

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук**

На правах рукописи

Першина Елена Андреевна

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА
ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВА
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Al и Fe**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к. ф. – м. наук, доцент

Матвеев Д.В.

Черноголовка – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	17
1.1. Аморфные материалы	17
1.1.1. Способы получения и условия образования аморфных сплавов.....	18
1.1.2. Характеристики методов получения аморфных сплавов.....	19
1.1.3. Получение аморфных лент.....	20
1.1.4. Явления, происходящие при нагреве аморфных сплавов.....	22
1.2. Общие сведения о нанокристаллических материалах	27
1.2.1. Контролируемая кристаллизация аморфных сплавов.....	27
1.2.2. Аморфно-нанокристаллические сплавы и их преимущества.....	28
1.2.3. Особенности кристаллизации сплава типа Finemet.....	30
1.2.4. Особенности магнитных характеристик нанокристаллических материалов.....	33
1.2.5. Недостатки получения частично нанокристаллических сплавов управляемой кристаллизацией.....	36
1.3. Интенсивная пластическая деформация.....	39
1.3.1. Кручение под высоким давлением.....	41
1.4. Постановка задачи.....	44
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	47
2.1. Методики получения и обработки образцов.....	47
2.1.1. Получение аморфных сплавов.....	47
2.1.2. Деформация образцов.....	48
2.1.3. Термообработка образцов.....	50
2.2. Методы исследования структуры и свойств материалов.....	51
2.2.1. Рентгеноструктурные исследования.....	51
2.2.2. Методы электронной микроскопии.....	54
2.2.2.1. Сканирующая электронная микроскопия.....	54
2.2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ.....	57
2.2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	58
2.2.3. Приготовление образцов для электронной микроскопии.....	62
2.3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии.....	64
2.4. Метод вибрационного магнитометра.....	65
2.5. Измерение механических характеристик.....	68

Глава 3. Эволюция структуры и свойств аморфных сплавов на основе Al в результате термической обработки и ИПД.....	72
3.1. Структура исходных образцов.....	73
3.2. Кристаллизация аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ при нагреве.....	76
3.2.1. Последовательность фазовых превращений в сплаве $Al_{90}Y_{10}$ при нагреве..	76
3.2.1.1. Энергия активации кристаллизации сплава $Al_{90}Y_{10}$	78
3.2.2. Влияние термообработки на морфологию и структуру сплава $Al_{90}Y_{10}$	82
3.2.3. Определение коэффициента диффузии в сплаве $Al_{90}Y_{10}$	96
3.3. Кристаллизация аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ при ИПД.....	101
3.3.1. Эволюция структуры аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ в результате КВД.....	101
3.3.2. Определение коэффициента диффузии в сплаве $Al_{90}Y_{10}$	107
3.4. Механические свойства аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ после КВД.....	113
3.5. Выводы по главе 3.....	118
Глава 4. Эволюция структуры и свойств аморфных сплавов на основе Fe в результате термической обработки и ИПД.....	120
4.1. Структура исходных образцов.....	121
4.2. Кристаллизация аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ при различных обработках.....	123
4.2.1. Эволюция структуры аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ при КВД.....	123
4.2.2. Эволюция структуры аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ при термообработке...	128
4.2.3. Эволюция структуры аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ при других видах обработки.....	134
4.3. Магнитные свойства аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ после КВД.....	139
4.3.1. Влияние образования нанокристаллов при КВД аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ на магнитные свойства.....	139
4.3.2. Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства образцов, подвергнутых КВД.....	144
4.4. Выводы по главе 4.....	147
Заключение.....	149
Список использованной литературы.....	151

Введение

Современный научно-технический прогресс сопровождается, с одной стороны, созданием принципиально новых технологий и процессов, с другой - требует применения более актуальных на сегодняшний день материалов. Одновременно с этим, новейшие технологии позволяют усовершенствовать уже известные материалы или создавать материалы нового поколения. В последние десятилетия появились такие ранее неизвестные материалы, как фуллерены, высокотемпературные сверхпроводящие материалы, квазикристаллы, жидкие кристаллы, аморфные и нанокристаллические сплавы и многие другие, обладающие совершенно новыми свойствами или целым их комплексом. Открытие и разработка этих альтернативных материалов неразрывно связаны с развитием физики твердого тела, материаловедения, физики металлов, поскольку изучение и управление характеристиками этих материалов требует привлечения комплекса самых современных физических методов исследования их структуры и свойств.

После экспериментов быстрого охлаждения металлических расплавов, проведенных в 1960 году группой профессора Дювеза [1], когда впервые наблюдали, что при определенных условиях эксперимента образуется металл, в структуре которого отсутствует кристаллическая решётка, стремительно возрос интерес к аморфным сплавам. Оказалось, что физические свойства аморфного металла совсем не сходны со свойствами известных кристаллических металлов, ввиду структуры замороженной жидкости и отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Эти свойства нового материала с нетипичной структурой предоставили широчайшие возможности разработки оптимальных комбинаций компонентов и условий его создания для получения конкретных физических свойств. На сегодняшний день уже известно огромное количество составов аморфных материалов, которые получают разнообразными способами. В основе всех этих методов получения аморфного материала лежит общий

принцип: переход из жидкого или газообразного состояния в твердое, происходящий с очень большой скоростью.

Благодаря своим уникальным физическим свойствам наиболее интересными для практического применения стали аморфные сплавы на основе Fe и Al. Именно в этих материалах наиболее удачным образом сочетаются фазово-структурная однородность и низкие потери на перемагничивание (в сплавах на основе Fe), высокая прочность и легкость (в сплавах на основе Al).

В связи с бурным развитием космической и авиационной техники, возникла потребность в еще более высокопрочных материалах, но столь же легких и пластичных, как и их предшественники. В результате расцвета радиоэлектроники и энергетики от материалов потребовались большие значения остаточной намагниченности, еще более низкие потери на перемагничивание, возникла необходимость в сочетании очень высоких значений магнитной проницаемости и высокой или даже близкой к нулю магнитострикции. Ввиду того, что такие материалы должны удовлетворять сразу ряду требований и обладать целым комплексом физических свойств, они, как правило, представляют собой сложную многокомпонентную систему. В связи с этим, основной интерес физики конденсированного состояния на сегодняшний день сосредоточен на разработке новых составов или совершенствовании способов изготовления и режимов обработки уже известных материалов, в том числе и аморфных.

Как известно, большинство физических свойств всех твердых тел является структурно-чувствительным. Эта же зависимость работает и для аморфных материалов. При анализе этой зависимости, во-первых, необходимо учитывать, что аморфное состояние само по себе является неравновесным. При получении аморфного материала в нем могут образовываться области с различными типами ближнего порядка, а также области, в которых накапливаются механические напряжения. Во-вторых, особенности структуры и фазового состава оказывают значительное влияние

на физические свойства: механические свойства материала напрямую зависят от уровня напряжений в материале, коррозионные свойства – от состава и состояния поверхностного слоя. Проведение релаксационных отжигов или отжигов в присутствии магнитного поля, а также вылеживание в течение длительного времени позволяют варьировать магнитные свойства аморфных материалов. На магнитные свойства также существенным образом оказывает влияние введение легирующих компонентов. И, наконец, размер структурных составляющих является также решающим параметром, который определяет свойства материалов. В этой связи нанокристаллические сплавы являются крайне интересным классом материалов. Благодаря тому, что размеры объектов в таких материалах находятся в нанометровой области, такие материалы заметно отличаются по структуре, свойствам и поведению как от аморфных, так и от кристаллических материалов с большим размером зерна.

В качестве одного из способов усовершенствования физических свойств аморфных материалов рассматривается создание в них композитной структуры, состоящей одновременно из аморфной матрицы и некоторого количества нанокристаллов. Известно, например, что образование нанокристаллов в аморфных сплавах на основе Fe приводит к заметному улучшению их магнитных характеристик [2]. В частности, частично кристаллические сплавы Fe-Si-B-Cu-Nb (Finemet) имеют хорошие магнитомягкие свойства [2], которые широко применяются в промышленности, а в алюминиевых сплавах удалось получить уникальную коррозионную стойкость, повышенную прочность (выше 1000 МПа) [3; 4].

Традиционный способ получения нанокристаллической и аморфно-нанокристаллической структуры – контролируемая кристаллизация аморфных сплавов. Физико-химические свойства материалов, полученных этим способом, сочетают в себе наиболее привлекательные характеристики как аморфных, так и кристаллических материалов. Однако диапазон составов

аморфных сплавов, пригодных для получения в них нанокристаллической структуры этим способом, ограничен.

В последнее десятилетие с целью кристаллизации аморфных сплавов широко используется пластическая деформация. Такая обработка, как показывают исследования, позволяет значительно расширить группу сплавов, в которых удастся получить нанокристаллическую структуру. В частности, такой вид обработки применим и для аморфных сплавов на основе алюминия с добавлением редкоземельных и переходных металлов. Также в ряде аморфных сплавов (Fe-B, Fe-Si-B) путем деформационного воздействия удастся образовать такую мелкодисперсную структуру, которую обычным нагревом получить не удастся. Вместе с тем, сведений о возможностях формирования такой структуры при деформации аморфных сплавов, ее параметрах и стабильности не так много. Поскольку физические свойства таких материалов, в первую очередь, определяются их структурой, необходимость структурных исследований таких композитных материалов очевидна. Несмотря на это, существует небольшое количество работ об эволюции структуры сплавов на основе Al и Fe при деформации, а также практически отсутствует сравнение структуры таких сплавов после пластической деформации и нагрева. Кроме этого, несмотря на растущее число работ, посвященных методу интенсивной пластической деформации (ИПД), литературные данные о происходящих при этом изменениях магнитных и механических характеристик весьма ограничены и фрагментарны.

Важно также отметить, что до сих пор еще не установлен механизм образования нанокристаллов под действием деформации в аморфных сплавах на основе алюминия и железа. Главным образом, нет информации об изменениях аморфной матрицы в результате деформации и параметрах диффузионного массопереноса, возникающего при таком влиянии на материал.

Знание корреляции структуры и свойств, а также механизма образования структуры при таком воздействии, во-первых, даст более четкое понимание известных свойств аморфных материалов, а, во-вторых, позволит усовершенствовать их, получать материалы с заданными характеристиками, а также создавать новые материалы и устройства на их основе. Таким образом, вопросы, связанные с исследованием структуры и свойств аморфных сплавов на основе алюминия и железа, а также их эволюции в процессе деформационной обработки являются крайне актуальными и определили цели данной диссертационной работы.

Целью настоящей работы является исследование фазовых превращений и эволюции структуры, происходящих в аморфных сплавах: ферромагнитном $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и легком бинарном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при нагреве и пластической деформации, а также установление связи между образующейся структурой и физическими свойствами материалов:

- установление роли деформации и термообработки в процессе формирования структуры;
- определение корреляции между образующейся структурой и физическими свойствами полученного материала.

Для реализации указанных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние пластической деформации методом кручения под высоким давлением на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.
2. Провести сравнительное изучение структуры, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в результате пластической деформации и термообработки, и получить данные о физических процессах, определяющих формирование наноструктуры.
3. Исследовать механические характеристики сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после пластической деформации и их корреляцию с образующейся структурой.
4. Исследовать влияние структуры, образующейся при пластической деформации аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, на его магнитные свойства.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, содержащего общие выводы по результатам проведенных исследований, и списка цитируемой литературы.

Введение содержит общую характеристику работы: в нем обоснована актуальность темы исследования, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. А также сформулированы цели и задачи, которые планировалось решить в ходе исследования, и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике диссертационной работы. Глава посвящена особенностям аморфных материалов и способам их получения, современным методикам создания нанокристаллических материалов на базе аморфных, в том числе, методу интенсивной пластической деформации. Выделены особенности нанокристаллических материалов, полученных данным методом, приведены данные об исследованиях физических свойств таких материалов. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны исследуемые образцы, условия их обработки и подготовки для исследования, а также непосредственно сами методики экспериментальных исследований.

В третьей главе представлены результаты исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии структуры и фазовых превращений лент на основе алюминия после термо- и деформационной обработки. Кроме этого, описаны результаты измерений механических характеристик исследуемых лент и их зависимость от уровня напряжений в материале.

В четвертой главе приведены результаты исследования методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии структуры и фазовых превращений, происходящих в сплаве на основе Fe при нагреве и

деформации. Представлены также результаты измерений магнитных свойств образцов после деформации методом вибрационной магнитометрии и их изменение при снижении уровня остаточных напряжений.

В **заключении** собраны основные результаты, полученные в ходе проведенной исследовательской работы.

На защиту выносятся следующие научные результаты и положения:

1. Результаты исследования структуры и фазовых превращений при нагреве и деформации аморфных сплавов на основе Al и Fe, состав, структура и морфологические особенности выделяющихся кристаллических фаз.
2. Комплекс результатов о кинетике процессов образования нанокристаллов алюминия при нагреве и деформации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$.
3. Экспериментальные результаты о прочностных свойствах аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ и их зависимость от величины деформации.
4. Данные о магнитных гистерезисных свойствах аморфного сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$, их зависимость от величины деформации и условий термообработки.

Научная новизна

1. Экспериментально установлена последовательность фазовых превращений и эволюция структуры аморфных сплавов на основе Al и Fe при пластической деформации:
 - Показано, что при деформации аморфных сплавов образуется наноструктура, параметры которой зависят от условий деформации;
 - Определены состав и структура образующихся кристаллических фаз;
 - На основании сравнения наноструктуры, образующейся при термообработке и деформации, показано, что после деформации

средний размер нанокристаллов меньше, а их максимальная объемная доля больше, чем при термообработке.

- Обнаружено, что при деформации сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ помимо нанокристаллов алюминия образуется метастабильная фаза Al_4Y , параметры решетки которой зависят от условий получения. Выдвинуто предположение, что зависимость параметров решетки данной фазы определяется разным отклонением от стехиометрического состава.
2. Получены и проанализированы новые данные о механизме образования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия и железа при пластической деформации. Показано, что повышенная скорость диффузионных процессов, приводящих к образованию нанокристаллов при деформации, может определяться изменением структуры аморфной фазы или совокупным влиянием изменений структуры аморфной фазы и ее разогрева в процессе деформации. Определены значения эффективного коэффициента диффузии для сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, определяющего образование нанокристаллов при термообработке и деформации, определены энергии активации кристаллизации в деформированном и недеформированном сплаве, предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии, оценена величина разогрева фронта кристаллизации при деформации.
 3. Экспериментально установлена связь механических характеристик и степени деформации аморфного сплава на основе Al. Обнаружена немонотонная зависимость прочностных свойств сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ от величины деформации. Показано, что образование нанокристаллов алюминия приводит к упрочнению сплава до определенной степени деформации ($N = 2$). Полученное максимальное значение микротвердости деформированного сплава вдвое превосходит значение микротвердости сплава в исходном аморфном состоянии. При дальнейшей деформации микротвердость снижается, что связано с образованием фазы Al_4Y .

4. Экспериментально установлена зависимость гистерезисных свойств аморфного сплава на основе Fe от степени деформации. Обнаружено, что образование нанокристаллической структуры при деформации приводит к повышению намагниченности насыщения. Полученное максимальное значение намагниченности насыщения деформированного материала на 40% выше сплава в исходном аморфном состоянии и превосходит значение намагниченности насыщения для классического сплава Finemet. Коэрцитивная сила образцов увеличивается при увеличении степени деформации. Показано, что наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы в результате деформации сплава можно устранить путем последующей термообработки.

Практическая значимость

Проведенные в настоящей работе исследования расширяют понимание процессов, протекающих в аморфных материалах при пластической деформации, а также дают более ясное понимание причин формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах в результате такой обработки. Результаты измерений механических и магнитных свойств исследуемых материалов и установленные закономерности между изменениями этих свойств и условиями деформации и термообработки позволяют создавать новые нанокристаллические материалы с заданными характеристиками. Кроме этого, полученные в настоящей работе данные, дают возможность контролировать качество получаемых материалов, позволяя улучшать свойства этих материалов при помощи подбора соответствующих режимов последующей обработки.

Личный вклад автора

Автор участвовала в определении цели работы и постановке задач исследования, активно принимала участие в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов. Кроме этого, автором проводилась подготовка образцов к рентгенографическим, электронно-микроскопическим и другим исследованиям. Все основные результаты работы получены лично автором. Автором самостоятельно проведены структурные исследования, расчет и анализ электронограмм, термограмм, а также измерение и обработка магнитных и механических свойств образцов. Автор принимала участие в обработке и анализе результатов рентгеноструктурного анализа. Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, неоднократно докладывались автором на международных и российских конференциях.

Автор выражает искреннюю благодарность Матвееву Даниле Викторовичу и Аронину Александру Семеновичу за всестороннюю поддержку, плодотворное обсуждение полученных результатов, внимание и помощь, как в экспериментальной работе, так и при написании диссертационной работы. Отдельная благодарность – Галине Евгеньевне Абросимовой за помощь в проведении и интерпретации рентгеноструктурных исследований, за обсуждение результатов, многочисленные советы и консультации в ходе исследований и при оформлении работы.

Автор также признателен всему коллективу лаборатории структурных исследований за внимательное отношение, содействие и поддержку в работе.

Отдельно хочется поблагодарить Кабанова Юрия Петровича и Горнакова Владимира Степановича за неоценимую помощь в проведении магнитометрических исследований и обсуждении полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

IX Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'11)», Санкт-Петербург, 2011;

Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов, Черноголовка, 2011

12-ая Международная конференция «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Крым, г. Судак, 2012;

VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК - 2012), Черноголовка, 2012;

X Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13)», Санкт-Петербург, 2013;

Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2013), Rhodes, Greece, 2013;

V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2013, Звенигород, 2013;

International Conference “Functional Materials” (ICFM 2013), Ukraine Crimea, Yalta, 2013;

XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2014), Черноголовка, 2014;

6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD6), Metz, France, 2014;

15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials (RQ 15), Shanghai, 2014;

VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК - 2014), Черноголовка, 2014;

Шестая международная конференция "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов", Москва, 2015;

36th Riso International Symposium on Material Science, Denmark, Roskilde, 2015;

VI Международная конференция "Деформация и Разрушение Материалов и Наноматериалов", Москва, 2015;

XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016), Moscow, 2016;

XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2016) и 4-ая Школа молодых ученых "Современные методы электронной микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов", Зеленоград, 2016;

Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ 2016)», Санкт-Петербург, 2016;

IX Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов (ФППК - 2016)», Черноголовка, 2016;

VI Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2016, Москва, 2016.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 7 статьях, опубликованных в международных физических журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus:

1. Исследование условий формирования нанокристаллов в аморфных сплавах на основе железа / Е. А. Першина, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, С. В. Сюсина // Дизайн. Материалы. Технология. - №3(18), 2011. с. 76-79.
2. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy deformation / G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina // Material letters – v. 97, 2013. pp. 15-17.
3. Crystallization features in Al90Y10 amorphous alloy under a various external influence / E. Pershina, G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, V. Tkatch // Materials letters – v. 134, 2014. pp. 60-63.
4. Эволюция магнитных свойств аморфного сплава Fe78Si13B9 при деформации и последующей термообработке / Е.А. Першина, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Д.В. Матвеев // Физика твердого тела – т. 57, вып. 2, 2015. с. 224-227.
5. Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys / G. Abrosimova, D. Matveev, E. Pershina, A. Aronin // Materials letters – v. 183, 2016. pp. 131-134.
6. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch and G. Abrosimova. Nanocrystal Formation in Light Metallic Glasses at Heating and Deformation // Rev Adv Mater Sci - v. 46, # 1, 2016. pp. 53-69.
7. Aronin, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova. "The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization". – J. All. Comp., v. 715, 2017, pp. 176-183.

1. Литературный обзор

1.1. Аморфные материалы

Аморфные материалы, открытые впервые порядка 50 лет назад, до сих пор активно изучаются наравне с другими металлическими материалами. Столь высокий интерес к аморфным сплавам обусловлен их неповторимыми характеристиками по сравнению с кристаллическими материалами, которые имеют широкое практическое приложение.

В случае металлических стекол существенную проблему составляет описание их структуры. Дело в том, что структуру аморфного сплава можно описать только статически: в нем нет элементарных ячеек, а также различно окружение отдельных, химически идентичных атомов. Обычно аморфные материалы характеризуют отсутствием дальнего порядка (отсутствием трансляционной периодичности в расположении атомов). В то же время, атомы таких материалов распределены в пространстве не случайно, а имеется дальний порядок, как в кристаллах.

Полученные в ходе многих успешных экспериментов характеристики свойств аморфных материалов обусловили повышенный интерес к практическому применению этих материалов. После того, как в 1970 г. появилась основная техника изготовления непрерывных аморфных лент, было установлено, что сплавы, хрупкие в кристаллическом состоянии, при аморфизации приобретают высокую пластичность и прочность [5; 6]. После этого были открыты и многие другие интересные свойства аморфных сплавов. Наибольшее внимание привлекают магнитные аморфные материалы как основа для сердечников трансформаторов, магнитных головок, магнитных фильтров и датчиков, а также легкие конструкционные материалы.

1.1.1. Способы получения и условия образования аморфных сплавов

При подборе состава сплава для получения аморфного материала необходимо учитывать несколько критериев. Аморфное состояние достигается в некоторых неметаллических материалах, в которых природа межатомных связей накладывает ограничения на скорость, с которой необходимо осуществить атомные или молекулярные перестройки для образования термодинамически равновесного состояния при охлаждении [7]. В металлических же сплавах скорость атомных перестроек очень велика, поэтому для получения металлического материала в аморфном состоянии необходимы очень высокие скорости охлаждения расплава для того, чтобы предотвратить протекание процесса кристаллизации. Для каждой жидкости существует критическая скорость охлаждения R_c , необходимая при стекловании. Для жидкости высокой степени чистоты R_c можно предсказать. Согласно общей теории зарождения и роста зародышей [8] при любой температуре T имеется определенное количество кристаллов, для зарождения которых требуется некоторое время t . При охлаждении ниже температуры плавления T_m (T_m – температура фазового перехода жидкость-кристалл) жидкость кристаллизуется или образует стекло. Если охлаждение происходит в течение достаточно долгого времени, то при температуре затвердевания T_m расплав кристаллизуется. Переход в стеклообразное состояние происходит вблизи температуры стеклования T_g , в узком интервале температур: если разница между T_m и T_g минимальна. В этой области вязкость жидкости очень быстро возрастает, в результате чего движение атомов затруднено, время релаксации атомных перестроек довольно большое, следовательно, образовавшаяся разупорядоченная конфигурация атомов «замораживается».

Кроме того, было установлено, что если растет разность размеров атомов или их валентностей и, следовательно, растет разность, то

увеличивается и взаимодействие атомов, что ведет к образованию стабильных интерметаллических соединений типа A_3B , A_2B или AB , что снижает температуру плавления сплава, и, следовательно, резко повышает и стабильность, и аморфизуемость сплавов. Чистые одноатомные металлические жидкости в редких случаях закаляются до аморфного состояния. Большинство же металлических стекол, известных на сегодняшний день, получают при больших закалочных скоростях (приблизительно 10^6 К/с) и имеют состав, близкий к эвтектическому. Таким образом, все аморфизующиеся аморфные сплавы имеют 2 важные особенности: сильное взаимодействие между атомами входящих в состав расплава элементов и относительно низкие точки плавления.

1.1.2. Характеристики методов получения аморфных сплавов

Существуют три основные большие группы способов получения аморфных структур в зависимости от агрегатного состояния вещества – прекурсора для аморфного материала: осаждение металла из газовой фазы; затвердевание жидкого металла; введение дефектов в металлический кристалл [9]. Первую группу составляют методы вакуумного испарения и конденсации, катодного распыления, газотермического напыления и др. Во вторую группу относят разнообразные методы заковки из жидкого состояния, электролитическое и химическое осаждение из расплава, лазерное стеклование и др. К третьей группе относятся ионная имплантация и нейтронное облучение, механическое воздействие. Использование данных методов позволяет получать аморфные ленты, проволоку или порошки. Подробное описание соответствующих методов приведено во многих работах, в частности в [8; 10; 11].

Все образцы, рассматриваемые в данной работе, были получены методом заковки из жидкого состояния. Самый распространенный метод – метод спиннингования, при котором жидкий расплав соответствующего

состава подается на быстродвигающуюся поверхность под давлением инертного газа. Этот метод используется для промышленного производства аморфных металлов. На выходе в данном методе получают аморфные ленты контролируемой толщины и ширины.

1.1.3. Получение аморфных лент

Основной принцип получения аморфных материалов путем быстрой закалки из расплава состоит в том, что жидкость при контакте с холодной поверхностью очень быстро превращается из капли или струи в тонкий слой материала – тонкие пластины или ленты. Схемы основных устройств, реализующих данные методы, приведены на рисунках 1.1 и 1.2.

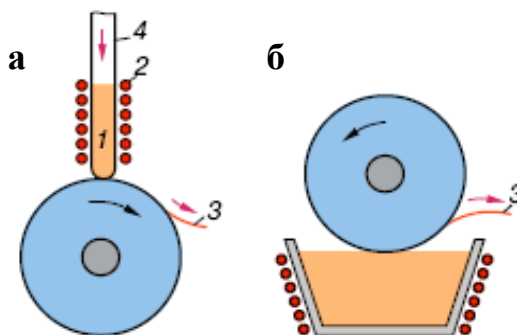


Рисунок 1.1. Схемы устройств для получения аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния [12]:

- а) нанесение расплава на вращающийся металлический диск или цилиндр
- б) извлечение расплава вращающимся диском.

1 – расплав, 2 – нагревательное устройство (индукционная печь),
3 – лента аморфного сплава, 4 – кварцевая трубка.

Расплав, полученный в индукционной печи, вытекает под давлением нейтрального газа (около 0,2 атм.) через сопло (рисунок 1а). При попадании на быстровращающуюся охлаждаемую металлическую подложку расплав затвердевает в виде непрерывной ленты контролируемой ширины и толщины. Подложки изготавливают из материала, обладающего хорошей теплопроводностью (медь, бронза, латунь). Скорости охлаждения,

достигаемые с помощью соответствующих устройств, составляют около $10^5 - 10^6$ К/с.

Также аморфную структуру можно получить, извлекая расплав быстро вращающимся диском (рисунок 1б). Заостренный обод диска захватывает расплав, который при контакте с диском затвердевает и самопроизвольно отделяется в виде коротких проволочек. Для обеспечения требуемых высоких скоростей охлаждения расплава частота вращения диска подбирается так, чтобы линейная скорость обода была не менее 50 м/с.

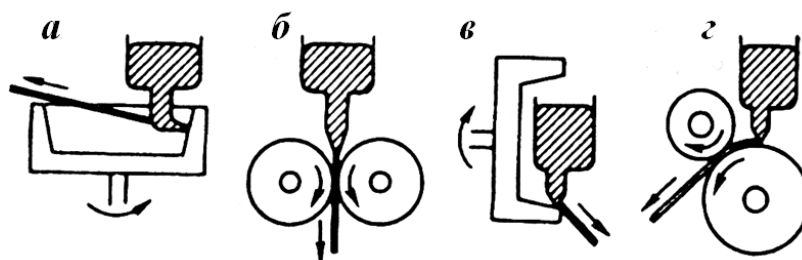


Рисунок 1.2. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава:

- а) центробежная закалка; б) прокатка расплава; в) центробежная закалка;
г) планетарная закалка.

Важной особенностью приведенных методов является то, что при центробежной закалке (рисунок 1.2 а, в) и закалке с помощью диска (рисунок 1.1) расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой в данных методах является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с диском. Метод прокатки расплава (рисунок 1.2 б, г) позволяет получить хорошее качество обеих сторон ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи.

Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, так как есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов. При центробежной закалке ширина ленты составляет до 5 мм, при прокатке получают ленты шириной 10 мм и более. Для метода закалки на диске требуется более простая аппаратура, что позволяет в

широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров сопла. Данный метод позволяет изготавливать как узкие ленты (0,1–0,2 мм), так и широкие (до 100 мм). Точность поддержания ширины ± 3 мкм.

Кроме того, существуют ограничения методов по скорости охлаждения [11]. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, то есть зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Большое значение имеет правильный выбор угла подачи расплава на диск, позволяющий увеличить длительность контакта металла с холодильником.

1.1.4. Явления, происходящие при нагреве аморфных сплавов

Металлические стекла, каким бы способом они ни были приготовлены, не находятся в состоянии конфигурационного равновесия, а медленно релаксируют к метастабильному аморфному состоянию с меньшей энергией. Это метастабильное состояние в силу своей природы имеет возможность переходить в более стабильное кристаллическое состояние. Превращения, происходящие при нагреве, весьма разнообразны, грубо их можно разделить на два типа: кристаллизация и релаксация. Считается, что релаксация в аморфных сплавах происходит путем отжига дефектов, за счет изменения свободного объема или путем изменения топологического или композиционного ближнего порядка [6; 13; 14].

Кристаллизация аморфных сплавов происходит в основном по пути процессов зарождения и роста кристаллов [8; 11] при определенной температуре. Аморфные материалы – это, как правило, сплавы, поэтому переход метастабильной аморфной фазы в кристаллические фазы может происходить, в зависимости от концентрации, путем различных реакций. В качестве примера на рисунке 1.3 приведена схема зависимости свободной энергии сплава от концентрации бора, а на рисунке 1.4 – схема типов

реакций кристаллизации для металлических сплавов системы Fe-B. За пример взята именно система Fe-B, поскольку приведенное поведение характерно не только для данного сплава, а является более общим.

Полиморфная кристаллизация – кристаллизация, при которой аморфный сплав без всякого изменения концентрации переходит в перенасыщенный сплав или метастабильное или стабильное кристаллическое соединение. Такая реакция может происходить только в области концентраций, соответствующих чистым элементам или соединениям. Поскольку во время этой реакции кристаллизуются перенасыщенные фазы, они распадаются вследствие соответствующих реакций осаждения, а метастабильные кристаллические соединения претерпевают фазовый переход в стабильные равновесные фазы. Как показано на рисунке 1.3, такие реакции могут происходить в области высоких концентраций железа (реакция 1 – полиморфная кристаллизация α -железа) и вблизи состава Fe_3B (реакция 4 – полиморфная кристаллизация Fe_3B).

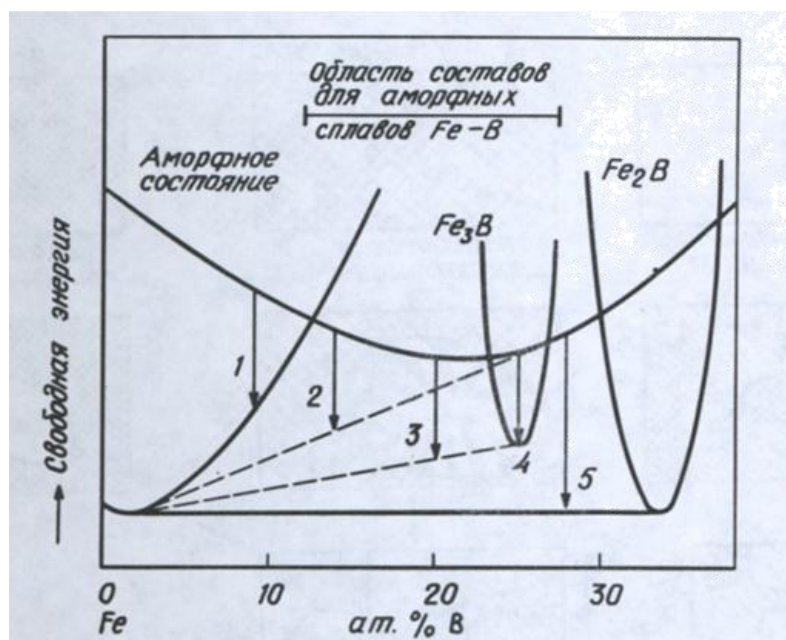


Рисунок 1.3. Гипотетическая диаграмма зависимости свободной энергии от концентрации для различных фаз в сплаве Fe-B [8].

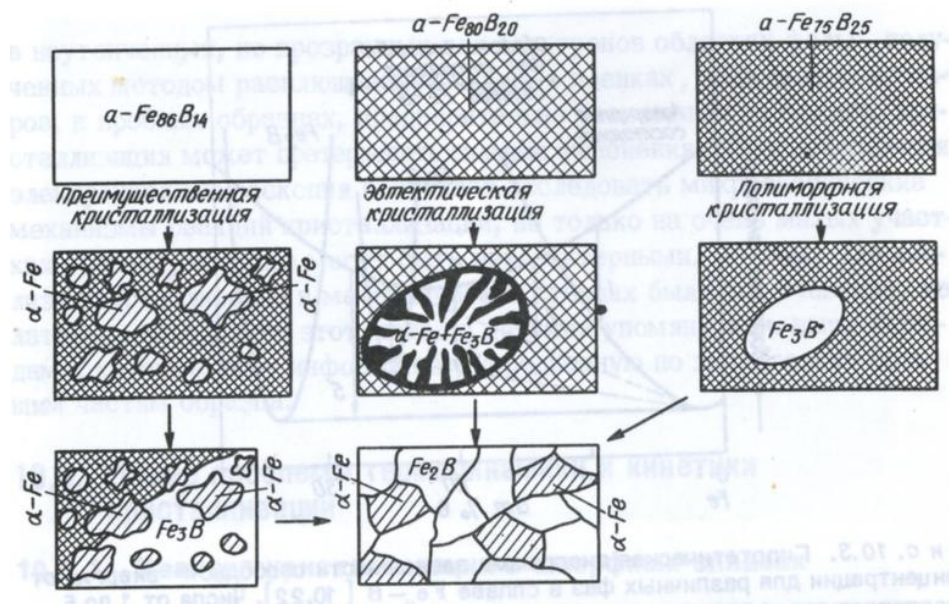


Рисунок 1.4. Схематическое изображение типичных реакций кристаллизации в аморфных сплавах Fe-B в зависимости от содержания бора[8].

В аморфных сплавах типа металл-металлоид, где образование аморфной структуры ограничено узким концентрационным интервалом, полиморфная кристаллизация с образованием равновесной фазы не наблюдается. Примером этого является образование тетрагональной фазы Fe₃B в сплавах Fe-B, содержащих 24-26% (ат.)

Преимущественная (первичная) кристаллизация одной из фаз, например α-Fe (реакция 2). При такой реакции аморфная фаза обогащается бором, пока дальнейшая кристаллизация не прекратится при достижении метастабильного равновесия системы α-Fe + аморфный сплав Fe-B. Эта аморфная матрица может при более высоких температурах испытать превращение, обусловленное одним из описываемых здесь механизмов. На дисперсной основной кристаллической фазе может предпочтительно происходить зарождение при последующей кристаллизации аморфной матрицы.

Первичная кристаллизация фазы иного состава из аморфного состояния является первоначальной стадией кристаллизации многих

аморфных сплавов. На первичной стадии может образовываться ограниченный по составу твердый раствор или промежуточная фаза. Скорость роста первичных кристаллов зависит от их морфологии. При стабильности на межфазной границе рост изменяется по параболическому закону. В данном случае средний радиус кристалла линейно возрастает с корнем квадратным из времени.

Эвтектическая кристаллизация, то есть одновременная кристаллизация нескольких кристаллических фаз путем скачкообразной реакции (реакция 3). Такая реакция характеризуется наибольшей движущей силой и может происходить между двумя стабильными фазами во всей области концентраций. По обе стороны фронта реакции концентрация одинакова. На фронте реакции два компонента разделяются на две фазы, поэтому такая реакция продолжается более длительное время, чем полиморфная реакция, то есть реакция без разделения компонентов.

При больших переохлаждениях концентрационный интервал, в котором может наблюдаться эвтектический рост, в большинстве случаев велик, например, от 17 до 24 % (ат.) в сплаве Fe-B, и, следовательно, является распространенным механизмом распада в аморфных сплавах.

Как и полиморфная кристаллизация, эвтектическое превращение является непрерывным. Общий состав кристаллов и аморфной матрицы одинаков, а матрица остаётся без изменений до тех пор, пока межфазная граница не поглотит её. Для таких превращений скорость роста кристаллов не зависит от времени до момента прочного соприкосновения кристаллов.

Наличие различных способов кристаллизации всевозможных сплавов и особенности отдельных материалов указывают на то, что процессы, происходящие при нагреве аморфных сплавов, сложным образом накладываются друг на друга. Поскольку довольно сложно разделить вклад каждого из этих процессов, до сих пор нет ясного понимания всех явлений, связанных с нагревом металлических стекол. При рассмотрении термической стабильности аморфных сплавов основным является вопрос: какие

изменения происходят в структуре данного материала при нагревании его до определенной температуры? Известно, что свойства стекла являются функциями скорости закалки, и что даже наиболее быстро закаленное стекло далеко от структуры «идеального стекла». Значит, структура любого аморфного материала при отжиге ниже температуры стеклования (T_g) должна релаксировать к недостижимому идеальному состоянию, поскольку в таком случае подвижность атомов пренебрежимо мала. При этом многочисленные эксперименты показывают, что процесс кристаллизации заметно сказывается на наиболее значимых свойствах аморфных материалов (магнитные характеристики, твердость и прочность, сопротивление коррозии) [15]. Поэтому становится очевидным, что, регулируя кристаллизацию, можно определять определенные свойства аморфных сплавов, а значит и регулировать пределы использования металлических стекол.

1.2. Общие сведения о нанокристаллических материалах

Нанокристаллическими материалами, согласно общепринятым представлениям, называются сплавы с малым размером зерна (до 50 нм) [11]. В таких материалах от 2 до 50% объема приходится на межзеренные или межфазные границы [16]. Такие структуры могут быть разного сорта: частично кристаллические или полностью кристаллические. Как известно, многие функционально важные свойства материалов напрямую зависят от размера кристаллов в материале. И действительно, было обнаружено, что многие свойства нанокристаллических материалов кардинально отличаются и от свойств обычных поликристаллов, и от свойств аморфных сплавов [17; 18]. Именно поэтому особый интерес к нанокристаллическому состоянию вызван, прежде всего, наличием размерного эффекта и возможностью значительной модификации или даже принципиального изменения свойств уже известных материалов.

Такие материалы могут быть получены различными способами: компактированием порошков (холодное и горячее прессование, высокотемпературное спекание, электроспекание, горячая экструзия и т.д.), осаждением на подложку, лазерным оплавлением, механическим легированием, кристаллизацией аморфных сплавов [19–21], а также при помощи интенсивной пластической деформации [22].

1.2.1. Контролируемая кристаллизация аморфных сплавов

Получения нанокристаллической структуры контролируемой кристаллизацией аморфных сплавов обладает рядом преимуществ перед другими способами получения. Путем управляемой кристаллизации можно создать материалы с различным размером и долей кристаллической фазы. Такие материалы исключительно привлекательны с точки зрения свойств, которыми они обладают, а также интересны с научной точки зрения.

Процесс кристаллизации происходит в условиях постоянного подвода тепла (отжиг) и в условиях дополнительного локального тепловыделения, связанного с процессом кристаллизации. Вследствие этого формируется смесь аморфной и кристаллической фаз [23].

Основными плюсами данного метода является простота его осуществления и легкость контроля кристаллизации посредством подбора необходимых параметров термообработки: температуры и времени отжига. Причем, изменяя условия отжига, можно контролировать размер зерна в довольно широких пределах [21]. Кроме того, важно отметить, что отжиг приводит к образованию кристаллической структуры во всех сплавах, в которых удастся получить аморфное состояние. Также при помощи отжига возможно получение непористых материалов с гомогенной структурой.

1.2.2. Аморфно-нанокристаллические сплавы и их преимущества

Метод контролируемой кристаллизации аморфных материалов позволяет получать как полностью закристаллизованные, так и частично закристаллизованные материалы с нанокристаллами, распределенными в аморфной матрице. Достаточное количество работ содержит результаты основных исследований, отражающих условия, при которых в аморфных материалах формируется мелкозернистая структура. Важно отметить, что при помощи 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 для изучения свойств. Частично кристаллические сплавы, полученные данным методом, привлекают к себе особый интерес, поскольку получившиеся материалы обладают уникальным комплексом свойств: они сочетают в себе наиболее привлекательные характеристики аморфных и кристаллических материалов.

Частичная кристаллизация значительно повышает значение упругих модулей материала. Оказалось, что механические свойства (микротвердость, предел прочности) таких композитов могут в 1,5-3 раза превышать свойства материала в аморфном или в поликристаллическом состоянии. При этом пластичность остается достаточно высокой – существенно выше, чем в аморфном состоянии. Таким образом, если для тех или иных нужд необходим материал, обладающий не только высокой прочностью и вязкостью, но и достаточно высокими значениями модуля Юнга и модуля сдвига, то целесообразно использовать материал именно с аморфно – кристаллической структурой [24].

Как известно, аморфные материалы на основе железа благодаря хорошим магнитным характеристикам выделены в отдельную группу среди прочих аморфных сплавов. Управляемая кристаллизация ряда аморфных сплавов (Fe–B, Fe–B–Si, Fe–Cu–Nb–Si–B, (Fe–Mo)–Si–B, Fe–Cu–Zr–B, Fe–Co–Zr–Nb–B–Cu) изучена во многих работах. Показано, что прекрасные магнитомягкие свойства данных материалов зависят от доли образовавшихся нанокристаллов и их размера, который не должен превосходить длину ферромагнитного взаимодействия ($L_{ex} \approx 40 \text{ nm}$). Высокая магнитная проницаемость этих сплавов зависит от соотношения обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии, возникшей из-за наличия двухфазной структуры (ферромагнитные зерна α -Fe(Si) размера около 10 нм, окруженные остатками ферромагнитной аморфной фазы). Так, например, нанокристаллические материалы типа FINEMET ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$), $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ и $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ из-за большого содержания в них Fe проявляют намагниченность насыщения около 1,5-1,6 Т. При этом данные материалы обладают малой коэрцитивной силой (0.5 – 1 А/м) [25; 26].

1.2.3. Особенности кристаллизации сплава типа Finemet

Yoshizawa и др. в 1988 году предложили способ получения материалов с хорошими магнитомягкими свойствами из аморфных сплавов на основе Fe. Известно, что M_s кристаллических сплавов больше, чем у аморфных сплавов, поэтому, ожидалось, что замена части аморфной фазы на кристаллическую должна привести к увеличению намагниченности насыщения. Действительно, оказалось, что частичная кристаллизация некоторых аморфных сплавов позволяет в ряде случаев получить материал, свойства которого не уступают и даже превосходят свойства предшественника [25]. Например, при нанокристаллизации некоторых сплавов на основе железа в конечном итоге получается материал, который сочетает в себе лучшие свойства магнитомягких материалов: высокую намагниченность насыщения, как у кристаллических сплавов на основе железа, и при этом стремящиеся к нулю магнитострикцию и анизотропию, как в сплавах на основе кобальта. Более того, обнаружено, что магнитные свойства нанокристаллических ферромагнитных сплавов более стабильны, чем у классических металлических стекол [27; 28].

Долгое время одним из наиболее распространенных способов получения частично нанокристаллической структуры оставалась термообработка выше температуры кристаллизации. При этом для каждого сплава подбираются определенные длительность и температуры отжига, поскольку и скорость зарождения, и скорость роста образующихся кристаллов строго зависят от этих характеристик. Сначала получают аморфный материал, например, при помощи метода закалки расплава на быстродвижущуюся поверхность, который впоследствии отжигают при определенных условиях для получения наноструктуры. Чтобы в итоге получить сплав с желаемыми характеристиками, нужно особенно аккуратно соблюдать условия эксперимента (рисунок 1.5). Поскольку аморфная

структура однородна по всему объему, то данные условия отжига приводят к созданию мелкодисперсной однородной структуры в сплаве.

Примером сплава с перспективными магнитомягкими свойствами, полученными таким способом, является группа металлических стекол типа металл - металлоид, названная FINEMET [25]. Данный материал получают из хорошо известного полностью аморфного сплава Fe-Si-B с добавлением Cu и Nb для получения наноструктуры. Типичный состав сплава: $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$.

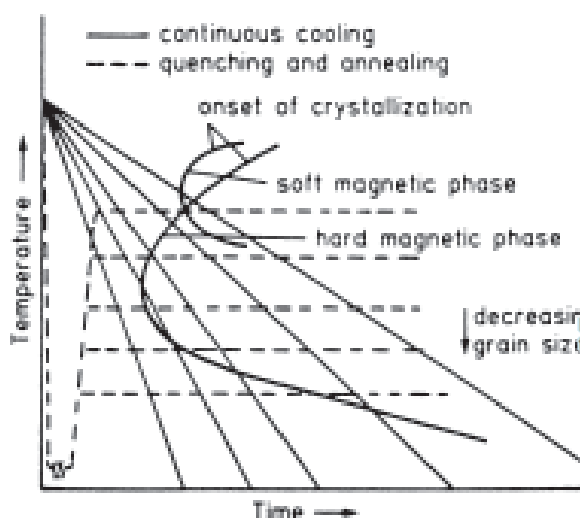


Рисунок 1.5. Схематическая диаграмма время-температура-превращение для магнитных аморфных материалов [29].

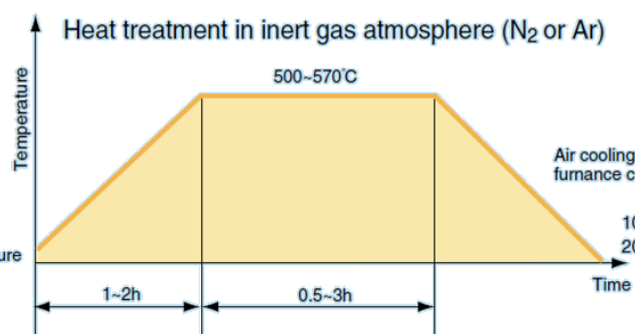


Рисунок 1.6. Схематическая диаграмма типичных условий отжига для получения нанокристаллического сплава FINEMET.

На рисунке 1.6 представлена классическая схема термообработки аморфного материала на основе Fe для получения нанокристаллического материала FINEMET. В исходном состоянии этот материал является аморфным, а после отжига при температурах 520 - 560⁰С в течение часа становится нанокристаллическим магнитомягким материалом с высоким уровнем магнитных свойств. Сплав имеет две температуры кристаллизации: 510⁰С, выше которой образуются нанокристаллы, и 570⁰С, выше которой кристаллизуется окружение первичных нанокристаллов, обогащенное ниобием, а также происходит быстрый рост зерен и ухудшение магнитных

свойств материала. В результате образуется однородная структура, состоящая из относительно одинаковых по размеру ($D \sim 10 - 15$ нм) нанокристаллов α - Fe, равномерно распределенных в остаточной аморфной матрице.

Роль Cu и Nb в нанокристаллизации данного сплава являлась предметом большого количества исследований. В ранних статьях Yoshizawa и др. утверждалось, что присутствие Cu в сплаве Fe-Si-B приводит к снижению температуры кристаллизации фазы α - Fe(Si), однако этот факт не был подтвержден экспериментально. Позже Нопо и др. [30; 31], с помощью метода полевой ионной микроскопии (APFIM) показали, что в данном сплаве при очень малых временах отжига формируются кластеры, обогащенные медью. Еще позже с развитием EXAFS методики Kim и др. [32] обнаружил, что образующиеся в результате отжига кластеры имеют ГЦК структуру, причем образуются они при температуре намного ниже, чем происходит кристаллизация фазы α - Fe(Si).

Другие исследования Ayers и др. [33–35] также подтвердили образование нанокристаллов, обогащенных Cu, на ранних стадиях термообработки. Кроме того, в данной работе было установлено образование уже в исходном материале кластеров ГЦК Cu размером порядка одной ГЦК ячейки (около 5 нм). При последующем отжиге материала в нем происходит рост уже имевшихся кластеров и образование новых на ранней стадии отжига (размером менее 8 нм), тем самым в сплаве увеличивается количество мест облегченного зарождения кристаллической фазы железа. При дополнительном добавлении в состав сплава Nb ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$) происходило образование обогащенных медью кластеров гораздо меньшего размера, чем в сплаве без ниобия ($\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$).

Кроме того, легирование меди способствует сдвигу обоих изотермических максимумов на кривой ДСК в сторону высоких температур. Таким образом проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что введенная в сплав Fe-Si-B медь играет роль сайтов гетерогенного

зарождения фазы α - Fe(Si), а добавление ниобия затрудняет образование ОЦК твердого раствора α - Fe(Si) на первой стадии и боридных фаз на второй стадии кристаллизации. Схематически весь процесс кристаллизации сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ показан на рисунке 1.7.

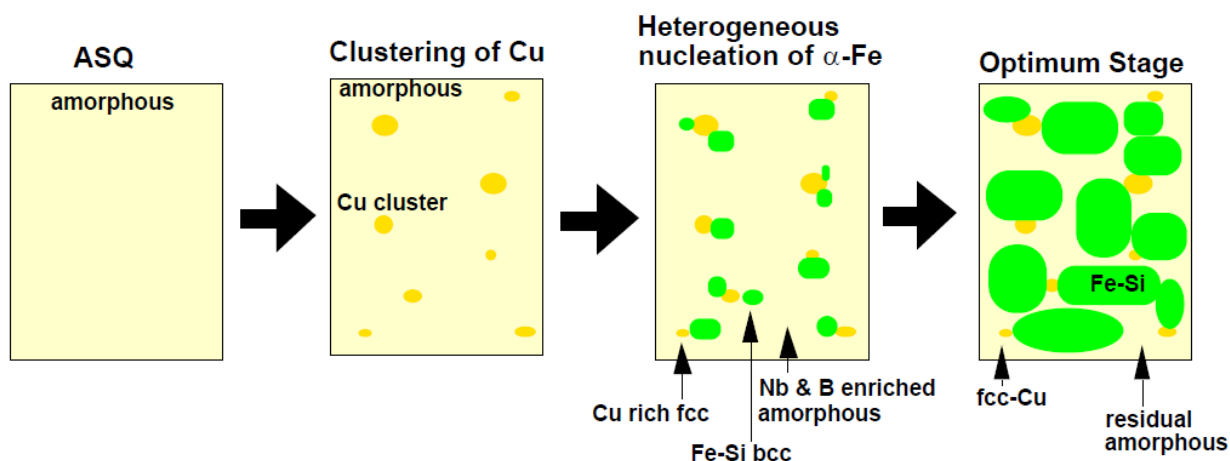


Рисунок 1.7. Схематическое изображение процесса кристаллизации сплава Finemet [31].

В результате такого специфического подбора элементов, составляющих сплав, и способа его обработки получается материал с очень высокими магнитными свойствами. Например, начальная проницаемость μ_0 и коэрцитивная сила H_c могут достигать 10^5 и 0.5 А/м, соответственно. Причем, в зависимости от вариаций химического состава и условий термообработки сплавы типа Finemet демонстрируют широкий диапазон магнитных свойств, а форма петли изменяется от пологой до прямоугольной.

1.2.4. Особенности магнитных характеристик нанокристаллических материалов

Как известно, в основе классического принципа создания магнитомягких материалов лежат определенные требования: такие материалы должны обладать наименьшим возможным значением коэрцитивной силы при крайне высокой намагниченности насыщения [36].

Экспериментально было определено, что в нанокристаллических и аморфных сплавах на основе Fe существует специфическая зависимость коэрцитивной силы H_C от среднего размера зерна, точнее от $1/D$ (Рисунок 1.8а).

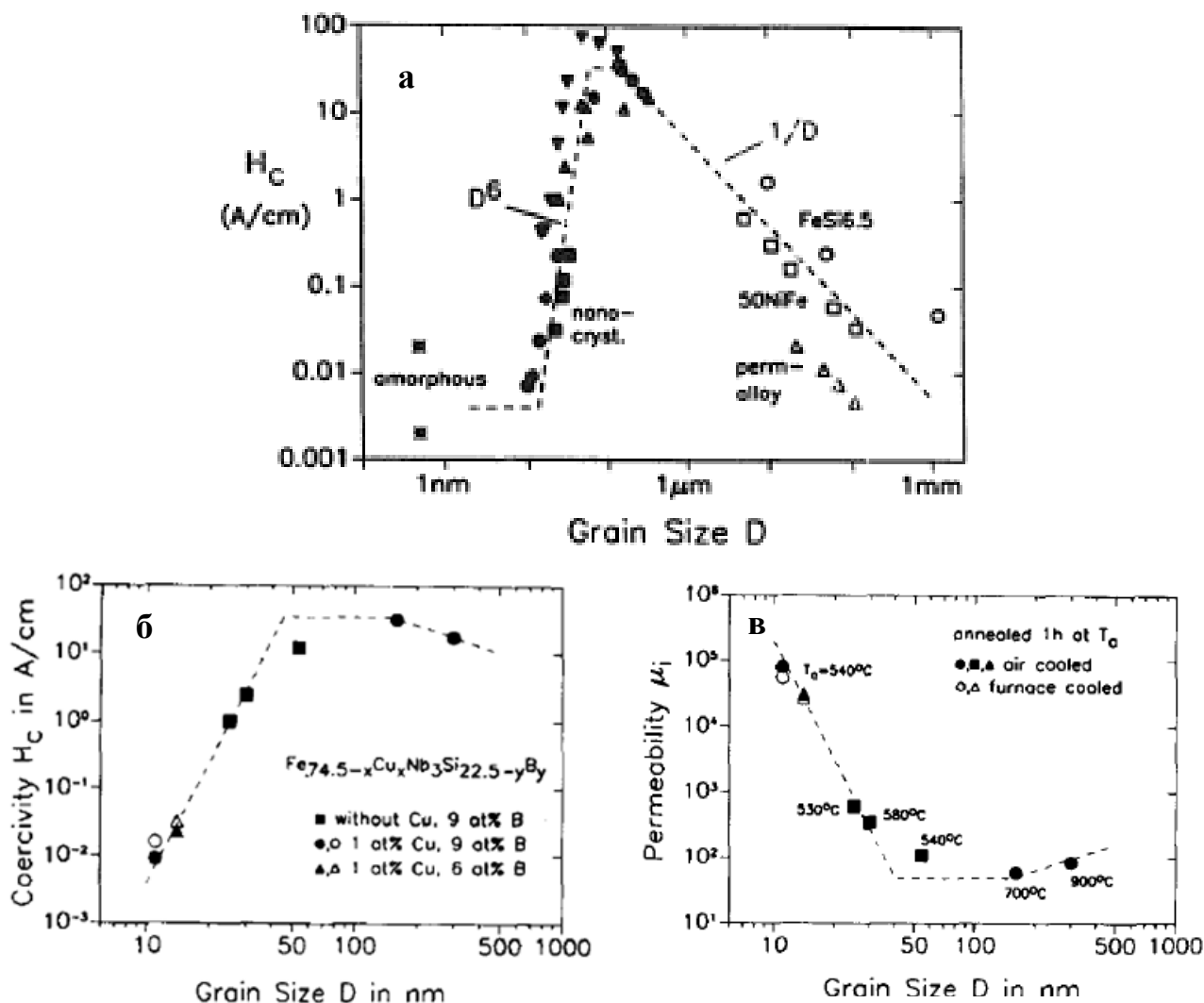


Рисунок 1.8. а) Зависимость коэрцитивной силы H_C от размера зерна D для различных металлических сплавов. Данные для нанокристаллических сплавов приведены для материалов: FeNbSiB ($\blacktriangle$), FeCuNbSiB ($\bullet$), FeCuVSiB ($\blacklozenge$), FeZrB ($\blacksquare$), FeCoZr ($\blacktriangledown$). б) Зависимость коэрцитивной силы H_C и начальной проницаемости μ_i от среднего размера зерна D . Прерывистая линия - теоретический расчет [17].

Из данной зависимости следует, что для того, чтобы сплав обладал хорошими магнитомягкими свойствами, размер зерна должен быть очень

большим [37]. В то же время, самые маленькие значения коэрцитивной силы демонстрируют аморфные сплавы, где размер "зерна" имеет порядок межатомного расстояния, а также нанокристаллические сплавы типа Finemet, где размер зерна $D < 15$ нм (Рисунок 1.8б) [17]. Начальная проницаемость, будучи обратно пропорциональной к H_c , показывает в таких материалах обратное поведение (рисунок 1.8в).

В общем случае для того, чтобы сплав проявлял высокие магнитные характеристики, необходимы следующие условия: во-первых, стремление к нулю энергии магнито-кристаллической анизотропии, а, во-вторых, - малость магнитострикции насыщения. Магнито-кристаллическая анизотропия, в свою очередь, напрямую связана с размером кристаллов в материале посредством длины ферромагнитного взаимодействия (L_{ex}^0):

$$L_{ex}^0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.1)$$

L_{ex}^0 – это размер области, в пределах которой магнитные моменты выстраиваются параллельно друг другу вследствие обменного взаимодействия при приложении внешнего магнитного поля, K_1 – константа магнито-кристаллической анизотропии, A – параметр обменного взаимодействия. Herzer показал, что магнито-кристаллическая анизотропия нанокристаллических материалов практически стремится к нулю в случае, если размер зерен в них заметно меньше, чем величина L_{ex}^0 . Именно при таких условиях один домен включает в себя сразу несколько кристаллов, а значит эффективная анизотропия определяется усреднением по данным кристаллам и, следовательно, имеет меньшее значение. В работе [38] было установлено, что в сплаве Fe-Si высоких показателей магнитных характеристик удастся достичь, когда средний размер кристаллов составляет порядка 10 нм, а $L_{ex}^0 \approx 35$ нм [28].

На величину магнитострикции ферромагнитного нанокристаллического сплава в большей степени влияет состав аморфной

матрицы, типы образующихся кристаллических фаз и их объемная доля в образце. Магнитострикция аморфно-нанокристаллического сплава определяется по балансу между кристаллами, обладающих отрицательной магнитострикцией, и аморфной матрицей с положительной магнитострикцией.

1.2.5. Недостатки получения частично нанокристаллических сплавов управляемой кристаллизацией

Несмотря на очевидные преимущества частично кристаллических материалов, полученных методом контролируемой кристаллизации аморфных сплавов, имеются некоторые существенные недостатки. Большая часть аморфных сплавов характеризуется настолько большой скоростью кристаллизации, что при отжиге в течение даже очень короткого времени образуется структура с достаточно крупными зернами. Как уже было показано выше, материалы с такой структурой не могут характеризоваться высокими значениями магнитных характеристик. Для управления процессом зарождения и роста кристаллов в состав таких аморфных сплавов вводят добавки (например, в сплавах Fe-Si-B - медь и ниобий). В этом случае отжиг при необходимых условиях приводит к формированию мелкокристаллической структуры сплава, а не крупных зерен, что позволяет получить хорошие магнитные характеристики, в том числе H_c . Однако высокие значения намагниченности насыщения проявляют только те сплавы на основе железа, состав которых, насколько это возможно, близок к чистому железу, а любые введенные примеси заметно снижают значение намагниченности насыщения. Кроме того, такие дополнительные добавки, как например Nb, являются довольно дорогостоящими элементами.

Кроме того, большая часть аморфных сплавов, используемых в качестве прекурсоров, как правило, имеет сложный химический состав, что на диаграммах фазового равновесия соответствует глубокой эвтектике.

Нагрев таких сплавов приводит к одновременному образованию сразу нескольких фаз. В этом случае структура является многофазной, что усложняет ее исследование, а главное - не позволяет добиться желаемых свойств материала из-за влияния друг на друга выделяющихся фаз. Так, например, в сплавах типа Finemet при подборе состава сплава должно выполняться следующее требование: в результате термообработки должны выделяться только кристаллы α - Fe(Si), иначе не будут получены максимально возможные магнитные свойства, которые потенциально способен давать данный сплав на основе железа.

В-третьих, создание частично нанокристаллических сплавов и контроль за их свойствами невозможны без детального понимания процессов, происходящих при кристаллизации исходных аморфных сплавов. В частности, было установлено, что нанокристаллическую структуру удастся получить только в тех аморфных сплавах, которые кристаллизуются по первичному механизму. Данное требование также резко ограничивает круг сплавов, которые следует использовать для получения хорошего магнитомягкого материала.

Размерный фактор тоже крайне важен в данном вопросе. Главный недостаток данного метода получения нанокристаллических материалов – в необходимости иметь в качестве исходного материала аморфный сплав. Как известно, такие материалы в основном получают в виде лент или других объектов с тонким сечением (10 – 100 мкм для быстрозакаленных лент или порошков). Такие геометрические размеры образцов создают определенные трудности для осуществления эффективного теплоотвода при получении.

Таким образом, термообработка не является универсальным способом получения материалов из аморфной структуры. Для некоторых составов сплавов необходим более подходящий способ влияния на структуру, причем на структуру первоначального состава сплава.

В качестве такого способа отлично подошел метод, получивший широкое распространение совсем недавно, - метод интенсивной

пластической деформации (ИПД). В результате такой обработки получается аморфно-нанокристаллическая структура, представляющая собой нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице. Данный метод оказался особенно актуален для обработки сплавов системы Fe-Si-B, поскольку позволяет получить отличные магнитные характеристики без добавления каких-либо элементов в состав сплава, негативно влияющих на магнитные свойства сплава [39].

1.3. Интенсивная пластическая деформация

Первые работы Холла [40] и Петча [41] обратили пристальное внимание исследователей и инженеров на мелкозернистые материалы. Было обнаружено, что при уменьшении размеров зерна материалы способны к пластической деформации при определенных температурах и высоких напряжениях деформации. Позднее Гляйтер ввел в научную литературу понятие нанокристаллических материалов [16]. Основная особенность таких материалов, согласно Гляйтеру, заключалась в том, что они, обладая малым размером зерна (до 100 нм) и высокой долей границ зерен с особой атомной структурой, должны проявлять необычайно высокие физические свойства [17]. Вскоре быстрыми темпами развилось не только само понятие нанокристаллических материалов и знания о них, но и были разработаны методики получения объемных нанокристаллических металлов и сплавов [42; 43]. На сегодняшний день широко известны несколько методик получения ультрамелкозернистых материалов, одна из которых – интенсивная пластическая деформация.

Данный метод основан на измельчении структуры в объемных заготовках под действием больших напряжений и высоких давлений [44]. Обязательным условием при этом является сохранение физической целостности деформируемых заготовок и возможность получения наноструктуры, однородной по всему объему образца, что обеспечивает стабильность свойств полученного материала. Накопление больших деформаций в материале приводит к кардинальному изменению структуры, фазового состава, а соответственно и физических свойств деформируемого материала [44; 45]. Механизм, объясняющий взаимосвязь структура-свойства в таких материалах, до сих пор обсуждается, вместе с тем бесспорным признается тот факт, что полосы сдвига, образующиеся при деформации материала, играют важную роль в этом процессе [46].

В основополагающих работах по созданию ультрамелкозернистых материалов при помощи ИПД [47; 48] были опубликованы основные методы обработки, которые незамедлительно привлекли к себе пристальное внимание. На сегодняшний день большая часть результатов получена методом кручения под высоким давлением (КВД) и равноканальным угловым прессованием (РКУ) (Рисунок 1.9), вместе с тем широко применяются также многослойная прокатка, экструзия, всесторонняя ковка и другие [49–53].

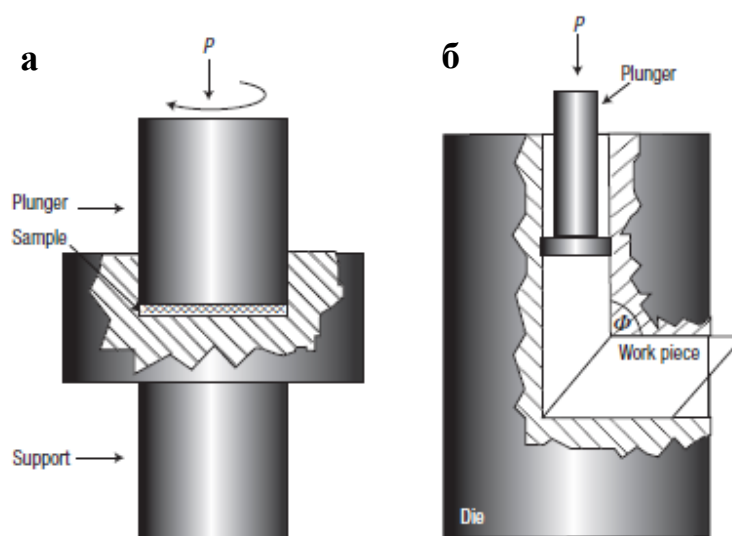


Рисунок 1.9. Методы интенсивной пластической деформации [49]:

- а) кручение под высоким давлением: образец располагается между двух наковален и деформируется сдвигом при приложении давления (Р);
- б) Равноканальное угловое прессование: образец под действием давления (Р) несколько раз продавливают через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° .

В последнее время методы ИПД широко применяют для получения наноструктуры практически в любых материалах, в том числе и в аморфных. Первые эксперименты с применением деформации к аморфным сплавам проводились на сплавах типа Finemet. В ходе этих экспериментов было обнаружено, что предварительная деформация прокаткой (непосредственно перед кристаллизационным отжигом) позволяет уменьшить размер зерна до

порядка 5 нм [54; 55]. Благодаря столь неожиданным результатам, такой новый способ обработки материалов сразу занял ведущие позиции и стал интересен как новый метод получения нанокристаллических материалов на базе аморфных сплавов.

Стоит отметить, что существуют общие требования, которые предъявляются ко всем без исключения методам ИПД [56; 57]. Главное из них уже называлось выше – это однородность сформированной наноструктуры по всему объему. Во-вторых, важно получать именно мелкозернистую структуру – только в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование.

1.3.1. Кручение под высоким давлением

Установка, в которой образец подвергался кручению под давлением, впервые была реализована Бриджменом [58]. Первое успешное использование данной установки в качестве метода получения наноструктуры было проведено Эрбелем на образцах меди [59]. В основе данного метода лежит обработка материала, в ходе которой образец в форме тонкого диска деформируется сдвигом при приложении давления. Принцип работы данного метода иллюстрирует рисунок 1.10.

В конструкции, представленной на рисунке 1.10а, образец помещается между двумя наковальнями и сжимается под определенным давлением P , одна из наковален вращается. Скорость вращения бойка может варьироваться в широком диапазоне.

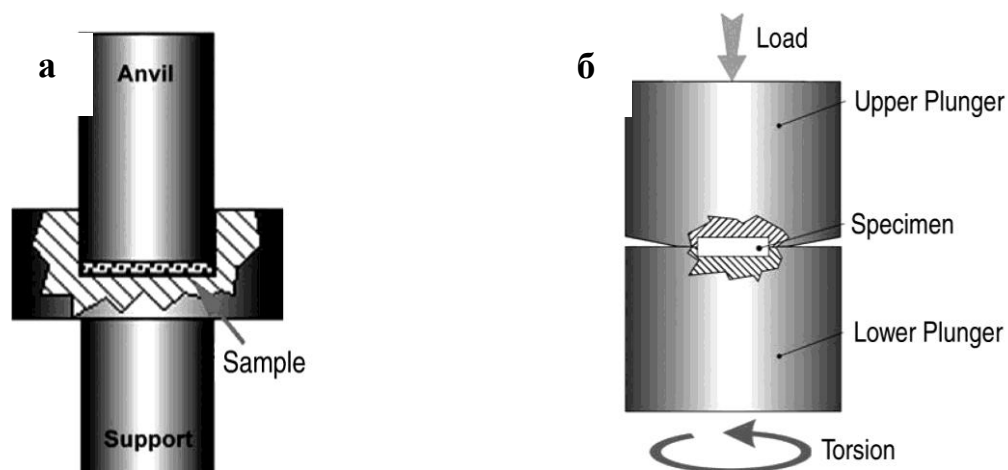


Рисунок 1.10. Различные схемы деформации КВД: а – образец помещается в углубление в опорной (неподвижной) наковальне, б – углубление с образцом расположено между верхней и нижней наковальнями.

Таким образом, образец деформируется за счет сил поверхностного трения в условиях квазигидростатического сжатия. При необходимости приложения давления, превышающего 2 ГПа, используют несколько модифицированную установку (рисунок 1.10б) [60]. Благодаря конструкции установки образцы при обработке не только не разрушаются, но и сохраняют первоначальную форму, несмотря на большие степени деформации. При деформации методом сдвига под давлением степень деформации можно оценить как степень деформации сдвига стержня круглого сечения [57]:

$$\gamma = \frac{\Theta \cdot r}{l} \quad (1.2)$$

где γ - локальная деформация сдвига, Θ - угол вращения наковальни в радианах, r – расстояние от оси образца, на котором считаем величину деформации, l – толщина образца после деформации. В наших экспериментах использовалась небольшая толщина образцов и деформация в несколько полных оборотов, это означает, что сдвиговая деформация образцов может достигать очень высоких значений. В таких случаях приводят логарифм используемых величин деформации [57; 61; 62]:

$$\varepsilon = \ln \gamma = \ln \left(\frac{\Theta \cdot r}{l} \right) \quad (1.3)$$

В соответствии с приведенной формулой, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации образцов по периметру отлична от нуля, в то время как в центре образца она равна нулю. Однако многочисленные опубликованные работы показывают, что структура центральной части образцов после нескольких оборотов также измельчается и оказывается однородной по всему радиусу образцов.

Необходимо заметить, что рассчитанные значения ε являются приблизительными. Учитывая тот факт, что образование нанокристаллической структуры при ИПД идет не только за счет внешнего воздействия, но также и за счет внутренних напряжений, более универсальной мерой степени деформации образцов является непосредственно число оборотов пуансона (N).

1.4. Постановка задачи

Как отмечалось выше нанокристаллические сплавы обладают великолепным набором физических свойств. Особый интерес представляют две группы сплавов: магнитомягкие и магнитожесткие сплавы на основе железа и легкие, высокопрочные сплавы на основе алюминия, полученные контролируемой кристаллизацией аморфных сплавов. Например, нанокристаллические сплавы на основе железа Finemet ($\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) обладают великолепным комплексом гистерезисных свойств, сплавы другой группы - Fe-M-B ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$) имеют высокие значения индукции насыщения и начальной проницаемости. Такие характеристики позволяют использовать данные материалы в качестве различных датчиков, элементов трансформаторов и т.д. Стоит отметить, что перечисленные сплавы содержат элементы (медь и ниобий), наличие которых необходимо для получения наноструктуры, но негативным образом сказывается на магнитных свойствах этих сплавов: индукции и намагниченности насыщения. Аморфно-нанокристаллические алюминиевые тройные сплавы с добавлением редкоземельных или переходных элементов характеризуются прочностью, сопоставимой с прочностью инструментальной стали, в то время как их удельный вес приблизительно в 2,5 раза меньше. Такие характеристики позволяют рассматривать их как перспективные конструкционные материалы.

Проводимые в настоящее время исследования показывают, что применение методов интенсивной пластической деформации также позволяет создавать нанокристаллическую структуру в аморфных сплавах. При этом, в группе железных аморфных сплавов (Fe-B, Fe-Si-B) путем деформационного воздействия удастся образовать такую мелкодисперсную структуру, которая не может быть сформирована традиционным методом контролируемой кристаллизации. Особенно данный метод подходит для

получения наноструктуры в сплавах на основе Al, благодаря их мягкости и пластичности.

Таким образом, представляется возможным использовать ИПД не только в качестве метода создания нанокристаллических материалов с определенной структурой, но и контролировать характеристики получаемых наноматериалов. Однако для того, чтобы широко использовать данный метод для создания нового поколения материалов с оптимальным комплексом физических свойств, необходимо изучить не только практическую сторону применения данного метода, но и физические процессы, играющие основную роль при нанокристаллизации под действием деформации.

Из проведенного анализа литературы следует, что задача исследования взаимосвязи структуры и свойств аморфных материалов, полученных пластической деформацией, является актуальной и необходимой для дальнейшего совершенствования данного вида материалов и их практического применения. Поэтому в данной работе приведены результаты исследований эволюции структуры аморфного сплава на основе железа с большой индукцией насыщения (без содержания меди и ниобия) и бинарного сплава на основе алюминия при деформации, приводящей к формированию наноструктуры, а также исследования магнитных и механических свойств полученных аморфно-нанокристаллических материалов.

Кроме того, в настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизм нанокристаллизации аморфных сплавов, при пластической деформации. Существует предположение, что образование нанокристаллов при деформации в аморфной матрице обусловлено разогревом или даже подплавлением аморфного материала и последующей его закалкой. Однако такая точка зрения не согласуется с рядом экспериментальных фактов, о которых упоминалось в литературном объеме. Стоит также отметить, что, несмотря на перспективность использования ИПД, в литературе очень мало данных об отличии структуры и свойств деформированного материала от структуры и свойств такого же материала после стандартной

термообработки. Поэтому в данной работе приводятся результаты исследования процессов, приводящих к образованию нанокристаллов при пластической деформации аморфных сплавов и при термообработке, и их сравнительный анализ. Для выяснения того, может ли расплавление материала в области полос сдвига приводить к наблюдаемой структуре, предполагается изучить фазовый состав и морфологию частиц в образцах тех же составов, но полученных закалкой расплава со скоростью, недостаточной для полной аморфизации, т.е. в частично кристаллических образцах.

Исходя из проведенного анализа литературы была поставлена цель - исследовать фазовые превращения и эволюцию структуры аморфных сплавов: ферромагнитного $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и легкого бинарного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при нагреве и пластической деформации, а также установить связь между образующейся структурой и физическими свойствами этих материалов.

Для выполнения цели работы, были поставлены следующие задачи исследования:

1. Исследовать влияние пластической деформации методом кручения под высоким давлением на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.
2. Провести сравнительное изучение структуры, образующейся при кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в результате пластической деформации и термообработки, и получить данные о физических процессах, определяющих формирование наноструктуры.
3. Исследовать механические характеристики сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после пластической деформации и их корреляцию с образующейся структурой.
4. Исследовать влияние структуры, образующейся при пластической деформации аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, на его магнитные свойства.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны аморфные сплавы двух составов: на основе Al и Fe. При приготовлении шихты исходные компоненты высокой чистоты (более 99%) измельчались и смешивались в необходимых пропорциях. Состав лент на основе Fe: $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, на основе Al: $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$. Состав и качество поверхности полученных лент контролировались при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Атомная структура и фазовый состав исследовались методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Исследование магнитных свойств проводилось с помощью вибрационного магнитометра, механические характеристики измерялись методом индентирования по Виккерсу.

2.1. Методики получения и обработки образцов

2.1.1. Получение аморфных сплавов

Слитки, которые в дальнейшем служили для получения аморфной ленты, готовились методом индукционной плавки во взвешенном состоянии. Для этого в индуктор, создающий переменное электромагнитное поле, в атмосфере аргона помещают спрессованные измельченные переплавляемые компоненты в необходимом соотношении. Величина навески не превышала 15 г. В образце, помещенном в такое внешнее поле, возникают токи Фуко, за счет которых осуществляется нагрев и расплавление компонентов и которые удерживают расплав в центре индуктора (поскольку именно в центре индуктора располагается зона с наименьшей напряженностью поля). В дальнейшем при выключении тока жидкий расплав разливался в медную

изложницу. Далее из полученных слитков получали исходные образцы в виде лент методом спиннингования расплава.

Получение лент производилось на специальной установке с использованием кварцевой ампулы с щелевым отверстием. Ампула, содержащая заранее приготовленный слиток, помещается в индуктор, где впоследствии происходит разогрев и расплавление навески. При помощи давления аргона (0.5 атмосферы) жидкий расплав выдавливают из ампулы, формируя струю жидкого расплава. Расплав попадает на вращающийся медный диск диаметром 300 мм, где охлаждается с большой скоростью ($10^5 - 10^6$ К/с) и в виде ленты и попадает на специальную подложку. Скорость вращения закалочного диска для получения аморфной структуры находилась в интервале 2200 – 2500 оборотов в минуту. Полученные материалы представляли собой непрерывные ленты, однородные по составу по всей длине ленты. Качество и состав структуры контролировались методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Для получения образцов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с частично кристаллической структурой серия образцов была получена спиннингованием со скоростями, недостаточными для полной аморфизации. В данном случае закалка расплава производилась при скорости вращения закалочного диска 1900 – 2000 оборотов в минуту.

Итоговые ленты состава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ были шириной 15 мм и толщиной 35 мкм, ленты состава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ – шириной 10 мм и толщиной 20 мкм.

2.1.2. Деформация образцов

Пластическая деформация образцов проводилась методом кручения под высоким давлением в установке типа камера Бриджмена. Обработка происходила при комнатной температуре, прикладываемое давление составляло 4 ГПа. Вращение пуансона осуществлялось в одну сторону, скорость вращения составляла 1 оборот в минуту.

Ранее уже обсуждалось, что в качестве характеристики степени деформации при КВД используют истинную логарифмическую степень деформации ϵ , которая характеризует изменение толщины образца в ходе приложенной деформации и рассчитывается по формуле (1.3). В то же время, одним из основных параметров, который регулируют в ходе эксперимента является число поворотов пуансона (N). По этой причине более удобной с практической точки зрения характеристикой степени деформации является именно эта величина, поэтому далее в работе степень деформации образцов будет определяться числом поворотов пуансона N . Образцы сплава на основе Fe деформировались до $N = 1, 3$ и 5 , на основе Al - до $N = 0.1; 0.5; 1, 2$ и 5 . Значение истинной логарифмической степени деформации при указанных условиях, согласно формуле (1.3), находится в интервале $7 - 7.5$.

Образцы сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ для деформации получали сложением восьми исходных аморфных лент и деформировались до 3 и 5 полных оборотов. Важным при такой геометрии заготовок является тот факт, что при деформации не наблюдалось проскальзывание слоев материала друг относительно друга. После деформации образцы имели форму дисков диаметром 3 мм и толщиной 24 мкм. Образцы сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ получали деформацией исходной ленты, и после деформации они представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 25 мкм.

В силу того, что в процессе пластической деформации в образец закачивается огромное количество энергии, структура продеформированных материалов крайне нестабильна, в результате чего в отсутствие деформации в материале начинают происходить структурные изменения [11]. Для ряда сплавов на основе Al установлено, что структура этих сплавов после пластической деформации при вылеживании в течение некоторого времени при низкой температуре, в том числе и при комнатной, может меняться [63]. Ясно, что скорость этих процессов зависит от времени выдержки при комнатной температуре. Поскольку в данной работе основной интерес представляет характер изменения структуры и свойств материалов именно в

результате пластической деформации, то необходимо было зафиксировать образующуюся структуру. Для того, чтобы избежать быстрого процесса релаксации деформированной структуры к равновесной, все образцы непосредственно после деформации помещались в специальные держатели, которые выдерживали в сосуде Дьюара, наполненном жидким азотом. Образцы отогревались до комнатной температуры непосредственно перед структурными исследованиями и последующими измерениями физических свойств. Предполагалось, что в таком случае наблюдаемые структура и свойства характеризуют именно продеформированный материал.

2.1.3. Термообработка образцов

Термообработка исходных образцов для получения нанокристаллической структуры в аморфном сплаве, для частичного снятия напряжений в деформированных образцах, кристаллизации исходного сплава и т.д. осуществлялась путем изотермических выдержек в вакууме или нагревом с постоянной скоростью в атмосфере аргона. Наличие вакуума было необходимо для того, чтобы избежать возможного процесса окисления. При отжиге в муфельной печи кварцевую ампулу, в которую помещались образцы, откачивали до остаточного давления $10^{-7} - 10^{-8}$ тор. Времена и температуры выдержек варьировались в широких пределах и зависели от состава образцов, а также от требуемой степени структурных превращений. Конкретные режимы термообработок будут указаны далее при описании экспериментальных результатов.

Частично-кристаллические образцы на основе железа получали также путем кратковременного отжига при высоких температурах. Для этого образцы помещали в специальный защитный держатель из тантала и погружали в разогретый до нужной температуры расплав олова. Выбор тантала в качестве материала для держателя был обусловлен крайне низким сродством данного материала к кислороду, что позволило производить

кратковременные отжиги на воздухе без опаски окисления исследуемого материала. Отжиги проводились при температурах 500⁰С, 600⁰С, 700⁰С и 800⁰С в течение 2 с, 1 мин, 5 мин, что не превышало длительность обработки исходного материала при ИПД. Для сравнения максимальная длительность деформации образцов составила 5 минут.

2.2. Методы исследования структуры и свойств материалов

2.2.1. Рентгеноструктурные исследования

Метод рентгеноструктурного анализа на протяжении нескольких десятилетий является основным методом исследования структуры как кристаллических, так и аморфных материалов. Методы рентгеноструктурного анализа основаны на получении дифракционной картины путем изменения ориентировки образца или падающего пучка или с помощью сплошного спектра. Указанные методы различаются по способу выполнения условий получения дифракционных максимумов и по способу регистрации этих дифракционных картин (фотографические, дифрактометрические).

При исследовании атомной структуры аморфных материалов проводят анализ спектров рассеяния рентгеновских лучей. Экспериментально метод состоит в измерении интенсивности рассеяния в зависимости от угла θ (угол между первичным и рассеянным пучком). Полученную зависимость затем преобразовывают в интерференционную функцию амплитуды в зависимости от величины дифракционного вектора K [11]:

$$K = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{hc} \sin \theta\right) \quad (2.1)$$

где λ –длина волны рентгеновского излучения, h – постоянная Планка, c – скорость фотонов.

Рентгеноструктурные исследования лент проводились на дифрактометре SIEMENS D-500, фокусирующая схема - по Бреггу-Брентано (рисунок 2.1).

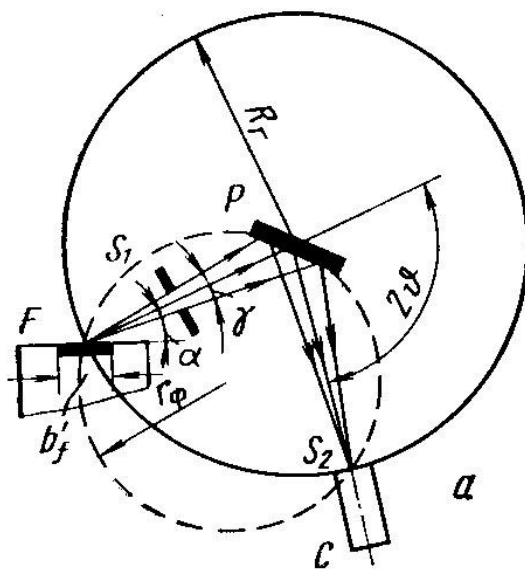


Рисунок 2.1. Схема фокусировки по Бреггу – Брентано:

F- рентгеновская трубка; P – образец, C – детектор.

Съемка спектров проводилась в режиме сканирования по углу 2θ с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 1.5405 \text{ \AA}$) и $\text{CoK}_{\alpha 1}$ – излучения ($\lambda_{\text{CoK}_{\alpha 1}} = 1.7889 \text{ \AA}$). Излучений разной жесткости (CuK_{α} или CoK_{α}) имеет разную проникающую способность, что позволяет оценить изменение структуры и фазового состава материала по глубине. Шаг сканирования во всех экспериментах – 0.5 град., время экспозиции при съемке – 32 с.

Идентификация аморфных и кристаллических фаз производилась по стандартной методике. Каждая кристаллическая фаза в образце описывается характерным набором пиков на рентгенограмме (спектре). В свою очередь, каждой такой системе дифракционных максимумов соответствует определенный набор межплоскостных расстояний, подчиняющихся уравнению Вульфа-Брегга [64]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол падения первичного рентгеновского пучка, $2\pi n$ есть разность фаз для лучей, отраженных от двух последовательных атомных плоскостей кристалла, λ – длина волны падающего рентгеновского излучения [65]. Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM) [66]. Определив по экспериментальной рентгенограмме набор значений d/n и сопоставив его с данными из базы данных, устанавливается фазовый состав исследуемого образца.

Обработка спектров частично кристаллических образцов имеет свои особенности. Характеристические пики таких образцов являются суперпозицией диффузного максимума от аморфной фазы и дифракционного пика – от кристаллической. При этом интенсивность линий каждой фазы зависит от ее объемной доли в образце. В таком случае задача идентификации фаз по таким спектрам требует разложения экспериментальных пиков на соответствующие две составляющие, и анализ вклада каждой из них независимо. Для работы с экспериментальными спектрами (сглаживание, вычитание фона, разложение частично перекрывающихся пиков) использовался специализированный пакет программ для обработки дифракционных спектров.

Средний размер зерен определялся по уширению соответствующих пиков на рентгенограммах при помощи формулы Селякова – Шеррера [65]:

$$L = \lambda(1/\cos \theta)/\Delta(2\theta) \quad (2.3)$$

Для определения параметра решетки индицированных фаз приводилась съемка с эталоном. Метод эталона состоит в сравнении спектров самого образца и того же образца с нанесенным на его поверхность слоем эталонного вещества, для которого известна величина параметров

элементарной ячейки. В настоящей работе в качестве эталона на поверхность образцов наносили порошок Al слоем толщиной 1-3 мкм.

Доля кристаллической фазы в частично-кристаллических образцах рассчитывалась по отношению интегральной интенсивности пиков кристаллической фазы к полной интенсивности с использованием подхода Хуанга [67].

2.2.2. Методы электронной микроскопии

2.2.2.1. Сканирующая электронная микроскопия

Качество поверхности исследуемых образцов и их химический анализ контролировались при помощи методики сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50 VP с приставкой локального рентгеноспектрального анализа INCA Energy+ (Oxford).

Отличие данной методики от просвечивающей электронной микроскопии, где пучок электронов освещает образец целиком, состоит в том, что она основана на последовательном облучении поверхности образца сфокусированным электронным пучком (зондом), другими словами, происходит сканирование поверхности исследуемого образца пучком электронов [68]. Изображение объекта в таком микроскопе так же является результатом взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца, однако формируется последовательно по точкам.

Разрешение, достигаемое в СЭМ, определяется несколькими параметрами. Одним из параметров является размер области образца, возбуждаемой электронным зондом, которая непосредственно связана с размером самого зонда. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные

электроны тормозятся до энергии, равной нулю, имеет грушевидную форму. Расширение электронного пучка в образце в этом случае может достигать от 1 до 2 мкм, даже в том случае, когда зонд имеет диаметр всего 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеяния электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений.

Другой важный параметр – величина тока сфокусированного электронного пучка, взаимодействующего с поверхностью образца, которая определяет интенсивность вторичных сигналов. Данный параметр в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и, прежде всего, электронной оптики.

Таким образом, для получения хорошего разрешения электронно-оптическая система, формирующая зонд, должна обеспечивать максимально возможный ток зонда при минимально возможном его размере. Разрешение микроскопа Supra 50 VP составляет 1.3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ [69]. Ускоряющее напряжение данного сканирующего микроскопа варьируется от 100 В до 30 кВ, при этом максимальное увеличение составляет от 20 до 900000.

При взаимодействии электронов зонда с веществом (образцом) генерируются различные ответные сигналы (рисунок 2.2): отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, поглощенный ток, а также катодolumинесцентное и рентгеновское излучения [70].

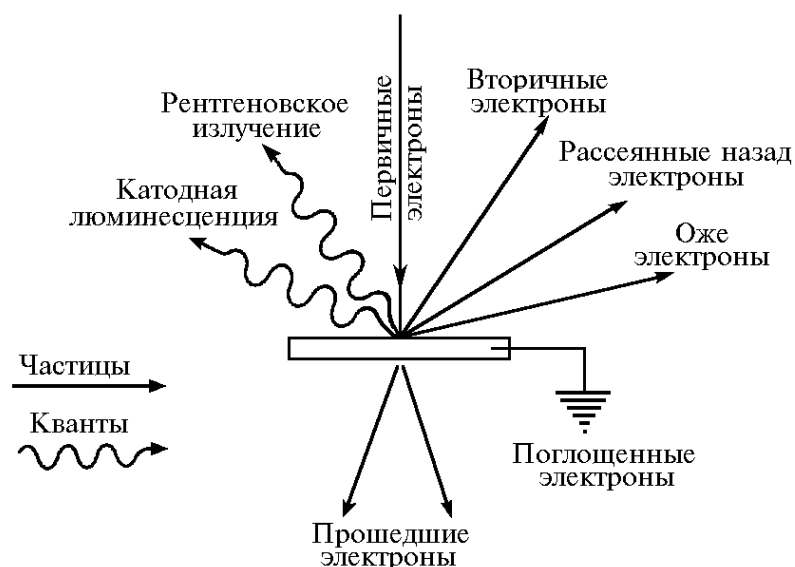


Рисунок 2.2. Схема формирования вторичных сигналов при взаимодействии электронного зонда с образцом [71].

Все эти сигналы используют для составления полной картины данных об образце. Так, например, вторичные, отраженные и поглощённые электроны учитывают при исследовании топографии поверхности образца, характеристическое рентгеновское излучение показывает распределение элементного состава по поверхности образца величина поглощенного тока - распределение донорных или акцепторных центров и т.д.

Для анализа вторичных электронов данный микроскоп оснащен детектором Эверхарта-Торнли, детектором вторичных электронов низкого вакуума для исследования непроводящих образцов и детектором вторичных электронов (In-lens), расположенным непосредственно в пушке микроскопа [69]. In-lens детектор предназначен для регистрации вторичных электронов, которые не отклоняются от траектории падающего пучка при выходе из образца, при этом размер области, из которой испускаются вторичные электроны имеет размер порядка 1 нм, что позволяет получать изображение с высоким разрешением.

Важно отметить, что толщина образцов при исследованиях методом СЭМ не играет существенной роли и ограничивается только конструкцией держателя. Кроме того, существенное преимущество СЭМ состоит в

возможности проводить исследования образцов практически без предварительной подготовки поверхности. Исключение составляют образцы с загрязненной поверхностью или образцы диэлектрических материалов. Взаимодействие электронного зонда с органическими загрязнениями на поверхности образцов приводит к существенному искажению изображения рельефа поверхности. В этих случаях перед тем как поместить образец в камеру СЭМ для исследований необходимо удалить возможные загрязнения с его поверхности. Стандартными методиками очистки поверхности являются слабая механическая полировка, электрополировка, химическое травление.

2.2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использовался в данной работе в качестве способа контроля элементного состава изучаемых образцов. Для этого в рентгеноспектральном микроанализе анализируется характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое в облучаемом объеме образца. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (бескристальный либо с кристаллом-анализатором). Отличие РСМА состоит в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным тому, что используется в растровой электронной микроскопии. Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

Первичные электроны, проникая в образец, тормозятся как электрическим полем атомов, так и непосредственно при столкновении с электронами атомов материала. В результате первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L- или М-оболочек, переводя атом в

энергетически возбужденное состояние. Это влечет за собой переходы электронов с более высоких энергетических уровней для заполнения образующейся вакансии. В тот момент, когда атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения. Энергия такого возникающего кванта зависит только от энергии электронных уровней, участвующих в процессе, а они являются характерными для каждого элемента. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (K-, L-, M- серии). Энергия излучения и атомный номер химического элемента связаны внутри одной спектральной линии законом Мозли:

$$E = p(Z - q)^2 \quad (2.4)$$

где E – энергия испускаемого кванта, Z – атомный номер эмитирующего атома, q – константы. На основании полученных значений энергии эмитированного спектра, можно определить элементы, содержащиеся в образце. Если же по полученному экспериментально характеристическому спектру определить интенсивности линий участвующих элементов, то на основании соотношения этих интенсивностей можно выполнить количественный анализ элементов, входящих в состав материала.

2.2.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

В данной работе методы просвечивающей электронной микроскопии использовались для исследования микроструктуры и ее эволюции в исходных лентах и обработанных образцах. Исследование структуры материала в данных методах проводится «на просвет», при этом анализируемый контраст формирует пучок электронов, рассеянный в результате столкновения с материалом образца. Данные методы позволяют визуализировать структуру материала локально с высоким пространственным разрешением (вплоть до

атомного) и одновременно получать дифракционную картину от области наблюдаемого изображения.

В результате такого взаимодействия появляется возможность получить резкий контраст и интенсивные рефлексy при сравнительно небольшом количестве вещества.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные в данной работе, проводились на электронном микроскопе JEOL-100 CXII при ускоряющем напряжении 100 кВ. В таком случае длина волны формируемого пучка электронов составляет $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$.

Общий вид и принципиальная схема формирования микроскопического изображения и электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе представлена на рисунке 2.3.

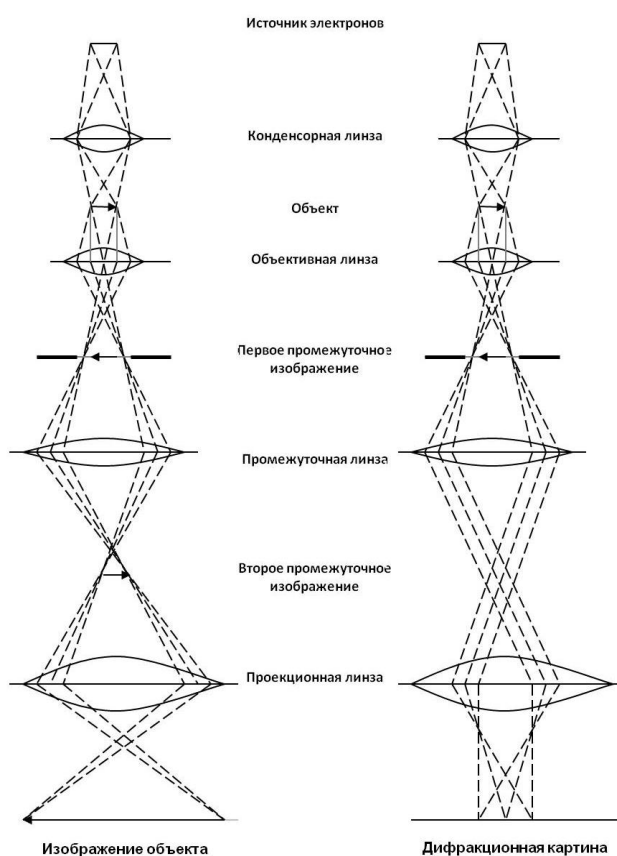


Рисунок 2.3. Схема формирования микроскопического изображения и электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе.

Получение светлопольного и темнопольного изображений осуществляется с помощью диафрагмы выделением прямого либо дифрагированного пучка соответственно. Яркость светлопольного изображения определяется интенсивностью пучка электронов, отраженных по закону Брэгга от различных участков образца, или значением квадрата амплитуды дифрагированного пучка [72].

Для перехода в режим наблюдения дифракции электронов используется проекционная линза. Дифракция электронов, также как и дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа-Брегга. Однако, учитывая малость рабочей длины волны, и, следовательно, малость углов θ , это уравнение можно записать в виде:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{r} \quad (2.4)$$

где r – расстояние от рефлекса до следа первичного пучка, L – расстояние от образца до фотографической пластинки, а величина $C = \lambda L$ мм·Å является постоянной прибора при данной величине ускоряющего напряжения. Таким образом, расчеты производят по следующей формуле:

$$d_{hkl} = \frac{C}{r} \quad (2.5)$$

Калибровка микроскопа сводится к определению C [72]. Поскольку точно измерить λ и L трудно, то постоянная прибора C определялась при помощи образца-эталоны (золото). При этом фиксируется значение тока объективной линзы (постоянное значение тока обеспечивает неизменность расстояния образец-фотокамера). Съемка дифракции образцов проводилась при постоянном токе объективной линзы $I = 3.1$ мА.

Если имеется только один кристалл, то на дифракционной картине возникнет точечная электронограмма. Точечная электронограмма представляет собой практически неискаженную проекцию плоскости так называемой обратной решетки на плоскость фотографической пластинки.

Поэтому точечная электронограмма - это определенная плоскость решетки, обязательно проходящей через начало координат, т.е. узел (000). Расчёт точечных электронограмм производится исходя из соотношений расстояний и углов в кристаллической решетке.

Расшифровка полученных электронограмм позволяет идентифицировать выбранный участок образца по его кристаллической структуре. В случае если исследуемое вещество известно, расчёт экспериментальных электронограмм сводится к определению межплоскостных расстояний по формуле (2.5) и их дальнейшему сопоставлению с табличными данными о структуре предполагаемых известных фаз. Если же исследуемое вещество неизвестно, то для начала расшифровка электронограммы сводится к определению межплоскостных расстояний d по формуле (2.5). Затем по расположению дифракционных колец или по соотношению расстояний и углов в решетке определяют тип кристаллической структуры.

Определение средних размеров образовавшихся кристаллов и их распределения по размерам производилось по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям. Полученные изображения обрабатывались в специализированной компьютерной программе, где отдельные кристаллы выделялись по периметру. Размер каждого кристалла определялся как средняя длина диаметра, проведенного через середину выделенной области с шагом в 2 градуса. Для каждого образца проводилось 200-500 измерений. Итоговое значение среднего размера определялось посредством усреднения проведенных измерений. Далее значения средних размеров кристаллов использовались для построения гистограмм их распределения по размерам для изучаемых сплавов. Следует отметить, что при определении среднего размера кристаллов не учитывались значения менее 3 нм. В силу не идеальности приготовления образцов, нанокристаллы такого малого размера трудно фиксировать.

2.2.3. Приготовление образцов для электронной микроскопии

Выше уже обсуждалось, что для получения достаточного контраста и информативной картины структуры материала при помощи методов ПЭМ необходимо иметь образцы сравнительно небольшой толщины (менее 1000 Å). Для соблюдения данного условия непосредственно перед ПЭМ – исследованиями образцы утонялись. Утонение проводилось ионной полировкой на установках ВУП (рисунок 2.4) и GATAN600 Dual ion mill.



Рисунок 2.4. Фотография камеры ВУПа.

При ионной полировке образец утоняется в результате выбивания атомов материала пучком ионизированных ионов аргона. Энергия пучка варьируется в пределах от 1 до 10 кВ. С целью исключить окисление поверхности образцов при приготовлении работа на данных установках проводилась в режиме высокого вакуума: остаточное давление в камере приготовления не превышало 10^{-4} Торр. Кроме того, обе установки оснащены специальными азотными ловушками, которые охлаждаются жидким азотом, чтобы исключить перегрев образцов.

В силу конструкции источника ионов в установке ВУП ионный разряд падает на поверхность образца вертикально. При приготовлении образцов для настоящей работы энергия пучка составляла 7 кВ. Важно также отметить,

что установка ВУП оснащена только одной пушкой для формирования пучка ионов аргона, в результате этого утонение образца производится только с одной стороны. Основная задача данной установки - получение в образце отверстия с клиновидными краями. Приготовление такого края образца позволяет наблюдать и точнее анализировать структуру «на просвет».

Установка GATAN 600 Dual ion mill более совершенна и имеет две пушки. Общий вид и принципиальная схема установки GATAN приведены на рисунке 2.5.

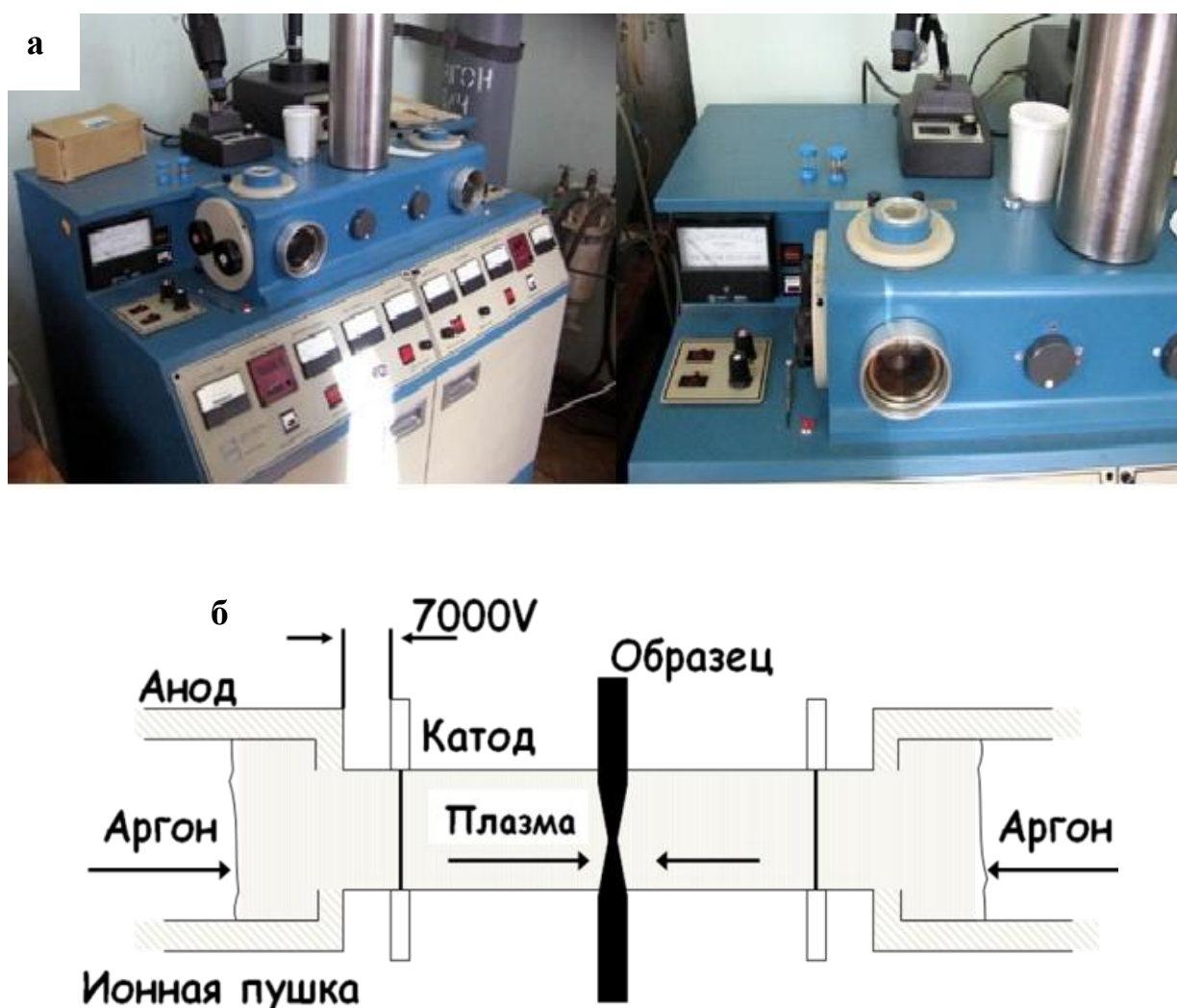


Рисунок 2.5. Установка GATAN для дополнительной полировки образцов: а) внешний вид, б) принципиальная схема.

В отличие от ВУП в данной установке утонение образца производится с обеих сторон (сверху и снизу) с возможностью вариации наклона пучка ионов по отношению к плоскости образца. Данный прибор использовался после установки ВУП для окончательного утонения края образца, а также для удаления с поверхности образцов загрязнений, образовавшихся в результате приготовления, и оксидной пленки с образцов сплава на основе Fe. Энергия пучка ионов аргона при полировке поверхности образцов не превышала 3 кВ.

2.3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался для исследования перехода аморфных фаз в кристаллическое состояние при нагревании материала, а также для определения температур и тепловых эффектов фазовых переходов. Данный метод имеет высокую чувствительность и достаточно универсален, однако, для верной интерпретации и упрощения анализа полученных результатов целесообразно сочетать его с другими методами исследования.

Методика ДСК заключается в регистрации различия тепловых потоков от исследуемого образца и образца-эталоны при нагревании с постоянной скоростью [73]. В методе ДСК экспериментально получают кривые нагревания, которые представляют собой изменение теплоты, подводимой к ячейке с образцом и к ячейке образца-эталоны, в зависимости от температуры нагреваемого образца или от времени. Если при определенной температуре в образце происходит фазовый переход, то это отражается на кривой нагревания.

Исследование проводилось при помощи калориметра DSC-7 PERKIN-ELMER, имеющего возможность записи кривых ДСК в широком интервале температур (от 98 К до 998 К) с высокой точностью (0.1 мкал/с) и оснащенного соответствующим программным обеспечением. Исследуемые

образцы помещали в держатель из Al и нагревали в атмосфере аргона в необходимом интервале температур с различной скоростью (5, 10, 20, 40 К/мин). Полученные кривые обрабатывали с использованием соответствующих программ и по конечным термограммам определяли различные кинетические характеристики реакций кристаллизации, происходящих в исследуемых образцах. Типичный вид термограммы образцов сплава на основе Al представлен на рисунке 2.6 [74].

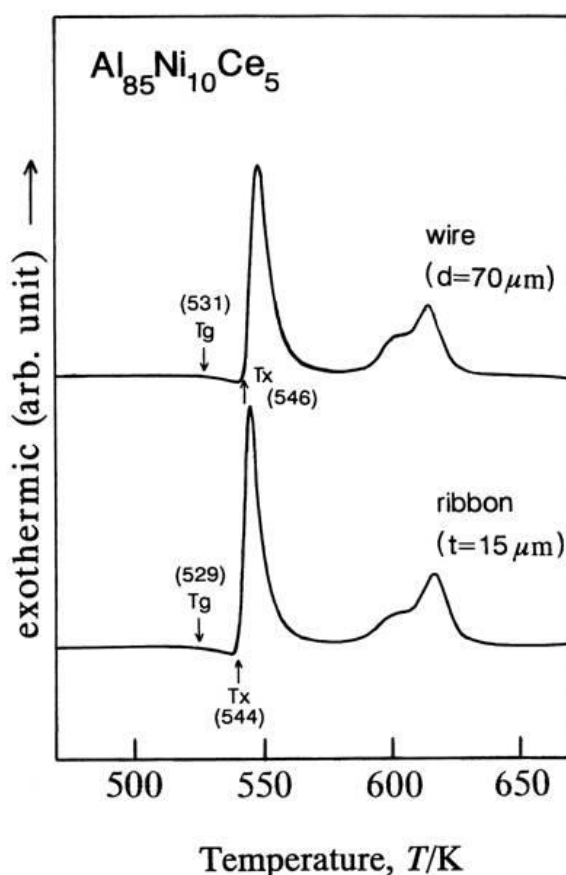


Рисунок 2.6. Типичный вид кривой ДСК для сплава на основе Al [74].

2.4. Метод вибрационного магнитометра

Гистерезисные магнитные свойства образцов изучались с помощью вибрационного магнитометра. В основе методики вибрационного магнитометра лежит индукционный метод измерения магнитного момента.

В исследуемом образце, помещенном в однородное магнитное поле, возникает бипольный момент, величина которого пропорциональна произведению магнитной восприимчивости образца на напряженность поля. Если данный образец привести в колебательное движение, то с помощью системы неподвижных измерительных катушек зафиксируем электрический сигнал с частотой, равной частоте вибрации. Величина данного сигнала и служит мерой намагниченности образца [75].

В стандартной конструкции вибрационного магнитометра катушки размещены на полюсах электромагнита, создающего магнитное поле, ось колебаний образца параллельна плоскости катушек. Принципиальная схема метода представлена на рисунке 2.7. При таких условиях индуцируемый магнитный момент образца ориентирован перпендикулярно плоскости катушек.

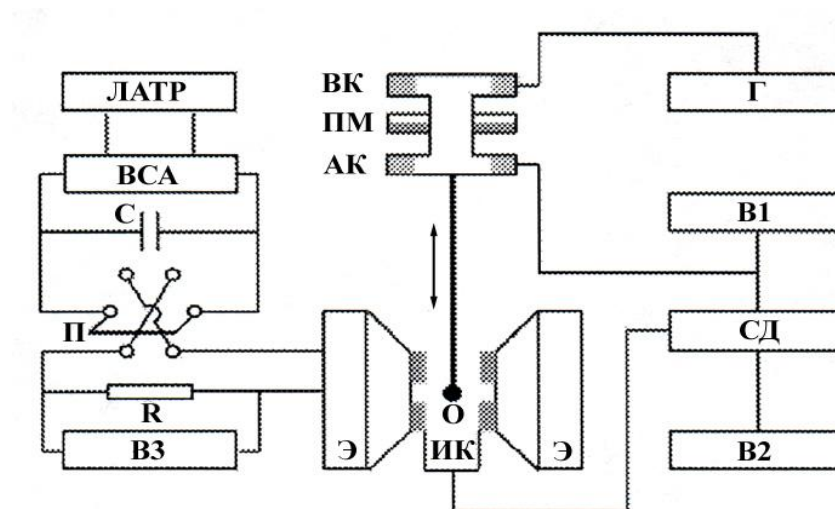


Рисунок 2.7. Блок-схема вибрационного магнитометра:

ВСА – выпрямитель, С – блок конденсаторов, В1, В2, В3 – вольтметры
 П – переключатель полярности, R – эталонное сопротивление,
 Э – электромагнит, ИК – измерительная катушка,
 АК – катушка для измерения амплитуды, ПМ – постоянный магнит,
 Г – генератор, ВК – возбуждающая катушка, СД – синхродетектор.

Движение штока с образцом вверх влечет за собой увеличение магнитного потока в верхних катушках и уменьшение в нижних. Возникающие в

катушках э.д.с. противоположны по знаку, но благодаря встречному включению катушек складываются [75].

В данной работе исследования проводились с помощью вибрационного магнитометра P.A.R. (Princeton Applied Research) Model 155 Vibrating Sample Magnetometer. Упрощенная схема такого магнитометра представлена на рисунке 2.8. Данная модель создана на базе модели С. Фонера [76; 77].

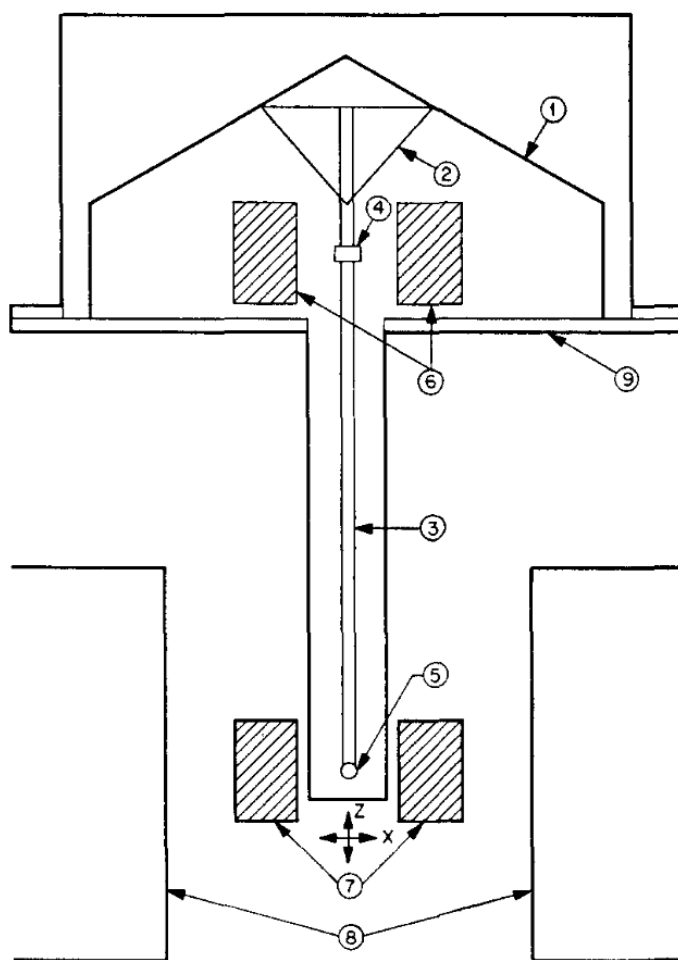


Рисунок 2.8. Упрощенная схема вибрационного магнитометра.

1 – узел преобразователя, 2 – коническая чашеобразная опора,
3 – тонкий стержень, 4 – эталонный образец, 5 – образец,
6 – калибровочные катушки (для опорного сигнала), 7 – измерительные катушки, 8 – полюсы магнита, 9 – металлический контейнер

Исследуемый образец 5 закрепляется на специальном держателе и помещается между двумя полюсными наконечниками магнита 8 при помощи штока 3. Стержень 3 соединяет держатель с узлом преобразователя 1. При помощи преобразователя стержню вместе с держателем и образцом передается синусоидальная вибрация в однородном магнитном поле, катушки 7, установленные на полюсах магнита, регистрируют электрический сигнал, возникающий в результате данной вибрации. Обычно колебание образца происходит с частотой около 80 Гц и с амплитудой примерно 0.1 – 0.2 мм.

Индукционный метод измерений позволяет определить не только магнитные моменты образцов. Для перехода к удельным характеристикам: намагниченности I (магнитный момент единицы объема) или удельной намагниченности M (магнитный момент единицы массы), - достаточно знать объемы или массы исследуемых образцов [78]. Поскольку экспериментально проще определить массу образца, при измерениях магнитных характеристик чаще пользуются удельной намагниченностью.

Значения намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c исследуемых образцов определялись по кривым намагничивания $M = M(H)$. Все измерения проводились при комнатной температуре, поле прикладывалось вдоль поверхности образцов. Максимальное поле, прикладываемое к образцам при измерениях составляло $H \sim 5.5$ кЭ.

2.5. Измерение механических характеристик

Благодаря высоким прочностным характеристикам сплавов на основе Al, в том числе и нанокристаллических, вызывают огромный интерес. Структурное состояние материала напрямую отражается на прочностных характеристиках. Например, для нанокристаллических материалов существует известная зависимость, связывающая предел текучести материала и размер кристаллов в нем [40; 41]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + K/d^{1/2} \quad (2.6)$$

где σ_T - предел текучести, d - размер кристаллов, σ_0 и K - параметры материала. В свою очередь, предел текучести (σ_T) и предел прочности ($\sigma_{пр}$) связаны с такой характеристикой механических свойств материала, как микротвердость (H_v), следующим образом: $\sigma \approx H_v/6$ и $\sigma_{пр} \approx H_v/3$. Измерение микротвердости материалов является известным методом оценки механических свойств материалов. Определив экспериментально микротвердость, можно просто оценить предел прочности и текучести интересующего материала. В данной работе изучение механических характеристик материалов проводилось методом измерения микротвердости.

В качестве методики измерения механических характеристик сплава $Al_{90}Y_{10}$ был выбран метод измерения микротвердости по Виккерсу. Данная методика основана на вдавливании алмазной пирамидки в исследуемый материал под определенной нагрузкой и измерении длины диагонали полученного отпечатка. Мерой измерения микротвердости в данном методе служит число твердости H_v , определяемо как отношение нагрузки P (в кг) к боковой поверхности отпечатка S (в $мм^2$).

Измерения проводились на автоматическом твердомере 402MVD Wolpert Wilson Instruments (рисунок 2.9). Обработка данных и управление аппаратными средствами осуществлялась при помощи программного обеспечения PRECIDUR фирмы Wolpert Wilson, которое позволяет увеличить продуктивность и точность измерений, например, позволяет автоматически рассчитывать значение H_v , исходя из экспериментальной длины отпечатка.



Рисунок 2.9. Общий вид микровердомера 402MVD Wolpert Wilson Instruments.

Для проведения эксперимента образец закреплялся на специальном держателе на тонкий слой пластилина и фиксировался горизонтально при помощи настольного прессы. Далее держатель помещался на столик, расположенный непосредственно под индентором. Каждое экспериментальное значение микротвердости определялось как среднее значение по 15 проведенным измерениям. Измерения микротвердости исходной ленты проводились на той стороне ленты, которая не была в контакте с закалочным диском, или по-другому на "свободной" стороне, поскольку она содержит меньшее количество поверхностных дефектов, связанных с особенностями метода получения лент. Определение значения микротвердости образцов после ИПД проводилось на середине радиуса образца.

Согласно [79] толщина материала, подвергаемого испытаниям, должна превышать глубину вдавливания пирамидки. Поэтому нагрузка для

исследуемых сплавов подбиралась таким образом, чтобы итоговая диагональ отпечатка была не больше чем треть толщины образца. Все измерения проводились с нагрузкой 10 г, размер отпечатка при этом составлял 5 - 15 мкм. Типичный отпечаток индентора, полученный при помощи твердомера 402MVD Wolpert Wilson Instruments, представлен на рисунке 2.10.

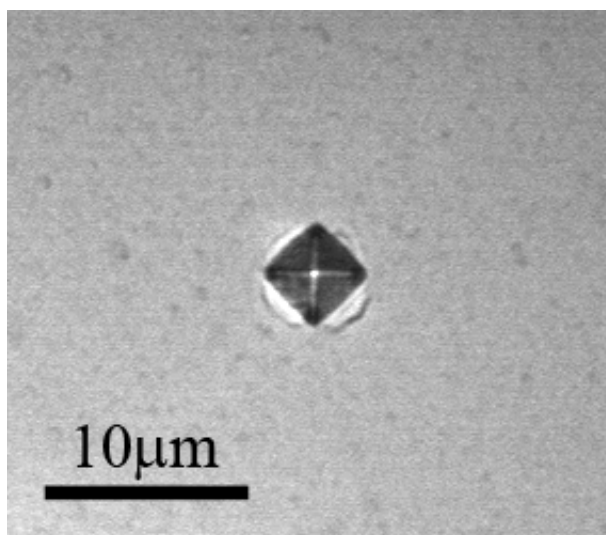


Рисунок 2.10. Типичный отпечаток индентора при измерении микротвердости исходной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ на "свободной" стороне.

Согласно [80], размер отпечатка также зависит от времени нагружения образца. Время выдержки нагрузки в проведенных экспериментах составляло 10 с и выбиралось в соответствии с рекомендациями, данными в [80].

Глава 3. Эволюция структуры и свойств аморфных сплавов на основе Al в результате термической обработки и ИПД

Нанокристаллические сплавы на основе алюминия, полученные кристаллизацией аморфного материала, характеризуются высокими прочностными характеристиками при хорошей пластичности. Среди таких сплавов широко изучаются сплавы состава Al-RE-TM, где RE – редкоземельные (гадолиний, иттрий и др.), TM – переходные металлы (никель, железо и кобальт). Прочностные показатели таких материалов сопоставимы с прочностью инструментальной стали, однако их удельный вес примерно втрое меньше [81].

Активное развитие методов деформационной обработки расширило возможности получения нанокристаллических материалов с высоким уровнем механических свойств из исходно аморфных материалов. Однако для успешного систематического использования пластической деформации в этих целях необходимо понимание механизмов нанокристаллизации, стимулированной деформацией, и их влияния на эволюцию частично кристаллической структуры.

Для выяснения закономерностей деформационно-стимулированной нанокристаллизации аморфных сплавов в качестве деформационного воздействия был выбран метод кручения под высоким давлением, а в качестве объектов исследования – сплав $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

1.1. Структура исходных образцов

Исходные образцы сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ были получены в виде лент методом спиннингования. Рентгенограмма исходного образца представлена на рисунке 3.1.

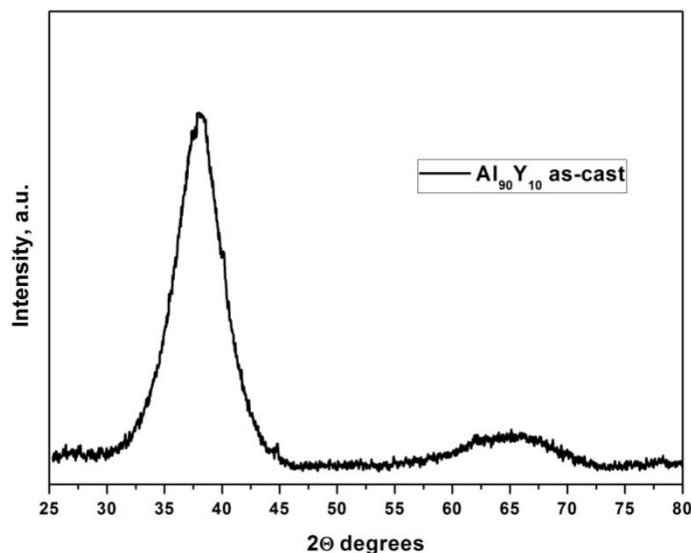


Рисунок 3.1. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после получения.

Данная рентгенограмма является типичной для аморфного сплава. На дифрактограмме присутствуют первый интенсивный, широкий диффузный максимум и далее широкие заметно более слабые диффузные максимумы на больших углах. Никаких других отражений, которые могли бы говорить о наличии дополнительно кристаллических фаз в образце, не наблюдается.

Электронно-микроскопические изображения исходных сплавов (рисунок 3.2) характеризуются только однородным контрастом по всему полю образца.

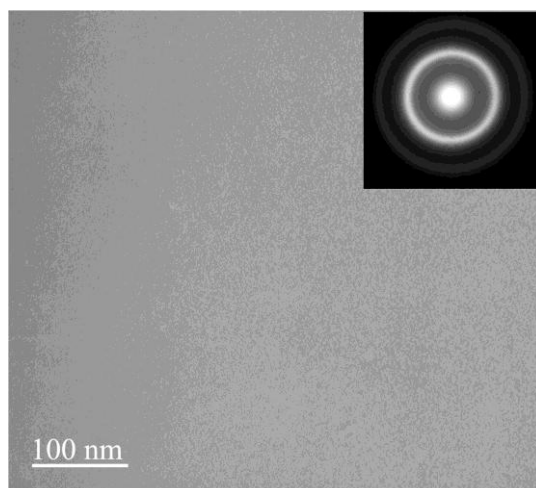


Рисунок 3.2.

Микроструктура и электронограмма (вставка) исходного образца $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

На рентгенограмме наблюдалось только широкое аморфное гало, отражений, указывающих на наличие кристаллической структуры в образце, не наблюдалось.

Элементный состав и качество поверхности полученных лент контролировались методом сканирующей электронной микроскопии с использованием локального рентгеноспектрального анализа. Типичное СЭМ – изображение поверхности лент после закалки приведено на рисунке 3.3а.

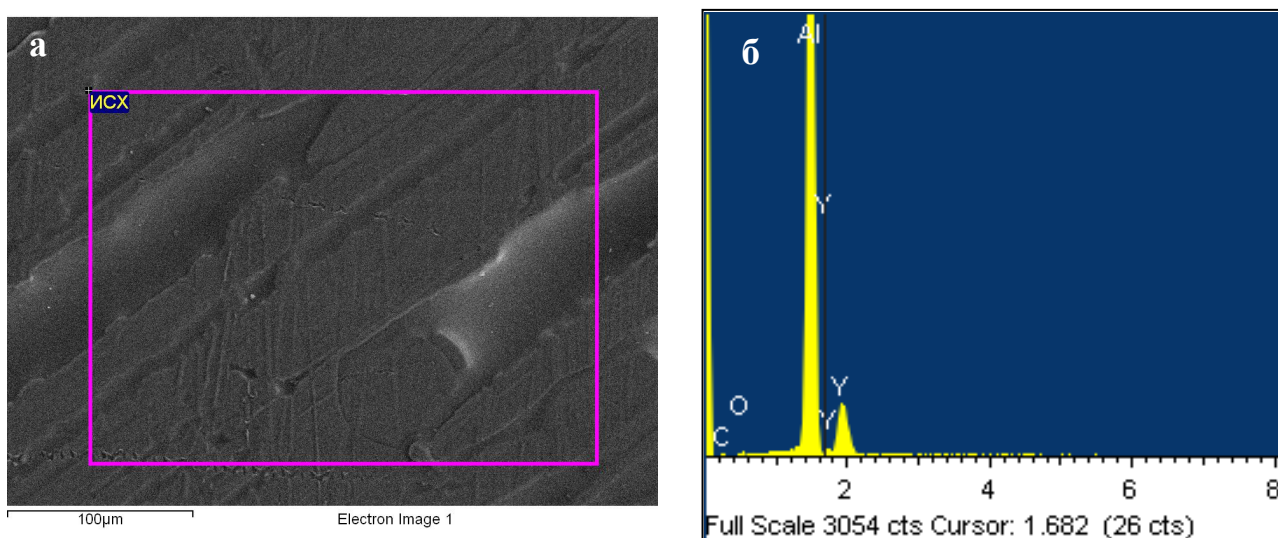


Рисунок 3.3. а) СЭМ - изображение поверхности исходной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (свободная сторона); б) качественный элементный анализ выделенной области исходной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

Локально поверхность ленты может быть не гладкой, содержать неровности такие, как на приведенном изображении. Образование такого рода шероховатостей и волн при застывании расплава, как правило, связаны с наличием неровностей самого охлаждающего диска, а также с возможным неравномерным охлаждением расплава из-за высокой скорости вращения диска.

Результаты качественного и количественного элементного анализа исходной ленты представлены на рисунке 3.3б и в таблице 3.1 соответственно. Для проведения данного анализа на поверхности исходной ленты $Al_{90}Y_{10}$ выделили интересующий нас участок размером около 200x275 мкм. Положение и границы выделенной области указаны фиолетовой линией на рисунке 3.3а.

Таблица 3.1. Количественный анализ
исходной ленты $Al_{90}Y_{10}$.

Элемент	Вес. %	Ат. %
C K	7.28	17.63
O K	2.00	3.64
Al K	65.37	70.44
Y L	25.35	8.29

Непосредственно перед РСМА поверхность образцов очищалась, главным образом, для того, чтобы устранить загрязнение поверхности органическими веществами. Однако в силу того, что окончательно устранить все возможные загрязнения проблематично, а глубина РСМА имеет ограниченное значение, следует ожидать, что помимо

компонентов, составляющих сплав, при анализе поверхностного слоя в таблице данных могут также присутствовать другие элементы (кислород, углерод, азот и др.). Учитывая данные таблицы 3.1, контролировалось соблюдение соотношения основных элементов сплава (9:1). Анализ элементного состава с помощью РСМА других анализируемых областей указывает на равномерное распределение всех атомов, входящих в состав в аморфном состоянии.

1.2. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при нагреве

3.2.1. Последовательность фазовых превращений в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при нагреве

Для изучения характера кристаллизации и описания фазовых превращений, происходящих в материале при нагреве, использовались калориметрические исследования. Термограмма и кривая тепловыделения изучаемого в работе сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ представлены на рисунке 3.4.

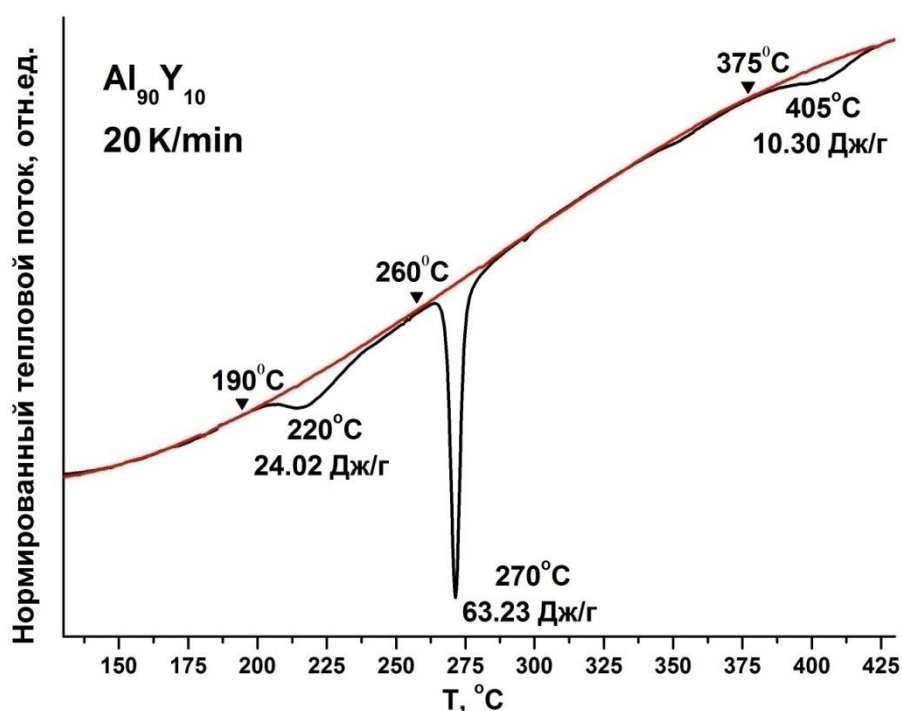


Рисунок 3.4. Кривая тепловыделения аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$:
черная – первый проход, красная – повторный нагрев того же образца.

Черная кривая иллюстрирует процесс кристаллизации аморфной фазы в результате нагрева образца в калориметре с определенной скоростью. Красная кривая – «базовая линия», которая представляет собой линию, проходящую в том интервале температур, в котором протекает фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю. Экспериментально базовая линия прописывается при повторном нагреве

образца после первого прохода и последующего охлаждения. На основании полученных кривых определялись характерные температуры фазовых переходов, происходящих в сплаве при нагреве. Так температура начала фазового перехода определяется в точке пересечения базовой линии, экстраполированной в область соответствующего пика, и касательной к левому плечу этого пика в точке перегиба кривой ДСК.

Представленная термограмма содержит несколько максимумов тепловыделения, что свидетельствует о многостадийном характере перехода аморфной фазы в равновесное кристаллическое состояние. Из литературы известно, что такое поведение типично для металлических стёкол на основе Al [74; 82; 83]. Исходя из полученной кривой, определялись температуры начала кристаллизации (T_x) (т.е. температура образца, при которой наблюдается первое отклонение кривой DSC от линейного поведения), температуры максимумов тепловыделения (T_p), а также энтальпии кристаллизации (ΔH) для всех стадий кристаллизации. Характерные значения температур и теплот отображены вблизи каждого пика на рисунке 3.4. Важно учитывать тот факт, что характерные температуры фазовых переходов в материале зависят не только от состава изучаемого материала, но также и от выбранной скорости нагрева.

При нагреве ниже температуры кристаллизации материал оставался аморфным – никаких признаков кристаллических фаз на дифрактограммах соответствующих образцов не наблюдалось. Первая стадия кристаллизации исходного сплава $Al_{90}Y_{10}$ начинается при температуре $T_{x1} \sim 190^\circ\text{C}$. Особенностью первого экзотермического пика является его ассиметричная форма с плечом справа при больших температурах, что указывает на замедление скорости реакции [82], вследствие образования кристаллов из аморфной матрицы. Такая форма первого пика кристаллизации характерна также и для тройных аморфных сплавов на основе Al [82–84]. Вторая и третья стадии кристаллизации начинаются при температурах $T_{x2} \sim 260^\circ\text{C}$ и $T_{x3} \sim 375^\circ\text{C}$ соответственно. Температуры начала фазовых переходов и

максимумов пиков тепловыделения отображены на рисунке 3.4. Максимумы пиков тепловыделения наблюдаются при $T_{p1} \sim 220^{\circ}\text{C}$, $T_{p2} \sim 270^{\circ}\text{C}$, $T_{p3} \sim 300^{\circ}\text{C}$. Тепловые эффекты кристаллизации составляют: $\Delta H_1 \sim 24$ Дж/г, $\Delta H_2 \sim 70$ Дж/г и $\Delta H_3 \sim 10$ Дж/г. Такой характер кривой ДСК позволяет считать, что на первой стадии кристаллизация аморфной матрицы происходит по первичному механизму (первый пик на рисунке 3.4), далее из остаточной аморфной матрицы измененного состава выделяются кристаллы других фаз.

Для изучения последовательности образования фазовых превращений и определения структуры на всех наблюдаемых стадиях кристаллизации, сплав $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ подвергался изотермическим отжигам при соответствующих температурах. Температуры таких отжигов выбирались на основании полученной кривой ДСК. Подробно исследование образцов после изотермических отжигов будет рассмотрен в работе ниже.

3.2.1.1. Энергия активации кристаллизации сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$

Опираясь на данные ДСК-анализа, можно также определить кинетические характеристики исследуемого сплава, например, значение энергии активации кристаллизации (E_a). Принято считать, что фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое характеризуется тремя различными энергиями активации: энергией активации зародышеобразования (E_n), энергией активации роста кристаллов (E_g) и их суммой - энергией кристаллизации всего процесса в целом (E_a) [85]. Однако из-за того, что после достижения температуры начала кристаллизации материала процесс зародышеобразования происходит быстро, можно сказать мгновенно, то наблюдать этот процесс в калориметрических исследованиях практически невозможно. Кроме того, большое количество исследований различных материалов показало, что энергия активации роста сравнима по величине с энергией активации всего процесса кристаллизации. На этом основании, энергия активации роста (E_g), определяемая в ходе DSC-анализа, фигурирует

как энергия активации всего процесса (E_a) при описании кристаллизации материалов.

Один из распространенных методов оценки E_a для сплавов – метод Киссинджера [86]. Данный метод позволяет рассчитать энергию активации, характеризующую конкретный сплав, используя следующее выражение:

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + C \quad (3.1)$$

где β – скорость нагрева сплава, E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура пика при определенной скорости нагрева.

Существует также другая методика определения энергии активации кристаллизации в неизотермическом процессе - приближение Огиса и Беннета [J.A.Augis, J.E.Bennett. Calculation of avrami parameters for heterogeneous solid state reaction using a modification of Kissinger method. J. Therm. Anal. Calor. 13 (1978) 283]. В рамках данного приближения зависимость выглядит следующим образом:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \quad (3.2)$$

где K_0 – частотный фактор, который характеризует число попыток в секунду атома преодолеть энергетический барьер.

Для определения энергии активации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ с помощью описанных методов необходимо провести DSC-анализ образца при различных скоростях нагрева. Как отмечалось выше, температуры фазовых переходов, происходящих в материале при нагреве, зависят от скорости нагрева. Анализируя эти сдвиги DSC-кривых в зависимости от выбранной скорости нагрева сплава, можно определить значение E_a . В проведенных экспериментах использовались следующие скорости нагрева: 5, 10, 20 и 40 К/мин. На рисунке 3.5 приведены соответствующие DSC-термограммы для ленты $Al_{90}Y_{10}$.

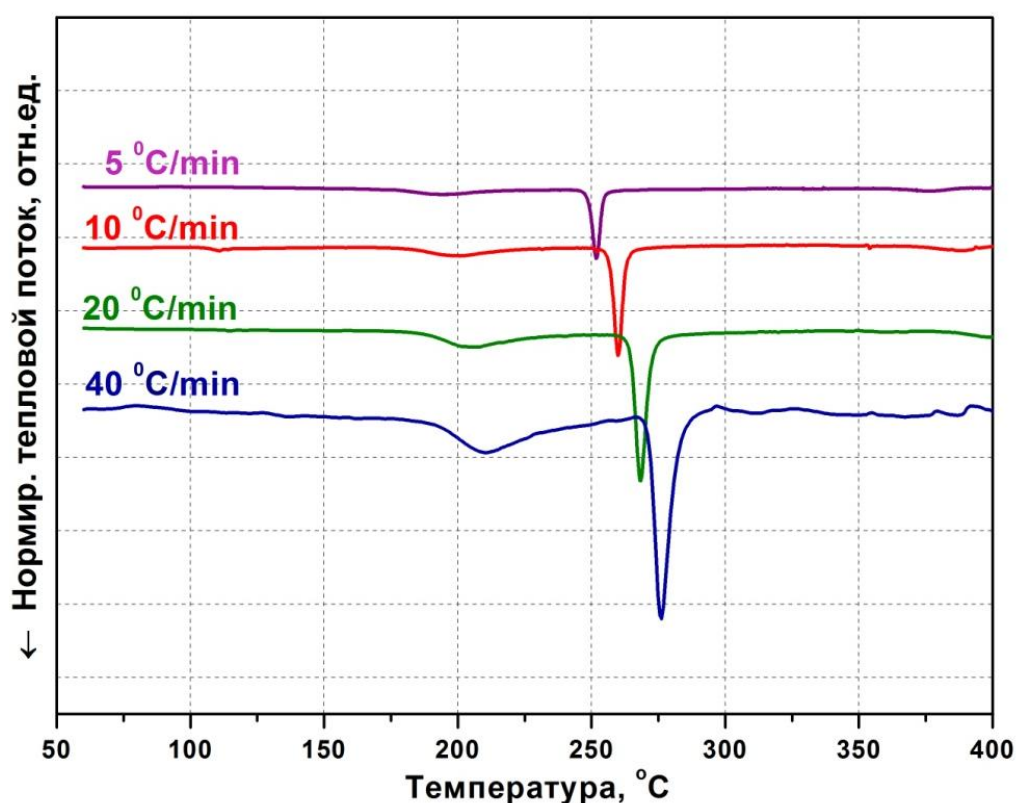


Рисунок 3.5.

DSC-термограммы аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, снятые при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин в интервале температур 50 – 400 $^{\circ}\text{C}$.

Определение E_a производилось в интервале температур, где кривая кристаллизации изучаемого сплава содержит только первый пик. Это связано с тем, что именно этот пик иллюстрирует процесс первичной кристаллизации данного сплава – образование нанокристаллов алюминия [84]. При этом при увеличении скорости нагрева положение пиков сдвигается в сторону больших температур. Для каждой скорости нагрева по кривым DSC были определены температуры, соответствующие каждому из пиков (таблица 3.2): T_x – температура начала кристаллизации, T_{p1} и T_{p2} – максимум 1го и 2го экзотермического пика соответственно. Данные, полученные в ходе DSC-анализа, позволили определить энергию активации первой стадии кристаллизации данного сплава.

Таблица 3.2. Термические характеристики аморфной ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

Скорость нагрева β , °C/мин	T_x , °C	T_{p1} , °C	T_{p2} , °C
5	180	205	250
10	185	210	260
20	190	220	270
40	195	230	275

В методе Киссинджера энергия активации рассчитывается как наклон прямой, проходящей через экспериментальные значения, построенные в координатах $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ от $\frac{10^3}{T_p}$ (сплошная линия, рисунок 3.6а). В приближении Огиса и Беннетта используется зависимость $\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right)$ от $\frac{10^3}{T_p}$, которая также имеет линейный характер (рисунок 3.6б).

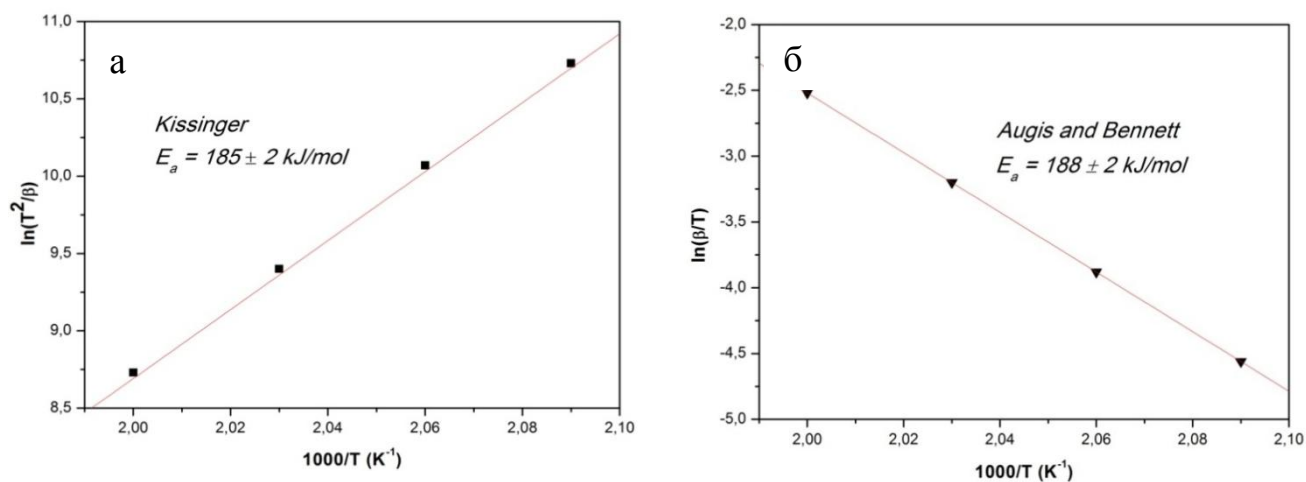


Рисунок 3.6. График Киссинджера (а) и Огиса и Беннетта (б) для определения энергии активации (E_a) сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ по серии ДСК-сканов при скоростях нагрева (β) 5, 10, 20 и 40 К/мин. Анализ проводился для первой экзотермической реакции, наблюдаемой при ДСК.

Значения энергии активации аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, полученные с использованием описанных выше методов, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Значения энергии активации кристаллизации E_a аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$, полученные при помощи различных методов.

Энергия активации 1ой стадии кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$, E_a		
	Метод Киссинджера	Метод Огиса и Беннета
кДж/моль	185	188
эВ	1.92	1.95

Рассчитанные значения хорошо согласуются не только между собой, но и со значениями, известными для сплавов Al с редкоземельными элементами [87]. Таким образом, энергия активации кристаллизации аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ составила 185 – 188 кДж/моль.

3.2.2. Влияние термообработки на морфологию и структуру сплава $Al_{90}Y_{10}$

Эволюция структуры аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ при отжиге исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Для изучения структурных изменений, происходящих в сплаве на начальной стадии кристаллизации, образцы готовились в соответствии с термограммой сплава, приведенной на рисунке 3.4. Для этого аморфную ленту $Al_{90}Y_{10}$ нагревали в вакууме до температур начала, середины и конца 1-го пика кристаллизации (190⁰С, 230⁰С и 240⁰С соответственно). Все образцы отжигались в течение 20 минут с последующей закалкой до комнатной температуры на воздухе. На рисунке 3.7 приведены рентгенограммы лент $Al_{90}Y_{10}$, отожженных при 190⁰С (черная кривая), при 230⁰С (синяя кривая) и при 240⁰С (зеленая кривая).

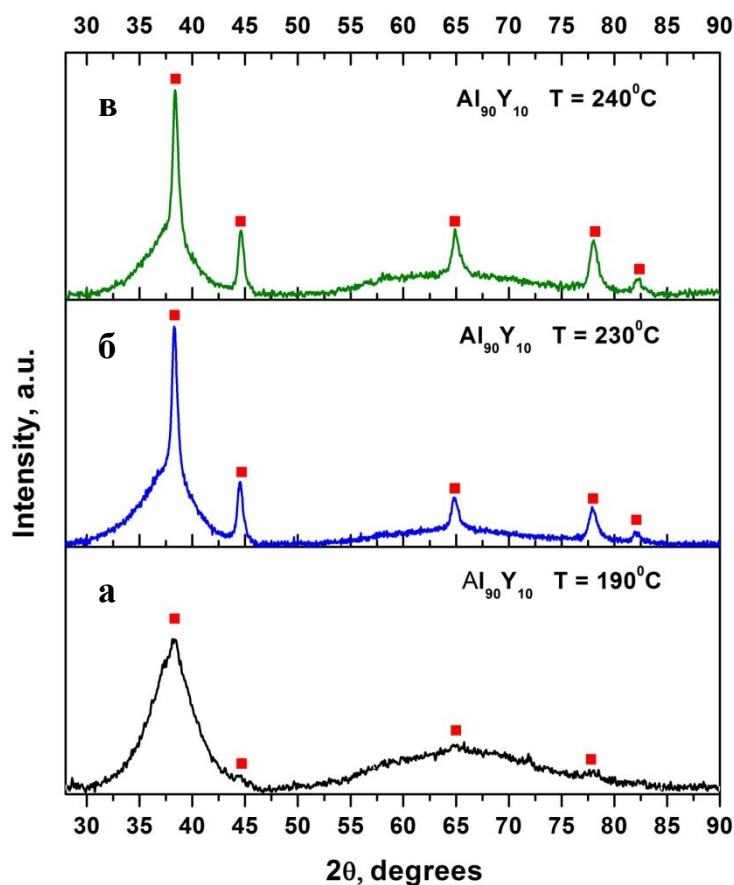


Рисунок 3.7. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после изотермического отжига при температурах 190°C (а), 230°C (б) и 240°C (в) в течение 20 минут.

На данных рисунках видно, как происходит первичная кристаллизация изучаемого сплава. На спектре, изображенным черным цветом (рисунок 3.7а), на фоне аморфного гало появляются дифракционные пики небольшой интенсивности, что говорит о том, что отжиг при температуре 190°C приводит к выделению небольшого количества кристаллической фазы из аморфной матрицы. Объёмная доля кристаллической фазы в таких композитных образцах определялась по соотношению суммарной интегральной интенсивности пиков (111) и (200) алюминия и полной интенсивности рассеяния от образца после разложения экспериментального спектра на составляющие [67; 88]. Таким образом, доля фазы в образце $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ на начальной стадии кристаллизации составила $\sim 5\%$.

По данным рентгеноструктурного анализа на начальной стадии кристаллизации из аморфной матрицы начинают выделяться кристаллы $\alpha\text{-Al}$

(Fm-3m, $a = 4.0494 \text{ \AA}$, ASTM 04-0787). Параметр решетки образующейся фазы $\alpha\text{-Al}$ не отличается от табличного значения $a = 4.049 \text{ \AA}$. Анализ полуширины наиболее интенсивной дифракционной линии Al позволил оценить по формуле Селякова-Шеррера [65] средний размер образующихся кристаллитов. Он составил $\sim 17 \text{ нм}$.

Нагрев сплава до более высоких температур приводит к росту доли кристаллов Al. Причем, как можно видеть по зеленой кривой (рисунок 3.7в), к концу первого пика кристаллизации образец все еще является двухфазным, т.к. на рентгенограмме присутствует не только узкие дифракционные пики от кристаллов Al, но и широкое диффузное гало от оставшейся аморфной матрицы. По оценкам, доля кристаллической фазы составляет приблизительно 20% и 30% в образцах, отожженных до середины (230°C) и конца (240°C) первого пика кристаллизации сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, соответственно. То есть доля образующихся нанокристаллов возрастает с температурой.

Дополнительные исследования второй стадии кристаллизации сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, показывают, что после завершения второй стадии кристаллизации (при температуре около 310°C) образец полностью переходит в кристаллическое состояние [89]. Рентгенограмма образца, полученного нагревом до температуры 310°C со скоростью 10 K/мин , представлена на рисунке 3.8.

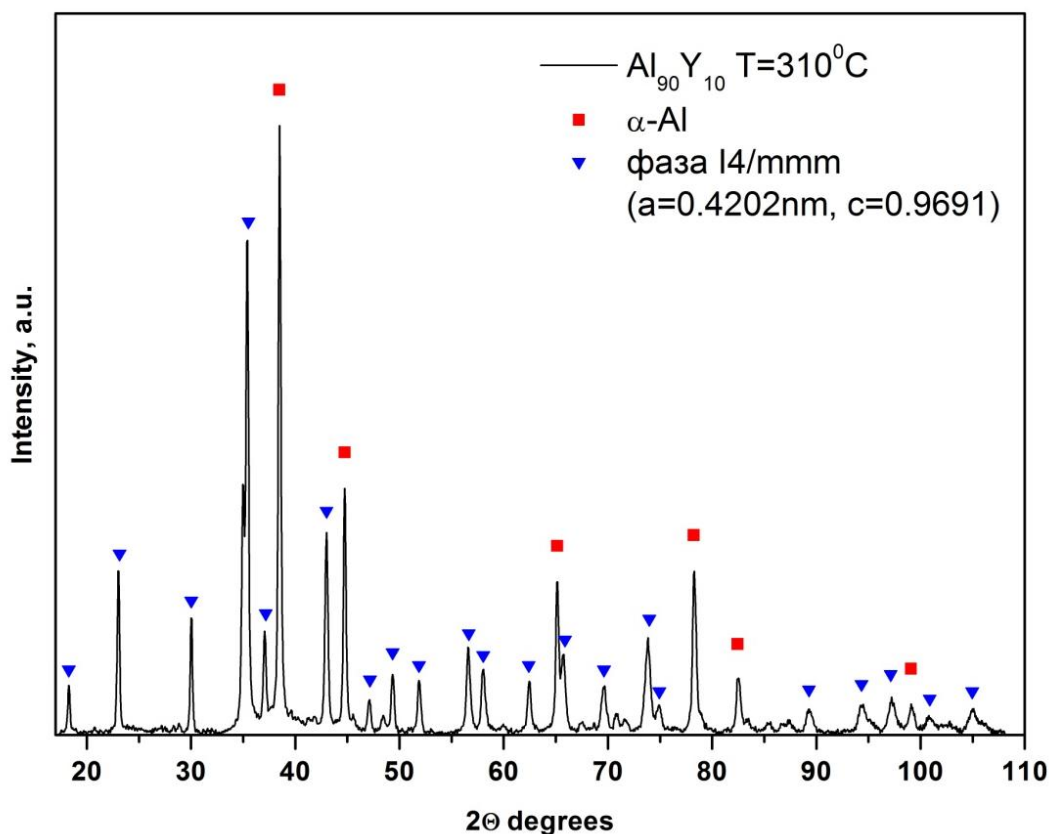


Рисунок 3.8. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после нагрева до температуры 310°C со скоростью 10 К/мин.

В структуре образца после такой обработки выделяется фаза $\alpha\text{-Al}$, пики которой обозначены на рисунке 3.8 красными квадратами. Помимо Al в структуре присутствует также фаза, линии которой обозначены на рентгенограмме синими треугольниками. Линии этой фазы, как показано в указанной работе, исчезают после нагрева до температуры завершения третьего этапа превращения (при 400°C).

Для того чтобы определить вторую фазу, обратимся к фазовой диаграмме состояния сплавов системы Al-Y (рисунок 3.9) [90].

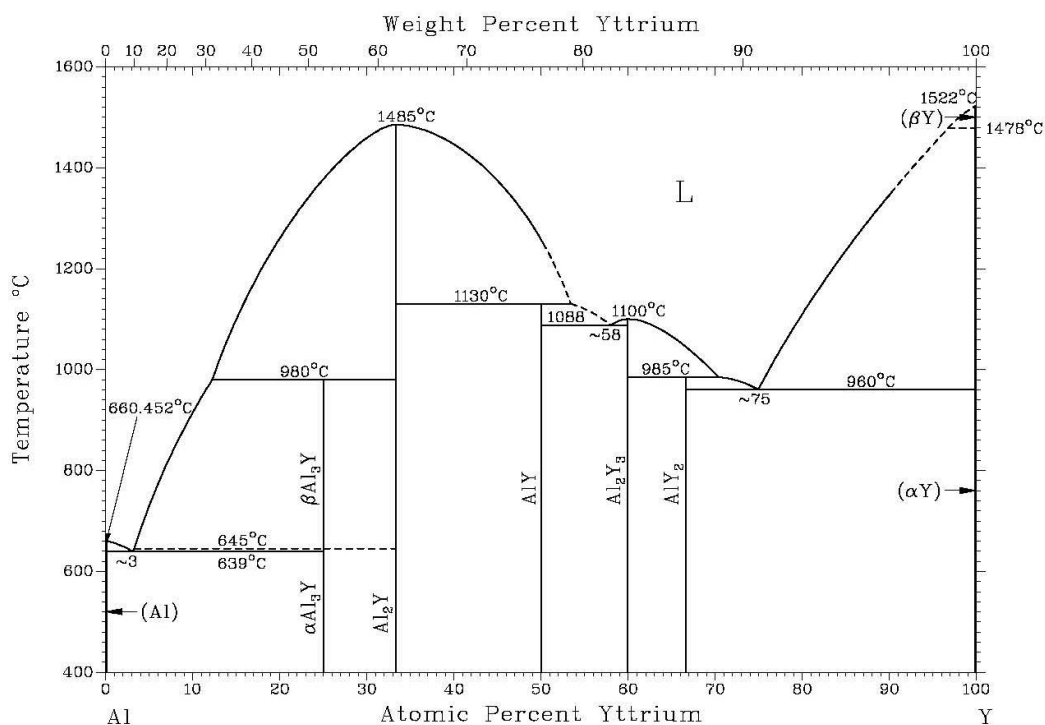


Рисунок 3.9. Фазовая диаграмма системы Al-Y.

Согласно этой диаграмме кристаллизация сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при рассматриваемых температурах сопровождается выделением фаз $\alpha\text{-Al}$ и Al_3Y . Последняя фаза существует в двух модификациях: $\alpha\text{-Al}_3\text{Y}$ с ромбоэдрической структурой (R3m тип с параметрами $a = 6.195 \text{ \AA}$ и $c = 21.114 \text{ \AA}$) и $\beta\text{-Al}_3\text{Y}$ – с гексагональной ($P6_3/\text{mmc}$ тип с параметрами $a = 6.276 \text{ \AA}$ и $c = 4.582 \text{ \AA}$). Однако межплоскостные расстояния перечисленных фаз не соответствуют линиям на экспериментальной дифракционной картине сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

Наблюдаемые дифракционные отражения неизвестной фазы хорошо соответствуют метастабильной кристаллической фазе Al_4Y с тетрагональной решеткой, данные о которой приведены в [91; 92]. Согласно [91; 92], после отжига сплавы системы Al-Y с содержанием 18 ат. % иттрия в структуре, кроме небольшого числа Al, присутствует также соединение со структурой типа Al_4Ba . Следовательно, его состав близок к Al_4Y . Данная фаза характеризуется пространственной группой $I4/\text{mmm}$ с параметрами решетки $a = 4.17 \text{ \AA}$, $c = 9.77 \text{ \AA}$, $c/a = 2.34 \text{ \AA}$. Приведенный параметр решетки фазы типа Al_4Ba немного отличается от приводимых в литературе значений: $a =$

4.202 Å, $c = 9.691$ Å. Возможно, такое различие связано с отклонением состава наблюдаемой фазы от стехиометрического состава.

С учетом описанной структуры фазы Al_4Y и параметров ее решетки (a и c), приведенных в литературе, рассчитывался характерный набор межплоскостных расстояний (hkl) по следующей формуле:

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}} \quad (3.3)$$

Рассчитанные значения и соответствующие кристаллографические индексы приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Межплоскостные расстояния, кристаллографические индексы и относительные интенсивности рефлексов метастабильной фазы Al_4Y [89].

Межплоскостные расстояния d , Å	Кристаллографические индексы hkl	Отношение интенсивностей, I/I_0
4.834	002	13
3.846	101	44
2.966	110	27
2.557	103	42
2.529	112	100
2.419	004	17
2.098	200	32
1.925	202	6
1.876	114	2
1.843	211	11
1.758	105	8
1.623	213	13
1.586	204	9
1.484	220	7
1.418	116	9

Эти значения использовались при анализе рентгенограммы сплава $Al_{90}Y_{10}$ после термообработки при температуре конца второй стадии кристаллизации, с их помощью было показано, что линии неизвестной фазы действительно принадлежат фазе Al_4Y .

Для того чтобы окончательно убедиться, что фаза определена верно, необходимо было дополнительно индцировать дифракционную картину данной фазы, получив ее методом просвечивающей электронной микроскопии. Изображение и дифракционная картина второй кристаллической фазы, присутствующей в образце, были получены методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.10 представлена микрофотография участка образца, нагретого до 310°C , содержащего эту кристаллическую фазу.

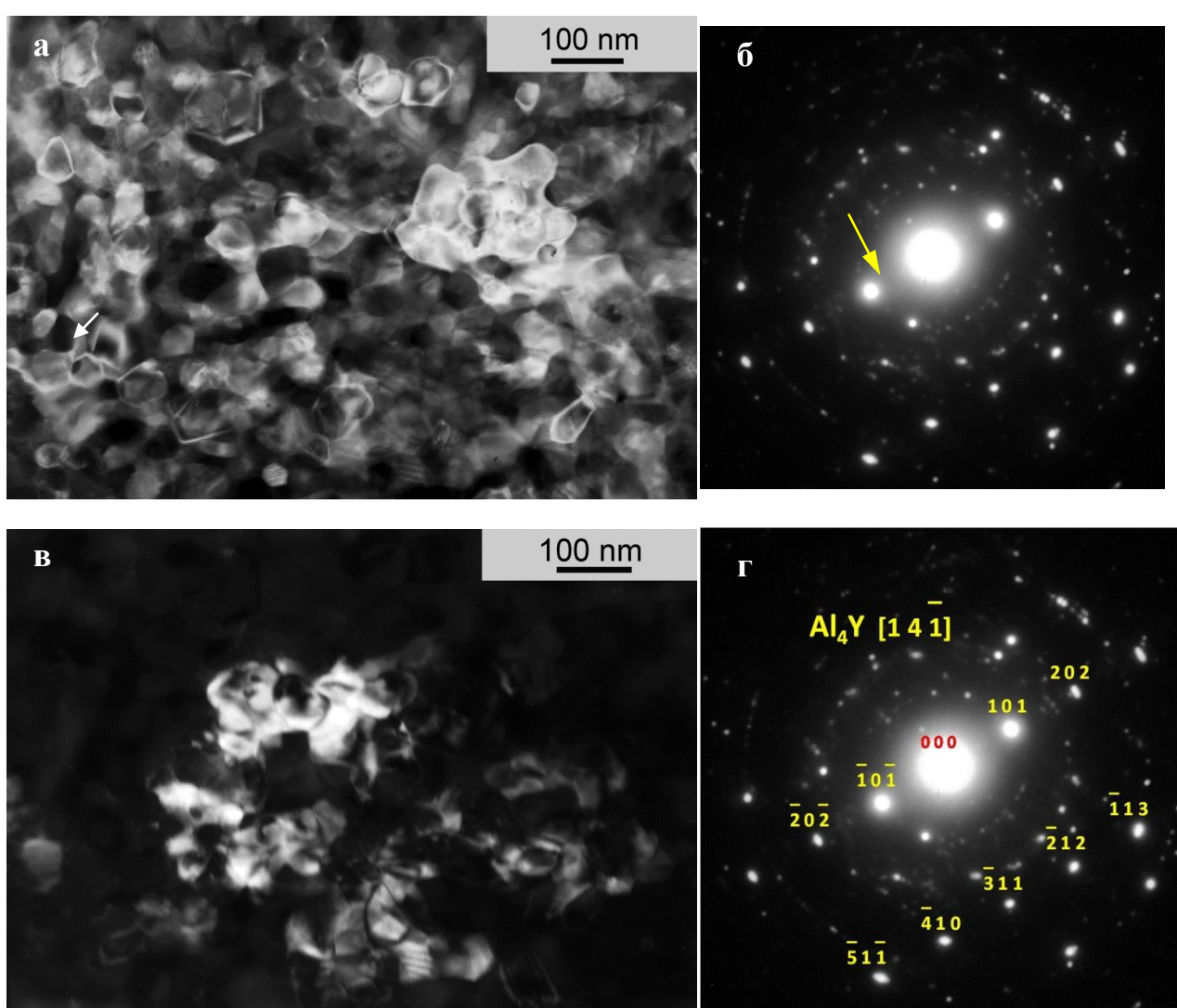


Рисунок 3.10. Микроструктура участка образца сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после нагрева до температуры 310°C со скоростью 10 К/мин: а – светлопольное изображение, б - электронограмма, в – темнопольное изображение, снятое в указанном стрелкой рефлексе, г- электронограмма с нанесенными индексами плоскостей, которые соответствуют оси зоны $[14\bar{1}]$.

В соответствии с параметрами решетки данной фазы, которые были определены при рентгеноструктурном анализе ($a = 4.202 \text{ \AA}$, $c = 9.691 \text{ \AA}$), по формуле (3.3) был рассчитан весь возможный набор межплоскостных расстояний для фазы Al_4Y . Используя этот набор, была проиндцирована электронограмма (рисунок 3.10б), и удалось показать, что в образце сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после термообработки действительно выделяется тетрагональная фаза с указанными параметрами решетки (рисунок 3.10г). Выделяющаяся фаза имеет широкую область гомогенности, следовательно, параметры ее решетки при различных условиях обработки сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ могут меняться.

Далее исследовалась структура сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после изотермических отжигов. На рисунке 3.11 приведены светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения образца после термической обработки при 190°C (начало первого пика кристаллизации). Все отжиги проводились в течение 20 минут.

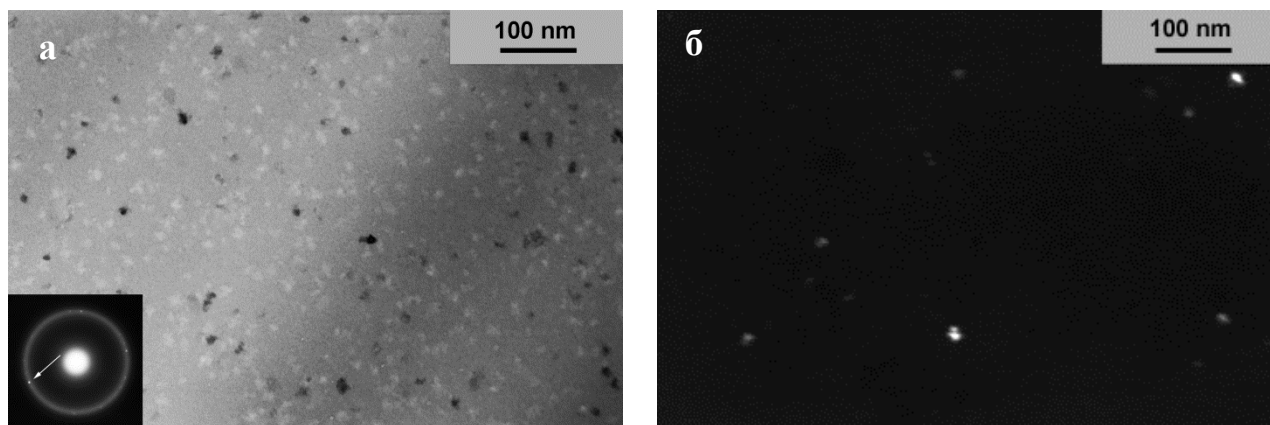


Рисунок 3.11. Микроструктура сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после отжига при температуре 190°C в течение 20 минут: а – светлопольное изображение и электронограмма во вставке, б – темнопольное изображение, снятое в указанном стрелкой рефлексе.

На светлопольном изображении (рисунок 3.11а) видны небольшие кристаллы неправильной формы, отделенные друг от друга аморфной матрицей. На электронограмме (вставка на рисунке 3.10а) присутствует

диффузное кольцо и небольшое количество рефлексов от кристаллической фазы. На темнопольном изображении (рисунок 3.11б), полученном в одном из этих рефлексов, который обозначен стрелочкой, видны кристаллы соответствующей фазы. По серии таких темнопольных электронно-микроскопических изображений определялся размер образовавшихся кристаллов Al. Для каждого образца проводилось 200-500 измерений. Значение среднего размера кристаллов определялось как среднее арифметическое всех радиусов кристаллов, определенных по экспериментальным снимкам. Таким образом, средний размер кристаллов Al, выделившихся на первой стадии кристаллизации после отжига при 190⁰С составляет около 13 нм. Следовательно, на данной стадии кристаллизации в сплаве Al₉₀Y₁₀ происходит образование нанокристаллической структуры.

Структура образца после термической обработки при более высокой температуре - 240⁰С (конец первого пика кристаллизации) представлена на рисунке 3.12.

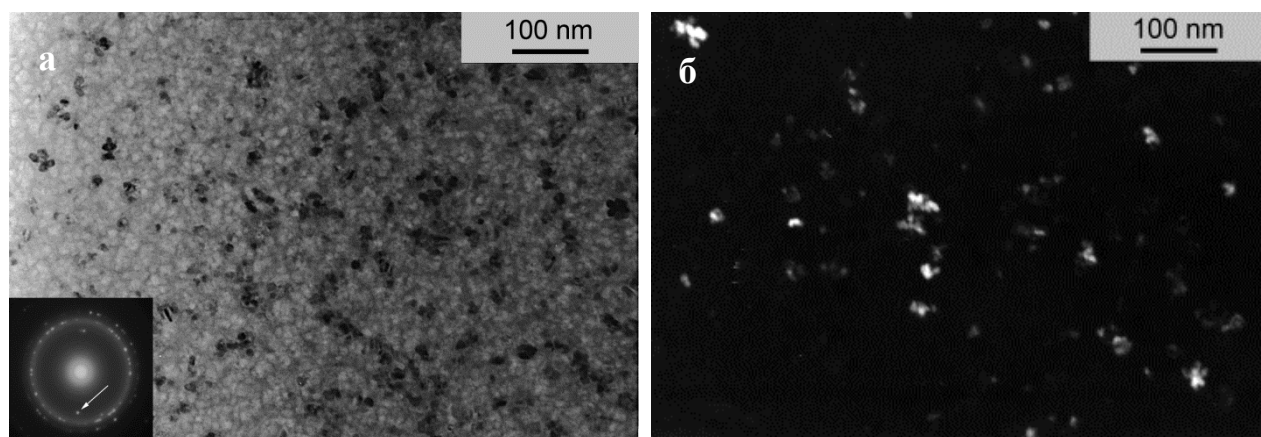


Рисунок 3.12. Микроструктура сплава Al₉₀Y₁₀ после отжига при температуре 240⁰С в течение 20 минут: а – светлопольное изображение и электронограмма во вставке, б – темнопольное изображение, снятое в указанном стрелкой рефлексе.

После такой обработки сплав по-прежнему остается частично-кристаллическим. Это подтверждается наличием на светлопольном

изображении одновременно аморфной матрицы и кристаллической фазы (рисунок 3.12а). Значит, зарождение и рост кристаллов Al продолжаются в течение всей первой стадии кристаллизации сплава $Al_{90}Y_{10}$, но к концу этой стадии сплав остается двухфазным. На электронограмме на фоне аморфного гало отчетливо видны отдельные рефлексy кристаллических фаз. В отличие от образца, отожженного при температуре начала первого пика кристаллизации, электронограммы образца при более высокой температуре, содержат не только рефлексy фазы α -Al, но и другой кристаллической фазы. То есть с увеличением температуры отжига в материале помимо фазы α -Al формируется еще и другая кристаллическая фаза. При проведении рентгеноструктурного анализа было установлено, что линии этой неизвестной фазы хорошо описываются метастабильной фазой Al_4Y . Были определены параметры решетки данной фазы в образце после отжига при температуре конца первого пика кристаллизации, они составили: $a = 4.197 \text{ \AA}$, $c = 9.687 \text{ \AA}$. Изменение параметров решетки данной фазы при различных условиях обработки вероятно связано с небольшим отклонением состава наблюдаемой фазы от стехиометрического состава.

По темнопольным электронно-микроскопическим изображениям (рисунок 3.12б), снятым в рефлексах, соответствующих отражениям α -Al, и по микрофотографиям отдельных кристаллов можно видеть, что при увеличении температуры отжига морфология кристаллов меняется. На рисунке 3.13 показано высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение такого кристалла. Видно, что кристалл содержит границы двойникования и множественные дефекты упаковки.

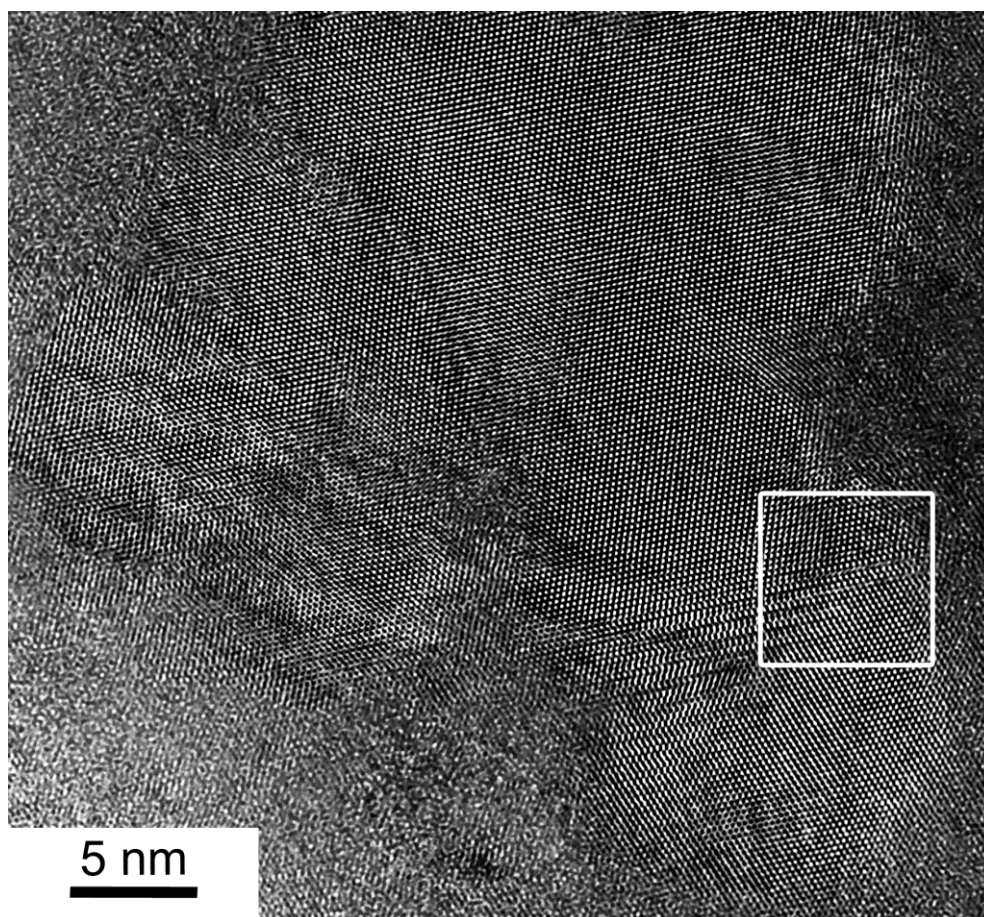


Рисунок 3.13. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла Al в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после отжига при температуре 240°C в течение 20 минут.

Видно, что к концу первого пика кристаллизации нанокристаллы имеют больший размер (средний размер составляет более 20 нм), сложную форму, а также содержат дефекты. Рассмотрим подробнее участок наблюдаемого кристалла алюминия, содержащего плоскости двойникования. Такой участок выделен рамкой на рисунке 3.13а. Увеличенное изображение данного участка и соответствующее ему сечение обратной решетки, полученное методом Фурье-преобразования прямого изображения решетки, представлены на рисунке 3.14.

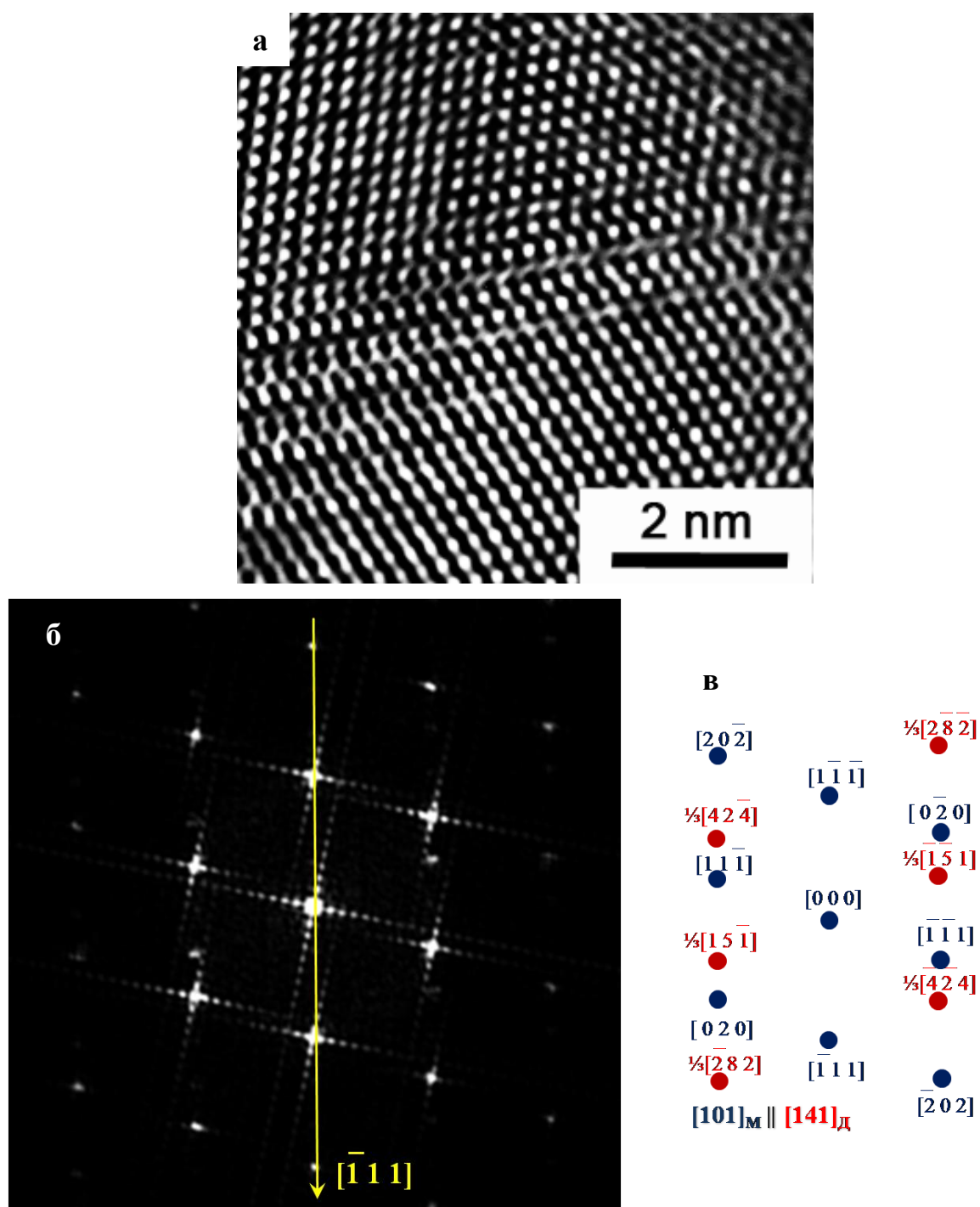


Рисунок 3.14. Увеличенное изображение участка кристалла алюминия, выделенного рамкой на рисунке 3.13а (а), соответствующая картина Фурье-преобразования изображения (а) (б) и схема расположения рефлексов матрицы и двойника (в).

На рисунке 3.14а видно, что данный участок содержит границы двойникования. Образование двойников может быть связано с особенностью процессов зарождения и роста кристаллов в аморфной матрице. Во-первых, существенную роль может играть неоднородность распределения

компонентов. Поскольку при обсуждаемой обработке образуется твердый раствор на основе Al, то вероятность образования такого рода дефектов в нанокристаллах достаточно велика. Кроме того, из-за объемного эффекта кристаллизации на границе «аморфная матрица – кристалл» концентрируется достаточно высокий уровень напряжений. Эти напряжения так же могут способствовать двойникованию формирующихся кристаллов.

По рисунку 3.14б видно, что полученное сечение обратной решетки содержит одновременно рефлексы от двух частей нанокристалла: матрицы и её двойника. Проиндицировав матричные рефлексы, можно заключить, что ось зоны данного сечения обратной решетки (направление, параллельное электронному пучку) - $[101]$. Ось двойникования расположена так, как показано желтой стрелкой на Фурье-преобразовании на рисунке 3.14б. Из индексов узлов матрицы следует, что двойникование наблюдаемого кристалла происходит по оси $[\bar{1}11]$. По Фурье-преобразованию (рисунок 3.14) легко заметить, что узлы обратной решетки двойника расположены вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ матрицы и находятся от матричных узлов на $\frac{1}{3}$ расстояния между соседними матричными рефлексами. Такое расположение рефлексов сдвойникового кристалла является характерной особенностью кристаллов с ГЦК-решеткой. такую особенность кубических кристаллов можно использовать для правильной взаимной ориентации плоскостей матрицы и двойника, выразив индексы дифракционных пятен от двойника через индексы обратной решетки матрицы [72; 93; 94]. В частности, для приведенного на рисунке 3.14б Фурье-преобразования получим, что результатом двойникования плоскости $[101]$ по оси $[\bar{1}11]$ является плоскость двойника с осью зоны $[141]$. На рисунке 3.14в приведена соответствующая схема расположения рефлексов плоскости обратной решетки матрицы $[101]$ (рефлексы и их координаты обозначены синим цветом) и дифракционных пятен плоскости $[141]$ двойника (рефлексы и их координаты обозначены красным цветом) в соответствии с двойникованием по плоскости $(\bar{1}11)$.

Полные данные об условиях отжига, среднем размере образовавшихся кристаллов Al, а также объемной доле нанокристаллической фазы для сплава $Al_{90}Y_{10}$ собраны в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Средний размер кристаллов Al и доля кристаллической фазы при различных условиях отжига сплава $Al_{90}Y_{10}$.

Условия изотермического отжига		Доля фазы Al	Радиус кристаллов Al $R_{кр}$, нм
T, °C	t, с		
190	1200	5%	6.5
230	1200	20%	12
240	1200	30%	10

Значения размеров кристаллов Al при различных температурах отжига, полученные по темнопольным изображениям, использовались для построения гистограмм их распределения по размерам для изучаемого сплава. Следует отметить, что при определении среднего размера кристаллов не учитывались значения менее 3 нм. В силу не идеальности приготовления образцов, нанокристаллы такого малого размера трудно фиксировать. Построенные распределения представлены на рисунке 3.15.

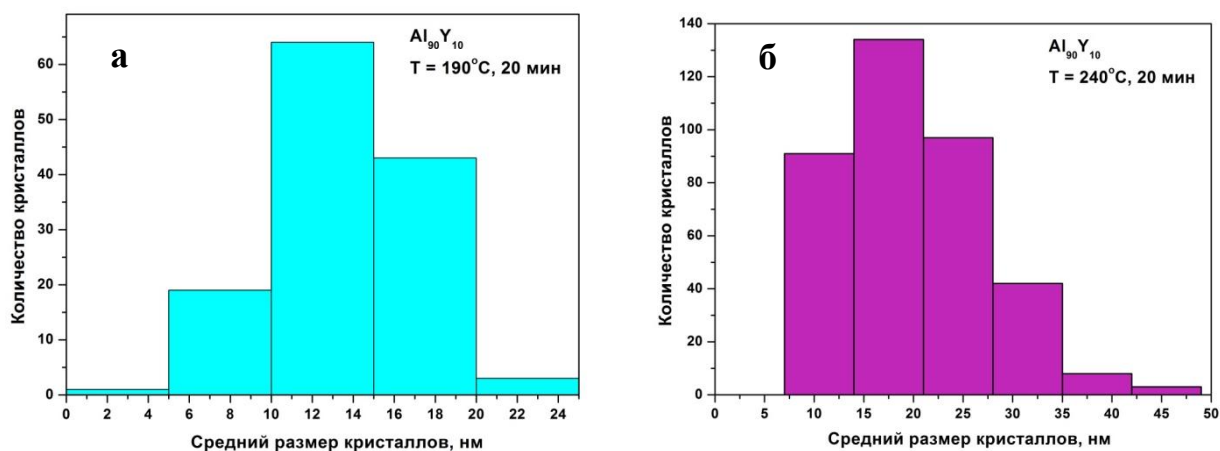


Рисунок 3.15.

Распределение кристаллов Al по размерам после изотермического отжига сплава $Al_{90}Y_{10}$ при 190°C (а) и 240°C (б) в течение 20 минут.

Из приведенных рисунков видно, что с увеличением температуры отжига распределения сдвигаются в область больших размеров. Вместе с этим, средний размер кристаллов увеличивается, а количество маленьких кристаллов уменьшается. Данные распределения могут быть описаны функцией Гаусса.

По распределениям были рассчитаны средний размер, дисперсия и среднеквадратичное отклонение для каждой температуры отжига. Полученные данные представлены в таблице 3.6. Сложная форма кристаллов существенно увеличивает ошибку измерений их размеров, что сказывается на значении дисперсии и среднеквадратичного отклонения.

Таблица 3.6. Средний размер, дисперсия и среднеквадратичное отклонение для кристаллов Al, выделяющихся при отжиге сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

Температура отжига, °C	Время отжига, мин	Средний размер, нм
190	20	13
240	20	20

3.2.3. Определение коэффициента диффузии в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$

Многочисленные работы по исследованию механизма формирования композитных структур в аморфных сплавах на основе Al в результате нагрева показывают, что кристаллизация таких сплавов начинается с выделения из аморфной матрицы кристаллов Al. Для сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ мы также показали, что при нагреве происходит образование и рост кристаллов, состав которых отличается от состава аморфной матрицы. Остаточная матрица, в свою очередь, меняется по составу по мере протекания этой реакции. Из классификации процессов кристаллизации по Кёстеру следует,

что такой процесс является диффузионно-контролируемым [8]. При образовании нанокристаллов в таком случае происходит концентрационное перераспределение компонентов, и радиус растущей частицы связан с эффективным коэффициентом диффузии D этих компонентов следующим образом:

$$r \sim \alpha \sqrt{Dt} \quad (3.4)$$

где r – радиус растущих сферических кристаллов, t – время обработки, α – безразмерный параметр. Параметр α характеризует величину пересыщения [95] и для сплавов Al с другими элементами определяется согласно [96] по формуле:

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{C_M - C_I}{C_P - C_I}} \quad (3.5)$$

где C_P – содержание легирующего компонента в кристаллической фазе, C_I – состав аморфной матрицы на границе нанокристалла с матрицей, C_M – содержание легирующего компонента в матрице в начальный момент времени вдали от границы растущего кристалла. Значит, для исследуемого сплава $Al_{90}Y_{10}$ с содержанием 10 ат. % Al имеем: $C_M = 0.1$, $C_P = 0$ (поскольку растущие нанокристаллы не содержат примесей) и $C_I = 2 C_M - C_P = 2 C_M$. При таких условиях $\alpha = 0.79$.

В то же время, коэффициент диффузии D зависит от температуры. Данная зависимость описывается уравнением типа Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор, зависящий от температурных условий эксперимента, E_a – энергия активации сплава, R – газовая постоянная, T – температура.

Для оценки коэффициента диффузии исследуемого сплава по формуле (3.6) помимо значения энергии активации сплава, которую мы определили в

п. 3.2.1.1, необходимо также знать величину предэкспоненциального фактора D_0 .

Согласно литературным данным для типичных аморфных материалов, энергии активации которых находятся в интервале от 1 до 3 эВ, значения предэкспоненциального фактора D_0 варьируются в очень широком диапазоне: от 10^{-15} до 10^{13} м²/с [97]. Было установлено, что в общем случае экспериментальные значения D_0 и E_a связаны константами А и В и подчиняются универсальной зависимости [98]:

$$D_0 = Ae^{\left(\frac{E_a}{B}\right)} \quad (3.7)$$

Для определения такой зависимости между коэффициентами А и В для сплава $Al_{90}Y_{10}$ использовались экспериментальные данные, полученные ранее в данной работе для сплава $Al_{90}Y_{10}$, и литературные данные о кинетике кристаллизации аморфных сплавов на основе Al (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Условия отжига аморфных сплавов на основе Al, параметры образующейся структуры (энергия активации кристаллизации, размер нанокристаллов Al) и рассчитанный предэкспоненциальный фактор.

Сплав	E_a , эВ	Условия изотермического отжига		$R_{кр}$, нм	D_0 , м ² /с
		T , °C	t , с		
$Al_{87}Ni_8Gd_5$ [99–102]	2.77	175	3600	7	$2 \cdot 10^{11}$
$Al_{87}Ni_8Gd_5$ [99–102]	2.77	220	$D = 4 \cdot 10^{-20}$ м ² /с		$7 \cdot 10^8$
$Al_{90}Y_{10}$ [103]	1.95	190	1200	6.5	56
$Al_{87}Ni_8Y_5$ [96; 104]	1.64	187	21600	6.25	$2 \cdot 10^{-3}$

Описанная зависимость (3.7) для тройных и двойных сплавов алюминия с учетом значений E_a и D_0 , собранных в таблице 3, приведена на рисунке 3.16. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась по методу наименьших квадратов.

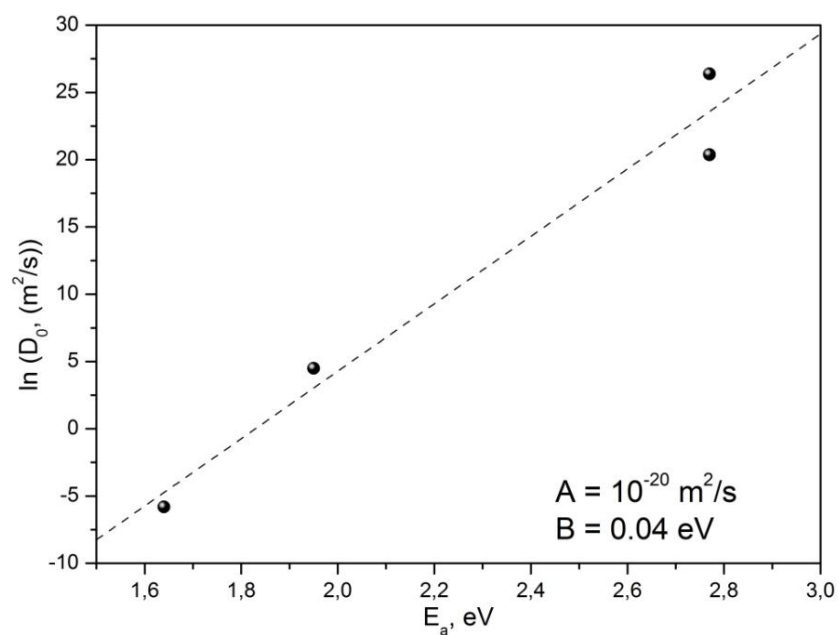


Рисунок 3.16. Зависимость предэкспоненциального фактора D_0 от энергии активации E_a . (●) - литературные данные и экспериментальные значения, определенные в настоящей работе, пунктирная линия - линейная аппроксимация экспериментальных данных.

Из данного рисунка видно, что зависимость $\ln D_0$ от E_a имеет линейный характер, при этом наклон данной кривой характеризует коэффициент B , а точка пересечения данной прямой с осью ординат – коэффициент A . Таким образом, для представленных в таблице 3 аморфных сплавов на основе Al коэффициенты в уравнении (3.7) составляют: $A = 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, $B = 0.04 \text{ эВ}$. Полученные значения близки к значениям, которые наблюдаются в известных аморфных материалах [98].

Теперь, когда определены все составляющие выражений (3.4) и (3.6), можно оценить коэффициенты диффузии и предэкспоненциальные факторы, характерные для каждой исследуемой температуры отжига сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$. Эти данные представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Рассчитанные значения предэкспоненциального фактора и коэффициента диффузии для сплава $Al_{90}Y_{10}$ при различных условиях термообработки.

Условия изотермического отжига		Радиус кристаллов $R_{кр}$, нм	$D_0, м^2/с$	$D, м^2/с$
Т, К	t, с			
463	1200	6,5	56	$3.5 \cdot 10^{-20}$
513	1200	10	1.2	$8.3 \cdot 10^{-20}$

Так, например, для нанокристаллов алюминия наименьшего размера (средний размер ~ 13 нм), которые образовались в результате отжига при температуре $T = 463$ К и продолжительности отжига 20 мин, рассчитанный коэффициент диффузии равен $D \sim 10^{-20} м^2/с$. Соответствующее ему значение D_0 составляет $\sim 10^2 м^2/с$.

3.3. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при ИПД

3.3.1. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в результате КВД

Целью данной части работы было изучение структуры и фазового состава аморфных сплавов после КВД при комнатной температуре. Для анализа структурных и фазовых превращений, происходящих в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при такой обработке, методом кручения под высоким давлением были приготовлены образцы аморфной ленты при различных степенях деформации ($N = 0.1; 0.5; 1; 2$ и 5). На рисунке 3.17 показаны рентгенограммы образцов сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после деформационной обработки при степенях деформации $N = 0.1, 0.5, 1$ и 2 . Квадратиками на всех рентгенограммах обозначена фаза $\alpha\text{-Al}$.

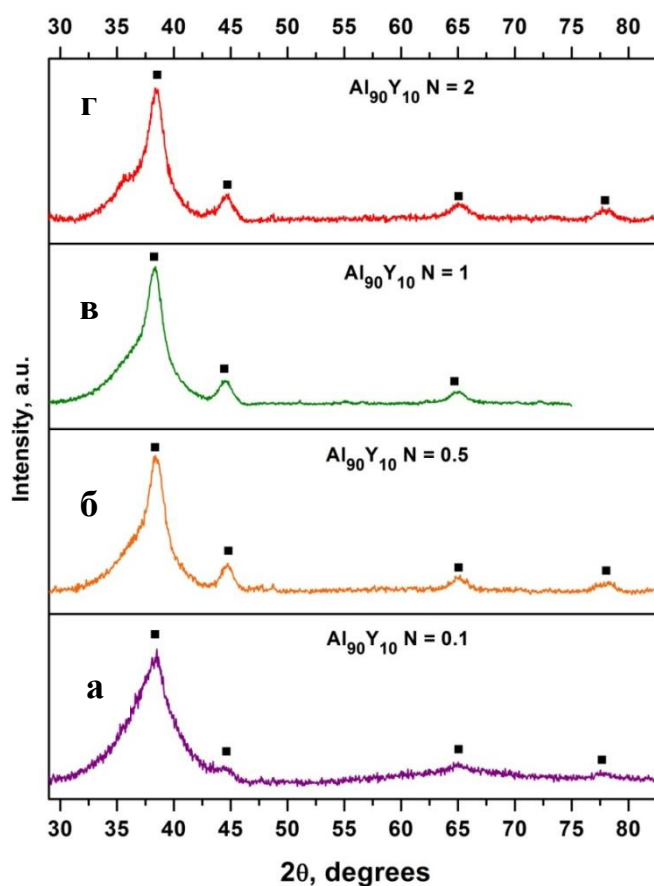


Рисунок 3.17. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после КВД при степени деформации $N = 0.1$ (а), 0.5 (б), 1 (в) и 2 (г), где. (■) - фаза $\alpha\text{-Al}$.

Приведенные спектры представляют собой суперпозицию широкого диффузного гало и пиков от кристаллической фазы. Такая форма спектра говорит о том, что пластическая деформация аморфной ленты даже при самых маленьких степенях деформации приводит к частичной кристаллизации сплава. Относительно большая ширина дифракционных пиков на всех спектрах позволяет говорить о наномасштабном размере выделяющихся кристаллов. Оценка размера этих кристаллов, проведенная с учетом значения полуширины наиболее интенсивной линии Al, показывает, что средний размер кристаллов находится в интервале 9 – 10 нм. Полученное значение остается постоянным при увеличении степени деформации материала.

Интенсивность отражений от кристаллической фазы на рентгенограмме образцов, продеформированных при самой маленькой степени деформации ($N = 0.1$), (рисунок 3.17а) мала, что говорит о небольшом количестве образовавшихся кристаллов Al. По оценкам доля кристаллической фазы в таком образце составила около 20%. При увеличении степени деформации доля кристаллической фазы возрастала, что подтверждает наличие интенсивных пиков на рентгеновских спектрах в дополнение к широкому диффузному гало, характеризующему оставшуюся аморфную матрицу (рисунок 3.17, кривые б, в и г).

Наблюдаемые дифракционные отражения соответствуют фазе α -Al (Fm-3m, $a = 4.0494 \text{ \AA}$, ASTM 04-0787). Таким образом, под действием пластической деформации в аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ происходит первичная кристаллизация. Параметр решетки фазы α -Al при небольших степенях деформации $N = 0.1$ и $N = 0.5$ не отличается от табличного значения и равен $a = 4.049 \text{ \AA}$, однако при увеличении степени деформации параметр решетки увеличивался. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при степени деформации $N = 1$ параметр решетки составил $a = 4.065 \text{ \AA}$.

Наличие других кристаллических фаз в деформированных образцах вплоть до степени деформации $N = 2$ не было установлено, либо их

количество было крайне мало. Однако после КВД при 2 оборотах пуансона в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ начинается вторая стадия кристаллизации. Разложение рентгенограммы сплава после такой обработки показало наличие не только фазы Al , но и второй кристаллической фазы. Линии, соответствующие второй фазе, были проиндцированы, и было установлено, что вторая кристаллическая фаза представлена метастабильной фазой Al_4Y , которая наблюдалась и ранее в отожженных образцах.

Структура образца после наибольшей из исследуемых степеней деформации существенно отличается от рассматриваемых ранее. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии после деформации при степени деформации $N = 5$ образец является полностью закристаллизованным. Соответствующая рентгенограмма (рисунок 3.18) содержит только дифракционные пики большой интенсивности.

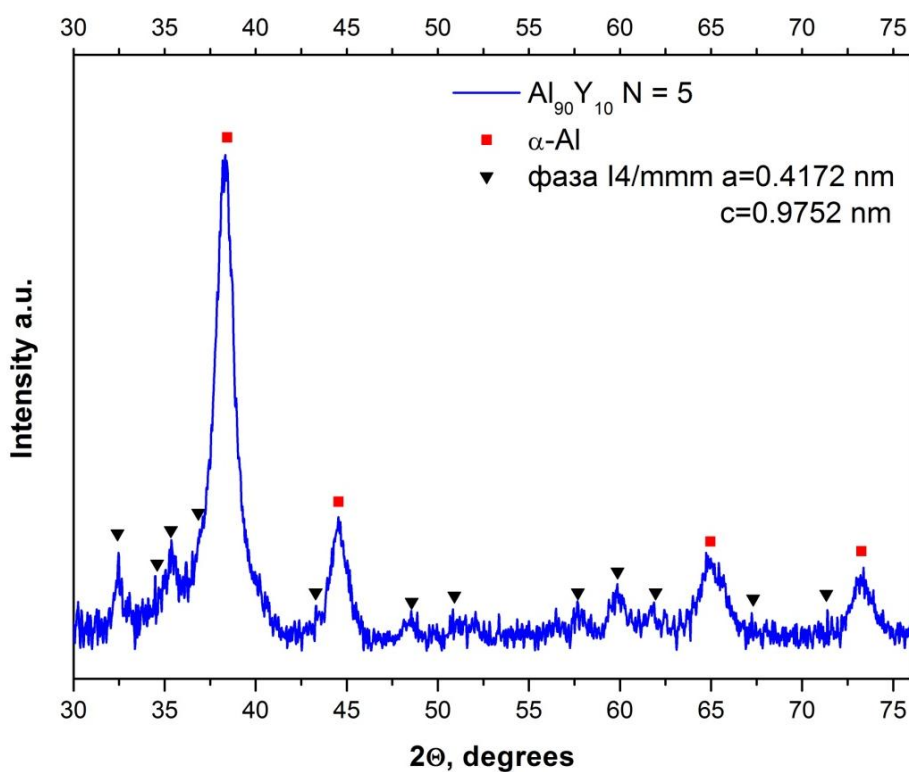


Рисунок 3.18. Рентгенограмма образца сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, подвергнутого КВД при степени деформации $N = 5$.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что данную рентгенограмму можно описать двумя кристаллическими фазами: α -Al (обозначена красными квадратиками) и Al_4Y (обозначена черными треугольниками). Положение линий Al сдвинуто в сторону меньших углов по сравнению с табличным значением, что означает большее значение параметра решетки данной фазы. Данный параметр был определен по приведенной рентгенограмме и составил $a = 4.06 \text{ \AA}$. Параметры решетки метастабильной фазы Al_4Y в данном образце равны $a = 4.172 \text{ \AA}$, $c = 9.752 \text{ \AA}$. Данные значения отличаются от параметров этой фазы, выделяющейся в образцах, деформированных при меньших степенях деформации, что вероятнее всего связано с отклонением состава данной фазы.

Далее методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии исследовались морфология выделяющихся кристаллов и структура образцов после деформации в целом. На рисунке 3.19 приведена микроструктура образцов после деформации $N = 0.1$ и $N = 2$ соответственно.

На данных фотографиях микроструктуры изображены нанокристаллы, распределенные равномерно в матрице. Это подтверждает факт того, что результате КВД аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ в нем происходит образование кристаллической структуры. На соответствующих электронограммах одновременно присутствуют широкое диффузное кольцо от аморфной фазы и отдельные рефлексy, отвечающие наличию кристаллических включений. Рисунки 3.19 в и е – типичные снимки высокоразрешающей электронной микроскопии, которые иллюстрируют образовавшиеся при деформации кристаллы Al неправильной формы, отделенные аморфной матрицей.

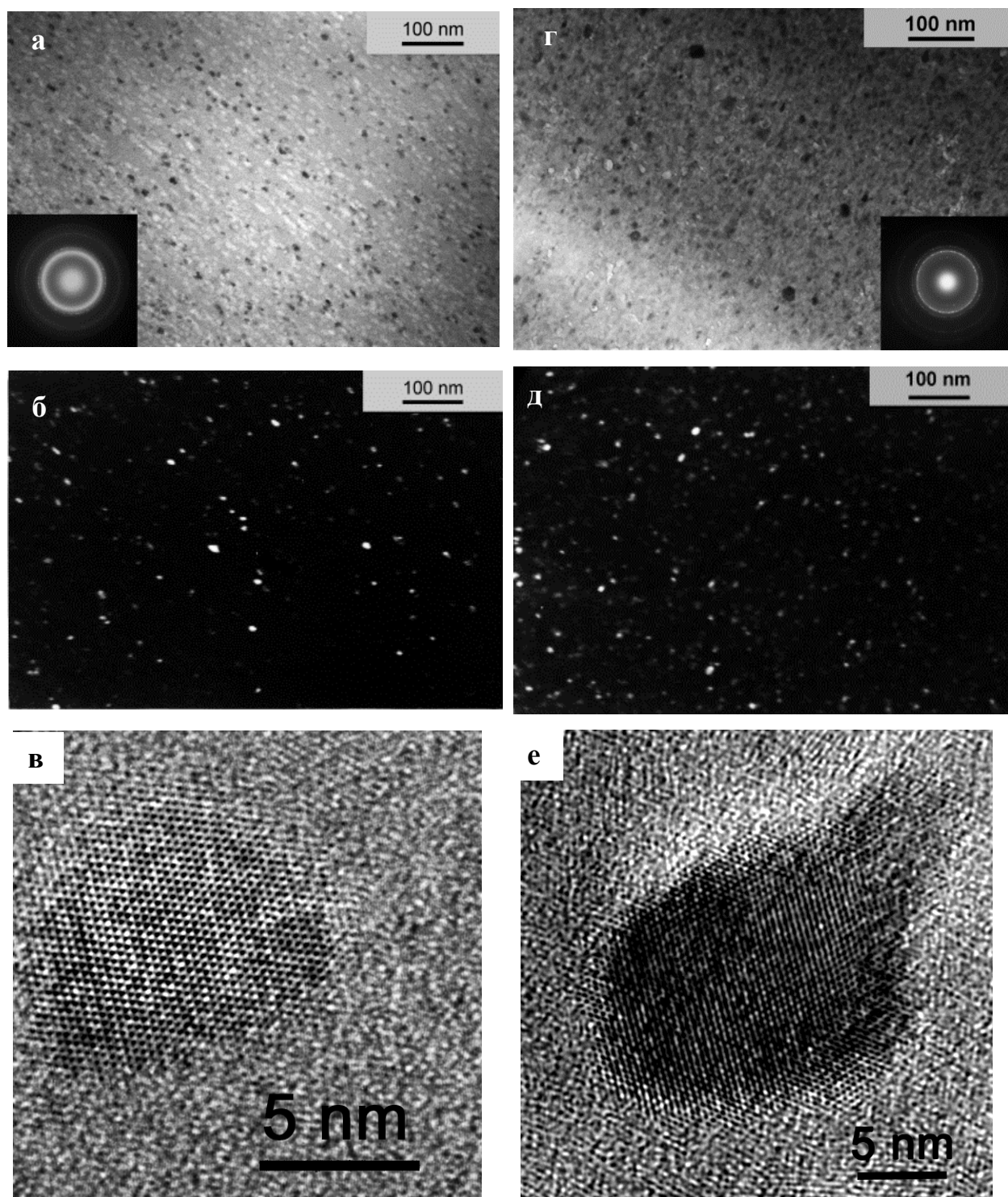


Рисунок 3.19. Микроструктура сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после ИПД при $N = 0.1$ (а,б,в) и $N = 2$ (г,д,е). Светлопольное изображение (а, г), электронограмма (вставки), темнопольные изображения (б, д) и высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения нанокристаллов Al (в, е).

На темнопольных изображениях (рисунок 3.19 б и д), полученных в рефлексах Al, хорошо видно большое количество нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице. Средний размер этих кристаллов определялся по серии темнопольных изображений и составил около 9 нм в обоих образцах, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее с помощью рентгеноструктурного анализа.

По размерам кристаллов Al, которые формируются в образцах сплава $Al_{90}Y_{10}$ при различных степенях деформации, были построены гистограммы их распределения по размерам. Эти распределения приведены на рисунке 3.20.

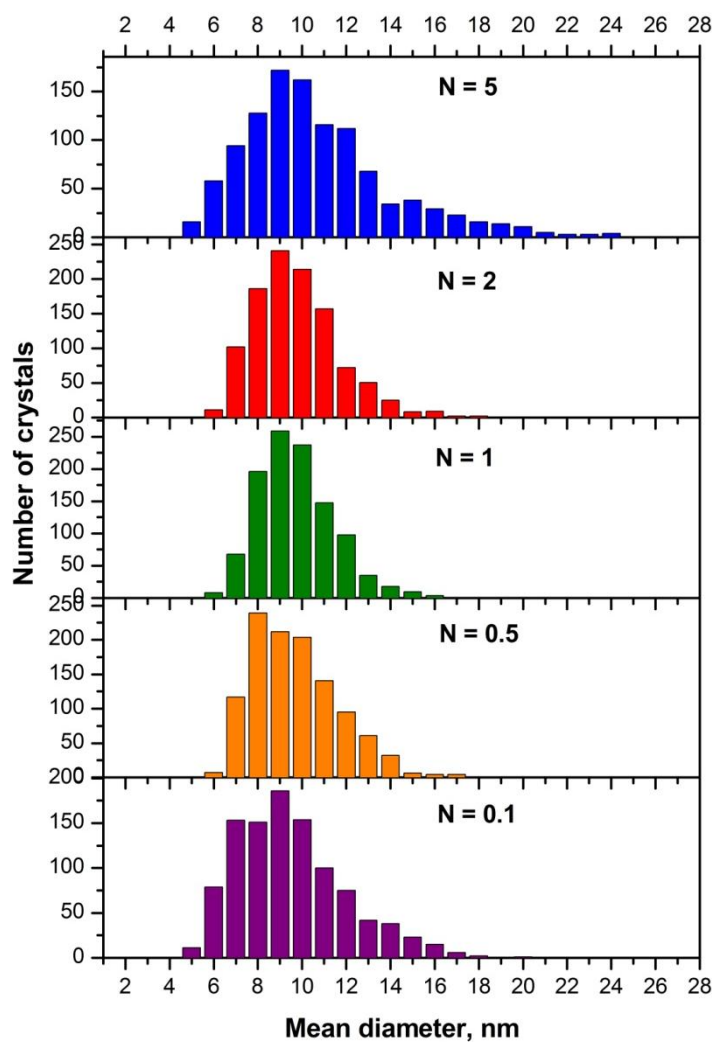


Рисунок 3.20. Распределение кристаллов Al по размерам после различных степеней деформации сплава $Al_{90}Y_{10}$.

На приведенных распределениях можно видеть, что средний размер кристаллов находится в интервале 9-10 нм и не меняется при увеличении степени деформации. Все распределения имеют форму, близкую к гауссиану. Отсутствие в распределении нанокристаллов размером меньше 5 нм указывает на гетерогенный механизм образования кристаллов.

3.3.2. Определение коэффициента диффузии в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$

Такие структурные особенности как полосы деформации являются основным эффектом пластической деформации аморфных сплавов. Электронно-микроскопические исследования структуры деформированных образцов показывают, что полосы сдвига имеют достаточно сложную форму и часто разветвленную структуру. Для примера на рисунке 3.21 приведены изображения структуры сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после КВД при $N=1$.

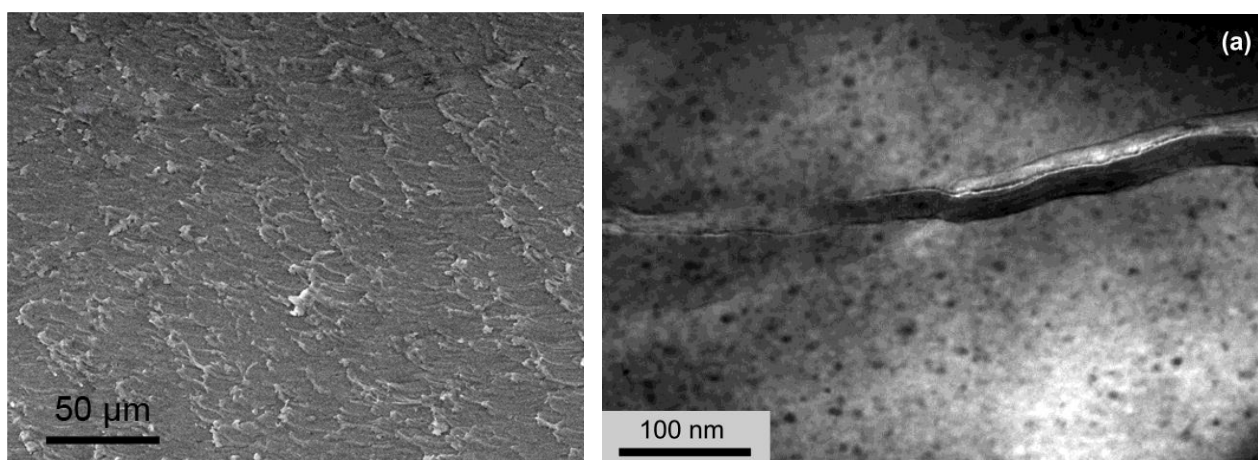


Рисунок 3.21. Структура сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после ИПД при $N=1$, содержащая полосы деформации: а) СЭМ-изображение поверхности образца, б) светлопольное электронно-микроскопическое изображение.

Полосы деформации на таких изображениях представляют собой более светлые области вытянутой формы, и могут быть ориентированы вдоль некоторого направления. Такой контраст связан с тем, что полосы деформации имеют более разупорядоченную и менее плотную структуру, т.е. в них повышена концентрация свободного объема. Толщина полос, как

правило, составляет несколько десятков нанометров, длина – от 500 нм. Как можно видеть по рисунку 3.20б, образование нанокристаллов может происходить не только в самой полосе, но и в аморфной матрице в окрестностях полосы сдвига.

В силу локальности расположения полос деформации прямые измерения таких параметров как коэффициент диффузии или вязкости, изменение свободного объема, плотность материала в полосе довольно сложно осуществить. В таком случае, чрезвычайно важно иметь оценочные значения параметров, характеризующих процесс кристаллизации данного сплава при ИПД. К примеру, оценочное значение коэффициентов диффузии для деформированного при комнатной температуре материала позволит, понять, действительно ли изменение свободного объема в результате деформации столь значительно. Дело в том, что изменение концентрации свободного объема сопровождается изменением в данной области коэффициента диффузии. Следовательно, если в результате деформации материал становится локально более разупорядоченным, то коэффициент диффузии в этих областях повышается, что может привести к облегченному зарождению и росту кристаллов в деформируемом материале.

Оценить коэффициент диффузии, необходимый для образования кристаллов при деформации, можно, подробно рассмотрев кинетику процесса кристаллизации сплава. Сравнивая полученные диффузионные константы с диффузионными константами для полосы сдвига после завершения деформации, можно получить новые данные о полосах сдвига, в частности, об их разогреве во время деформации. Для получения таких данных предполагалось исследовать поведение полос сдвига при последующей термообработке, а также сравнить наноструктуру, сформированную в результате деформации и при термообработке.

Используя данные собственных структурных исследований, проведем оценку диффузионных характеристик для сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после деформации. Как уже отмечалось ранее, при деформации до $N = 0.1$ при комнатной

температуре образуются нанокристаллы алюминия, средний размер которых составляет 9 нм. Если по формуле (3.4) с учетом длительности деформации оценить коэффициент диффузии, то он будет равен $5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. С другой стороны, коэффициент диффузии данного сплава при комнатной температуре, вычисленный по формуле (3.6) с использованием значений E_a и констант А и В, определенных в настоящем разделе работы, равен $\sim 10^{-30} \text{ м}^2/\text{с}$. Видно, что эти значения существенно различаются. Обсудим возможные причины такого различия.

С одной стороны, при пластической деформации некоторых сплавов возможно повышение температуры материала в полосах сдвига и окружающей матрице [105; 106]. Экспериментально такое повышение температуры наблюдали при деформации массивных аморфных сплавов на основе Zr [107]. Одновременно с этим, известно, что в полосах сдвига и в прилегающих к ним областях свойства аморфной фазы существенно различаются [108–110]. Значит, энергия активации кристаллизации этих областей тоже должна отличаться. Оценим разницу энергий активации кристаллизации в полосе сдвига и недеформированной аморфной матрице. Для этого воспользуемся результатами работ [63; 111] и сравним микроструктуру и диффузионные характеристики продеформированного материала с последующей термообработкой, без нее и после термообработки.

Рассмотрим сначала многокомпонентный аморфный сплав на основе Al состава $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, который отличается от изучаемого в настоящей работе сплава добавлением некоторого количества Fe. В работе [63] подробно рассматривается поведение данного сплава после холодной прокатки и после такой же прокатки с последующей выдержкой деформированного образца в условиях, не приводящих к кристаллизации исходного аморфного материала. Показано, что отжиг деформированного сплава $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ при 60°C (333 К) в течение 10 дней привел к увеличению среднего размера нанокристаллов Al на 1 нм (с 6 до 7 нм). Энергия активации кристаллизации для данного сплава, с учетом уравнений (3.1), (3.3) и (3.6), рассчитывается так:

$$\frac{r^2}{\alpha^2 t} = A e^{\frac{E_a}{B}} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.8)$$

откуда получаем:

$$E_a = \left(\ln \left(\frac{r^2}{\alpha^2 A t} \right) \right) / \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{RT} \right) \quad (3.9)$$

Следовательно, учитывая, что $\alpha = 0.79$, используя определенные ранее значения коэффициентов A и B для аморфных алюминиевых материалов ($A = 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, $B = 0.04 \text{ эВ}$), получим, что энергия активации кристаллизации для деформированного образца составляет $E_{a1} = 90 \text{ кДж/моль}$ (0.93 эВ).

В то же время, работа [111] посвящена анализу поведения того же сплава после изотермической обработки, приводящей к началу первичной кристаллизации в нем. Показано, что отжиг сплава $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ при $T = 245^\circ\text{C}$ (518 К) в течение 10 минут привел к образованию нанокристаллов Al со средним радиусом 14 нм. Тогда, исходя из уравнения (3.7), энергия активации кристаллизации для сплава $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ после термообработки (т.е в недеформированном образце) составит $E_{a2} = 110 \text{ кДж/моль}$ (1.14 эВ). Видно, что энергия активации деформированных областей ниже. Значит, процесс кристаллизации в деформированных областях существенно облегчен, и коэффициент диффузии этих областей повышен.

Используем полученную разницу в энергиях активации ($\Delta E_a \sim 20 \text{ кДж/моль}$) деформированных и недеформированных областей для определения коэффициента диффузии, контролирующего рост нанокристаллов в исследуемом сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при деформации при комнатной температуре. Будем считать, во-первых, что разогрева при деформации не происходит, и, во-вторых, что ΔE_a для нашего сплава аналогична ΔE_a сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Полученное значение составит $3 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2/\text{с}$, что существенно меньше, чем нужно для образования наблюдаемых в эксперименте нанокристаллов ($5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$). В связи с этим несоответствием

коэффициентов диффузии остается только предположить, что разогрев материала при деформации всё же происходит.

Величину такого разогрева можно оценить, используя отношение энергий активации кристаллизации, оцененных выше. Найдем для начала отношение энергий активации кристаллизации сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при нагреве до 245°C и при деформации с последующим нагревом до 60°C :

$$\frac{E_{a1}}{E_{a2}} = \frac{90\,000}{110\,000} \sim 0.82 \quad (3.10)$$

Тогда возможный разогрев сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в процессе КВД при степени деформации $N = 0.1$ без дополнительного нагрева непосредственно после деформации составит $\sim 100^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, приблизительная оценка на примере сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ показывает, что разогрев материала, который возможен в результате деформации аморфного сплава, может быть достаточно, чтобы обеспечить процессы зарождения и роста нанокристаллов $\alpha\text{-Al}$, вызванные такой деформацией. Стоит заметить, что значение 100°C является оценочным, поскольку скорости нагрева и длительность обработки при DSC – исследовании и при деформировании существенно различаются. Скорость нагрева в DSC - анализе ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) выбиралась таким образом, чтобы в материале успевали происходить процессы релаксации. Длительность деформирования, при которой образовывались кристаллы, наоборот, составляла всего 6 с при скорости деформации 1 об/мин и $N = 0.1$, а, кроме того, деформирование проводилось под действием большого квазигидростатического давления (4 ГПа). В результате этого, фазовый состав и последовательность фазообразования в экспериментах по термообработке и деформации могут существенно отличаться [112–114]. По этой причине было бы некорректно утверждать, что только лишь повышение температуры материала является главной движущей силой нанокристаллизации при пластической деформации аморфного сплава. Известно, что все аморфные материалы характеризуются большим

количеством свободного объема [115–117]. Из-за изменения или перераспределения этого объема в материале могут возникнуть области с очень высокой атомной подвижностью, а, следовательно, и большой скоростью зарождения кристаллов.

Так, например, в работе [102] рассматривался сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{0.9}$ после прокатки при комнатной температуре и после вылеживания деформированного образца при комнатной же температуре в течение длительного времени. Структура образцов представлена на рисунке 3.22.

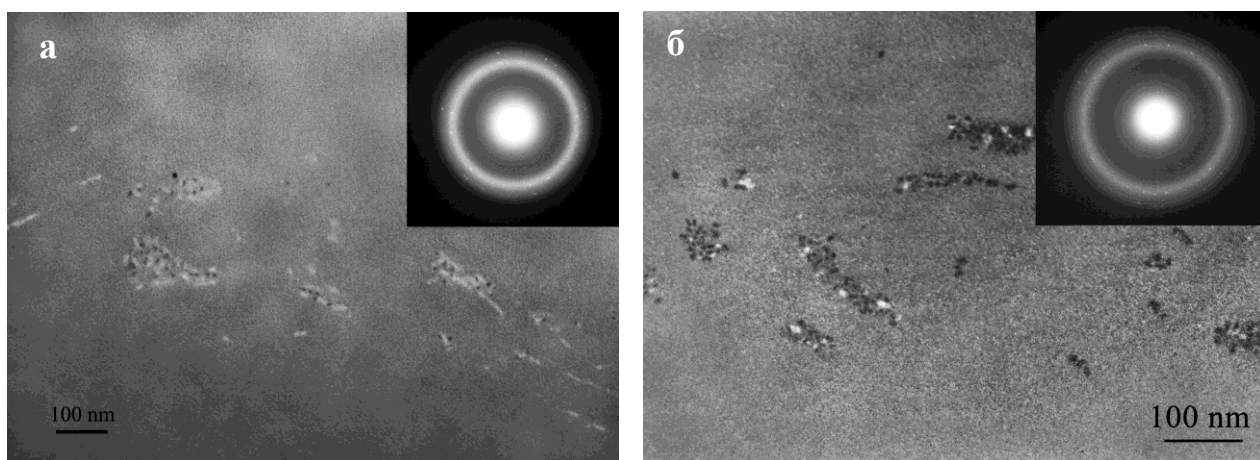


Рисунок 3.22. Микроструктура образца сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{0.9}$ после: а) прокатки при комнатной температуре, б) прокатки и последующей выдержки при комнатной температуре.

Было показано, что прокатка приводила к образованию посреди аморфной матрицы полос деформации: на микрофотографиях (рисунок 3.22а) они выглядят как светлые области вытяженной формы, имеющие четкие границы с матрицей. В этих полосах образовывались нанокристаллы Al с размерами 5-15 нм. Далее деформированные образцы, структура которых приведена на рисунке 3.22а, выдерживались при комнатной температуре в течение 6000 часов. В результате за указанное время в полосах деформации произошли существенные изменения структуры: во-первых, доля нанокристаллов и их средний размер выросли, а, во-вторых, нанокристаллы

образовались и в окружающей матрице, которая непосредственно после деформации оставалась аморфной. Важным аспектом здесь является то, что повышения температуры, которое могло бы снизить энергию активации процесса кристаллизации, в данном случае не происходило – образцы хранились при комнатной температуре, которой недостаточно для начала процесса кристаллизации. Однако наблюдаемая в данном случае нанокристаллизация аморфной матрицы говорит о том, что процесс происходил при повышенном коэффициенте диффузии элементов данного сплава. Разумно было бы полагать, что в данном случае нанокристаллизация происходила за счет изменений структуры аморфной матрицы.

3.4. Механические свойства аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после КВД

Ранее уже обсуждалось, что ИПД все чаще применяется как метод создания нанокристаллических материалов с высокими значениями характеристик, в том числе и на основе аморфных сплавов. Основопологающим фактором здесь является то, что ИПД позволяет создать в аморфном материале композитную структуру, состоящую из нанокристаллов и остаточной аморфной матрицы. А такая композитная структура уже демонстрирует, как правило, необыкновенно высокие характеристики.

Механические характеристики обычных поликристаллических материалов, как известно, напрямую зависят от размера зерна и подчиняются закону Холла-Петча [40; 41]:

$$\begin{aligned}\sigma_t &= \sigma_o + K_y / d^{1/2}, \\ H_v &= H_{vo} + K_n / d^{1/2}\end{aligned}\tag{3.11}$$

где σ_y – предел текучести, σ_o – некоторое напряжение трения, которое не зависит от размера зерна и возникает при скольжении единичной дислокации, K_t – константа Холла-Петча (положительная), которая зависит от сопротивления границ зерен движению дислокаций, H_v – микротвердость.

Для того чтобы данная формула была корректно использована существует ряд ограничений. В случае аморфно-кристаллических материалов эти ограничения не соблюдаются, и соотношение Холла-Петча не применимо.

Несмотря на это, многочисленные исследования нанокристаллических материалов показывают, что для таких материалов также существует зависимость механических характеристик от размера кристаллитов: с увеличением размера зерна прочностные характеристики растут. Однако эта закономерность вступает в силу лишь в том случае, если размер зерна превышает некоторое критическое значение [118]. Следует сказать, что критическое значение зерна зависит от выбранного материала, а также от метода получения нанокристаллического состояния в нем [119]. В случае, когда размер зерна выше, чем критический для данного нанокристаллического материала, выполняется классический закон Холла-Петча. Если же размер зерен ниже, чем критический - работает так называемый "обратный" или "аномальный" закон Холла-Петча. Нанокристаллы, которые образуются в аморфном материале в процессе его деформации, упрочняют аморфную матрицу, поскольку сами обладают большей прочностью, чем аморфная матрица [120], которая не проявляет никакого деформационного упрочнения. Корреляция же критического размера кристаллитов и прочности материала объясняется особенностью структуры самих кристаллитов. Дело в том, что вплоть до некоторого размера (критического) нанокристаллы остаются бездефектными, и благодаря этому препятствуют распространению деформации в аморфной матрице.

Изменение механических характеристик нанокристаллического материала рассматривалось на примере сплава $Al_{90}Y_{10}$ после интенсивной пластической деформации. А для того, чтобы проследить, как меняются прочностные характеристики данного сплава в зависимости метода получения нанокристаллической структуры, рассматривали образец после нагрева до температуры середины первого пика кристаллизации. Для

каждого образца было измерено значение микротвердости. значения приведены на рисунке 3.23.

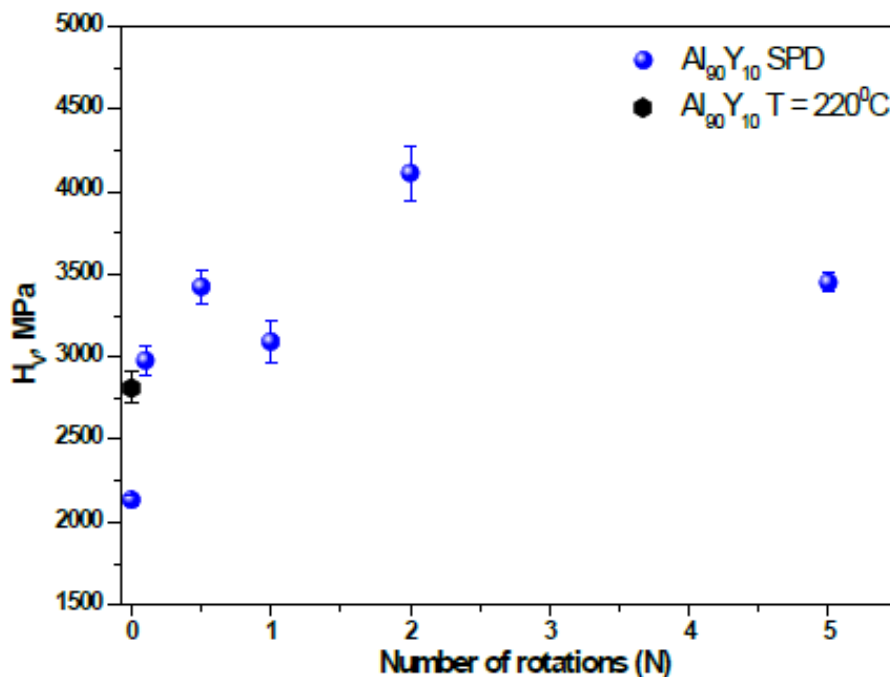


Рисунок 3.23. Микротвердость сплава $Al_{90}Y_{10}$ после КВД и нагрева до $220^{\circ}C$.

КВД ИПД приводит к значительному повышению микротвердости, т.е. к упрочнению, сплава по сравнению с исходным состоянием. Микротвердость сплава в исходном, недеформированном состоянии составляет 2130 МПа. При увеличении степени деформации значения микротвердости возрастают вплоть до степени деформации $N = 2$. При достижении степени деформации $N = 2$ значение микротвердости составляет 4100 МПа, что практически в 2 раза превышает значение сплава до деформации. Важно отметить, что данное значение микротвердости достаточно велико. Для сравнения, максимальное значение микротвердости, известное для сплавов на основе Al, продемонстрировал тройной сплав системы Al-Ni-Y - около 5 ГПа [81]. А полученное нами значение очень близко к максимальному.

Одновременно с этим, микротвердость образца сплава $Al_{90}Y_{10}$ после нагрева до температуры, при которой, согласно ДСК – анализу, происходит

первичная кристаллизация сплава также заметно выше, чем в исходном состоянии. Микротвердость образца после нагрева в калориметре со скоростью 20 К/мин до температуры середины первого пика кристаллизации (220°C) составила 2800 МПа (черная точка на рисунке 3.23). Это значение очень близко к значению микротвердости данного сплава после деформации до $N = 0.1$, когда в образце только начинается первичная кристаллизация под действием деформации.

Из рисунка 3.23 видно, что при деформации выше $N = 2$ микротвердость образцов заметно снижается. Если сопоставить данные по микротвердости с результатами структурных исследований, то можно объяснить такого рода спад твердости. Как показали исследования структуры этого сплава, проведенные выше, деформация по методу КВД приводит к образованию некоторого количества нанокристаллической фазы. Важно отметить, что средний размер нанокристаллов при этом не менялся, в то время как соотношение объемной доли кристаллической и аморфной фаз в образце увеличивается с увеличением степени деформации образца. Это, в свою очередь, должно приводить к росту прочностных характеристик материала согласно обратному закону Холла-Петча.

Вместе с тем, микротвердость материала определяется не только размером кристаллических включений, но и характеристиками самой аморфной фазы. Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным данным полосы деформации, которые могут образовываться в деформированных сплавах, имеют толщину всего 10 – 20 нм. Однако эксперименты по наноиндентированию в циркониевых сплавах, проведенные Рап и др. [110], показывают, что, на самом деле, изменение характеристик материала при деформации происходит не только в самой полосе деформации, но и в гораздо более обширной области вокруг полосы сдвига. В [110] показано, что размер таких областей растет с увеличением степени деформации и может достигать до 160 мкм (рисунок 3.24).

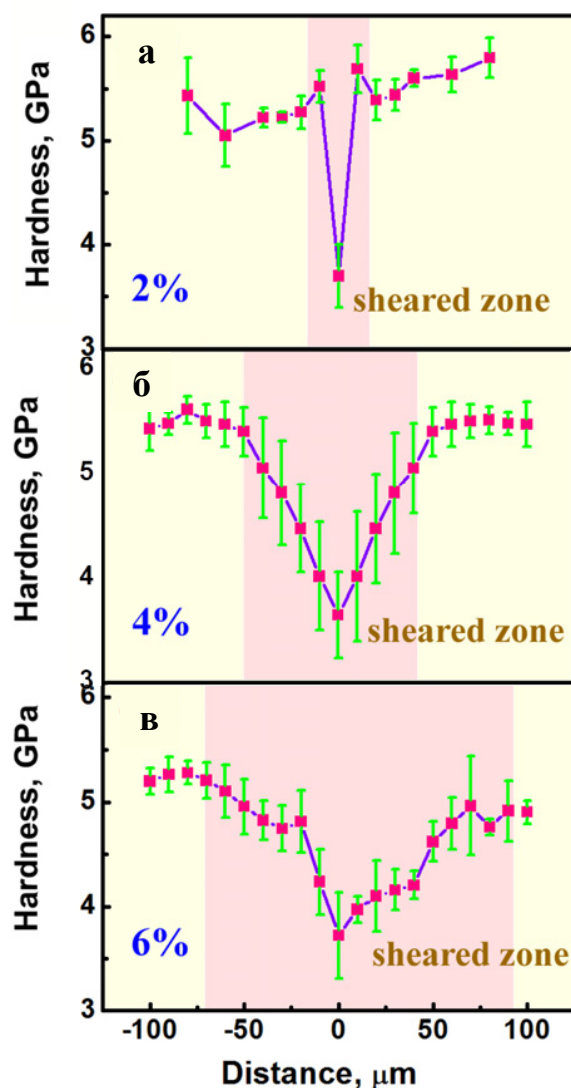


Рисунок 3.24. Поперечный профиль твердости полосы сдвига в сплаве $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ после степени деформации 2% (а), 4% (б), 6% (в) [110].

Кроме того, наши структурные исследования показали, что при деформации сплава $Al_{90}Y_{10}$ именно начиная с $N = 2$ в структуре, помимо фазы Al , образуется также некоторое количество фазы Al_4Y . Очевидно, что параллельно с выделением и ростом кристаллических фаз также меняется и состав окружающей матрицы. Следовательно, выделение частиц второй фазы может привести к изменению прочностной зависимости для исследуемого сплава.

Выводы по главе 3

1. Исследована структура образцов сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ после отжигов при термообработке (при нагреве с постоянной скоростью и изотермических отжигах). Показано, что в результате таких обработок происходит образование нанокристаллов алюминия. Определен параметр решетки выделяющейся фазы Al – он соответствует табличному значению ($a = 4.049 \text{ \AA}$). Размер кристаллических включений составляет более 13 нм. Средний размер и доля образующихся нанокристаллов возрастает с температурой. Установлена последовательность образования кристаллических фаз в сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$: выделившимися фазами являются $\alpha\text{-Al}$ и метастабильная фаза Al_4Y , а не $\alpha\text{-Al}$ и Al_3Y , как следует из фазовой диаграммы состояния.
2. Исследована кристаллизация сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при пластической деформации методом КВД. Показано, что при деформации $N = 0.1, 0.5, 1, 2$ и 5 в аморфном сплаве формируется нанокристаллическая структура. Происходит первичная кристаллизация сплава: выделяются кристаллы Al. Средний размер кристаллов Al составляет 9 нм и не меняется при увеличении степени деформации. Начиная со степени деформации $N = 2$, фазовый состав сплава представлен фазами Al и Al_4Y .
3. Установлено, что аморфная матрица сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ может разогреваться в результате пластической деформации методом КВД. Рассчитана величина возможного разогрева – она составила около 150°C . Выдвинуто предположение о том, что только одновременное изменение концентрации свободного объема в аморфной матрице и разогрев ее на величину $\sim 100^\circ\text{C}$, происходящие при пластической деформации, приводят к нанокристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при КВД.

4. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии определены параметры решетки метастабильной фазы, которая формируется в образцах сплава $Al_{90}Y_{10}$ при пластической деформации и при отжиге. Показано, что образующееся соединение имеет структуру типа Al_4Ba , характеризуется пространственной группой $I4/mmm$ с параметрами решетки $a \approx 4.202 \text{ \AA}$, $c \approx 9.691 \text{ \AA}$, $c/a \approx 2.31 \text{ \AA}$. Параметры решетки фазы Al_4Y варьировались в зависимости от обработки материала. Различие в параметрах решетки связано с отклонением состава наблюдаемой фазы от стехиометрического состава.
5. Исследована кинетика процесса кристаллизации сплава $Al_{90}Y_{10}$. Определена энергия активации кристаллизации (E_a) сплава $Al_{90}Y_{10}$: она составила $185 - 188 \text{ кДж/моль}$. Определены константы A и B , выражающие зависимость предэкспоненциального фактора (D_0) от энергии активации сплава: $A = 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, $B = 0.04 \text{ эВ}$.
6. Исследованы механические характеристики сплава $Al_{90}Y_{10}$ после КВД при различных степенях деформации. Показано, что КВД приводит к упрочнению сплава $Al_{90}Y_{10}$ вплоть до степени деформации $N = 2$, при дальнейшем увеличении степени деформации микротвердость сплава снижается. Определено, что в результате КВД микротвердость сплава возрастает вдвое по сравнению с исходным состоянием. Максимальное полученное значение микротвердости составляет $\sim 4100 \text{ МПа}$, что очень близко по значению к рекордному для Al-сплавов (около 5000 МПа).

Глава 4. Эволюция структуры и свойств аморфных сплавов на основе Fe в результате термической обработки и ИПД

Как известно, аморфно-кристаллические сплавы обладают набором великолепных физических свойств. В частности, широко известны магнитомягкие и магнитожесткие сплавы на основе железа, полученные контролируемой кристаллизацией аморфных сплавов. В последнее время появились работы [39; 47; 51], согласно которым применение методов интенсивной пластической деформации позволяет создавать нанокристаллическую структуру в сплавах такого состава, в которых она не может быть сформирована традиционным методом контролируемой кристаллизации. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют сплавы системы Fe-Si-B. С одной стороны, эти аморфные сплавы являются высокоиндукционными, а с другой - служат основой для нанокристаллических сплавов типа FINEMET. Они не содержат медь и ниобий, необходимые для формирования наноструктуры при термообработке, однако их добавление в состав сплава негативным образом сказывается на магнитных свойствах. В этой главе приведены результаты исследований эволюции структуры аморфных сплавов на основе железа (без меди и ниобия), при деформации, приводящей, в частности, к формированию наноструктуры, а также исследования магнитных свойств полученных аморфно-нанокристаллических материалов.

4.1. Структура исходных образцов

Исходные образцы сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ получали методом спиннингования. Полученные материалы представляли собой непрерывные ленты, однородные по составу по всей длине ленты. Качество и состав исходных лент контролировался методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рисунке 4.1 представлена типичная рентгенограмма образца после получения.

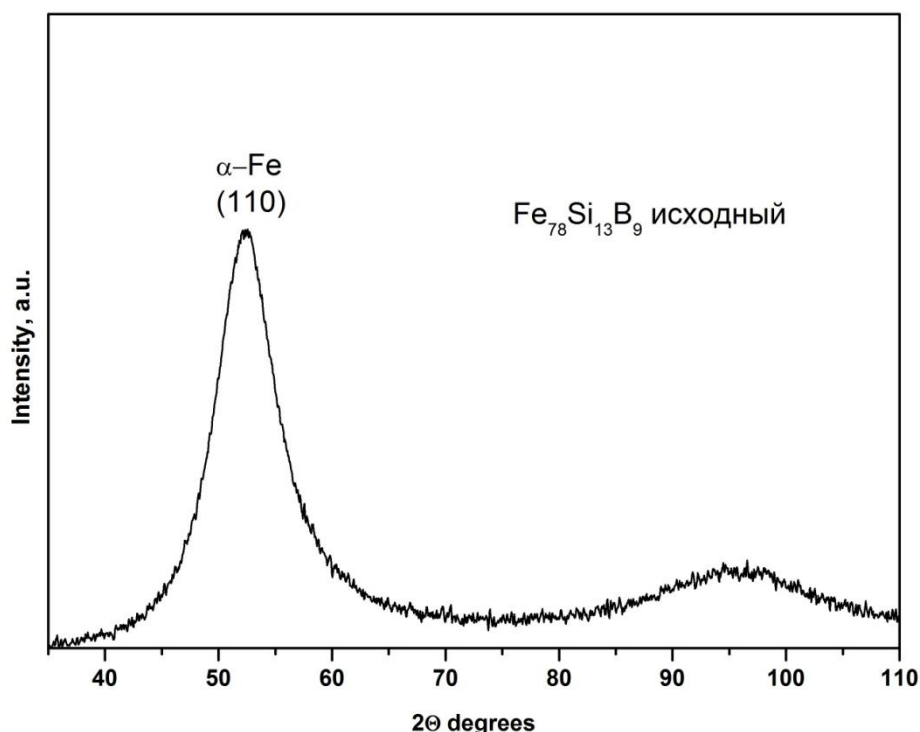


Рисунок 4.1. Рентгенограмма сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после получения.

Приведенная рентгенограмма характерна для аморфного сплава. На дифрактограмме присутствуют первый широкий диффузный максимум и широкие более слабые диффузные максимумы на больших углах. Отражений, которые могли бы говорить о наличии кристаллических фаз в образце, не наблюдается.

На электронно-микроскопических изображениях исходных сплавов (рисунок 4.2) присутствует только однородный контраст по всему полю образца, характерный для морфной матрицы.

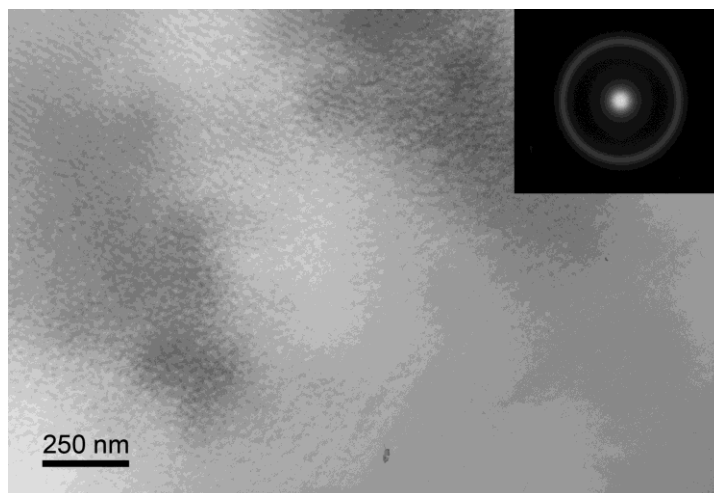


Рисунок 4.2. Микроструктура и электронограмма (вставка) исходного образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$.

На электронограмме (вставка на рисунке 4.2) отражений, указывающих на наличие кристаллической структуры в образце, не наблюдалось, и можно наблюдать только широкое аморфное гало.

4.2. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при различных обработках

4.2.1. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при КВД

Целью данной части работы было изучение структуры и фазового состава аморфных сплавов после КВД при комнатной температуре. Образцы для деформации готовились сложением восьми лент, предварительно полученных закалкой из расплава. Заготовки деформировались по схеме кручения под давлением. Диаметр образцов до и после обработки составлял 3 мм, толщина после деформации – 0.24 мм. Деформация производилась при следующих условиях: температура – комнатная, давление составляло 4 ГПа, деформация осуществлялась поворотом верхнего пуансона на 1, 3 и 5 оборотов. Величина ϵ при таких условиях составила около 7.

Сразу отметим, что в ходе рентгеноструктурных исследований на рентгенограммах деформированных образцов были обнаружены пики, соответствующие фазе карбида вольфрама (WC : $P\bar{6}m2$, $a = 2.906 \text{ \AA}$, $c = 2.836 \text{ \AA}$ ASTM 72-0097). Наличие небольшого количества данной фазы в образцах, скорее всего, связано непосредственно с самим процессом деформации. Наковальни, в которых деформируются образцы при кручении под давлением, изготавливаются именно из поликристаллического карбида вольфрама. А поскольку в процессе деформации прикладываются большие давления и создаются большие степени деформации, не исключено внедрение небольшого количества материала бойков в поверхностный слой деформируемого материала. Количество фазы WC мало, ее присутствие в структуре не является систематическим и не представляет интереса для проводимого исследования, поэтому последующий анализ образцов после пластической деформации проводился без учета данной фазы. Кроме того, пики от этой фазы служили репером для более точного определения параметров решетки образующихся фаз.

В ходе анализа полученных рентгеновских спектров выяснилось, что форма первого диффузионного максимума исходного и деформированных образцов отличается. Для того чтобы проанализировать полученные дифракционные картины, сначала необходимо было при помощи специального пакета программ определить параметры гауссиана, описывающего диффузный пик от аморфной фазы в исходном образце. Особенностью рентгенограмм от аморфных материалов является интенсивный первый диффузный максимум и существенно более слабые максимумы на больших углах. Поэтому можно с достаточной степенью точности анализировать только область первого пика. На рисунке 4.3 приведена часть рентгенограммы исходного образца и описывающая его форму гауссова кривая.

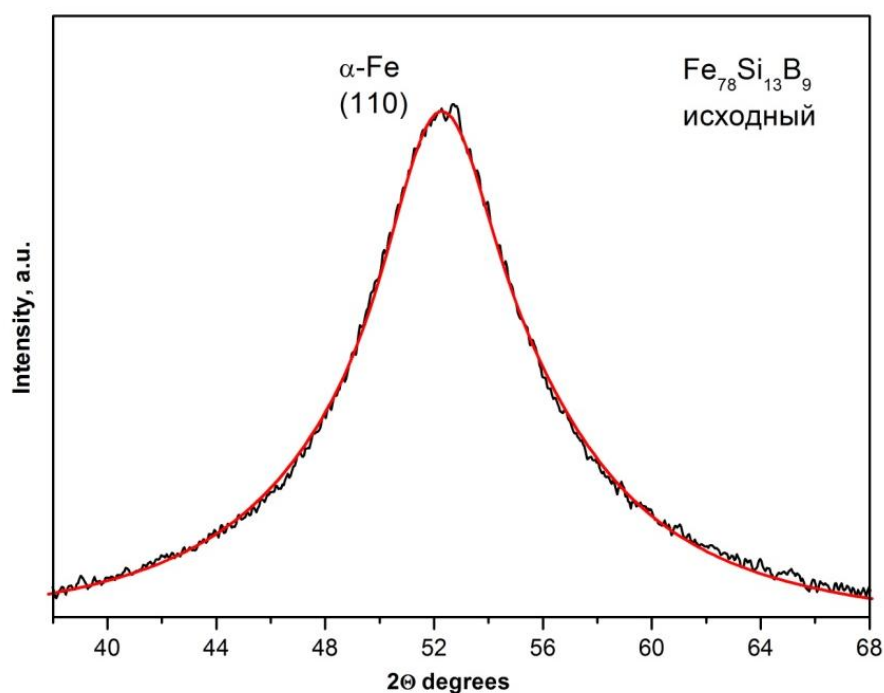


Рисунок 4.3. Аппроксимация первого диффузного максимума рентгенограммы исходного образца сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и гауссиан, полученный путем аппроксимации экспериментальной кривой.

Приведенная рентгенограмма исходного образца с хорошей точностью описывается одним гауссианом, полуширина которого составила ~ 2.1

градуса, что является типичным значением для аморфных материалов. Полученное значение полуширины пика далее использовалось для описания максимума спектра деформированных образцов. Далее на рисунке 4.4 представлена область рентгенограммы образца сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после деформации N=1 и N=5, содержащая основные максимумы.

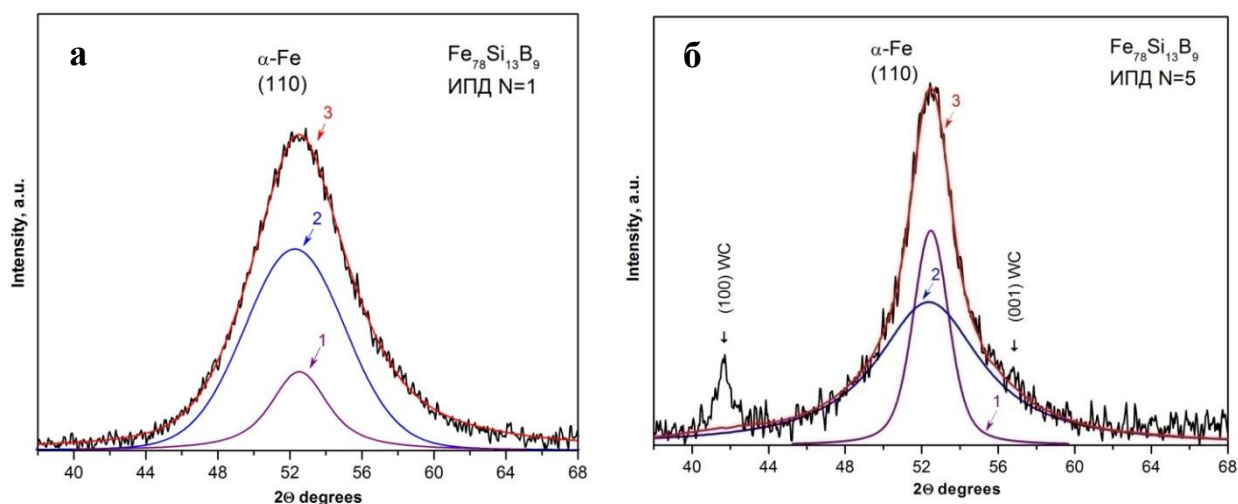


Рисунок 4.4. Аппроксимация первого диффузного максимума рентгенограммы сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после деформации N=1 (а) и N=5 (б) (кривые 1, 2, 3 соответствуют нанокристаллам α -Fe, аморфной фазе и их суммарной кривой соответственно).

Таким образом, было определено, что первый максимум на рентгенограммах образцов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после деформации представляет собой суперпозицию двух пиков. На рисунке 4.4 приведены соответствующие участки кривой для деформированных образцов и разложение их на составляющие. Основной пик имеет форму гауссиана и соответствует диффузному рассеянию от аморфной фазы (обозначен синей кривой на рисунке 4.4), а второй пик соответствует дифракционному отражению от нанокристаллической фазы (фиолетовая линия на рисунке 4.4). Здесь, наряду с экспериментальным спектром (черная кривая), разложенным на составляющие (дифракционный пик от нанокристаллов 1 и диффузный от аморфной фазы 2), приведена их суммарная кривая 3 (красная кривая).

Поскольку в результате деформации доля аморфной фазы меняется, то кривая, используемая для описания аморфной фазы в деформированных образцах, имеет то же положение, но другую интенсивность по сравнению с кривой для исходного материала. Расшифровка соответствующих рентгенограмм показала, что наблюдаемые отражения соответствуют кристаллической фазе с ОЦК решеткой и параметром решетки $a = 2.866 \text{ \AA}$ и подходят одновременно фазам $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3Si .

Разложение экспериментального пика и полученные параметры для него позволили рассчитать средний размер нанокристаллов и долю кристаллической фазы в образцах после деформации. Оценка размера нанокристаллов проводилась по полуширине дифракционной линии с использованием известной формулы Селякова-Шеррера (2.3) [65]. Согласно проведенным расчетам, средний размер нанокристаллов в образцах при всех исследуемых степенях деформации составил $\sim 6 \text{ нм}$ и не менялся с увеличением степени деформации. При расчете доли кристаллической фазы по рентгенограммам образцов, содержащих одновременно аморфную и кристаллическую фазы, использовался подход Хуанга [67], который основан на сравнении интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз. Согласно данному методу, доля кристаллической фазы от общего объема образца составила $\sim 14\%$ после деформации в 2π радиан ($N=1$) и более 40% в 10π ($N=5$) радиан.

Образование нанокристаллов происходит в обширных областях по всему образцу, а не только в полосах сдвига. Такие особенности строения наноструктуры находятся в соответствии с выдвинутым положением о деформации аморфных сплавов при комнатной температуре не только путем образования и распространения полос сдвига, но и действием локальных зон сдвига. На электронно-микроскопических изображениях обнаружены зоны размером более нескольких десятков нанометров со структурой, отличной от структуры аморфной матрицы. Эти зоны могут иметь преимущественную ориентировку и служить местами гетерогенного зарождения нанокристаллов

Fe. Для иллюстрации на рисунке 4.5 изображена микроструктура и электронограмма образца после деформации $N = 5$.

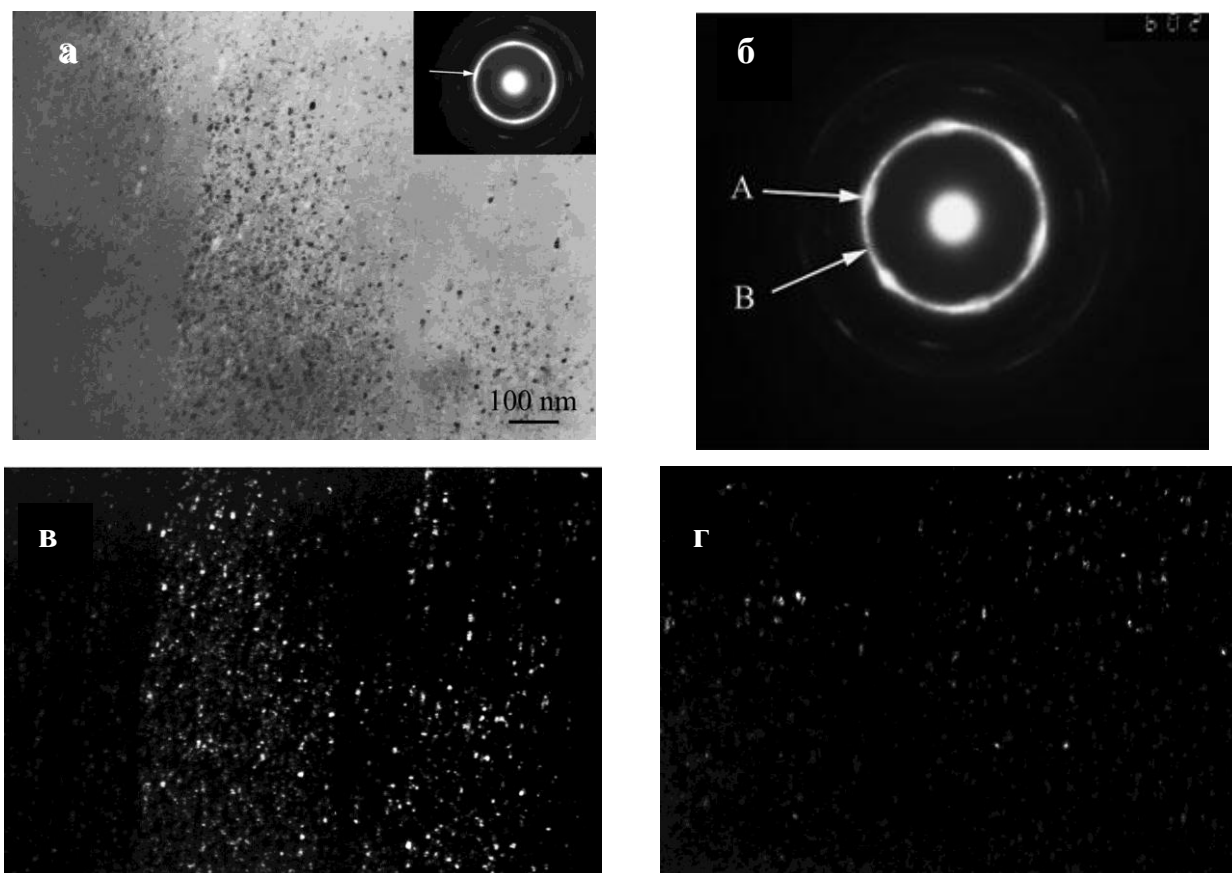


Рисунок 4.5. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после ИПД ($N = 3$).

Светлопольное изображение (а), электронограмма (б), темнопольные изображения в участках кольца электронограммы А (в) и В (г).

На светлопольном изображении (рисунок 4.5а) видны такого рода зоны, содержащие отдельные мелкие кристаллы, отделенные друг от друга аморфной матрицей. На электронограмме образца (рисунок 4.5б) видно неоднородное распределение интенсивности линии, соответствующей отражениям (110). Положение участков повышенной интенсивности соответствует оси зоны (111). Такая специфика дифракционной картины указывает на то, что решетки наблюдаемых кристаллов ориентированы определенным образом, т.е. наноструктура имеет признаки текстуры. Темнопольные изображения получены в участках кольца А (рисунок 4.5в) и

В (рисунок 4.5г), разное количество нанокристаллов на них иллюстрирует наличие текстуры (ось текстуры - (111)). Однако количество кристаллов, образующих выделенное направление, неодинаково по всему образцу. Такая ориентация нанокристаллов, вероятно, связана с тем, что данные нанокристаллы растут в поле напряжений, возникающих в образце в процесс КВД.

По оценке серии темнопольных изображений было установлено, что размер наблюдаемых включений не превышает 6 нм. Состав наблюдаемых нанокристаллов соответствует чистому α -Fe, в то время как окружающая матрица имеет другой состав. Что позволяет говорить о том, что образование этих нанокристаллов происходит по диффузионному механизму.

4.2.2. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при термообработке

Работы [113; 121] посвящены исследованию влияния пластической деформации на структуру и фазовый состав аморфных материалов на основе Fe. Было установлено, что деформация аморфных материалов может приводить к образованию нанокристаллов не только повсеместно в аморфной матрице, но и локально в так называемых полосах сдвига, а окружающая полосы матрица остается при этом аморфной. Одно из предположений, высказываемое на этот счет, отводит решающую роль нагреву материала в полосах сдвига вплоть до расплавления и последующей его закалке со скоростью недостаточной для полной аморфизации [122; 123]. В результате этого образуется композитная структура, состоящая из нанокристаллов и аморфной матрицы.

Для того чтобы проверить справедливость такого предположения для аморфных сплавов на основе Fe был проведен сравнительный анализ структуры специально приготовленных частично кристаллических сплавов и структуры, полученной после КВД. В качестве частично кристаллических

материалов использовались ленты $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после кратковременных отжигов, а также полученные закалкой расплава со скоростью, недостаточной для полной аморфизации. Кратковременные отжиги образцов исходного сплава проводились в ванне с разогретым до необходимой температуры расплавом олова, как описано в главе 2. Длительность отжигов соответствовала времени деформации образцов. Полученные данные сравнивались со структурой лент того же состава после КВД, рассмотренной выше.

Для начала рассмотрим структуру и фазовый состав частично кристаллических сплавов, приготовленных кратковременным температурным отжигом. На рисунке 4.6 приведены рентгенограммы образцов лент на основе Fe: отожженная при 600°C лента – нижняя кривая (черная), далее выше ленты, отожженные при 700°C (синяя кривая) и при 800°C (красная кривая). Для представления пиков небольшой интенсивности рентгеновские спектры некоторых образцов обрезаны по оси интенсивностей.

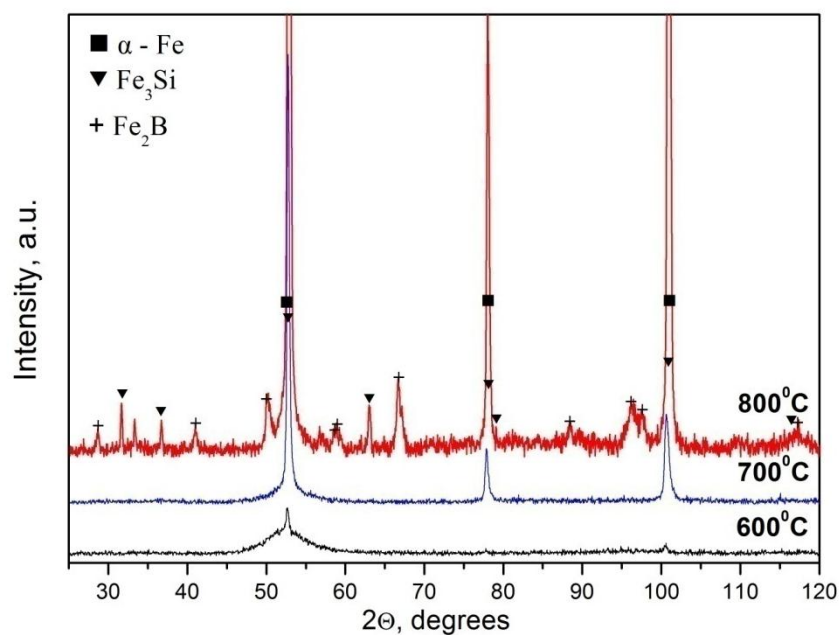


Рисунок 4.6. Рентгенограммы образцов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, отожженных при 600°C , 700°C , 800°C в течение 2 с.

Согласно приведенным кривым, изотермический отжиг образцов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при температурах ниже 500°C в течение 2 с не приводил к кристаллизации аморфной фазы. Начальная стадия кристаллизации происходит лишь после отжига в течение 2 с при температуре около 600°C , чему соответствует появление дифракционных пиков на рентгенограмме на фоне диффузного гало (рисунок 4.6, черная кривая).

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллизация изучаемого сплава начинается с выделения кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.866 \text{ \AA}$, ASTM 6-696). Однако положение экспериментальных пиков, отвечающих фазе $\alpha\text{-Fe}$, сдвинуто в сторону больших углов по сравнению с табличными значениями. Это означает, что при данных условиях в исследуемом образце образуется фаза с ОЦК решеткой, но с уменьшенным параметром решетки: $a = 2.853 \text{ \AA}$. В исследуемых образцах выделяется не чистое $\alpha\text{-Fe}$, а твердый раствор Si в Fe, также имеющий ОЦК решетку: $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.841 \text{ \AA}$, ASTM 35-519). В результате растворения Si в Fe параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ уменьшается, что и отражают сдвиги экспериментальных пиков.

Согласно закону Вегарда, при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов существует линейная зависимость [124; 125]. Используя экспериментальные значения параметра решетки, можно определить содержание Si в твердом растворе для исследуемых образцов. Для построения эталонной кривой использовались литературные данные [126]. Кривая концентрационной зависимости параметра решетки образующейся фазы от содержания компонента для сплава типа Fe – Si изображена на рисунке 4.7.

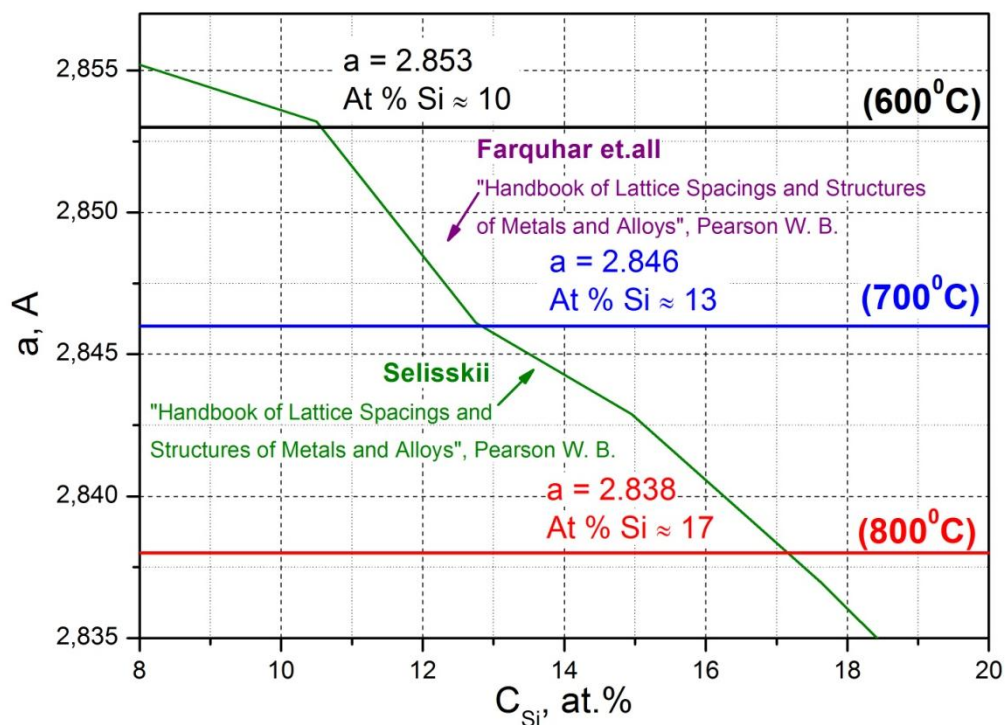


Рисунок 4.7. Процентное содержание Si в фазе Fe(Si) для сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$, отожженного при 600°C, 700°C, 800°C в течение 2 с.

Полученные нами значения параметров решетки при различных температурах отжига указаны на графике горизонтальной линией. По точке пересечения этой линии с литературными данными, определялся состава твердого раствора кремния в решетке ОЦК железа. Согласно приведенному графику, параметр решетки Fe(Si) в образце после отжига при 600°C в течение 2с составляет $a = 2.853$ Å, чему соответствует содержание Si около 10ат.%.

Морфология кристаллических выделений на начальной стадии кристаллизации исследовалась методом электронной микроскопии. Средний размер выделившихся кристаллов оценивался по темнопольным изображениям и находится в интервале 30–40 нм.

Увеличение температуры отжига до 700°C приводит к росту доли кристаллической фазы в исследуемых образцах. Это можно наблюдать по изменению формы рентгеновских спектров (рисунок 4.6, синяя кривая): на фоне аморфного гало появляются узкие дифракционные пики большой

интенсивности. Структура образцов после термообработки при 700°C в течение 2с состоит из кристаллов твердого раствора $\text{Fe}(\text{Si})$ с параметром решетки $a = 2.846\text{\AA}$, равномерно распределенных в аморфной матрице. Согласно рисунку 4.7 значение параметра решетки твердом растворе Si в Fe $a = 2.846\text{\AA}$ соответствует содержанию кремния не менее 13ат. %.

Микроструктура и электронограмма (вставка) таких образцов показаны на рисунке 4.8а. Средний размер кристаллов, оцененный по темнопольным изображениям (рисунок 4.8б), составил около 40 нм.

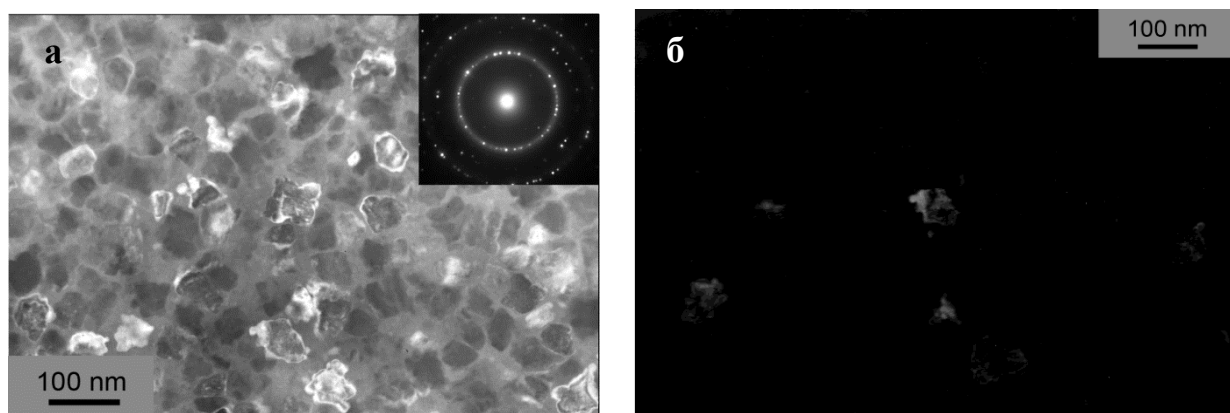


Рисунок 4.8.

Микроструктура образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, отожженного при 700°C в течение 2с:

- а) светлопольное изображение и электронограмма (вставка)
- б) темнопольное изображение

Образцы, отожженные в течение 2с при 800°C (рисунок 4.6, красная кривая), в соответствии с рентгенографическими и электронно-микроскопическими исследованиями содержат кристаллические фазы и небольшое количество аморфной фазы. Средний размер кристаллов в данном образце составляет около 60 нм для $\alpha\text{-Fe}$ и 82 – 85 нм – для Fe_2B . На рисунке 4.6 наиболее интенсивные пики соответствуют фазе $\text{Fe}(\text{Si})$ - они отмечены квадратиком на рисунке 4.6. Помимо этого, в образце присутствует большое количество малоинтенсивных пиков, соответствующих фазам Fe_3Si (треугольники на рисунке 4.6) и Fe_2B (крестики на рисунке 4.6). Исходя из соотношения интенсивностей фазы $\text{Fe}(\text{Si})$ и этих фаз, можно сказать, что

количество данных фаз в образце невелико. Результаты фазового анализа образца после отжига при температуре 800⁰С в течение 2 собраны в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Фазовый анализ рентгенограммы ленты Fe₇₈B₁₃Si₉, отожженной при температуре 800⁰С в течение 2 с.

№ п/п пика	d, Å (эксп. значения)	Инт-ть (I)	Табличные значения hkl (d, Å)		
			α -Fe (Im3m)	Fe ₃ Si (Im3m)	Fe ₂ B (I4/mcm)
1	3.604	о.о.сл			3.614 (110)
2	3.276	о.о.сл		3.264 (111)	
3	2.838	о.о.сл		2.827 (200)	
4	2.553	о.о.сл			2.554 (020)
5	2.110	о.о.сл			2.124 (002)
6	2.007	с	110 (2.027)	1.998 (220)	2.011 (121)
7	1.875	о.о.сл			1.833 (112)
8	1.822	о.о.сл			1.808 (220)
9	1.711	о.о.сл		1.705 (311)	
10	1.626	о.о.сл		1.632 (222)	1.634 (022)
11	1.615	о.о.сл			1.617 (130)
12	1.420	ср.	200 (1.433)	1.413 (400)	
13	1.282	о.о.сл		1.297 (331)	1.286 (132)
14	1.202	о.о.сл			1.204 (123)
15	1.189	о.о.сл			1.190 (141)
16	1.160	ср.	211 (1.170)	1.154 (422)	
17	1.047	о.о.сл			1.048 (332)
18	1.005	сл.	1.013 (220)		
19	1.003	сл.		0.999 (440)	

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в образце после отжига при 800⁰С в течение 2 с в результате кристаллизации выделяются Fe(Si) с параметром решетки $a = 2.838 \text{ Å}$, Fe₃Si (Fm3m, $a = 5.653 \text{ Å}$, ASTM45-1207) и Fe₂B (I4/mcm, $a = 5.110 \text{ Å}$, $c = 4.249 \text{ Å}$, ASTM36-1332). Используя определенное в ходе рентгеноструктурного анализа значение параметра

решетки фазы Fe(Si) $a = 2.838 \text{ \AA}$ и закон Вегарда (рисунок 4.7) было установлено, что концентрация Si при обработке при 800°C в течение 2с составляет приблизительно 17ат. %.

4.2.3. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при других видах обработки

Далее проверим предположение, о том, что в деформированных образцах наноструктура могла образоваться непосредственно при закалке расплава таким образом, что матрица не осталась аморфной. Для этого рассмотрим структуру частично кристаллических образцов, полученных с помощью другого вида обработки: закалки со скоростью, недостаточной для полной аморфизации.

В результате такого воздействия образуется неоднородная структура: часть исследуемого образца почти полностью закристаллизована, в то же время другая его часть состоит из аморфной матрицы с мелкими кристаллическими включениями. Присутствие аморфной матрицы в полностью закристаллизованных участках не наблюдается, а размер кристаллических включений достаточно велик.

Наибольший интерес для нашего изучения представляют области с аморфно-кристаллической структурой, поэтому рассмотрим их подробнее. Морфология такой структуры представлена на электронно-микроскопических изображениях образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, полученного закалкой расплава на крутящийся диск при скорости вращения диска около 2300 оборотов в минуту и температуре расплава порядка $1150\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.9).

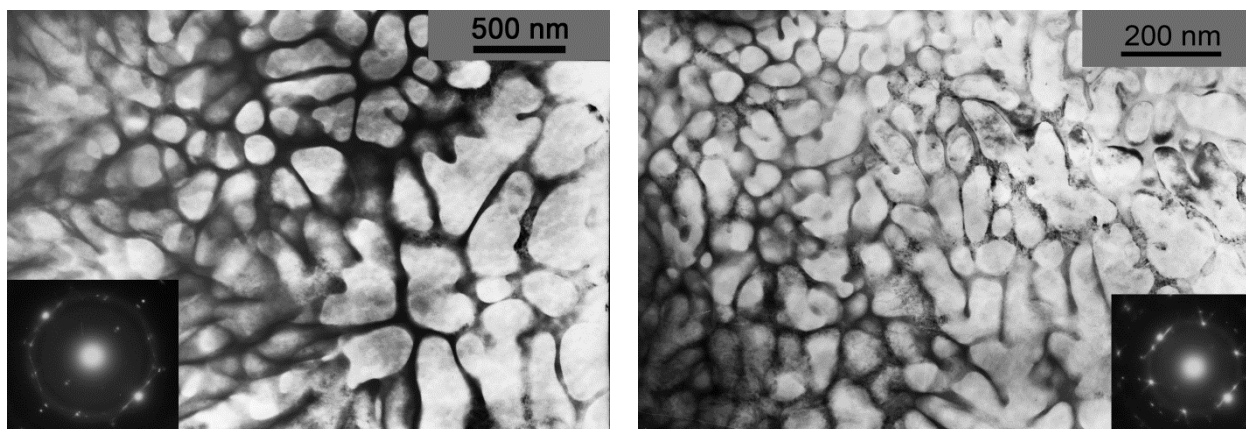


Рисунок 4.9.

Микроструктура и электронограмма (вставка) сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после закалки со скоростью, недостаточной для полной аморфизации.

На микрофотографиях хорошо видны равномерно распределенные крупные кристаллы, отделенные друг от друга аморфной матрицей. В подтверждение этому, на картине электронной дифракции кроме гало от аморфной матрицы также присутствуют точечные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе. Размер кристаллов составляет 100 – 250 нм. Согласно анализу картин электронной дифракции, наблюдаемые рефлексы от кристаллической фазы соответствуют плоскостям отражения фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3Si . На рисунке 4.10 приведена одна из электронограмм с нанесенными индексами соответствующих наблюдаемых отражений: желтым цветом обозначены индексы твердого раствора на основе железа, красным - индексы фазы Fe_3Si .

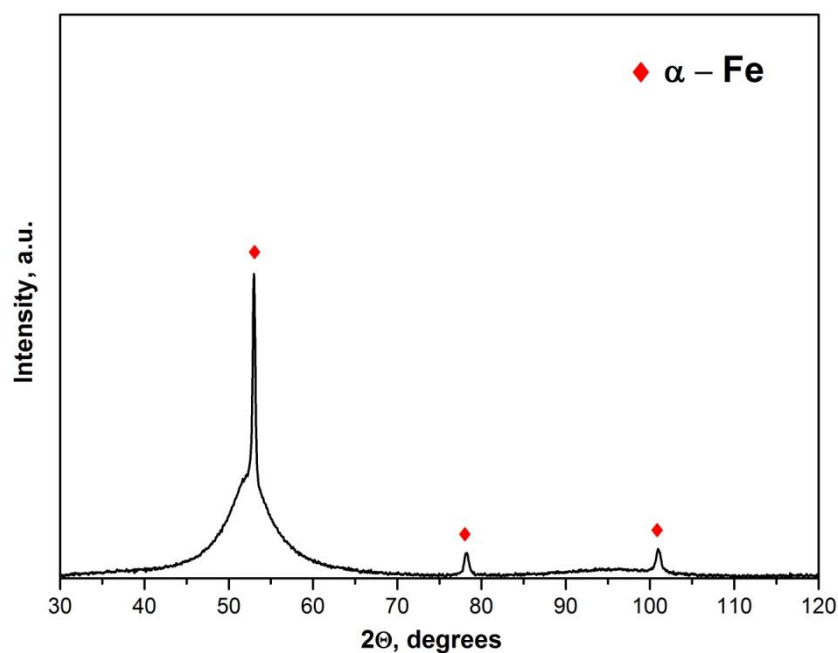


Рисунок 4.11. Рентгенограмма образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после закалки со скоростью, недостаточной для полной аморфизации. (♦) – фаза $\alpha\text{-Fe}$.

Фазовый анализ данного образца показал наличие сразу нескольких фаз: присутствуют фазы $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3Si . Следует отметить, что рассчитанные параметры решетки экспериментально полученных фаз несколько отличаются от табличных данных: $a(\alpha\text{-Fe}) = 2.843 \text{ \AA}$, $a(\text{Fe}_3\text{Si}) = 5.667 \text{ \AA}$. Можно предположить, что такое различие параметров решетки в фазе $\alpha\text{-Fe}$ объясняется образованием структуры DO_3 (фазы Fe_3Si). Данная структура совпадает с $\alpha\text{-Fe}$ по параметрам, но часть атомов железа в ее элементарной ячейке замещена атомами кремния, что и обуславливает уменьшение параметра решетки.

Если теперь сравнить полученные данные с данными о структуре и фазовом составе лент $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после КВД, то увидим, что вид и условия обработок, выбранные нами таким образом, чтобы создать условия, максимально близкие к предполагаемому разогреву во время пластической деформации аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, приводят к образованию структур, которые существенно различаются. Действительно, в ходе проведенных в настоящем разделе исследований специально приготовленных частично кристаллических образцов было установлено, что при термообработке

фазовые превращения идут с образованием сразу нескольких кристаллических фаз: α -Fe, Fe_3Si и Fe_2B . Размер кристаллических включений при термообработке составляет более 30 нм. В результате закалки ленты со скоростью, недостаточной для полной аморфизации, выделившимися фазами являются α -Fe и Fe_3Si . Размер кристаллических включений при такой обработке составляет 100 нм и более. В то время как нанокристаллизация, наведенная деформацией, проявляется в образовании только нанокристаллов Fe. Средний размер таких кристаллов не зависит от степени деформации образцов. Размеры кристаллов α -Fe после деформации и рассматриваемых обработок, отличаются в несколько раз. На основании этого можно сделать вывод, что структура образцов обусловлена большой ролью структурных изменений в аморфной матрице при деформации и не определяется исключительно разогревом материала при ИПД.

4.3. Магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после КВД

4.3.1. Влияние образования нанокристаллов при КВД аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ на магнитные свойства

Аморфная структура, как известно, является термодинамически неравновесной, и, следовательно, крайне чувствительна к внешним воздействиям, в том числе и к пластической деформации. А поскольку в аморфных материалах отсутствуют такие дефекты, как примеси, границы зерен и т.д., то любые изменения структуры, например выделение кристаллических фаз, влекут за собой существенные изменения в физических свойствах материалов.

Метод вибрационной магнитометрии использовался для исследования магнитных характеристик и процесс перемагничивания сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Были получены графики зависимости магнитного момента образца от прикладываемого магнитного поля $m = m(H)$. Для определения значения удельной намагниченности M (в emu/g) образца, полученное значение магнитного момента образца (в emu) делили на массу (в г) соответствующего образца.

При исследовании структуры сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ мы выяснили, что интенсивная пластическая деформация приводит к образованию некоторого количества нанокристаллической фазы. А поскольку известно, что намагниченность насыщения материала чувствительна к изменениям фазового состава образца [36; 127], следовательно выделение ферромагнитной фазы $\alpha - \text{Fe}$ должно было привести к увеличению намагниченности насыщения. Соответствующие кривые намагничивания, полученные для исследуемого сплава в исходном состоянии (после закалки из расплава) и после кручения под давлением 4 ГПа с разной степенью деформации (1, 3 и 5 оборотов), приведены на рисунке 4.11а.

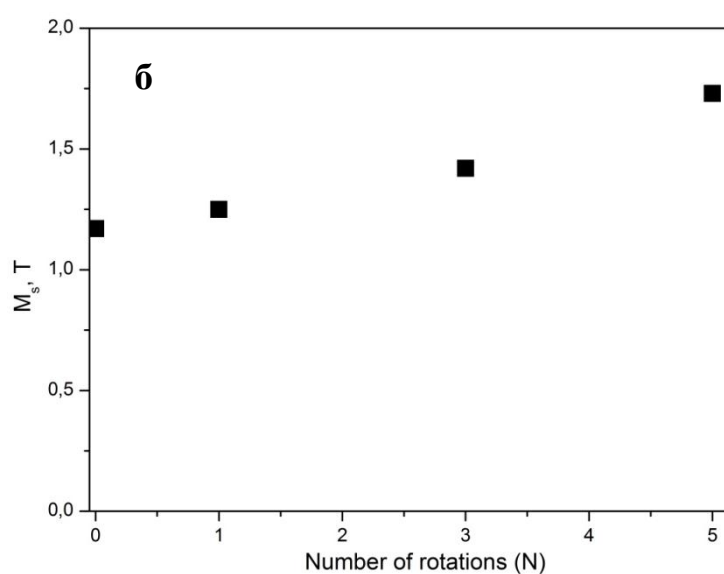
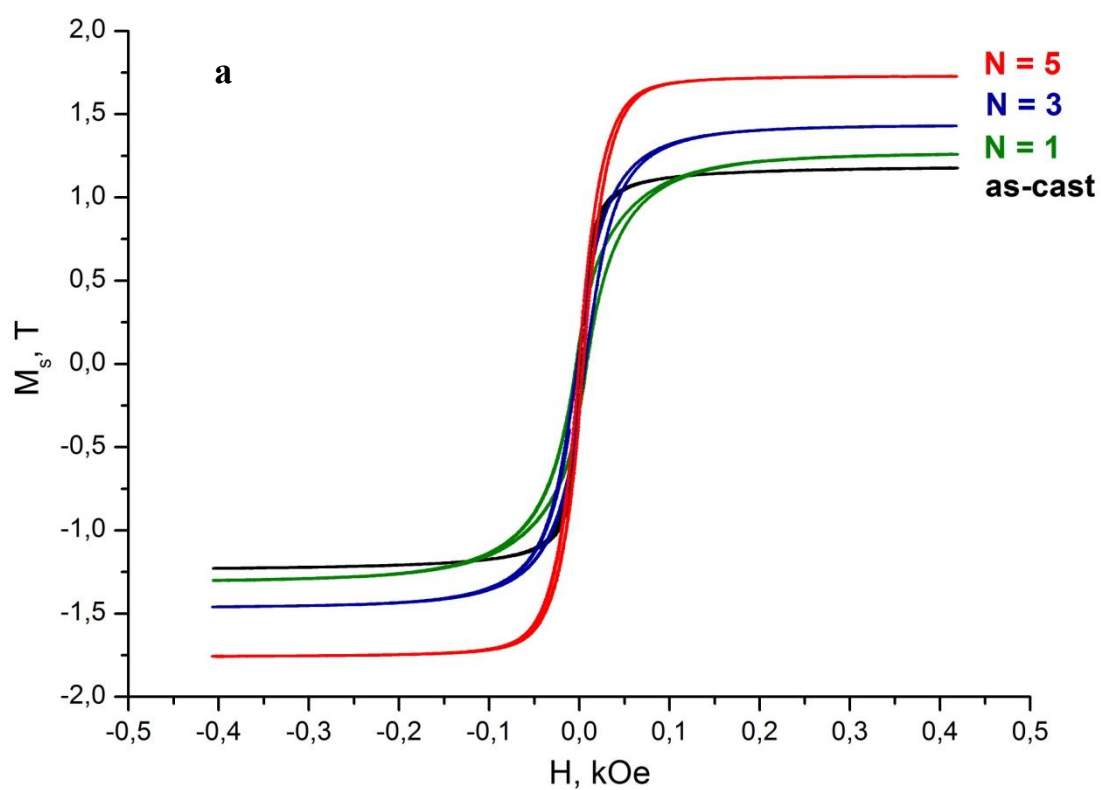


Рисунок 4.11. Кривые гистерезиса образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ до и после ИПД (а) [39]; и зависимость намагниченности насыщения сплава от степени деформации при КВД (б).

Согласно представленным кривым, при увеличении числа оборотов пуансона действительно наблюдается увеличение намагниченности насыщения. Минимальное значение намагниченности насыщения (M_s),

определенное из приведенных кривых, соответствует исходному образцу и составляет 1.17 Тл. Намагниченность насыщения деформированных образцов составила 1.25, 1.40 и 1.70 Тл для $N = 1, 3$ и 5 соответственно.

Полученная намагниченности насыщения превышает намагниченность насыщения коммерческих сплавов типа FINEMET, которая составляет около 1.4 Тл [25]. Наглядно зависимость намагниченности насыщения от степени деформации, выраженной в числе оборотов пуансона при КВД, изображена на рисунке 4.11б. Для сравнения, типичные значения M_s похожих сплавов находятся в пределах 0.1 – 1.5 Тл [128], а наибольшей намагниченностью насыщения обладает армко-железо $M_s = 2.15$ Тл [36]. Таким образом, увеличение доли ферромагнитной фазы в образце, которое мы наблюдали в ходе структурных исследований, приводит к увеличению намагниченности насыщения, поскольку намагниченность насыщения железа существенно больше намагниченности насыщения аморфного сплава. Повышение намагниченности насыщения в результате образования нанокристаллической фазы в исходно аморфном образце привело к составило около 40%, что позволило достичь значений M_s , сравнимых с лучшими магнитными материалами.

Для измерения коэрцитивной силы образцов использовались меньшие значения намагничивающего поля (от – 1,5 кЭ до 1,5 кЭ) для того, чтобы увеличить разрешение регистрируемых петель гистерезиса и, тем самым, получить более гладкую петлю гистерезиса и более надежно определить величину коэрцитивной силы. Участки экспериментальных кривых намагничивания, иллюстрирующие изменение коэрцитивной силы образцов, представлены на рисунке 4.12.

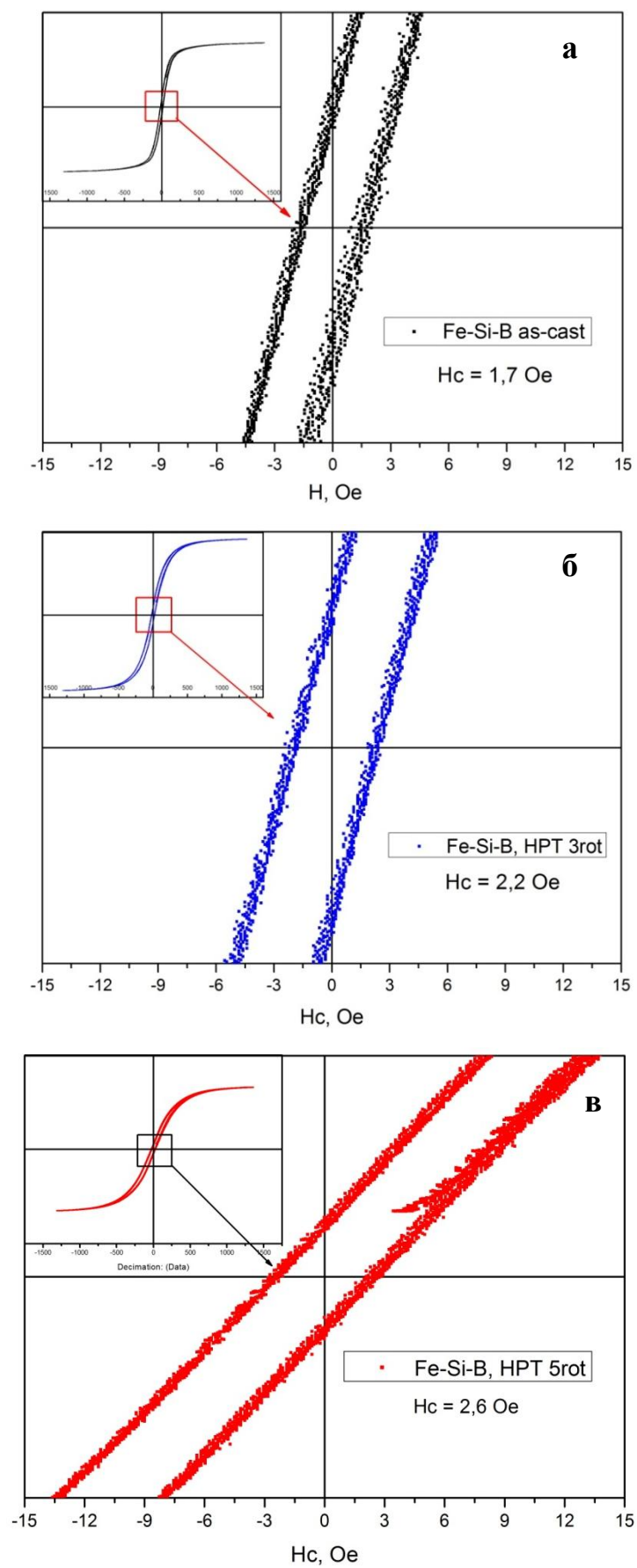


Рисунок 4.12. Участок петель гистерезиса образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ вблизи $H = 0$ до (а) и после ИПД при $N = 3$ (б) и $N = 5$ (в).

Как можно видеть из графиков, минимальное значение H_c соответствует исходному образцу и составляет 1.7 Э. Коэрцитивная сила деформированных образцов составляет 2.2 Э для $N = 3$ (синяя кривая) и 2.6 Э для $N = 5$ (красная кривая). Полученные значения соответствуют среднему значению H_c для магнитно-мягких материалов. Для сравнения значение H_c сплава $Fe_{80}B_{20}$ составляет ~ 1 Э [128; 129], а армко-железа - 0.05 Э [36]. Таким образом, видим, что коэрцитивная сила деформированных образцов напрямую зависит от степени деформации образцов: чем выше степень деформации, тем выше H_c (рисунок 4.13).

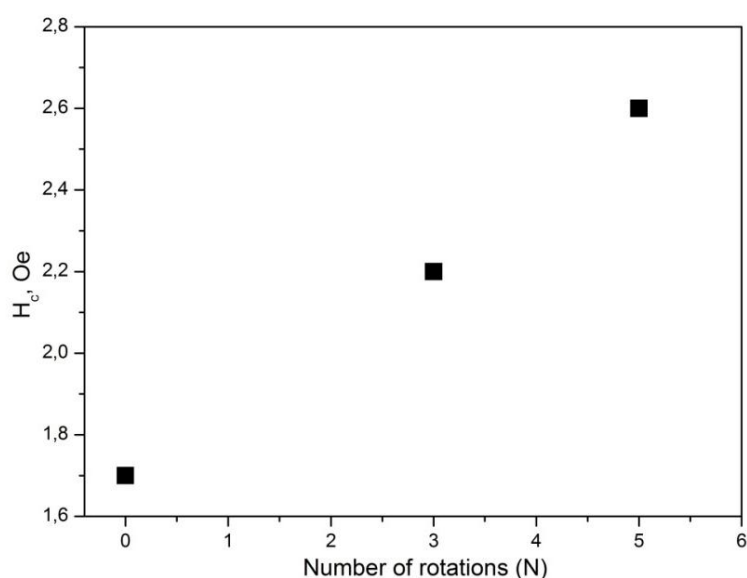


Рисунок 4.13. Зависимость коэрцитивной силы сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ до и после ИПД от степени деформации.

Данный эффект является вполне закономерным. Коэрцитивная сила любого магнитного материала находится под влиянием сразу нескольких независимых факторов. В аморфных материалах магнитные свойства в большей степени определяет магнитоупругая анизотропия. Проведенные нами ранее структурные исследования сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ показали, что при деформации в его структуре помимо выделения нанокристаллов, происходит также и формирование полос сдвига. Вследствие образования этих полос сдвига и их пересечения друг с другом, согласно [9], в материале возникают

области накопления упругой энергии, в результате чего коэрцитивная сила этого материала оказывается заметно выше, чем в исходном недеформированном состоянии.

4.3.2. Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства образцов, подвергнутых КВД

Исследования методом вибрационной магнитометрии показали, что для того, чтобы успешно использовать метод ИПД для создания материала с высокими магнитомягкими характеристиками на основе аморфного сплава, необходимо решить проблему, связанную с увеличением коэрцитивной силы аморфных материалов после деформации.

Коэрцитивная сила характеризует легкость процесса перемагничивания материала, в котором существенную роль играет закрепление границ доменов [9]. Следовательно, для того, чтобы после деформации получить материал с высокими магнитомягкими характеристиками, необходимо свести к минимуму величину коэрцитивной силы уже продеформированного материала и, следовательно, снизить потери на его перемагничивание.

Согласно [130], коэрцитивная сила за счет неоднородного распределения напряжений (σ) в материале пропорциональна величине этих напряжений:

$$H_c \sim \frac{\lambda_s \sigma}{I_s} \quad (4.1)$$

Таким образом, для снижения величины коэрцитивной силы продеформированного материала необходимо снизить уровень внутренних напряжений в нем. Поскольку при нагревании в аморфных материалах протекают процессы структурной релаксации, можно ожидать, что вследствие такой же релаксации продеформированный материал может стать более магнитомягким [9; 11].

Руководствуясь [9; 11], с целью частичного устранения локальных остаточных напряжений, возникших в результате деформации, были произведены изотермические отжиги деформированных образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ до температур ниже температуры кристаллизации.

Параллельно с измерениями магнитных свойств образцов проводились и структурные исследования стабильности наноструктуры. Целью этих исследований было определить температурно-временные интервалы обработок, приводящие только к уменьшению внутренних напряжений, и недостаточные для продолжения процессов кристаллизации в исследуемых образцах. Дальнейшей кристаллизации сплава необходимо было избежать, в противном случае наблюдаемые изменения магнитных характеристик будут связаны не с уменьшением деформационных напряжений, а с образованием новых фаз.

Согласно проведенным исследованиям главы 3 ленты состава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ начинают кристаллизоваться при температуре около 600°C . В соответствии с этим, температура отжига была значительно ниже температуры кристаллизации лент и составила 120°C . Исследования проводились для образца, подвергнутого наибольшей из исследуемых степеней деформации ($N = 5$), так как согласно формуле (4.1) он обладает большим внутренним напряжением. Участки кривых намагничивания вблизи $H = 0$ после проведенных отжигов образца приведены на рисунке 4.13.

Первый отжиг продеформированного образца производился при температуре 120°C в течение 1 часа. Коэрцитивная сила образца после ИПД при $N = 5$ не изменилась и осталась равной 2.6 Э (синяя кривая). Дальнейшие последовательные отжиги того же образца в течение 1 и 2 часов при температуре 200°C привели к заметному уменьшению коэрцитивной силы образцов с 2.6 Э до 2.3 (зеленая кривая) и 2.0 Э (черная кривая) соответственно. Отжиг этих же образцов еще в течение 4 часов при температуре 200°C не повлиял на H_c .

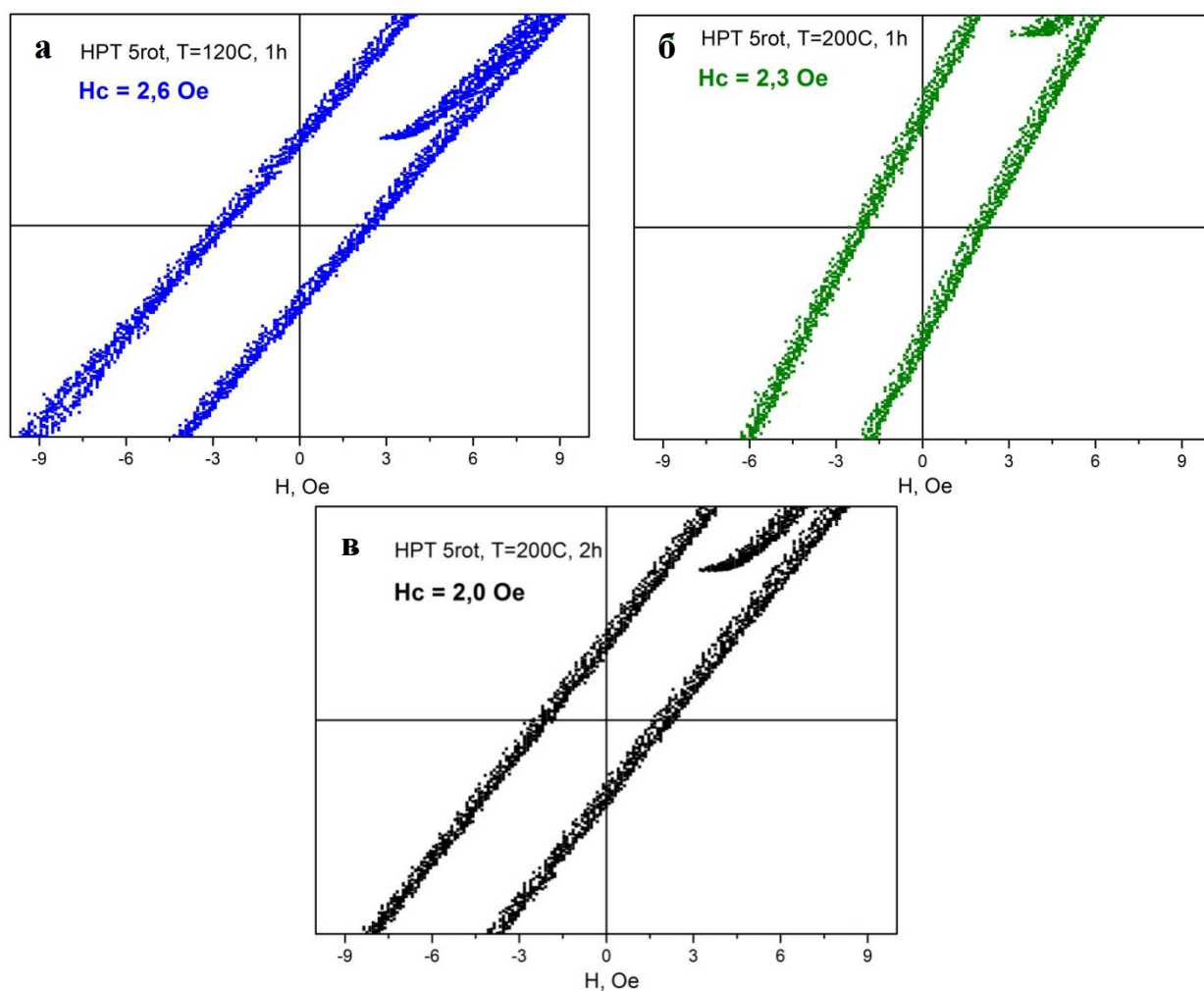


Рисунок 4.14.

Участок кривых намагничивания образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ вблизи $H = 0$ после деформации при $N = 5$ и при последующей изотермической обработке.

Таким образом, термообработка деформированных сплавов при определенных температурах и длительности позволяет уменьшить деформационные напряжения в образцах, что улучшает магнитомягкие свойства деформированных образцов.

Выводы по главе 4

1. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследована кристаллизация сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ при пластической деформации методом КВД. Показано, что при деформации $N = 1, 3$ и 5 в аморфном сплаве формируется аморфно-нанокристаллическая структура. Происходит первичная кристаллизация: выделяются нанокристаллы ОЦК Fe, окружающая матрица остается аморфной. Средний размер нанокристаллов составляет 6 нм и не меняется с увеличением степени деформации.
2. Исследована структура образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после кратковременных высокотемпературных отжигов при температурах $500 - 800^\circ\text{C}$ в течение 2 с. Обнаружено, что кристаллизация материала начинается при 600°C . Размер кристаллических включений при термообработке составляет более 30 нм. Выделившимися фазами являются $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3Si и Fe_2B . Параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 2.846\text{\AA}$) в полученных образцах меньше табличного значения ($a = 2.866\text{\AA}$), что объясняется образованием твердого раствора на основе Fe.
3. Исследована структура образцов сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после закалки ленты со скоростью, недостаточной для полной аморфизации. Установлено, что в результате такой обработки происходит выделение кристаллических фаз: $\alpha\text{-Fe}$ с параметром решетки $a = 2.843\text{\AA}$ и Fe_3Si с $a = 5.667\text{\AA}$. Размер кристаллических включений составляет 100 нм и более.
4. Установлено, что в сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ закалка расплава со скоростями, недостаточными для полной аморфизации, и кратковременный высокотемпературный отжиг приводят к формированию структуры, отличной от структуры, образующейся при ИПД аморфных сплавов:
 - другой фазовый состав,
 - другое расположение кристаллов в образце (нет локализации);
 - размер кристаллов заметно больше.

На основании этого, выдвинуто предположение о том, что при образовании нанокристаллов в результате ИПД определяющим является структурный вклад, а именно, изменение структуры аморфной фазы при деформации, а не температурный (разогрев при деформации).

5. Изучены магнитные характеристики (M_s и H_c) образцов сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$, деформированных по схеме КВД. Применение КВД к образцам, которое приводит к выделению в исходно аморфном материале ферромагнитной фазы Fe, повышает M_s на 40%. Коэрцитивная сила образцов увеличивается при увеличении степени деформации.
6. Определено изменение магнитных характеристик деформированных образцов сплава $Fe_{78}Si_{13}B_9$ после изотермического отжига. Обнаружено, что в зависимости от условий отжига намагниченность насыщения коэрцитивная сила при увеличении длительности отжига уменьшается. Таким образом, термообработка деформированных сплавов при определенных температурах и длительности позволяет уменьшить деформационные напряжения в образцах, что улучшает магнитомягкие свойства деформированных образцов.

Заключение

Результаты отдельных этапов работы подробно описаны в конце соответствующих глав. Резюмируя вышеизложенное, основные выводы, выносимые на защиту, формулируются следующим образом:

1. Установлена последовательность фазовых превращений при нагреве аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ и при кратковременных высокотемпературных отжигах аморфного сплава $Fe_{78}B_{13}Si_9$. Изучена морфология и структура образующихся фаз. В сплаве $Al_{90}Y_{10}$ при термообработке происходит образование нанокристаллов Al, затем метастабильной фазы Al_4Y (I4/mmm). В сплаве $Fe_{78}Si_{13}B_9$ образуются фазы Fe(Si), Fe_3Si и Fe_2B . Определены постоянные решетки и состав образующихся фаз.
2. Исследована последовательность фазовых превращений и эволюция структуры аморфных сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Fe_{78}B_{13}Si_9$ при пластической деформации. Показано, что при деформации образуются нанокристаллы (Al и Fe(Si)) по диффузионному механизму (происходит первичная кристаллизация аморфных сплавов), при этом параметры образующейся наноструктуры зависят от условий деформации. Определены состав и структура образующихся кристаллических фаз. Средний размер нанокристаллов Al составляет 9 нм, нанокристаллов Fe(Si) – 6 нм и не зависит от степени деформации. Сравнительный анализ наноструктуры, образующейся при термообработке и деформации, показал, что средний размер нанокристаллов после деформации меньше, а максимальная объемная доля больше, чем после термообработки.
3. Исследована кинетика процесса нанокристаллизации сплава $Al_{90}Y_{10}$. Определена энергия активации образования нанокристаллов алюминия. Получены значения констант A и B, выражающих зависимость предэкспоненциального фактора (D_0) коэффициента диффузии от энергии

активации нанокристаллизации сплава, и определена его величина. Установлена температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии, контролирующего образование нанокристаллов. На основании сравнительного исследования нанокристаллизации при термообработке и деформации установлено, что формирование нанокристаллов при деформации аморфной матрицы обусловлено совокупным влиянием изменений структуры аморфной матрицы и её разогрева, вызванных деформацией. Оценена величина разогрева аморфной матрицы в процессе деформации.

4. Изучена микротвердость аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и установлена ее зависимость от величины деформации при КВД. Показано, что выделение нанокристаллов алюминия в структуре в результате деформации приводит к упрочнению сплава. Максимальное значение микротвердости деформированного сплава составляло около 4100 МПа, что вдвое превосходит значение микротвердости данного сплава в исходном аморфном состоянии. Обнаружено, что зависимость носит немонотонный характер. При дальнейшей деформации микротвердость материала уменьшается, что обусловлено образованием фазы Al_4Y .

5. Исследовано влияние пластической деформации на магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Показано, что деформация методом КВД, приводящая к формированию нанокристаллов $\text{Fe}(\text{Si})$ и образованию аморфно-нанокристаллической структуры, повышает намагниченность насыщения материала. Максимальное полученное значение M_s на 40% превосходит M_s в исходном аморфном состоянии.

Список использованной литературы

1. Duwez P., Willens R.H., Klement W. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver- Copper Alloys // J. Appl. Phys. 1960. Т. 31. № 6. С. 1136–1137.
2. Yoshizawa Y. и др. Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. Т. 64. № 10. С. 6047–6049.
3. Kim Y.H. и др. High-Temperature Mechanical Properties and Structural Change in Amorphous Al-Ni-Fe-Nd Alloys // Materials Trans. JIM. 1996. Т. 37. № 9. С. 1471–1478.
4. Munoz-Morris M.A. и др. Crystallization of a Al-4Ni-6Ce glass and its influence on mechanical properties // Acta Mater. 2003. Т. 51. № 4. С. 1067–1077.
5. Inoue A., Kimura H. High-strength Al-based nanostructure alloys // 1987. С. 305–310.
6. Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // Mater. Sci. Eng. 1975. Т. 19. № 1. С. 1–24.
7. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 С.
8. Кёстер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол // Металлические стекла: в 2-х т. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / под ред. Г.-Й. Гюнтеродта, Г. Бека. М.: Мир, 1983. С. 325–371.
9. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото С. Аморфные металлы / под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 С.
10. Металлические стекла. / под ред. Д. Гилмана, Х. Лими. М.: Металлургия, 1984. 284 С.
11. Аморфные металлические сплавы. / под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987. 584 С.
12. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский

образовательный журнал. 1997. Т. 4. С. 73–78.

13. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering // Mater. Res. Bull. 1978. Т. 13. № 6. С. 557–562.

14. Chen H.S. Glassy metals // Reports Prog. Phys. 1980. Т. 43. № 4. С. 353–432.

15. Физическое металловедение: в 3-х т. // Т.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. С. 624.

16. Gleiter H. Materials with ultrafine grain size. // Deformation of polycrystals: mechanisms and microstructures. / под ред. N. Hansen и др. Roskilde, Denmark: Riso Nat.Laboratory, 1981. С. 15–23.

17. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Prog. Mater. Sci. 1989. Т. 33. № 4. С. 223–315.

18. Birringer R. Nanocrystalline materials // Mater. Sci. Eng. A. 1989. Т. 117. С. 33–43.

19. Металлические стекла: в 2-х т. Вып. I. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. / под ред. Г.-Й. Гюнтеродта, Г. Бека. М.: Мир, 1983. 367 С.

20. Lu K., Wei W.D., Wang J.T. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy // Scr. Metall. Mater. 1990. Т. 24. № 12. С. 2319–2323.

21. Koster U., Meinhardt J. Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature // Mater. Sci. Eng. A. 1994. Т. 178. № 1–2. С. 271–278.

22. Аронин А.С. Механические и магнитные свойства нанокристаллических материалов. Учебное пособие / под ред. Б.С. Бокштейна. М.: МИСиС, 2006. 57 С.

23. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Термическая стабильность металлических стекол // Материаловедение. 2006. № 6. С. 30–36.

24. Глезер А.М. и др. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2006. 416 С.

25. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. Т. 64. № 10. С. 6044–

6046.

26. Valenzuela L.A. и др. Structural and magnetic properties of nanocrystalline particles in an amorphous Fe_{73.5}Nb₃CuSi_{13.5}B₉ matrix // J. Non. Cryst. Solids. 2008. Т. 354. № 42–44. С. 4871–4873.
27. Hilzinger H.R. - // Mater. Sci. Forum. 1990. Т. 62–64. С. 515–520.
28. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Т. 112. № 1–3. С. 258–262.
29. Greer A.L. Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state. // Nanostructured Materials. / под ред. G.-М. Chow, N.I. Noskova. Netherlands: Springer, 1998. С. 143–162.
30. Hono K. и др. Atom probe study of the crystallization process of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // Appl. Surf. Sci. 1993. Т. 67. № 1–4. С. 398–406.
31. Hono K. и др. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // Acta Mater. 1999. Т. 47. № 3. С. 997–1006.
32. Kim S.H. и др. Local Structure Changes around Cu Atoms in the Early Stage of Nanocrystalline Formation of Amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Т. 32. № S2. С. 676.
33. Ayers J. и др. On the formation of nanocrystals in the soft magnetic alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ // Acta Mater. 1998. Т. 46. № 6. С. 1861–1874.
34. Yamauchi K., Yoshizawa Y. Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys // Nanostructured Mater. 1995. Т. 6. № 1–4. С. 247–254.
35. Ayers J.D. и др. A model for nucleation of nanocrystals in the soft magnetic alloy Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ // Nanostructured Mater. 1997. Т. 9. № 1–8. С. 391–396.
36. Вонсовский С.В., Щур Я.С. Ферромагнетизм. М.-Л.: ОГИЗ Гостехиздат, 1948. 817 С.
37. Herzer G. Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Т. 294. № 2. С. 99–106.
38. Herzer G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets //

IEEE Trans. Magn. 1989. T. 25. № 5. C. 3327–3329.

39. Abrosimova G. и др. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe – Si – B amorphous alloy after deformation // 2013. T. 97. C. 15–17.

40. Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results // Proc. Phys. Soc. Sect. B. 1951. T. 64. № 9. C. 747–753.

41. Petch N.J. The cleavage strenght of polycrystals // Iron Steel Inst. London. 1953. T. 174. C. 25–28.

42. Ultrafine Grained Materials II / под ред. Y.T. Zhu и др. Pennsylvania: TMS, 2002.

43. Special issue on nanomaterials by severe plastic deformation (SPD) // Adv. Eng. Mater. 5 / под ред. M. Zehetbauer. , 2003.

44. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. T. 45. № 2. C. 103–189.

45. Valiev R.Z. и др. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation // J. Mater. Res. 2002. T. 17. № 1. C. 5–8.

46. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. Shear bands in metallic glasses // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2013. T. 74. № 4. C. 71–132.

47. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 1993. T. 168. № 2. C. 141–148.

48. Valiev R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure // Mater. Sci. Eng. A. 1991. T. 137. C. 35–40.

49. Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // Nat. Mater. 2004. T. 3. № 8. C. 511–516.

50. Krallics G., Lenard J.G. An examination of the accumulative roll-bonding process // J. Mater. Process. Technol. 2004. T. 152. № 2. C. 154–161.

51. Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // Prog. Mater. Sci. 2006. T. 51. № 7. C. 881–981.

52. Salishchev G.A., Valiakhmetov O.R., Galejev R.M. Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on

- mechanical properties // J. Mater. Sci. 1993. Т. 28. № 11. С. 2898–2902.
53. Varyukhin V. и др. Application of Twist Extrusion // Mater. Sci. Forum. 2006. Т. 503–504. С. 335–340.
54. Носкова Н.И. и др. Влияние деформации и отжига на структуру и свойства аморфных сплавов // Физика металлов и металловедение. 1992. Т. 73. № 2. С. 102–110.
55. Носкова Н.И. и др. Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉, полученных при кристаллизации аморфной ленты // Физика металлов и металловедение. 1993. Т. 76. № 5. С. 171–173.
56. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 С.
57. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 С.
58. Бриджмен П.У. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов. М.: Иностранная литература, 1955. 444 С.
59. Erbel S. Mechanical properties and structure of extremely strainhardened copper // Met. Technol. 1979. Т. 6. № 1. С. 482–486.
60. Valiev R.Z. и др. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation // JOM. 2006. Т. 58. № 4. С. 33–39.
61. Сабиров И.Н. и др. Высокопрочное состояние в наноструктурном алюминиевом сплаве, полученном интенсивной пластической деформацией // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93. № 1. С. 102–107.
62. Бернштейн М.Л., Займовский М.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979. 496 С.
63. Hebert R.J. и др. Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy // J. Alloys Compd. 2007. Т. 434–435. № SPEC. ISS. С. 18–21.
64. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 С.
65. Уманский Я.С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная

- микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 С.
66. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN. v 1.30 // 1997.
67. Huang S. Structure and structure analysis of amorphous materials // Clarendon, Oxford. 1984. С. 48.
68. Hillier J., Zworykin V.K., Snyder R.L. A Scanning Electron Microscope // ASTM Bull. 1942. № 117. С. 15–23.
69. Ackermann J. Manual for the SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Electron Microscopes. : Smart SEM V. 05.00. Carl Zeiss SMT Ltd., 2005. 326 С.
70. Гоулдстейн Д. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. М.: Мир, 1984. 303 С.
71. Спивак Г.В., Сапарин Г.В., Быков М.В. Растровая электронная микроскопия // УФН. 1969. Т. 99. № 4. С. 635.
72. Хирш П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. / под ред. Л.М. Утевского. М.: Мир, 1968. 575 С.
73. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1990. 176 С.
74. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Prog. Mater. Sci. 1998. Т. 43. № 5. С. 365–520.
75. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. , 1983. 304 С.
76. DeFotis G.C. Versatile sample holder assembly for P.A.R. Foner type vibrating sample magnetometer mated with Janis supervaritemp cryostat // Rev. Sci. Instrum. 1983. Т. 54. № 2. С. 248–249.
77. Foner S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer // Rev. Sci. Instrum. 1959. Т. 30. № 7. С. 548–557.
78. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические приложения. М.: Мир, 1987. 424 С.
79. Bucle H. No Title // Ann.franc.Cronom. 1952. Т. 22. С. 229.
80. Мотт Б.В. Испытание на твердость микровдавливанием. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. 339 С.

81. Kim Y.-H., Akihisha I., Masumoto T. Increase in Mechanical Strength of Al-Y-Ni Amorphous Alloys by Dispersion of Nanoscale fcc-Al Particles // Mater. Trans. JIM. 1991. T. 32. № 4. С. 331–338.
82. Allen D.R., Foley J.C., Perepezko J.H. Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloys // Acta Mater. 1998. T. 46. № 2. С. 431–440.
83. Kulikova T.V. и др. Crystallization kinetics of Al₈₆Ni₈Gd₆ amorphous alloy // J. Non. Cryst. Solids. 2013. T. 378. С. 135–138.
84. Li Q. и др. Crystallization of aluminium-based metallic glasses: processes and kinetics // Mater. Sci. Eng. A. 1992. T. 151. № 1. С. 107–112.
85. Yahia I.S. и др. Kinetics of non-isothermal crystallization of ternary Se₈₅Te_{15-x}Sb_x glassy alloys // Chalcogenide Lett. 2011. T. 8. № 8. С. 453–467.
86. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. T. 29. № 11. С. 1702–1706.
87. Freitag J.M. и др. Mechanical properties of Al-Y-Ni amorphous ribbons // J. Appl. Phys. 1996. T. 79. № 8. С. 3967.
88. Wesseling P., Ko B.C., Lewandowski J.J. Quantitative evaluation of a-Al nano-particles in amorphous Al₈₇Ni₇Gd₆ - Comparison of XRD, DSC, and TEM // Scr. Mater. 2003. T. 48. № 11. С. 1537–1541.
89. Рассолов С.Г. и др. Термическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокомпозитных структур в сплавах на основе Al // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 4. № 8. С. 1089–1111.
90. Bulletin of alloy phase diagrams. United States: American Society for Metals. National Bureau of Standards., 1989.
91. Shunk F.A. Constitution of binary alloys, second supplement. Schenectady, New York: Genium, 1985. 720 С.
92. Крипьякевич П.И., Гладышевский Е.. . // Кристаллография. , 1961. С. 118.
93. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. / под ред. Л.Г. Орлова. М.: Мир, 1971. 261 С.
94. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Metallurgia, 1973. 584 С.

95. Aaron H.B., Fainstein D., Kotler G.R. Diffusion-Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations // J. Appl. Phys. 1970. T. 41. № 11. C. 4404–4410.
96. Tkatch V.I. и др. Estimation of diffusivity governing primary nanocrystallisation and its relation to thermal stability of amorphous phases // J. Non. Cryst. Solids. 2012. T. 358. № 20. C. 2727–2733.
97. Faupel F. и др. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts // Rev. Mod. Phys. 2003. T. 75. № 1. C. 237–280.
98. Naundorf V. и др. The pre-factor, D_0 , of the diffusion coefficient in amorphous alloys and in grain boundaries // J. Non. Cryst. Solids. 1998. T. 224. № 2. C. 122–134.
99. Mudry S., Kulyk Y. Growth kinetics and structure of nanocrystals in Al₈₇Ni₈Y₅ amorphous alloy // J. Phys. Conf. Ser. 2008. T. 98. № 5. C. 052006:1–4.
100. Aronin A. и др. Nanocrystal formation in light metallic glasses at heating and deformation // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. T. 46. № 1. C. 53–69.
101. Tkatch V.I. и др. Complex crystallization mode of amorphous/nanocrystalline composite Al₈₆Ni₂Co_{5.8}Gd_{5.7}Si_{0.5} // J. Non. Cryst. Solids. 2011. T. 357. № 7. C. 1628–1631.
102. Abrosimova G. и др. Structural transformations in the Al₈₅Ni_{6.1}Co₂Gd₆Si_{0.9} amorphous alloy during multiple rolling // Phys. Solid State. 2011. T. 53. № 2. C. 229–233.
103. Pershina E. и др. Crystallization features in Al₉₀Y₁₀ amorphous alloy under a various external influence // Mater. Lett. 2014. T. 134. C. 60–63.
104. Abrosimova G.E. и др. Formation of the nanostructure in amorphous alloys of the Al-Ni-Y system // Phys. Solid State. 2013. T. 55. № 9. C. 1773–1778.
105. Argon A.S. Plastic deformation in metallic glasses // Acta Metall. 1979. T. 27. № 1. C. 47–58.
106. Csontos A.A., Shiflet G.J. Formation and chemistry of nanocrystalline phases formed during deformation in aluminum-rich metallic glasses // Nanostructured Mater. 1997. T. 9. № 1–8. C. 281–289.

107. Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses // *Nat. Mater.* 2006. T. 5. № 1. С. 15–18.
108. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. Deformation-induced nanocrystallization in an Al-based amorphous alloy at a subambient temperature // *Scr. Mater.* 2003. T. 48. № 8. С. 1195–1200.
109. Kim J.J. и др. Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature // *Science*. 2002. T. 295. № 5555. С. 654–7.
110. Pan J. и др. Softening and dilatation in a single shear band // *Acta Mater.* 2011. T. 59. № 13. С. 5146–5158.
111. Perepezko J., Hebert R. Amorphous aluminum alloys - Synthesis and stability // *Jom-Journal Miner. Met. Mater. Soc.* 2002. T. 54. № 3. С. 34–39.
112. Mazilkin A.A. и др. Gradual softening of Al – Zn alloys during high-pressure torsion // *Mater. Lett.* 2012. С. 5–7.
113. Aronin A. и др. Structure and properties of nanocrystalline alloys prepared by high pressure torsion // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. T. 25. С. 52–57.
114. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zverkova I.I. Phase transformations upon crystallization of amorphous Al-Ni-RE alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2002. T. 94. № 1. С. 102–107.
115. Cohen M.H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // *Chem. Phys.* 1959. T. 31. С. 1164–1169.
116. Jin H. и др. Effect of plastic deformation on thermal stability in metallic glasses // *Scr. Mater.* 2001. T. 44. № 7. С. 1083–1087.
117. Yan M. и др. The influence of topological structure on bulk glass formation in Al-based metallic glasses // *Scr. Mater.* 2011. T. 65. № 9. С. 755–758.
118. Pande C.S., Masumura R.A., Armstrong R.W. Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials // *Nanostructured Mater.* 1993. T. 2. № 3. С. 323–331.
119. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 1996. T. 16. № 4. С. 161–221.

120. Choi G.S. и др. Ultrahigh tensile strength of amorphous Al-Ni-(Nd,Gd)-Fe alloys containing nanocrystalline Al particles // *Scr. Metall. Mater.* 1995. Т. 33. № 8. С. 1301–1306.
121. Abrosimova G.E. и др. The Formation of Nanocrystalline Structure in Amorphous Fe-Si-B Alloy by Severe Plastic Deformation // *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* 2005. Т. 24–25. С. 69–72.
122. Georgarakis K. и др. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Т. 93. № 3. С. 93–96.
123. Глезер А.М. и др. Мегапластическая Деформация Аморфных Сплавов. II. Магнитные Свойства // *Известия Ран. Серия Физическая.* 2009. Т. 73. № 9. С. 1310–1314.
124. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfullung der Atome // *Zeitschrift fur Phys.* 1921. Т. 5. № 1. С. 17–26.
125. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard`s law // *Phys. Rev. A.* 1991. Т. 43. № 6. С. 3161–3164.
126. Pearson W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / под ред. G.V. Raynor. New York: Pergamon Press, 1958. 1055 С.
127. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высшая школа, 1981. 335 С.
128. Inoue A., Makino A., Bitoh T. Magnetic Properties of Nanocrystalline Materials // *Nanocrystalline Materials* / под ред. C.C. Koch. Norwich, New York: William Andrew Publishing, 1976. С. 355–395.
129. Bertotti G. и др. Magnetic properties of rapidly quenched soft magnetic materials // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. Т. 226–228.
130. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. М.: Наука, 1971. 1032 С.