микротвердости приведены в таблице 7.10.

Таблица 7.10. Зависимость микротвердости сплавов Ni-Mo-B в зависимости от длительности изотермической выдержки при 873 К.

Состав сплава	Микротвердость сплавов от времени обработки, МПа						
	исх.	6 ч.	24 ч.	72 ч.	144 ч.	240 ч.	360 ч.
(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₅ B ₅	520	758	888	905	993	1035	1145
(Ni ₆₅ Mo ₃₅) ₉₀ B ₁₀	680	770	863	960	984	1172	
(Ni ₇₀ Mo ₃₀) ₉₀ B ₁₀	660	730	867	900	977	1025	

В исходном состоянии наибольшая микротвердость наблюдается у сплава (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀, минимальная - у (Ni₇₀Mo₃₀)₉₅B₅. Микротвердость сплава (Ni₇₀Mo₃₀)₉₀B₁₀ в аморфном состоянии практически соответствует микротвердости сплава (Ni₆₅Mo₃₅)₉₀B₁₀, то есть с повышением концентрации металлоида микротвердость увеличивается. На рис. 7.33 видно также, что микротвердость всех сплавов увеличивается в зависимости от длительности выдержки при повышенной температуре. Микротвердость всех сплавов на стадии существования стабильной нанокристаллической микроструктуры (длительность изотермической выдержки 72 – 240 часов при 873 К) практически совпадает. Наблюдаемая зависимость коррелирует с зависимостью размера зерна и доли нанокристаллической фазы от длительности выдержки. Следует отметить, что микротвердость всех сплавов резко падает при распаде нанокристаллической структуры.

Аналогичная тенденция изменения микротвердости с длительностью изотермической выдержки наблюдается и в легких нанокристаллических сплавах на основе алюминия. На рис. 7.34 и таблице 7.10 представлено изменение микротвердости в зависимости от длительности изотермической выдержки при 473 К в сплаве Al₈₆Ni₁₁Yb₃. В этом сплаве были получены значения микротвердости, соответствующие 4.2 ГПа. Эти величины, практически соответствуют рекордным значениям для легких нанокристаллических сплавов. Так в [173] показано, что прочность может достигать значений 1.5 ГПа ($\sigma_t \approx H_v/3$) при комнатной температуре. Наблюдаемая зависимость рис. 7.34 коррелирует с зависимостью размера зерна от длительности выдержки рис. 7.27.

Аналогичная зависимость показана на рис. 7.34 для сплавов с итрием. Однако, значения микротвердости в этих сплавах существенно ниже, чем в сплаве Al₈₆Ni₁₁Yb₃. В отличие от предыдущего графика на этом рисунке приводятся данные для микротвердости образцов после нагрева со скоростью 20 К/мин. Температуры, до которых проводился нагрев, соответствовали на термограммах центру пика нанокристаллизации (1 стадия кристаллизации), после первого пика (стадия окончания нанокристаллизации) и

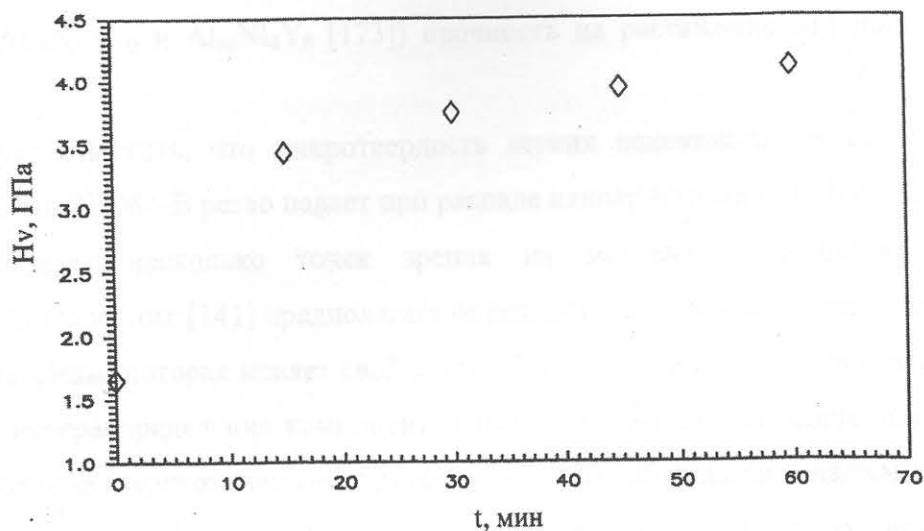


Рис. 7.34. Зависимость микротвердости сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ от времени изотермической выдержки при 473K



Рис. 7.35. Зависимость микротвердости сплавов системы Al-Ni-Y от термообработки (1-температура центра 1 пика на кривой ДСК при скорости нагрева 20 К/мин, 2 – температура окончания 1 пика, 3 температура центра второго пика, 4 – температура окончания второго пика)

центру второго пика (образование интерметаллических фаз и распад нанокристаллической структуры).

Таблица 7.10. Зависимость микротвердости сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ от длительности выдержки при 473K

Время термообработки, мин	исх.	15	30	45	60
Микротвердость, ГПа	1.65	3.44	3.75	3.9	4.2

В нанокристаллических сплавах системы Al-Ni-Y с большим содержанием редкоземельного металла, но с меньшим содержанием никеля при одинаковом количестве

алюминия ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{Y}_8$ [173]) прочность на растяжение (σ_f) достигала 1000 МПа.

Следует отметить, что микротвердость легких нанокристаллических сплавов и сплавов системы Ni-Mo-B резко падает при распаде нанокристаллической структуры.

Существует несколько точек зрения на механизм упрочнения подобных материалов. Одна из них [141] предполагает определяющее влияние на упрочнение сплава аморфной матрицы, которая меняет свой состав. При зарождении и росте нанокристаллов происходит перераспределение компонентов сплава и в нанокристаллическом состоянии аморфная матрица имеет отличный от исходного состав, обогащаясь в нашем случае Mo и B (сплавы системы Ni-Mo-B) или редкоземельным элементом и Ni (сплавы системы Al-Ni-Re). Увеличение микротвердости при образовании и росте нанокристаллов обусловлено упрочнением аморфной матрицы (H_v аморфного сплава с повышенной концентрацией бора и молибдена больше H_v сплава с пониженной (см. начальные точки для кривых на рис. 7.33). Таким образом Л.А.Грир с соавторами [141] описали механизм упрочнения сплава системы Al-Ni-Y, при кристаллизации которого происходило увеличение микротвердости. Они сравнили микротвердость нанокристаллического сплава и аморфного сплава состава, соответствующего составу оставшейся в нанокристаллическом сплаве аморфной фазы, и получили хорошее соответствие. Наиболее существенное упрочнение происходит на начальных стадиях кристаллизации. В этот период скорость изменения состава аморфной фазы максимальна. Наибольшие изменения микротвердости соответствуют наибольшим изменениям среднего размера зерна. Точка зрения на механизм упрочнения, обусловленный определяющей ролью аморфной матрицы, получила широкое распространение для легких сплавов.

Другой подход учитывает влияние частиц, распределенных в аморфной матрице. Этот подход особенно важен для легких нанокристаллических сплавов, в которых возможно упрочнение аморфной матрицы свободными от дефектов нанокристаллами Al, которые, по мнению авторов [178], имеют большую прочность. Первостепенное значение имеет здесь размер и структура нанокристаллов. Ранее предполагалось, что нанокристаллы, особенно недеформируемые и свободные от дефектов, могут играть ключевую роль в механических свойствах, препятствуя распространению деформации в аморфной матрице. Учитывая высокую степень локализации деформационных процессов в аморфной структуре и отсутствие ее деформационного упрочнения, можно полагать, что влияние недеформируемых частиц алюминия, находящихся в аморфной фазе, может быть

весьма существенным. С этой точки зрения знания о структуре нанокристаллов (т.е. могут ли в них быть дефекты) особенно важны. И, таким образом, изучение дефектной структуры нанокристаллов является принципиально важным.

В сплавах системы Ni-Mo-V на стадии стабильного существования нанокристаллической структуры значения микротвердости, одни и те же и не зависят от размера зерна. Если упрочнение определяется аморфной матрицей, то можно предположить, что на стадии существования стабильной нанокристаллической структуры, когда микротвердость сплавов разного состава в пределах точности эксперимента не отличается, составы аморфной матрицы, изолирующей кристаллические зерна друг от друга в исследуемых сплавах, тоже близки друг к другу (более близки, чем в исходных аморфных сплавах). Если же исходить из предположения о том, что упрочнение определяется нанокристаллической фазой, то наибольший размер зерен, который наблюдался в сплаве с максимальным содержанием В и Мо, должен приводить к меньшей микротвердости. Анализируя изменения микротвердости с составом и размером зерна, можно предположить, что в сплавах системы Ni-Mo-V упрочнение, вероятно, обусловлено этими двумя факторами, действующими параллельно.

Рассмотрим возможные причины упрочнения легких нанокристаллических сплавов. В процессе первичной кристаллизации при зарождении и росте нанокристаллов происходит перераспределение компонентов сплава в области фронта кристаллизации. В результате в нанокристаллическом сплаве аморфная матрица имеет состав, отличный от исходного. Можно предположить, что аморфная фаза подобного состава имеет большую микротвердость и отвечает за упрочнение сплава в целом. При выделении первичных кристаллов алюминий уходит из матрицы.

Как уже обсуждалось ранее Ni и RE практически нерастворимы в Al. Зная объемную долю нанокристаллической фазы, можно оценить состав оставшейся аморфной матрицы. Подобные оценки справедливы для случая, когда первичная кристаллизация полностью завершилась. Согласно таблице 7.9, объемная доля нанокристаллической фазы для сплава $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ в стационарном нанокристаллическом состоянии составляет 23 %. Нанокристаллы представляют собой зерна α -Al и не содержат Ni и Yb, следовательно, из исходного аморфного состава уходит 23 % Al. Таким образом, состав оставшейся аморфной фазы – $Al_{66.4}Ni_{26.4}Yb_{7.2}$. Увеличение концентрации Ni и Yb в аморфной матрице по сравнению с исходным сплавом должно приводить к упрочнению матрицы.

Исследуемый в работе сплав $Al_{86}Ni_{11}Yb_3$ обладает прочностью, сопоставимой с

исследованными ранее сплавами системы Al-TM-RE. В сплаве системы Al-Ni-Y были достигнуты рекордные характеристики, соответствующие микротвердости 4.6 ГПа, в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ была получена микротвердость 4.2 ГПа. Интересно, что твердости нанокристаллических сплавов систем Al-TM-RE и сплавов на основе более тяжелых элементов сопоставимы, а в ряде случаев даже имеют большую прочность. Так в аморфных сплавах системы Ni-Mo-B при кристаллизации происходит увеличение микротвердости до 1000 МПа, тогда как в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$, максимальные значения микротвердости достигают 4.2 ГПа. В работе [173] при обсуждении причин упрочнения сплавов на основе Al было выдвинуто предположение о том, что причиной повышенной прочности, кроме изменения свойств аморфной матрицы, является и влияние нанокристаллов. Чрезвычайно важным при этом являются такие характеристики нанокристаллов Al как их бездефектность, а также равномерное расположение в аморфной матрице и правильная форма.

Действительно, проведенные нами исследования тонкой структуры нанокристаллов методами HREM и рентгенографии, описанные выше, показали, что нанокристаллы являются, как правило, бездефектными. В исключительно редких случаях наблюдались кристаллы, состоящие из сдвойникованных частей (рис. 7.32). И такие нанокристаллы могут, видимо, эффективно препятствовать процессам распространения деформации.

В целом можно говорить о нескольких точках зрения на механизм упрочнения подобных материалов. Одна из них предполагает влияние на упрочнение сплава аморфной матрицы, которая меняет свой состав при выделении нанокристаллов. Другая учитывает влияние частиц, основываясь на предположении о дисперсионном упрочнении сплавов нанокристаллами (особенно эффективным упрочнение должно быть в случае бездефектных нанокристаллов Al). Видимо, имеет место совокупное влияние приведенных факторов.

Выводы по главе

Исследованы образование, эволюция и распад нанокристаллической фазы с ГЦК решеткой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов систем Ni-Mo-B, Al-Ni-RE (RE - Y, Yb, Ce). При этом

1. Установлен механизм формирования нанокристаллической структуры при кристаллизации легких аморфных сплавов. Нанокристаллическая структура представляет собой нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице. Показано,

что нанокристаллы Al зарождаются в аморфной матрице по гетерогенному механизму. Зарождение является нестационарным (с инкубационным периодом). Определены значения термодинамических параметров процесса нанокристаллизации и получено значение коэффициента диффузии Yb в аморфной матрице.

2. Исследованы зависимости размера и параметров решетки нанокристаллов по глубине образца. Обнаружено, что они уменьшаются при удалении от поверхности образца, что связано с разным химическим составом приповерхностных и глубинных слоев.
3. Исследована тонкая структура сплавов в нанокристаллическом состоянии. Получены прямые изображения решетки нанокристаллов. Обнаружено, что нанокристаллы, как правило, не имеют непосредственного контакта друг с другом. ГЦК нанокристаллы в сплавах на основе Ni содержат многочисленные дефекты упаковки и микродвойники. Нанокристаллы в легких сплавах в отличие от нанокристаллов в системах на основе Ni, как правило, бездефектны. В отдельных случаях нанокристаллы алюминия состоят из сдвойникованных частей и содержат дислокации. Проведена идентификация двойниковых границ и содержащихся в нанокристаллах дислокаций.
4. Изучена стабильность нанокристаллической структуры. Показано, что высокая стабильность нанокристаллической структуры определяется стабильностью аморфной матрицы, изолирующей нанокристаллы друг от друга, температура кристаллизации которой изменяется в результате обогащения компонентами сплава при нанокристаллизации. Проведено рассмотрение возможности влияния коалесценции по Оствальду на параметры нанокристаллической структуры.
5. Исследован распад нанокристаллической структуры. Предложен механизм, согласно которому появляющаяся при распаде нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni-Mo-B фаза Ni_3Mo может зарождаться в нанокристаллах. Образование искаженной гексагональной структуры Ni_3Mo из ГЦК структуры Ni возможно при сдвиге гексагональных слоев решетки Ni и изменении трехслойной гексагональной упаковки ABCABC... на двухслойную ABAB... Смещение атомов Ni из своих позиций при таком сдвиге значительно меньше межатомного расстояния в решетке.
6. Исследована микротвердость сплавов. Обнаружено, что при образовании в сплавах нанокристаллической структуры происходит повышение микротвердости и наблюдается ее корреляция с размером нанокристаллов и долей кристаллической фазы. В легком нанокристаллическом сплаве Al-Ni-Yb достигнуто близкое к рекордным для таких сплавов значение микротвердости 4.2 ГПа.

Заключение

В заключение перечислим полученные при выполнении работы основные результаты и выводы:

1. Исследованы структура аморфных сплавов систем Fe-B, Fe-B-P, Co-Fe-Si-B Ni-Mo-P и ее изменения при нагреве. Показано, что во всех этих сплавах в аморфном состоянии до кристаллизации образуются области неоднородности (кластеры) размером в несколько нанометров. Количество областей неоднородностей увеличивается с длительностью выдержки при повышенной температуре, а также при добавлении в сплав компонентов, склонных к образованию сегрегаций. Обнаружено, что кластеры, имеют упаковку атомов, аналогичную возникающим кристаллическим фазам.
2. Изучены фазовые превращения при распаде аморфного состояния и их кинетика в зависимости от положения температуры превращения в одном из двух интервалов $T_x < T < T_g$, $T_g < T < T_x$ для широкой группы аморфных сплавов. Установлены кристаллические фазы и последовательность их образования в зависимости от температуры и длительности термообработки.
3. На примере сплавов системы Fe-B впервые показано, что только температура превращения определяет фазовый состав при распаде аморфного состояния. Обратимое изменение температуры превращения приводит к обратимому изменению типа образующихся фаз, что свидетельствует о метастабильности аморфной фазы. Предложен основной структурный элемент кластеров для этих сплавов – тригональная призма, который является также основным структурным элементом образующихся боридных фаз.
4. Обнаружено изменение температурной зависимости скорости зарождения кристаллов при неизменной температурной зависимости скорости роста при переходе температуры распада аморфной фазы через температуру стеклования. Обнаруженное увеличение скорости зародышеобразования по сравнению со скоростью роста является ключевым условием формирования наноструктур. Использование обнаруженной зависимости позволило в широких пределах управлять образующейся структурой вплоть до формирования в различных сплавах нанокристаллической структуры как во всем образце, так и в отдельных его областях.
5. Предложен и экспериментально проверен механизм образования нанокристаллической структуры при распаде аморфного состояния, обусловленный проявлением большого

объемного эффекта превращения. В соответствии с этим механизмом установлены необходимые условия формирования нанокристаллической структуры:

- существование больших и разного знака объемных эффектов образования фаз (по крайней мере двух)
- существование сплава в аморфном состоянии только в узкой концентрационной области.

7. Разработан путь управления структурой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов, основанный на изменении распределения компонентов сплава в образце в результате предварительной обработки в аморфном состоянии. В результате осуществления такого подхода реализована возможность формирования образцов

- с нанокристаллической или кристаллической приповерхностной зоной и аморфной серединой
- с аморфной поверхностной зоной, обладающей повышенной термической стабильностью, и закристаллизованной центральной частью

8. Исследованы образование, эволюция и распад нанокристаллической фазы с ГЦК решеткой, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов на основе Ni и Al.

- Установлено, что нанокристаллическая структура представляет собой нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице.
- Изучена эволюция структуры в зависимости от длительности изотермической выдержки. Обнаружено увеличение среднего размера нанокристаллов со временем выдержки.
- Исследован механизм формирования нанокристаллической структуры при кристаллизации легких аморфных сплавов. Путем сравнения экспериментальных результатов с данными компьютерного моделирования показано, что нанокристаллы Al зарождаются по гетерогенному механизму и зарождение является нестационарным (с инкубационным периодом). Определены значения термодинамических параметров процесса нанокристаллизации и получено значение коэффициента диффузии Yb в аморфной матрице.
- Исследованы зависимости размера и параметров решетки нанокристаллов в зависимости от их положения в образце. Обнаружено, что размер и параметр решетки нанокристаллов меняются при удалении от поверхности образца, что

связано с изменением химического состава приповерхностных и глубинных слоев сплава.

- Исследована тонкая структура сплавов в нанокристаллическом состоянии. Получены прямые изображения решетки нанокристаллов. Обнаружено, что нанокристаллы, как правило, не имеют непосредственного контакта друг с другом. ГЦК нанокристаллы в сплавах на основе Ni содержат многочисленные дефекты упаковки и микродвойники. Нанокристаллы в легких сплавах в отличие от нанокристаллов в системах на основе Ni, как правило, бездефектны и имеют правильную форму. В отдельных случаях нанокристаллы алюминия состоят из сдвойникованных частей и содержат дислокации. С использованием Фурье преобразования изображений решетки нанокристаллов проведена идентификация двойниковых границ и содержащихся в нанокристаллах дислокаций.

Изучена стабильность нанокристаллической структуры. Установлены условия высокой термической стабильности нанокристаллической структуры (высокая термическая стабильность впервые отмечена нами в 1991 г.):

- присутствие зон аморфной фазы, изолирующих нанокристаллы друг от друга,
- повышенная температура кристаллизации этих зон, которая возникает в результате обогащения компонентами сплава при зарождении и росте нанокристаллов.

При реализации этих условий сформирована нанокристаллическая структура в сплаве Ni-Mo-B, сохраняющаяся при 873 K в течение 600 час.

- Исследован распад нанокристаллической структуры и проведена идентификация фаз, образующихся при распаде нанокристаллической структуры с ГЦК нанокристаллами. Предложен механизм, согласно которому появляющаяся при распаде нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni-Mo-B фаза Ni_3Mo может зарождаться в нанокристаллах.
- Исследована микротвердость сплавов. Обнаружено, что при образовании в сплавах нанокристаллической структуры происходит повышение микротвердости и наблюдается ее корреляция с размером нанокристаллов. В легком нанокристаллическом сплаве Al-Ni-Yb достигнуто близкое к рекордным для таких сплавов значение микротвердости 4.2 ГПа. Установлена зависимость микротвердости от времени отжига и ее корреляция с другими параметрами сплава.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность всем сотрудникам Института физики твердого тела РАН, оказавшими помощь в выполнении данной работы. Особую ценность представляет собой помощь и поддержка на всех этапах выполнения работы со стороны проф. Э.В.Суворова, а также всех сотрудников Лаборатории рентгеновской оптики и электронной микроскопии. Автор очень ценит советы и рекомендации проф.Е.Г.Понятовского и проф.В.Ш.Шехтмана. Автор признателен своим коллегам В.В.Молоканову, М.И.Петржику, а также U.Koester, L.Battizzatty, A.L.Greer за плодотворное сотрудничество. Работа была бы просто невозможна без неоценимой помощи и участия Г.Е.Абросимовой.

Список цитируемой литературы

1. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1450
2. T. Masumoto and R. Maddin, *Proc. Intern. Conf. on Metastable Phase Alloys* (1980)
3. W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature* **187** (1960) 869
4. R. Pond and R. Maddin, *Trans. AIME* **245** (1969) 407
5. H.S. Chen and C.E. Miller, *Rev. Sci. Instr.* **41** (1970) 1237
6. H.J. Leamy, H.S. Chen and T.T. Wang, *Met. Trans.* **3** (1972) 699
7. H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi; *Japan. J. Appl Phys.* **13** (1974) 1889
8. T. Egami, P. J. Flanders and C. D. Graham, *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 128
9. *Металлические стекла*, под ред. Дж.Дж.Гилмана и Х.Дж.Лими, М, Металлургия, 1984, 264 с.
10. B. Canter, *Proc. of 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (1978)
11. H. Herman, *Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys*, Treatise on Materials Science and Technology, Academic Press, **20** (1981)
12. W.Kauzmann, *Chem.Rev.* **43** (1948) 219
13. H.C.Chen, *Sci Rep. RITU* **27A** (1979) 97
14. Y. Waseda, *The structure of Liquids, Amorphous Solids and Solid Fast Ion Conductors*, Pergamon, 1981, 122 p.
15. C. N. J. Wagner, H.Ruppertsberg, *Neutron and X-ray Diffraction Studies of the Structure of Metallic Glasses*, *Atom. Energy Rev.* **1** (1981) 101
16. *Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация*, Пер. с англ., под ред. Г. И. Гюнтеродта, Г. Бека, М, Мир, 1983, 376 с.
17. *Металлические стекла*, Пер. с англ., под ред. Дж. Дж. Гилмана, Х. Дж. Лими, М, Металлургия, 1984, 264 с.
18. A.B. Bhatia and D.E.Thornton, *Phys. Rev.* **B2** (1970) 3004
19. C. N.J.Wagner and D.Lee, *J.dePhys.* **41** (1981) C 8-242
20. T. Fukunaga, K. Kai, M. Naka, N. Watanabe and K. Suzuki; *Proc. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1 (edited by T. Masumoto and K. Suzulci), Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982, p. 347
21. Д. К.Белашенко, *Структура жидких и аморфных металлов*, М, Металлургия, 1985, 192 с.
22. E Svab, N. Kroo, S. N. Ischmaev, *Solid State Communs.* **44** (1982) 1151
23. А. В. Романова, В.В. Немошкаленко, Г. М. Зелинская, *Металлофизика*, **4** (1983). 49.

24. А. В. Романова, В. В. Немошкaленко, Г. М. Зелинская, *Wissenschaftliche Berichte «Amorphous und ultradisperse metallische Werkstoffe und Oberflächen»*, Akad. Wiss. Zentralinst. Festkorp. Phys. und Werkstofforsch. (Dresden), **24** (1982) 104
25. А. В. Романова, В. В. Бухаленко, А. Г. Ильинский, *Вісн. АН УРСР*, **11** (1981) 34
26. T. Egami, *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 557
27. T. Masumoto and R. Maddin, *Mater. Sci. Eng.* **19** (1975) 1
28. H.S. Chen, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 353
29. C.-P.P. Chou and D. Turnbull, *J. Non-Cryst. Solids*, **17** (1975) 169
30. U. Herold and U. Koster, *Rapidly Quenched Metals III*, edited by B. Cantor, The Metals Society, London, **1** (1978) 281
31. Y. Waseda, H. Okazaki and T. Masumoto, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, edited by P.H. Gaskell, Taylor and Francis, Cambridge, 1977, 95
32. H.H. Liebermann, C.D. Graham, Jr. and P.J. Flanders, *IEEE Trans. Magn.* **13** (1977) 1541
33. J.L. Walter, F. Bacon and F.E. Luborsky, *Mater. Sci. Eng.* **24** (1976) 239
34. H.S. Chen, *Mater. Sci. Eng.* **26** (1976) 21
35. M. Naka, T. Masumoto and H.S. Chen, *Journal de Physique C*, **41** (1980) 8
36. F. Spaepen, *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 207 (1978).
37. D. Cahn, CLR. du 21- Colloque de Metallurgie, C.E.N.. Saclay, 1979.
38. H.H. Liebermann, C.D. Graham, P. Flanders, *IEEE Trans. MAG-13*, (1977) 1541.
39. U.S. Chen, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 4595
40. *Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals*, Cantor B. (ed.), Brighton, Metals Society, London, 1978.
41. G. Krause, G. Long, D.C. Onn, P.P. Cleeson, T. Egami, *Extended Abstracts, MRS Annual Meeting 1979*, Symposium K., Cambridge, MA, Materials Research Society, University Park, PA. 1979.
42. F.S. Chen, L.C. Kimmerling, J.M. Poate, W.L. Brown, *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 461.
43. L. Hornbogen, K. Schmidt, In: *Liquid and Amorphous Metals*, ed. E. Loscher, H. Coufal, Sijthoff and Nordhoff, Alphen, 1980, 353.
44. F.F. Ehrenreich., D. Turnbull, *Comments Solid State Phys.*, **B 111** (1970) 3
45. S. Ranganathan, M. von Heimendahl., *J. Mater. Sci.*, **16** (1981) 2401
46. C.V. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metall.* **27** (1979) 1855
47. U. Köster, P. Weiss, *J. Non-Cryst. Solids*. **17** (1975) 359

48. М.Г. Скотт в *Аморфные металлические сплавы*, ред. Ф.Е Люборский. М. Металлургия, 1987, 584 С.
49. U.Herold, U.Köster in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, ed. B.Cantor. The Charmeleon Press, London, **1** (1978) 281
50. D.Turnbull, *Contemp. Phys.* **10** (1969) 473
51. I.Gutzow, S.Toshev, *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*, ed. L.L.Hench, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1971, 10
52. Дж.Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, М, 1978, Т.1, 806
53. У.Кестер, У.Герольд, в кн. *Металлические стекла*, ред. Г.-Й. Гюнтеродт, Г.Бек. Мир, М, 1983, Т.1, 376
54. D.Turnball, M.H.Cohen, *J.Chem Phys.* **29** (1958) 1049
55. U.Köster, M. Schunemann, in: *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H.H.Liebermann, Marcel Dekker Inc., New York, 1993, 303
56. H.Rawson, *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London, 1967
57. D.Turnball, M.H.Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworth, London, 1960
58. U.Köster in: *Summer School in Amorphous Metals*, ed. H.Matyja, P.G.Zielinski, World Scientific. Philadelphia. 1986, 1360
59. U.Köster, *Krist.Tech.*, **14** (1979) 1369
60. U.Herold, U.Köster, in : *Extended Abstracts, MRS Annual Meeting, 1979*, Symposium K, Cambridge, MA Materials Research Society, University Park, PA, 1979
61. U.Herold, U.Koester, A.G.Dirks, *J. Magn Magn. Mater.*, **19** (1980) 152
62. H.Suzuki, K.Yamamoto, *Mater. Sci. Eng.* **33** (1978) 91
63. A. Z. Nagy, B. Vasvari, P. Duwez, *Phys. Status Solidi A*, **81** (1980) 689
64. J. Nagy, T. Tarnoozi, M. Hosso, F. Pavlyak, *Conf. Met. Glass: Sci. and Technol.* (Budapest, 1980), Budapest, 1981, 223
65. Т. И.Братусь, М. А.Васильев, В. Т. Черепин, *Металлофизика*, **5** (1983) 71
66. А. В. Романова, В. В. Немошкаленко, Г. М. Зелинская *Металлофизика*, **4** (1982) 49
67. Г. М. Зелинская, А. В. Романова, В. В. Немошкаленко, *УФЖ*, **28** (1983) 1393
68. Т. И. Братусь, М. А. Васильев, Ю. А. Куницкий, В. Т. Черепин, *Поверхность*, **9** (1982) 60
69. И. Н. Шабанова, С. С. Самойлович, В. А. Журавлев, *ДАН СССР*, **274** (1984) 591

70. В. И.Ниженко, Л. И. Флока, *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов*, М, Metallurgia, 1981, 325 с.
71. В. П.Тодоров, *Графитизированные железоуглеродистые сплавы*, М, Metallurgia. 1981, 275 с.
72. H.Kayano, T .Masumoto, S.Tomizawa, S.Yajama, *Sci Rep.Res.Inst.Tohoku Univ.*, **A26** (1976) 240
73. M.Doi, M.Yoshida, S.Nonoyama, T.Imura, T.Masumoto, Y.Yashiro, *Mater.Sci Eng.*, **23** (1976) 169
74. M.Kiritani, T.Yoshii, F.E.Fujita, *Proceeding of the Third International Conference on Rapidly Quenched Mettals*, Brighton, Metals Society, London, **2** (1978) 308
75. M. Kiritani, *Suppl. of Sci. Rep. RITU*, **A28** (1980) 56
76. N.Hayashi, I.Sakamoto, *Phys.Rev.Lett.A*, **88** (1982) 299
77. T.Imura, *Suppl.Sci.Rep.RITU*, **A27**, (1978), 854
78. S. Nait, *Scr. Met*, **16** (1982) 125
79. M.Doi, *J Mat Sci*, **15** (1980) 2867
80. A.Hillairet, *J de Physic*, (1980) 778
81. A.Ali, W.A.Grant, P.Y.Grundy, *Phil Mag.*, **37B** (1978) 353
82. S.Nandedkar, *Scr Met*, **15** (1981) 1171
83. A.Klaunmuser, *Phys.Lett*, **87A** (1982) 314
84. О.Ларионов, *ДАН УССР*, **9** (1981) 79
85. M.Heimendahl, *Scr. Met*, **15** (1981) 1145
86. Y.Kaupilla, *J. Appl Phys.*, **27A** (1982) 31
87. K.Doi, *Appl. Phys. Lett*, **31** (1977) 421
88. R.Caton, *J Non-Cryst Solids*, **40** (1980) 407
89. R.Gerling, *Scr. Met*, **16** (1982) 963
90. K.Doi, *J Non-Cryst.Solids*, **34** (1979) 405
91. R.Gerling, *J Nucl Mater.*, **107** (1982) 311
92. К.Судзуки, Х.Фудзимори, К.Хасимото, *Аморфные металлы*, пер. с англ. М., Metallurgia, 1987, 328 с.
93. H.Gleiter, *Prog. Mater. Sci*, **33** (1989) 223
94. R.Birringier, *Mater. Sci. Eng.*, **A117** (1989) 33
95. J.Karch, R.Birringier, H.Gleiter, *Nature*, **330** (1987) 536

96. R.Bohn, R.Haubold, R.Birringer, H.Gleiter, *Scr. Metal. Mater.*, **25** (1991) 811
97. R.P.Andres, R.S.Averback, W.L.Brown, L.E.Brus et al., *J.Mater. Res.* **4** (1989) 704
98. H.Gleiter, in “*Deformation of Polycrystals: Mechanism and Microstructure*” eds N. Hansen, A. Horsewell, T.Leffers, H.Lilholt, Riso National Lab., Denmark, 1981, 15.
99. A.Inoue, *NanoStruct.Mater.***6**, (1995) 53
100. R. Birringer, U.Herr, H.Gleiter, *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.*, **27** (1986) 43
- 101.X. Zhu, R.Birringer, U.Herr,H. Gleiter, *Phys. Rev.*, **B35** (1987) 9085
102. A.И.Гыцев, *УФН*, **168** (1998) 55
103. K.Mutschele, R.Kirchheim, *Scripta Metall.*, **24** (1990) 1101
104. R.W.Siegel in “*Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultrafine Microstructures*” eds. M.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter, Kluwer, Dordrecht, 1993, 509
105. K Lu, *Mater. Sci. Eng.*, **R16** (1996) 161
106. I.Maxwell, A.Hellawell, *Acta Metall.*, **23** (1975) 229
107. A.L.Greer, *Mater.Sci.Eng.* **A133** (1991) 16
108. K.Lu, W.D.Wei, J.T.Wang, *Scr. Metall. Mater.*, **24** (1990) 2310
109. R.Busch, Y.J.Kim, S.Schneider, W.L.Johnson, *Mater.Sci.Forum*, **225-227**, 77
110. R.W.Siegel, H.Hahn, in *Current Trends on Physics of Materials*, ed. M.Yussouff, Singapore, World Sci. Publ. Co., 1987, 403
111. R.W. Siegel, *MRS Bull.*, **15** (1990.) 60
112. C.G.Granquist, R.A.Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 2200
113. H.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill III, W.L.Johnson, *Materials Science Forum*, **88-90** (1992) 505
114. H.J.Fecht, E.Hellstern, Z.Fu, W.L.Johnson, *Metal Trans.*, **A21** (1990) 2333
115. J.Y.Huot, M.L.Trudeau, R.Schulz, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1316
116. M.L.Sui, L.Y.Xiong, W.Deng, K.Lu, S.Patu, Y.Z.He, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 4451
117. Y.Yoshizawa, S.Oguma, K.Yamauchi, *J.Appl. Phys.*, **64** (1988) 6044
118. G.Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 2227
119. C.F.Conde, M.Millian, A.Conde, *J. Magn. Magn. Mater.*, **138** (1984) 314
120. U.Köster, U.Herold, A.Becker A, in *Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals*, des. T.Masumoto, K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 587
121. A.L.Greer, *Acta Metall.*, **30** (1982) 171

122. U.Köster, J.Meinhardt, Y.Birol, A.Aronin, *Z.Metallk.*, **86** (1995) 171
123. K.Yamauchi, Y.Yoshizawa, *Nanostructured Materials*, **6** (1995) 247
124. K.Hono, J.Li, Y.Ueki, A.Inoue, T.Sakurai, *Appl.Surf.Sci.*, **67** (1993) 398
125. K.Hono, D.H.Ping, M.Ohnuma, H.Onodera, *Acta Mater.*, **47** (1999) 997
126. J.D.Ayers, V.G.Harris, W.T.Elam, H.N.Jones, *Acta Mater.*, **46** (1998) 1861
127. K.Nakarato, Y.Kawamura, A.P.Tsai, A.Inoue, *Appl. Phys.Lett.*, **63** (1993) 2644
128. A.L.Greer in *Nanostructured Materials, Science & Technology*, ed. G.- M. Chow, NATO ASI Series, Kluwer Academical Publisher, Dordrecht/London, 1998, 457
129. J.C.Foley, D.R.Allen, J.H.Perepezko, *Scripta Mater.*, **35** (1996) 655
130. A.J.Drehman, A.L.Greer, *Acta Metall.*, **32** (1984) 323
131. W.L.Johnson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1** (1996) 383
132. T.Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994) 8
133. S.Schneider, U.Geyer, P.Thiyagarajan, R.Busch, R.Schulz, K.Samwer, W.L.Johnson, *Mater. Sci. Forum*, **225-227** (1996) 59
134. R.Busch, Y.J.Kim, S.Schneider, W.L.Johnson, *Mater. Sci. Forum*, **225-227** (1996) 77
135. F.S.Ham, *J Phys.Chem.Solids.*, **6** (1958) 335
136. D.R.Allen, J.C.Folley, J.H.Perepezko, *Acta Mater.*, **46** (1998) 431
137. Y.Zhang, K.Hono, A.Inoue, A.Makino, T.Sakurai, *Acta Mater.*, **144** (1996) 1497
138. K.Hono, Y.Zhang, A.Inoue, T.Sakurai, *Mater. Trans. JIM.*, **36** (1995) 909
139. F.C.Frank, *Proc.Royal Soc.*, **201A** (1950) 586
140. P.G.Shewmon, *Transformation in Metals*, McGraw-Hill, New York, 1969, 300
141. X.Y.Jiang, Z.C.Zhong, A.L.Greer, *Mater.Sci Eng.*, **A226-228** (1997) 531
142. A.R.Yavary, O.Drbohlav, *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) 896
143. Y.H.Kim, K.Hiraga, A.Inoue, T.Masumoto, H.H.Jo, *Mater. Trans. JIM*, **35** (1991) 293
144. I.M.Lifshitz, V.V.Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35
145. A.Y.Ardell, *Acta Metal.*, **20** (1972) 61
146. A.A .Русаков, *Рентгенография металлов*, М, Атомиздат, 1977, 480
147. U.Köster, R.Abel, H.Blanke, *Glastech. Ber.*, **K56** (1983) 584
148. V.Cremaschi, B.Arcondo, H.Sirkin, M.Vazquez, A.Asenjo, J.M.Garcia, G.Abrosimova, A.Aronin, *J. Mater. Res.*, **15** (2000) 1936
149. U.Köster, J.Meinhardt, H.Alves, in *Proc. of ISMANAN'94*, Grenobel, France, 1994
150. U.Köster, J.Meinhardt, *Mater. Sci. Eng.*, **A178** (1994) 271

151. T.Kulik, T.Horubala, H.Matyja, *Mater. Sci. Eng.*, **A157** (1992) 107
152. P.Gorria, I.Orue, F.Plazoala, J.M.Barandiaran, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 3997
153. H.Y.Tong, B.Z.Ding, K.Lu, J.T.Wang, Z.Q.Hu, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 654
154. H.Q.Guo, T.Reininger, H.Kronmüller, M.Rapp, *Phys. Status Solidi*, **A127** (1991) 519
155. X.D.Liu, J.T.Wang, B.Z.Ding, *Scr. Metall. Mater.*, **28** (1993) 59
156. X.D.Liu, K.Lu, B.Z.Ding, Z.Q.Hu, *Chin. Sci. Bull.*, **39** (1994) 217
157. P.G.Boswell, G.A.Chadwick, *Scr. Metall.*, **10** (1976) 509
158. F.Zhou, K.Y.He, *J. Mater. Sci. Techn.*, **10** (1994) 430
159. K.Suzuki, A.Makino, A.Inoue, T.Masumoto, *Sci Rep.RITU*, **A39** (1994) 133
160. E.O.Hall, *Proc. Phys. Soc. London Sect.*, **B64** (1951) 747
161. N.J.Petch, *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953) 2
162. X.D.Liu, J.T.Wang, B.Z.Ding, *Scripta Met.Mater.*, **28** (1993) 59
163. С.Г.Зайченко, А.М.Глезер, *ФТТ*, **39** (1997) 2023
164. Г.А.Мальгин, *ФТТ*, **37** (1995) 2281
165. C.S.Pande, R.A.Masumura, R.W.Armstrong, *Nanostruct. Mater.*, **2** (1993) 323
166. A.A.Nazarov, A.E.Romanov, R.Z.Valiev, *Nanostruct. Mater.*, **6** (1995) 775
167. D.A.Konstantinidis, E.C.Aifantis, *Nanostruct. Mater.*, **10** (1998) 1111
168. P.Kebllinski, S.R.Phillpot, D.Wolf, H.Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **9** (1997) 651
169. J.Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W.Jakobsen, *Nature*, **391/5** (1998) 561
170. В.А.Поздняков, А.М.Глезер, *ФТТ*, **44** (2002) 705
171. В.А.Поздняков, А.М.Глезер, *Письма в ЖТФ*, **21** (1995) 31
172. M.Fitzsimmons, *Phys. Rev.*, **B44** (1991) 2452
173. Y.H.Kim, A.Inoue, T.Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991) 331
174. A.Inoue, Y.Horio, Y.H.Kim, T.Masumoto, *Mater.Trans.JIM*, **33** (1992) 669
175. H.Alves, M.Ferreira, U.Köster, B.Muller, *Mat. Sci. Forum*, **225-227** (1996) 769
176. A.Inoue, H.Kimura, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, **2** (1997) 305
177. A.Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** (1994) 57
178. G.S.Choi, Y.H.Kim, H.K.Cho, A.Inoue, T.Masumoto, *Scr. Metal. Mater.*, **33** (1995) 1301
179. Х.Х.Либерманн в кн. *Аморфные металлические сплавы*, ред. Ф.Е Люборский, М, Металлургия, 1987, 584
180. П.Хирш, А.Хови, Р.Николсон, Д.Пэшли, М.Уэллан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, пер. с англ. М, Мир, 1968, 574

181. Дж.Спенс, *Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения*, Пер. с англ., М, Наука, 1986, 320
182. 1997 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PC PDFWIN v. 1.30.
183. С.С.Горелик, Л.Н.Расторгуев, Ю.А.Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ*, М, Металлургия, 1970, 366
184. Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, М, Металлургия, 1982, 632
185. P.W.Palmberg, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Edina, 1972
186. В.Хеммингер. Г.Хене, *Калориметрия. Теория и практика*, Пер. с англ., М, Химия, 1990, 176
187. Й.Л.Макнаугтон, К.Г.Мартимер, *Дифференциальная сканирующая калориметрия*, Кильский университет, Перкин Элмер., Пер.с нем. 55 с.
188. A.Inoue, H.Tomioka, T.Masumoto, *Journal of Materials Science*, **18** (1983) 153
189. E.M.Onitsch, *Mikroskopie*, **2** (1947) 131
190. E.B.Bergsmann, *Sheet Metal Ind.*, **31** (1954) 383
191. H.Bucle, *Ann.franc.Cronom.*, **22** (1952) 229
192. Б.В.Мотт, *Испытание на твердость микровдавливанием*, Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, М., 1960, 339
193. Р.У.Кан, *Сплавы, быстро закаленные из расплава* в кн. Физическое металловедение, т.2, п/р Р.У.Кана и П.Хаазена, пер с англ., М., Металлургия, 624
194. А.С.Аронин,, И.С.Духовный, *А.С. СССР*, № 830309, Б.И., 1981, № 18
195. J.L.Walter, D.C.Legrand, F.E.Luborsky, *Mat. Sci. Eng.*, **29** (1977) 161
196. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, В.Е.Асадчиков, А.В., *ФММ*, **62** (1986) 496
197. Y.Wing, C.Leng, *J. Non-crystal, solids*, **54** (1983) 187
198. H.Ichinose, Y.Ishida, *Trans. Japan Inst. Metals*, **24** (1983) 405
199. J.Wong, H.H.Liebermann, *Phys. Rev.*, **29B** (1984) 651
200. V.Hajko, A.Zentko, M.Timko, V.Hajko, *Phys. Stat. Solidi.* **82A** (1984) K159—K162
201. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, Л.В.Воропаева, *Металлофизика*, **11** (1989) 102
202. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, И.И.Зверькова, А.ФГуров, Е.Ю.Игнатьева, *ФТТ*, **40** (1998) 1577

203. L.Batttzzati, G.Riontino, I.Soletta, *Coll.de Physique C4, suppl.*, **14** (1990) 79
204. G.E.Abrosimova, A.S.Aronin, Yu.V.Kir'janov, I.I.Zver'kova, V.V.Molokanov, H.Alves, U.Köster, *J.Mater. Sci.* **34** (1999) 1611
205. *International tables for X-ray crystallography*, Birmingham, Kynoch press, 1952
206. J.L.Walter, S.F.Bartram, R.Russell, *Met. Trans.*, **9A** (1978) 803
207. Г.Е.Абросимова, А.В.Серебряков, *Физика аморфного состояния*, **6** (1984) 116
208. R.Ray, R.Hasegawa, *Solid State Communs* **27** (1979) 471
209. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, С.П.Панкратов, А.В.Серебряков, *Металлофизика*, **2** (1980) 96
210. А.С.Аронин, А.В.Серебряков, *Металлофизика*, **6** (1984) 96
211. M.Volmer, A.Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926) 227
212. J.Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **1** (1938) 538
213. Я.И.Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, 1945
214. Y.Katao, M.Kiritany, and F.E.Fujita, *J.Mater.Sci.*, **19** (1984) 3375
215. M.R.Gibbs, J.E.Evetts and J.A.Leake, *J.Mater.Sci.*, **18** (1983) 278
216. J.E.Evetts, in *Rapid Quenched Metals*, eds.S.Steeb and H.Warlimont, North Holland, Amsterdam,1985, 607
217. В.С.Покатилов, *ДАН*, **275** (1984) 79
218. S.Takajama and M.Kudo, *J.Japan Inst.Metals*, **45** (1981) 34
219. U.Koster, U.Herold, *Scr.Metal.*, **12** (1978) 75
220. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, *Металлофизика*, **10** (1988) 47
221. М. Хансен, К.Андерко, *Структуры двойных сплавов*, М., Металлургиздат, 1962, 1488
222. Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин, В.А.Стельмух, *ФТТ*, **33** (1991) 3570
223. В. М. Косевич, А.А.Сокол, *Рост кристаллов из аморфной фазы*, в кн. *Международная школа по росту кристаллов*, Суздаль, 1980, ч. II, 161
224. J.L.Walter, S.R.Bartram, *Mat. Sci. Eng.*, **36** (1978) 193
225. I.Vincze, I.Kemeny, A.Schaafsma, A.Lovas, F.van der Woode, *Chemical and topological short-range order in metallic glasses*, Budupest, KFKI-90, 1980, 11
226. R.C.O`Handley, R.Hasegava, R.Ray, C.P.Chou, *Appl.Phys. Lett.*, **29** (1976) 330
227. O.I.Barkalov, A.S.Aronin, G.E.Abrosimova, E.G.Ponyatovsky, *J.Non-Cryst. Solids*, **202** (1996) 262

228. O.I. Barkalov and G.V. Chipenko, *Proc. XI AIRAPT Int. Conf.*, Naukova Dumka, Kiev, **4** (1989) 270
229. O.I. Barkalov, I.T. Belash, V.F. Degtyareva and E.G. Ponyatovsky, *Sov. Phys. Solid State*, **29** (1987) 1138.
230. E. Willmann, W. Mader, E. Wachtel, B. Predel, *Phys. Status Solidi*, **104** (1987) 369
231. A. Garcia Escorial, A.L. Greer, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 4388
232. A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, I.I. Zver'kova, D. Lang, R. Luck, *J. Non-Cryst. Solids*, **208** (1996) 139
233. A.S. Aronin, *Nanostr. Mater.*, **8** (1997) 171
234. А.С. Аронин, С.А. Иванов, А.Е. Якшин, *ФТТ*, **33** (1991) 2527
235. А. Зандерны, *Методы анализа поверхностей*, М, Мир, 1979, 584
236. J.L. Walter, F.E. Bacon, F.F. Luborsky, *J. Mat. Sci. Eng.*, **24** (1976) 234
237. J. Orehotsky, *Met. Trans.*, **A11** (1980) 1701
238. J.Y. Huot, M.L. Trudeau and R. Schultz, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1316
239. E.J. Vineberg, E.K. Ohriner, E.P. Whelan in *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*, eds. S.K. Das, B.N. Kear and C.M. Adam, TMS, Warrendale PA, 1985, 301
240. Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей, *Металлохимия*, М, МГУ, 1986, 264
241. G.F. Kayser, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 2677
242. Дж. Мартин, Р. Доэрти, *Стабильность микроструктуры металлических систем*, М, Атомиздат, 1978, 280
243. С.С. Горелик, *Рекристаллизация металлов и сплавов*, М, Металлургия, 1978, 568
244. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, eds. P. Villars and L.D. Calvert, American Society for Metals, Metals Park, **3** (1986) 3528
245. A. Seeger, *Z. Metallkunde*, **44** (1953) 247
246. K. Nakarato, Y. Kawamura, A.P. Tsai, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 2644
247. A. Inoue, H. Tomioke and T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 153
248. А. Аронин, Г. Абросимова, Ю. Кирьянов, *ФТТ*, **43** (2001) 1925
249. A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 1097
250. Дж. Хирт, И. Лотте, *Теория дислокаций*, М, Атомиздат, 1972, 599
251. P.C.J. Gallagher, *Trans. AIME*, **1** (1970) 2429
252. A. Howie, P.R. Swann, *Phil. Mag.*, **6** (1961) 1215

ф. 1
он. 2
гено 382

Исключительное право
изобретения на РАН

Исключительное право

Срок пер. : неограниченно

На 258 месяцев