

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

---

На правах рукописи

МАТВЕЕВ Данила Викторович

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАССИВНЫХ АМОРФНЫХ  
И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zr И Fe

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических  
наук, А.С. Аронин

Черноголовка 2004

<i>ВВЕДЕНИЕ</i> .....	5
<i>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</i> .....	11
<i>1.1. Термодинамика и кинетика кристаллизации аморфных сплавов</i> .....	11
<i>1.1.1. Образование аморфных сплавов</i> .....	11
<i>1.1.2. Реакция кристаллизации в аморфных сплавах</i> .....	13
<i>1.1.3. Зарождение</i> .....	16
<i>1.1.3.1. Гомогенное зарождение</i> .....	19
<i>1.1.3.2. Гетерогенное зарождение</i> .....	20
<i>1.1.4. Рост кристаллов</i> .....	21
<i>1.1.4.1. Линейный рост</i> .....	21
<i>1.1.4.2. Параболический рост</i> .....	23
<i>1.1.5. Кинетика кристаллизации</i> .....	24
<i>1.1.6. Разделение фаз</i> .....	25
<i>1.1.7. Кинетика роста зерен</i> .....	27
<i>1.1.8. Кристаллизация. Статистический подход</i> .....	27
<i>1.2. Массивные аморфные сплавы</i> .....	30
<i>1.2.1. Образования массивных металлических стекол</i> .....	30
<i>1.2.1.1. Термодинамическая точка зрения</i> .....	32
<i>1.2.1.2. Кинетическая точка зрения</i> .....	33
<i>1.2.1.3. Структурная точка зрения</i> .....	34
<i>1.2.2. Методы получения массивных аморфных сплавов</i> .....	36
<i>1.2.2.1. Метод штамповки расплава при высоком давлении</i> .....	36
<i>1.2.2.2. Метод закалки в воде</i> .....	36
<i>1.2.2.3. Метод закалки расплава в медную изложницу</i> .....	37
<i>1.2.2.4. Метод дуговой плавки</i> .....	38
<i>1.2.2.5. Метод однонаправленной ионной плавки</i> .....	39
<i>1.2.2.6. Метод всасывания расплава</i> .....	40
<i>1.3. Важнейшие свойства массивных аморфных сплавов</i> .....	41
<i>1.3.1. Механические свойства</i> .....	41

	13
1.3.2. Магнитные свойства.....	43
1.4. Постановка задачи.....	44
2. Материалы и методика исследований.....	45
2.1. Получение.....	45
2.2. Калориметрические исследования.....	46
2.3. Исследование механических свойств.....	47
2.4. Исследование магнитных свойств.....	50
2.5. Исследование доменной структуры.....	51
2.6. Рентгеновские исследования.....	53
2.7. Электронная микроскопия.....	55
2.8. Анализ химического состава образцов.....	59
2.8.1. ОЖЕ – электронная спектроскопия.....	59
2.8.2. Локальный энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ.....	62
3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ МАССИВНЫХ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ.....	65
3.1. Выводы.....	74
4. ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАССИВНЫХ АМОΡФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Zr и Fe ПРИ НАГРЕВЕ. МОΡФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ.....	76
4.1. Фазовые превращения при нагреве в массивных аморфных сплавах на основе Zr. Формирование нанокристаллической структуры.....	76
4.1.1. Последовательность и структура образования фаз.....	76
4.1.2. Определение состава фаз.....	82
4.2. Фазовые превращения при нагреве в массивных аморфных сплавах на основе Fe. Формирование нанокристаллической структуры.....	84
4.1.1. Последовательность образования фаз и их структура.....	84
4.2.2. Состав фаз.....	87
4.3. Выводы.....	91
5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССИВНЫХ АМОΡФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.....	92
5.1. Механические свойства массивных аморфных и нанокристаллических	

сплавов сплавов на основе Zr.....	92
5.1.1. Зависимости пластичности, предела прочности и предела текучести сплава $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ от температуры и их корреляция со структурой.....	92
5.1.1.1. Температурный интервал механических испытаний 293 – 685 К.....	94
5.1.1.2. Температурный интервал механических испытаний 685 – 725 К.....	98
5.1.1.3. Температурный интервал механических испытаний 725 – 825 К.....	99
5.1.2. Особенности структуры деформируемых образцов сплава $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ .....	101
5.2. Магнитные свойства массивных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе Fe.....	105
5.2.1. Доменная структура образцов сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .....	105
5.2.1.1. Процессы перемангничивания в аморфном сплаве $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .....	105
5.2.1.2. Процессы перемангничивания в нанокристаллическом сплаве $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .....	107
5.2.2. Зависимость магнитных свойств массивного аморфного сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ от термообработки.....	112
5.2.2.1. Зависимость намагниченности насыщения массивного аморфного сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ от времени термообработки.....	113
5.2.2.1. Зависимость коэрцитивной силы массивного аморфного сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ от времени термообработки.....	114
5.3. Выводы.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
Список цитируемой литературы.....	121

## Введение

К наиболее интересным и важным направлениям современной физики конденсированного состояния относятся задачи создания и изучения новых материалов. Именно таким направлением является получение и исследование аморфных и нанокристаллических сплавов. Аморфными называют металлы и металлические сплавы, у которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Они получили также название металлических стекол. Нанокристаллическими материалами, согласно общепринятым представлениям [1], называются сплавы с экстремально малым размером зерна (до 50 нм). Одним из способов получения нанокристаллических материалов является контролируемая кристаллизация металлических стекол [1, 2, 3]. Аморфные и нанокристаллические сплавы обладают высокими механическими и магнитными свойствами и представляют интерес, как для фундаментальной науки, так и с точки зрения практического использования. Например, нанокристаллические сплавы на основе Fe имеют хорошие магнитомягкие [4] и магнито жесткие свойства [5], а нанокристаллические легкие сплавы на основе Al и Mg являются высокопрочными [6].

Большинство из ранее известных аморфных сплавов получают методом закалки расплава на быстро вращающийся диск. Скорость охлаждения расплава при этом составляет  $10^5$ - $10^6$  К/с, и образцы получаются в виде лент толщиной 30-50 мкм, что ограничивает их применение. Сравнительно недавнее появление массивных металлических стекол усилило внимание к аморфным металлическим материалам [7-11]. Создание новых композиций, обладающих высокой вязкостью в расплавленном виде, сделало возможным получение сплавов в аморфном состоянии при скорости охлаждения меньше 100 К/с, что позволило синтезировать образцы гораздо большего размера. Для некоторых металлических стекол критическая скорость охлаждения настолько мала, что, например, сплав состава  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  был получен в объемной форме в виде шарика диаметром ~25 мм [12]. Одним из самых распространенных методов

синтеза массивных металлических стекол является закалка расплава на охлаждающую поверхность или в медную изложницу.

Создание нанокристаллических сплавов и исследование их свойств невозможно без детального понимания процессов, происходящих при кристаллизации аморфных сплавов. Нанокристаллическую структуру удается получить далеко не во всех аморфных сплавах, а преимущественно в тех, которые кристаллизуются по первичному механизму. Массивные металлические стекла, как правило, имеют сложный химический состав, на диаграммах фазового равновесия их состав соответствует глубокой эвтектике, что приводит при нагреве к одновременному образованию нескольких фаз. В этом случае нанокристаллическая структура является многофазной, что усложняет ее исследования.

В настоящее время массивные аморфные сплавы, особенно на основе железа, стабильно получают только в 3 местах в мире: США, Японии и России, поэтому данные о свойствах, структурных и фазовых превращениях при повышении температуры крайне немногочисленны, а некоторых просто нет. Так, например, совершенно не исследованы условия формирования в них нанокристаллической структуры, ее параметры, процессы перемангничивания, происходящие в массивных аморфных и нанокристаллических сплавах на основе Fe.

Большой практический интерес для исследования представляют массивные аморфные сплавы на основе железа и циркония. С одной стороны, они имеют очень широкую область переохлажденной жидкости, которая для некоторых сплавов на основе Zr превышает 100 К [13], а для сплавов на основе Fe – 60 К [14], а с другой – обладают уникальными физическими свойствами. Например, некоторые сплавы на основе циркония имеют большой предел текучести, равный 840-2100 МПа, величину упругой деформации ~4 %, большую пластичность и хорошую коррозионную стойкость [15], а сплавы на основе железа – хорошие магнитомягкие свойства с максимальной намагниченностью насыщения 1.3 Т и коэрцитивной силой менее 5 А/м.

Известно также, что образование нанокристаллического состояния в аморфных быстрозакаленных сплавах на основе Fe приводит к улучшению магнитных свойств материала [16]. Поэтому представляется чрезвычайно важным изучить магнитные свойства и доменную магнитную структуру, как в объемных аморфных сплавах, так и в образцах со структурой, сформировавшейся при нагреве. Сведения о возможностях формирования нанокристаллической структуры при нагреве массивных аморфных сплавов, ее параметрах и стабильности отсутствуют. Таким образом, вопросы, связанные с изучением структуры и свойств массивных аморфных и нанокристаллических сплавов, фазовых и структурных превращений, происходящих в них при нагреве и эволюции при этом физических свойств, представляются важными и определили **актуальность** данной работы.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы является изучение влияния условий получения массивных аморфных сплавов на их структуру, определение фазового и элементного состава образующихся при кристаллизации фаз, исследование условий формирования наноструктур при нагреве массивных аморфных сплавов, изучение физических свойств массивных аморфных и нанокристаллических сплавов и их корреляции со структурой.

### **Научная новизна работы**

В диссертационной работе получены следующие новые результаты:

1. Установлено, что в массивных аморфных сплавах на основе Fe и Zr нанокристаллическая структура образуется при нагреве выше температуры стеклования. Определены состав и структура нанокристаллов.
2. Обнаружена немонотонная температурная зависимость механических свойств массивного аморфного сплава  $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ . Показано, что в температурном интервале 293 К – 685 К механические свойства контролируются аморфной фазой, при более высоких температурах – нанокристаллической структурой.

3. Обнаружено влияние скрытой теплоты фазового перехода на структуру, образующуюся во время высокотемпературных измерений механических свойств.

4. Показано, что магнитная структура сплава на основе Fe в аморфном состоянии состоит из доменов размером около миллиметра, и сплав обладает магнитомягкими свойствами.

5. Обнаружено, что при образовании нанокристаллической структуры в образцах сплава на основе Fe с размером зерен 10-50 нм происходит уменьшение размеров областей перемагничивания до нескольких микронов. Перемагничивание образцов с нанокристаллической структурой происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности.

6. Установлена немонотонная зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения нанокристаллических образцов на основе Fe от времени выдержки при повышенной температуре, которые обусловлены изменением магнитных характеристик образующих образец фаз.

#### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту**

1. Данные о влиянии условий получения на структуру массивных аморфных сплавов.

2. Данные исследований фазовых превращений при нагреве массивных аморфных сплавов, структуры и состава фаз, выделившихся при кристаллизации.

3. Экспериментальные результаты механических испытаний массивных аморфных сплавов при повышенных температурах и зависимость механических свойств от структуры сплава.

4. Результаты исследования магнитных свойств и процессов перемагничивания массивных аморфных сплавов и их корреляцию со структурой.

#### **Научная и практическая ценность**

Результаты и выводы работы вносят существенный вклад в понимание физических основ создания новых материалов, в разработку путей управления

структурой при внешних воздействиях, в установление принципов формирования наноструктур с целью создания новых материалов с высокими физическими свойствами.

### **Апробация работы**

Результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на международных и национальных конференциях: XVIII Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 5-8 июля 2000 г.; VI International Workshop on Non Crystalline Solids, Bilbao, Spain, 13-15 September 2000; Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy, Berlin-Dahlem, Germany, 10-15 October 2000; VII Всероссийской конференции «Аморфные прецизионные сплавы: технология – применение – свойства», Москва, 14-16 ноября 2000 г.; IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов, Москва, 17-22 ноября 2003 г.

### **Публикации**

Основные результаты диссертации отражены в 5 печатных работах и материалах ведущих российских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 127 страницах, иллюстрируется 65 рисунками. Список литературы включает 127 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы, ее научное и практическое значение, сформулированы цели и задачи работы, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

**В первой главе** представлен краткий обзор имеющихся литературных данных, посвященных исследованию аморфных и нанокристаллических материалов. Проведен анализ современных представлений о методах получения массивных аморфных сплавов. Рассматриваются особенности структуры и физических свойств массивных металлических стекол, а также вопросы,

связанные с кристаллизацией аморфных сплавов. На основании проведенного обзора литературы, сформулированы конкретные задачи исследования.

**Во второй главе** описаны экспериментальная техника и методики приготовления и исследования образцов, которые использовались для получения экспериментальных результатов, представленных в диссертации.

**В третьей главе** обсуждаются вопросы, связанные с образованием при синтезе массивных аморфных сплавов кристаллического слоя на их поверхности. Представлены результаты исследований состава и структуры поверхностного слоя.

**В четвертой главе** представлены и проанализированы результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований фазовых превращений при нагреве массивных металлических стекол. Обсуждаются вопросы, связанные с образованием нанокристаллической структуры в массивных аморфных сплавах и приводятся данные по структуре и составу фаз, выделившихся при кристаллизации.

**В пятой главе** изложены оригинальные экспериментальные результаты по исследованию магнитных и механических свойств массивных аморфных сплавов. Приводятся данные по изменению физических свойств и магнитной структуры при нагреве и их корреляции с микроструктурой.

**В заключении** приведены основные результаты работы.

## 1. Литературный обзор

## 1.1. Термодинамика и кинетика кристаллизации аморфных сплавов

## 1.1.1. Образование аморфных сплавов

Жидкость, находящаяся в термодинамическом равновесном состоянии благодаря достаточно медленному охлаждению до температуры затвердевания  $T_m$  ( $T_m$  – температура фазового равновесия жидкость-кристалл), превращается в кристалл. Однако при быстром охлаждении зарождение и рост кристаллов подавляется, и даже ниже  $T_m$  кристаллизация не происходит: образуется метастабильная переохлажденная жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии), и, в конце концов, движение атомов прекращается. В этом случае протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно – в результате чего «замораживается» разупорядоченная конфигурация атомов и возникает твердое тело с таким же расположением атомов, как и в переохлажденной жидкости. Такое неравновесное твердое состояние называют состоянием стекла, а температуру, при которой происходит затвердевание, называют температурой стеклования  $T_g$ .

С теоретической точки зрения любая жидкость при достаточно большой скорости охлаждения может избежать кристаллизации и перейти в стеклообразное состояние. Для каждой жидкости существует критическая скорость охлаждения  $R_c$ , необходимая для ее стеклования. Для жидкости достаточно высокой степени чистоты, основываясь на общей теории образования и роста зародышей,  $R_c$  можно теоретически предсказать. При любой температуре  $T$  имеется совершенно определенное количество кристаллов, для зарождения которых требуется некоторое время  $t$ . Процесс кристаллизации можно проследить при помощи диаграмм время-температура-превращение или  $TTT$ -диаграмм [17], пример которой показан на рис. 1.1.

Форма кривой  $TTT$ -диаграммы и значение времени, соответствующее максимуму на этой кривой, в значительной мере определяется конкуренцией двух процессов, происходящих при уменьшении температуры: возрастанием движущей силы зародышеобразования кристаллической фазы и снижением атомной подвижности.

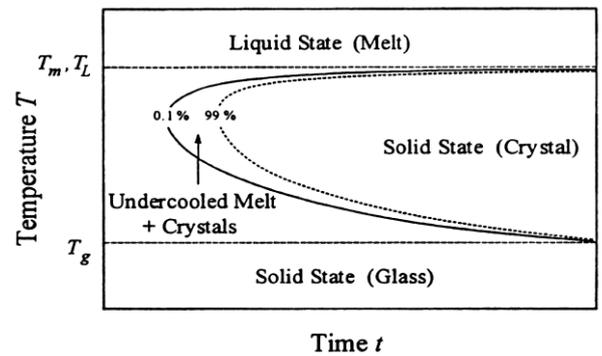


Рис. 1.1 Диаграмма время-температура-превращение ( $TTT$ )

Отличительной чертой этой диаграммы является то, что при переохлаждении жидкости ниже  $T_m$  скорость кристаллизации не возрастает до бесконечности, а достигает максимума при температуре, соответствующей выступу на кривой. Соответственно, если жидкость закалить от температуры  $T_m$  в течение времени, которое меньше минимального времени, необходимого для начала кристаллизации, переохлажденная жидкость сохранится, и при температуре  $T_g$  система будет заморожена, и образуется стекло. Критическая скорость охлаждения  $R_c$  на  $TTT$ -диаграммах соответствует выступу на  $TTT$ -кривых.

Отличительной чертой этой диаграммы является то, что при переохлаждении жидкости ниже  $T_m$  скорость кристаллизации не возрастает до бесконечности, а достигает максимума при температуре, соответствующей выступу на кривой. Соответственно, если жидкость закалить от температуры  $T_m$  в течение времени, которое меньше минимального времени, необходимого для начала кристаллизации, переохлажденная жидкость сохранится, и при температуре  $T_g$  система будет заморожена, и образуется стекло. Критическая скорость охлаждения  $R_c$  на  $TTT$ -диаграммах соответствует выступу на  $TTT$ -кривых.

Согласно кинетике стеклования различных материалов предполагается существование ряда критических факторов, способствующих процессу стеклообразования. Кинетическими критериями, определяющими склонность материала к аморфизации, являются:

- высокая вязкость при температуре плавления;
- значительное увеличение вязкости при падении температуры ниже  $T_m$ ;
- невозможность гетерогенного зарождения;
- высокая поверхностная энергия на границе кристалл-жидкость, являющаяся препятствием зарождению кристаллов;
- необходимость значительного перераспределения компонентов расплава в процессе зарождения и роста кристаллов, т.е. наличие на диаграммах

состояния широких двухфазных областей и невозможность образования метастабильных фаз исходного состава [18].

Для материалов, которые удовлетворяют этим условиям, способность к стеклообразованию растет с увеличением отношения  $T_g/T_m$  (в случае сплавов -  $T_g/T_1$ , где  $T_1$  - температура ликвидуса). Чем больше отношение  $T_g/T_m$ , тем меньше критическая скорость охлаждения  $R_c$ , то есть тем легче получить стекло. При этом величина  $T_g$  относительно слабо зависит от состава, и концентрационная зависимость склонности сплава к стеклообразованию часто определяется изменением величины  $T_1$ . Благоприятный стеклообразующий состав сплава, определенный по  $T_1$ , предполагает наличие глубокой эвтектики на диаграмме состояния.

Стекла обычно характеризуются отсутствием дальнего порядка, то есть отсутствием трансляционной периодичности в расположении атомов. С другой стороны, атомы стекла распределены в пространстве не случайным образом, и стекла имеют, как и кристаллы, ближний порядок, который является следствием химической связи, отвечающей за целостность жидкости. Вышеизложенные позиции могут служить в качестве альтернативного определения металлического стекла. Представленная работа основана на предположении о том, что стекло является замороженным переохлажденным расплавом.

Термин «аморфное твердое тело» применяется для любых твердых тел с неперiodическим атомным устройством, в то время как термин «стекло» условно используется для аморфных твердых тел, полученных закалкой расплава. В работе не имеется в виду подобное историческое толкование металлического стекла и аморфного материала, эти термины используются как синонимы.

#### 1.1.2. Реакция кристаллизации в аморфных сплавах

В переохлажденном расплаве, так же как в аморфном твердом теле, кристаллизация происходит посредством зарождения и роста зерен. При этом

имеется ограниченное число зародышей, и скорость роста также имеет предел. Движущей силой процесса кристаллизации является различие в свободной энергии между жидкой или стеклообразной и кристаллической фазой –  $\Delta F$ . Величина  $\Delta F$  может быть рассчитано из энтальпии плавления  $\Delta H$  и переохлаждения  $\Delta T = T - T_m$ . Выражение для  $\Delta F$  можно, с некоторым приближением, записать в следующем виде [19]:

$$\Delta F = (\Delta H \Delta T / T_m) 2T / (T_m + T). \quad (1.1)$$

Так как образование металлических стекол, как правило, происходит в сплавах, следовательно, можно ожидать появления различных типов кристаллизации. С точки зрения термодинамики можно различить три типа начальной кристаллизации. Возможные реакции девитрификации можно проиллюстрировать с помощью гипотетической диаграммы свободной энергии [20], показанной на рис. 1.2, где  $G$ ,  $\alpha$ ,  $\theta$  и  $M$  – кривые свободной энергии аморфной фазы, ограниченного твердого раствора, стабильной интерметаллической и метастабильной фаз, соответственно.

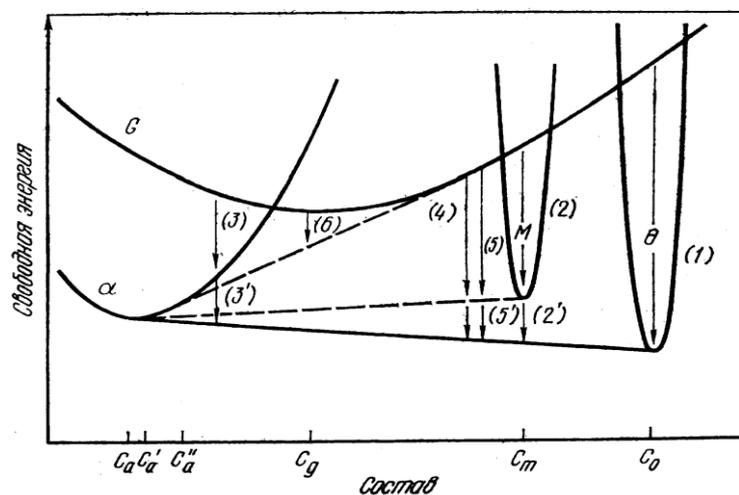


Рис. 1.2 Гипотетическая диаграмма свободной энергии, иллюстрирующая кристаллизацию аморфного сплава [21]

Касательная для равновесного состояния показана сплошной линией, возможное метастабильное равновесие обозначено прерывистой линией. Диаграмма воспроизводит изменение свободной энергии в зависимости от состава аморфной фазы и различных кристаллических фаз при выбранной температуре отжига. Предполагая отсутствие тенденции к разделению фаз, мы

можем считать, что кривая для аморфной фазы  $G$  будет, как показано на рисунке, выгнута вниз.

Так как аморфная фаза всегда метастабильна, то кривая свободной энергии  $G$  всегда будет располагаться выше, чем соответствующая кривая, по крайней мере, одной кристаллической фазы. В этом случае две стабильные фазы будут состоять из твердого раствора граничного состава  $\alpha$  и интерметаллида  $\theta$ . В зависимости от состава исходного сплава они могут существовать или независимо, или в равновесии между собой, имея при этом состав  $c_\alpha$  и  $c_\theta$  соответственно, как показано с помощью известного построения касательных (рис. 1.2). Видно также, что фаза  $M$ , которая хотя и имеет более низкую энергию, чем аморфная фаза, является метастабильной по отношению к смеси равновесных фаз  $\alpha$  и  $\theta$ . Она может находиться в метастабильном равновесии и сосуществовать с  $\alpha$ -фазой состава  $c_\alpha$  [21].

В зависимости от концентрации, превращение фаз может идти полиморфным (а), эвтектическим (б) или первичным (в) путем [22]:

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

(б) Аморфная фаза может понизить свою свободную энергию до точки на касательной между  $\alpha$  и  $\theta$  (4) или между  $\alpha$  и  $M$  [23]. В этих случаях две кристаллические фазы растут одновременно аналогично эвтектической кристаллизации расплава. Состав исходной аморфной фазы и эвтектической колонии одинаков. В случае метастабильной эвтектики между  $\alpha$  и  $M$  должен происходить дальнейший распад на  $\alpha$  и  $\theta$ -фазы. Следует отметить, что

подобное превращение можно описывать как эвтектоидное, поскольку оно протекает в полностью твердом теле. Однако термин эвтектическая представляется более удачным, главным образом потому, что исходный материал является жидкоподобным [21].

(в) При первичной кристаллизации [24] тоже образуется одна фаза, но ее состав отличается от состава аморфной фазы. Так как  $\alpha$ -фаза имеет концентрацию  $c_\alpha$ , которая ниже, чем у аморфной фазы  $c_g$ , растворенный компонент будет переходить из растущего кристалла в аморфную матрицу. Полное превращение аморфной фазы в первичную  $\alpha$ -фазу невозможно, остающаяся аморфная матрица, обогащенная одним из компонентов, будет кристаллизоваться по одному из тех механизмов, которые описаны выше.

Все аморфные сплавы кристаллизуются по одному из вышеперечисленных механизмов. Какая реакция имеет место в данном конкретном случае, зависит не только от термодинамической движущей силы, но и от активационного барьера, и, следовательно, кинетики протекания каждой из них. В большинстве случаев непосредственно из аморфной матрицы равновесные фазы не образуются, и кристаллизация протекает с образованием одной, а иногда и нескольких метастабильных фаз.

### 1.1.3. Зарождение

Рассмотрим зарождение кристалла в аморфной матрице. Допустим, имеется сферический кластер кристалла того же состава, что и окружающая его аморфная матрица. Совокупность двух факторов приводит к различию в свободной энергии  $\Delta G$  этого кластера. Первый фактор – это различие в свободной энергии между двумя фазами, второй – межфазная энергия. Таким образом, изменение свободной энергии в процессе зарождения сферического зародыша с изотропной поверхностью задается формулой [17]:

$$\Delta G = -(4/3)\pi r^3(\Delta F/V_m) + 4\pi r^2\gamma, \quad (1.2)$$

где  $\Delta F$  – выигрыш в свободной энергии на один моль для превращения стеклокристалл,  $r$  – радиус кристаллического кластера,  $V_m$  – молярный объем,  $\gamma$  –

межфазная энергия. При малых величинах  $r$  поверхностная часть в уравнении (1.2) доминирует и  $\Delta G$  будет положительно. Однако, с увеличением значения  $r$  в уравнении (1.2) начинает превалировать объемная часть, и величина  $\Delta G$  становится отрицательной. На рис. 1.3 пунктиром обозначены поверхностный и объемный члены уравнения (1.2) как функции  $r$ , сплошной линией показана их сумма. Оценка критического радиуса  $r^*$  может быть проведена по максимуму кривой  $\Delta G$ :

$$r^* = 2\gamma V_m / \Delta F. \quad (1.3)$$

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

$$\Delta G_c = (16\pi/3)(\gamma^3/\Delta F^2)V_m. \quad (1.4)$$

Число зародышей критического размера  $N_{\text{crit}}$  при температуре  $T$  определяется статистикой Больцмана:

$$N_{\text{crit}} = N_0 \exp(-L\Delta G_c/RT). \quad (1.5)$$

Но критический радиус кристаллического зародыша, который уменьшается с температурой отжига, не должен становиться меньше размеров элементарной ячейки какой-нибудь фазы [25]. Поэтому возможно, что при большом переохлаждении зарождение центров кристаллизации будет происходить медленнее, чем это следует из классической теории.

В теории зародышеобразования обычно принимают, что стационарная концентрация зародышей и кластеров существует всегда. Однако в самом начале должен быть конечный период времени, в течение которого устанавливается стационарное распределение зародышей [26].

Скорость образования зародышей определяется количеством зародышей критического размера в единице объема и скоростью, пропорциональной

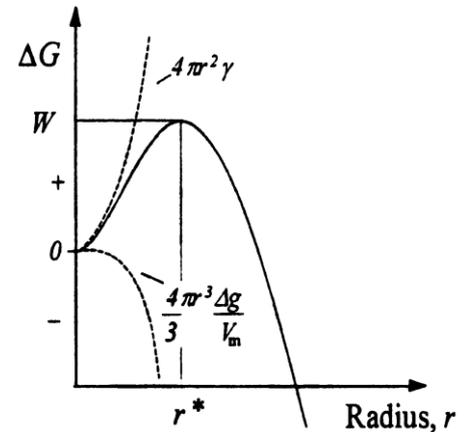


Рис. 1.3 Зависимость свободной энергии от размеров кристалла

диффузии, с которой атомы из стекла переходят в зародыш. Следовательно, скорость зарождения в стационарных условиях  $I_{st}$  определяется следующим выражением [17, 27]:

$$I_{st} = I_0 \exp(-L\Delta G_c/RT) \exp(-Q_N/RT), \quad (1.6)$$

где предэкспоненциальный множитель обычно меняется от  $10^{30}$  до  $10^{35}$  зародышей/см<sup>3</sup> и зависит от специфики использованной теории [28],  $L$  – число Лошмидта и  $Q_N$  – энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации,  $\Delta G_c$  – свободная энергия, необходимая для образования зародыша критического размера. Турнбулл и другие [29] называют  $\Delta G_c$  термодинамическим, а  $Q_N$  кинетическим барьером зарождения.

Зарождение кристаллов может происходить по гомогенному или гетерогенному механизму. Гомогенное зарождение происходит путем флуктуационного образования зародыша с радиусом, большим критического. Однако гомогенное зародышеобразование – это лишь одна из возможностей, на которую часто накладывается гетерогенное зародышеобразование и зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации. На рис. 1.4 представлена схематическая диаграмма зависимости скорости зародышеобразования от времени отжига при разных температурах [28].

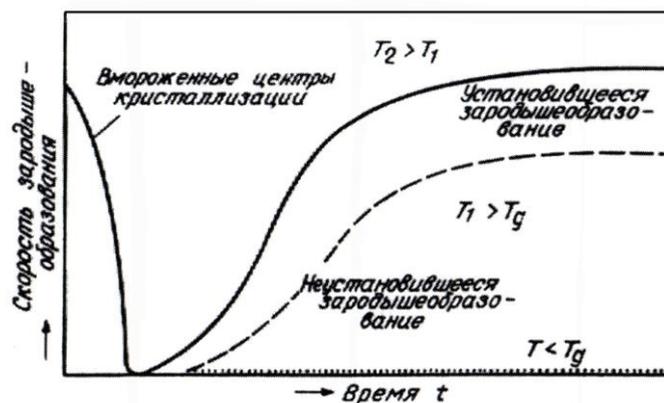


Рис. 1.4 Зависимость кажущейся скорости зародышеобразования от времени при неустановившемся зародышеобразовании при наличии «вмороженных» центров кристаллизации

Ниже температуры стеклования гомогенное зародышеобразование требует слишком много времени, и для кристаллизации большое значение

имеет зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации. Микроструктура кристаллизовавшихся таким образом металлических стекол характеризуется наличием кристаллов почти одинакового размера, так как они начинают расти в начале термообработки. Выше  $T_g$  будет, кроме того, наблюдаться гомогенное зародышеобразование, скорость которого возрастает во время переходного периода, пока не будет достигнуто стационарное состояние. Чем выше температура кристаллизации, тем раньше происходит процесс.

#### 1.1.3.1. Гомогенное зарождение

Для получения наноразмерных микроструктур требуется очень высокая плотность зародышеобразования и большая движущая сила кристаллизации, при этом возможно гомогенное зарождение. Типичные плотности гетерогенных зародышей в металлических расплавах составляет  $10^{11} - 10^{12} \text{ м}^{-3}$ . Даже в аморфных сплавах, в которых нет наноразмерных кристаллитов, плотность популяции кристаллитов заметно превышает эти значения. Например, в сплаве  $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$  плотность популяции кристаллитов составляет  $\sim 10^{18} \text{ м}^{-3}$  [30]. В нанофазных композитах плотность популяции может достигать  $10^{25} \text{ м}^{-3}$ , часть зародышей, скорее всего, возникает путем гомогенного зарождения в процессе девитрификационного отжига. Для осуществления процессов гомогенного зародышеобразования при нанокристаллизации аморфных сплавов температура превращения должна быть выше  $T_g$ . Увеличение скорости зародышеобразования при  $T \geq T_g$  должно приводить к образованию большого количества мелких зерен. Экспериментально такое измельчение структуры наблюдали в сплавах  $\text{Cu-Ti}$  [31].

#### 1.1.3.2. Гетерогенное зарождение

Основная причина возникновения гетерогенного зарождения – это меньший по сравнению с гомогенным радиус критического зародыша, и, как

следствие, большая вероятность его образования. Поверхностные или межфазные границы (центры гетерогенного зарождения) могут облегчать зарождение центров кристаллизации, т.к. новая кристаллическая фаза заменяет часть поверхности, уменьшая, таким образом, полную поверхностную энергию в уравнении 1.2. Однако гетерогенное зарождение на поверхности или на границе между фазами в аморфных материалах происходит значительно реже, чем в кристаллических, т.к. поверхность раздела между аморфной и кристаллическими фазами обладает относительно малой энергией по сравнению с поверхностью раздела между кристаллическими фазами. Гораздо большее значение имеют «вмороженные» центры кристаллизации или зародыши, которые слишком малы при высоких температурах, но достаточно велики, чтобы быть центрами кристаллизации при типичных температурах отжига. Эти «вмороженные» центры не всегда обладают правильной структурой и эффективными зародышами могут стать лишь после некоторой перестройки, на которую требуется время. При более высоких температурах эти центры могут растворяться. Местами гетерогенного зарождения могут быть и области с составом, отличным от основного состава сплава. При этом особенно велика роль примесей и включений разного рода. Особенно это существенно в связи с широким распространением, которое получили в последнее время массивные металлические стекла на основе циркония. Для материалов на основе циркония особое значение имеет содержание в них кислорода. Оксиды могут, естественно, являться центрами гетерогенного зародышеобразования.

#### 1.1.4. Рост кристаллов

Рост кристаллов зависит от типа превращения и может происходить линейно или параболически [28, 32]. Зависимость размера зерна от времени для различных законов роста представлена на рис. 1.5.

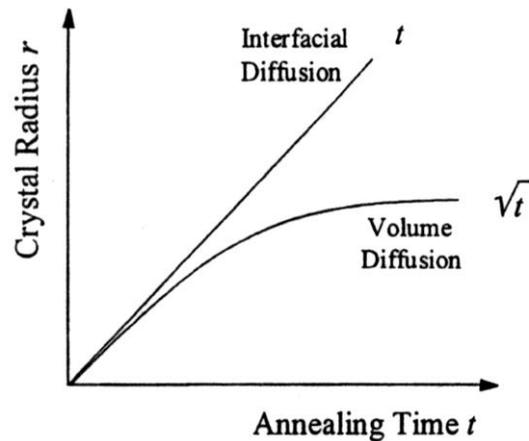


Рис. 1.5 Линейный и параболический рост

Известно, что линейный рост характерен для превращений, которые идут без изменения состава (полиморфные реакции) или совместных превращений в двух кристаллических фазах, когда средний состав кристаллической области равняется составу матрицы (эвтектические реакции). Параболический рост в основном характерен для реакций, контролируемых объемной диффузией, то есть для реакций первичной кристаллизации (рис. 1.5).

#### 1.1.4.1. Линейный рост

Темп роста кристаллических зародышей зависит от скорости, с которой атомы осаждаются на поверхности стабильных зародышей. Изменение свободной энергии в ходе подобного процесса качественно показано на рис. 1.6.  $Q_g$  – активационная энергия атомов, которые покидают стекло или расплав, пересекают границу стекло-кристалл и оседают на кристаллических зародышах. Из данного рисунка видно, что для того, чтобы атомы могли пересекать границу между стеклом (или жидкостью) и кристаллом, необходима активационная энергия  $Q_g$ . Для перехода из кристалла обратно в стекло (или жидкость) необходима активационная энергия  $Q_g + \Delta g$ .

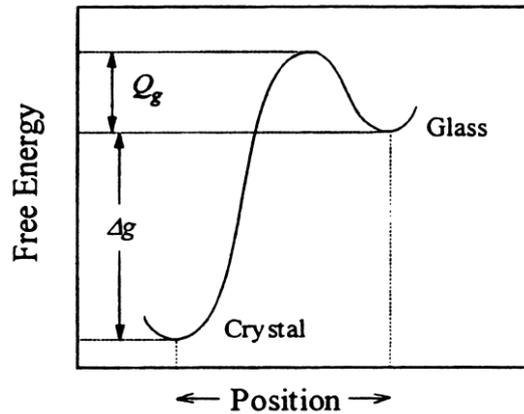


Рис. 1.6 Свободная энергия, как функция соотношения границы стекло-кристалл

Скорость роста кристаллов  $u$  равна разности между вероятностью, найти атом с достаточной энергией, который может покинуть стекло и соединиться с кристаллом (статистика Больцмана) и вероятностью того, что атом перейдет обратно из кристалла в стекло [27, 33, 34]:

$$u = u_0 \exp(-Q_g/RT) [1 - \exp(-\Delta g/RT)], \quad (1.7)$$

где предэкспоненциальный множитель  $u_0$  определяется соотношением:

$$u_0 = a_0 \nu_0, \quad (1.8)$$

где  $a_0$  – атомный диаметр,  $\nu_0$  – частота атомных перескоков. Известно, что значение  $u_0$  приблизительно равно  $10^3$  м/с [28]. Активационная энергия  $Q_g$  имеет порядок активационной энергии диффузии через границу зерна. Согласно этому уравнению, скорость роста имеет предел, поскольку термодинамический фактор (в квадратных скобках) увеличивается с переохлаждением до тех пор, пока кинетический фактор (атомная подвижность) уменьшается.

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

$$u \approx u_0 \exp(-Q_g/RT). \quad (1.9)$$

В случае эвтектической реакции, на предэкспоненциальный множитель оказывает влияние межслойное пространство, которое само зависит от

температуры и равновесной концентрации границы. При эвтектическом превращении поперек фронта реакции не существует различия концентраций, однако два компонента разделены в две фазы. Поэтому, для сравнения этой реакции с полиморфной, необходимо выбирать большие времена процесса.

Механизм роста зерен, выраженный подобными уравнениями, будет продолжаться до тех пор, пока кристаллы не войдут в контакт друг с другом.

#### 1.1.4.2. Параболический рост

Во время первичной кристаллизации рост кристалла контролируется объемной диффузией, и на ранних стадиях кристаллизации, когда еще нет существенного изменения состава окружающей матрицы, радиус кристаллов может описываться формулой:

$$r = \alpha(Dt)^{1/2}, \quad (1.10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\alpha$  – постоянная (размерный параметр, определяемый из состава граничной области частицы и состава образца) [35]. Предполагается, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от концентрации. Его температурная зависимость дается выражением Аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp(-Q_D/RT). \quad (1.11)$$

Скорость роста кристаллов при первичной кристаллизации  $u_p$  подчиняется уравнению:

$$u_p = dr/dt = (\alpha^2/2)(D/t)^{1/2} = \alpha^2 D t^{-1/2}. \quad (1.12)$$

Скорость роста кристалла при первичной кристаллизации зависит от его диаметра и снижается с увеличением размеров зерна и ширины диффузионного поля вокруг него. При этом возможна реализация механизма коалесценции по Оствальду [36]. Процесс роста выделений, обусловленный свободной энергией границы между выделением и матрицей, обычно называется коалесценцией по Оствальду. Механизм этого процесса для кристаллизации из расплава описывается уравнением Гиббса-Томсона (1.13):

$$C_\alpha(r) = C_\alpha(1 + [(1 - C_\alpha)/(C_\beta - C_\alpha)]2\sigma V_m / RT r \varepsilon_\alpha), \quad (1.13)$$

где  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  – концентрации в выделении и в матрице, соответственно,  $r$  – радиус выделения,  $\varepsilon_\alpha$  – коэффициент не идеальности Даркена,  $\sigma$  – энергия поверхности раздела зерен,  $V_m$  – молярный объем выделений, т.е. объем, занимаемый 6.021023 атомами. Согласно этому уравнению, растворимость компонентов сплава в образующихся частицах (для некоторого интервала размеров выделений) будет наименьшей в наибольших выделениях и, наоборот, наибольшей в наименьших выделениях [37]. Несмотря на влияние Оствальдовской коалесценции, в любом случае, скорость роста, контролируемая, в случае первичной кристаллизации, объемной диффузией, всегда меньше, чем скорость роста в процессе полиморфной кристаллизации или эвтектической реакции, когда она контролируется межзеренной диффузией.

#### 1.1.5. Кинетика кристаллизации

Для полиморфной кристаллизации с изотропной постоянной скоростью роста  $u$ , превращенная доля  $X$ , то есть количество закристаллизованного пространства за период времени  $t$ , описывается выражением [38]:

$$X = 1 - \exp[-(4\pi/3)[u(t-\tau)]^3 I(\tau) d\tau], \quad (1.14)$$

где интегрирование проводится в пределах от 0 до  $t$ . Также рассматривается уменьшение объема стекла. В предположении стабильного состояния зарождения (скоростью зарождения –  $I_{st}$ ) выражение (1.14) может быть записано следующим образом:

$$X = 1 - \exp[-(\pi/3)I_{st}u^3 t^4]. \quad (1.15)$$

Это уравнение может быть использовано для расчета кристаллизационной диаграммы ( $TTT$ -диаграммы), показанной на рис. 1.1. Кроме того, оно может быть использовано для подсчета количества кристаллов, сформированных во время кристаллизации, за период времени  $t$ . Число кристаллов в единице объема  $N_v$ , образующихся за время термообработки  $t_{0.99}$ , необходимое для кристаллизации 99 % стекла, выражается следующим образом [39]:

$$N_v \cong It = [(3I^3 \ln(1-X))/\pi u^3]^{1/4} \propto (I/u)^{3/4}. \quad (1.16)$$

Уравнение 1.16 показывает, что плотность кристаллов пропорциональна  $(I/u)^{3/4}$ . Таким образом, получение сверхтонкой нанокристаллической микроструктуры возможно при больших скоростях зарождения в совокупности с малыми скоростями роста зерен.

#### 1.1.6. Разделение фаз

Хотя расстеклованные микроструктуры (расстеклование – переход стекла в кристаллическое состояние) часто содержат очень мелкие составляющие и могут быть следствием гомогенного зарождения при закалке расплава в аморфное состояние или при девитрификационном отжиге, они совсем не обязательно образуются таким образом.

При рассмотрении рис. 1.2 предполагалось, что теплота смешения в переохлажденной жидкости является отрицательной величиной при всех температурах, что обуславливает наличие зависимости свободной энергии от состава во всех случаях прогибающейся

вниз. Любое кластерирование в жидкости будет, однако, приводить к положительной теплоте смешения и к кривой свободной энергии, которая при низкой температуре будет такой, как показано на рис. 1.7. При

составе между  $c$  и  $c'$  первоначально однофазная аморфная матрица может затем понизить свою свободную энергию

разделением на две аморфные фазы, состав которых определяется общеизвестным методом касательных. При этом возможны два различных микроструктурных механизма: в концентрационном интервале от  $c$  до  $c_s$  и от  $c_s'$  до  $c'$  имеется активационный барьер для процесса разделения фаз, который может, следовательно, осуществляться по механизму зарождения и роста.

Между точками  $c_s$  и  $c_s'$ , то есть там, где  $d^2G/dc^2 < 0$ , активационный барьер

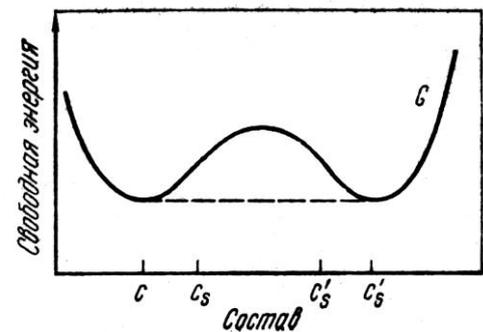


Рис. 1.7 Схематичное изображение диаграммы свободной энергии в зависимости от состава, иллюстрирующее разделение фаз в аморфном состоянии

отсутствует и протекает спинодальный распад. Спинодаль – это предел между метастабильным и нестабильным состоянием фазы, то есть такое состояние, при котором вторая производная от свободной энергии равняется нулю:

$$d^2G/dc^2 = 0. \quad (1.17)$$

В первом случае зарождаются и растут отдельные частицы второй фазы с постоянным составом; во втором случае возникают сначала малые локальные флуктуации состава; затем отличие концентраций компонентов в таких локальных областях от состава основной матрицы растет со временем, что приводит, в конечном итоге, к образованию частиц новой фазы [21].

Например, в легко образующемся стекле  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  наблюдались редко расположенные кристаллы, которые могли быть видны даже невооруженным глазом [40]. В этом случае зарождения является гетерогенным, и частота гетерогенного зарождения невелика. Сплав  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  является легко стеклующимся сплавом, критическая скорость охлаждения для образования аморфной фазы составляет менее 10 К/с. В последнее время активно развиваются исследования сплавов на основе циркония, также относящиеся к массивным стеклам, в которых расстеклование приводит к образованию очень мелких кристаллов. Предполагается, что неожиданно ультрамелкомасштабная кристаллизация в этих материалах связана со спинодальным распадом аморфной фазы [41, 42]. Чрезвычайно дисперсная нанокристаллическая структура (размер нанокристаллов составлял 2-5 нм) наблюдалась и при нагреве массивного аморфного сплава системы Zr–Ti–Cu [43]. В массивных аморфных сплавах шкала фазового разделения равна примерно 20 нм или меньше. Поэтому понятно, что значительную роль в процессах расстеклования могут играть примеси типа кислорода [44]. Термодинамические основы и детальное теоретическое развитие начальных стадий разделения фаз в стеклах представлены в работах Кана [45].

#### 1.1.7. Кинетика роста зерен

В процессе роста кристаллов сплава происходит увеличение среднего размера зерен за счет того, что растут как маленькие, так и большие

кристаллы. При этом большие частицы растут медленнее, и движущая сила процесса понижает свободную энергию. Процесс сопровождается уменьшением объемной доли границ зерна. В идеальных условиях кинетика роста зерна должна подчиняться параболическому закону [46–50], а именно:

$$d^2 - d_0^2 = kt, \quad (1.18)$$

где  $d$  – средний диаметр зерна после термообработки в течение времени  $t$ ,  $d_0$  – средний диаметр зерна при  $t = 0$  и  $k$  – зависящий от температуры параметр, пропорциональный коэффициенту диффузии  $D$  и энергии границы зерна  $\gamma$ .

Однако большинство экспериментальных исследований роста зерен в типичных поликристаллических материалах говорят о том, что кинетика роста зерен выражается следующим соотношением [49–51]:

$$d^{1/n} - d_0^{1/n} = kt, \quad (1.19)$$

где  $n$  – эмпирическая константа. Для получения более простого соотношения кинетики роста зерен, можно использовать приближение  $d \gg d_0$  [47]:

$$d \cong kt^n. \quad (1.20)$$

Поскольку скорость смещения границы зерна понижается в результате сегрегации примесей на ней, показатель экспоненты роста зерна  $n$  обычно имеет величину значительно ниже идеальной 0.5.

Для технического применения нанокристаллических материалов важна не только возможность формирования, но и ее высокая термическая стабильность.

#### 1.1.8. Кристаллизация. Статистический подход

Скорость образования зародышей в стационарных условиях, на основании классической теории зарождения центров кристаллизации, может быть представлена уравнением 1.6. В случае гомогенного зарождения при образовании некоторого числа зародышей  $Z$  энергия активации  $\Delta G_c^*$  снижается, благодаря уменьшению межфазной энергии, что приводит к существенному увеличению скорости образования зародышей  $I_{st}$ .

Как уже говорилось выше, в самом начале отжига металлического стекла существует определенный отрезок времени, в течение которого достигается стационарное распределение кластеров, соответствующее классической теории. Поэтому существует нестационарная, или зависящая от времени, скорость образования центров кристаллизации  $I(t)$ , определяемая уравнением Кашчиева:

$$I(t) = I_{st} \{ 1 + 2 \sum (-1)^n \exp[-n^2(t/\tau)] \}, \quad (1.21)$$

где суммирование проводится по  $n$ , в интервале от 1 до  $\infty$ ;  $\tau$  – инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры.

Для полиморфной или эвтектической реакции скорость роста зародышей  $u$  постоянна. В случае первичной кристаллизации необходимо учитывать зависимость скорости роста от радиуса кристалла. Численное моделирование процесса кристаллизации основано на разделении времени отжига на небольшие интервалы  $\Delta t$ . Тогда можно рассчитать число зародышей  $\Delta N_i$ , образующихся за время  $\Delta t$ .

Если в исходном металле существует ограниченное число зародышей  $Z$  размера выше критического, то они начнут расти сразу же по достижении температуры отжига. Это приведет к тому, что диаметры кристаллов будут находиться в очень узком интервале, как это показано на рис. 1.8а.

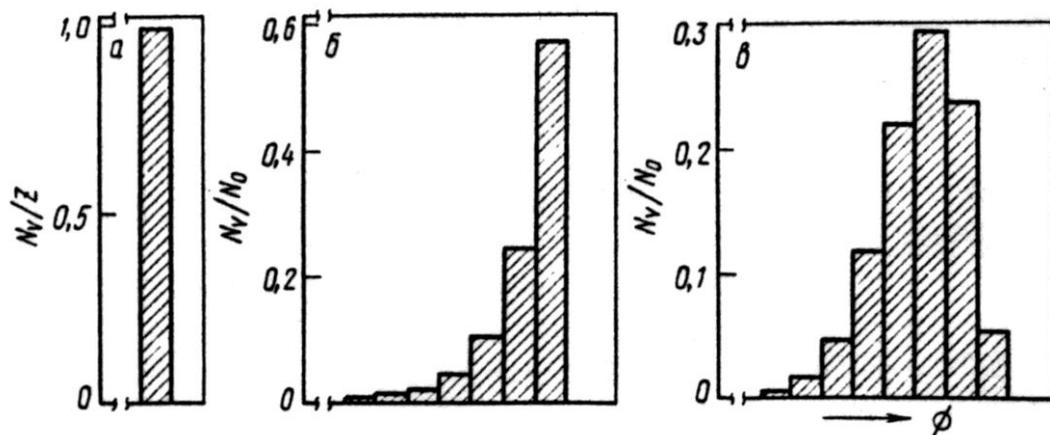


Рис. 1.8 Схема распределения размеров кристаллов в зависимости от типа кристаллизации

В случае гомогенного зарождения:

$$\Delta N_i = I(t)(1-x_{i-1})\Delta t, \quad (1.22)$$

где  $x_i$  – объемная доля материала, закристаллизовавшегося за время  $\Delta t$ :

$$x_i = (4\pi/3)u^3 \sum \Delta N_j \{ \Delta t(i+1-j) \}^3, \quad (1.23)$$

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

Для гетерогенной кристаллизации при ограниченном числе  $N_0$  активных зародышей:

$$\Delta N_i = I(t)(1-x_{i-1})(1-N_0^{-1} \sum \Delta N_j) \Delta t, \quad (1.24)$$

где суммирование ведется по  $j$ , в интервале от 1 до  $i$ , для  $\sum \Delta N_j \leq N_0$ ;  $\Delta N_i = 0$  для всех остальных значений  $i$ . На рис. 1.8б показано типичное распределение кристаллов по размерам для гетерогенного зарождения и скорости роста в стационарных условиях. Этот характер распределения при нестационарных условиях переходит в распределение, показанное на рис. 1.8в [52].

На рис. 1.9а приведено распределение кристаллов по размерам, типичное для гетерогенного образования зародышей.

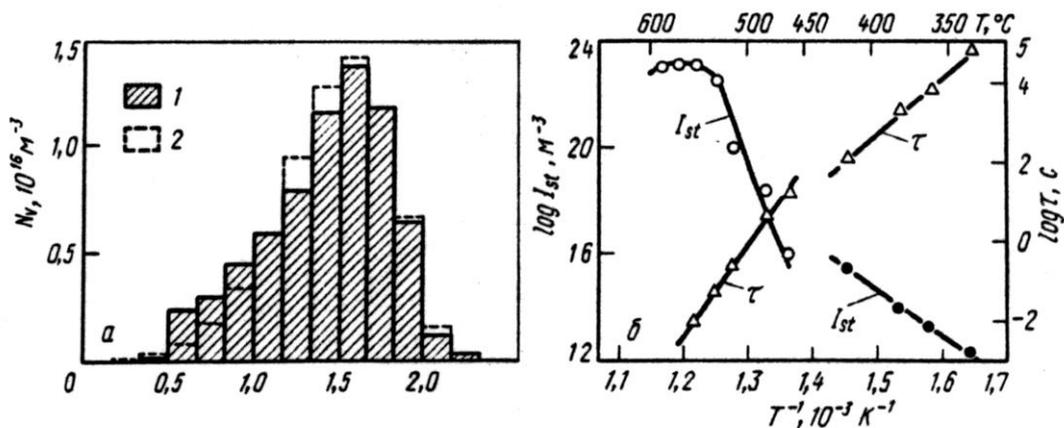


Рис. 1.9 Распределение размеров кристаллов в сплаве  $Fe_{65}N_{10}B_{25}$  и температурная зависимость времени запаздывания и скорости образования зародышей в стационарном режиме

Образование зародышей происходит при нестационарной скорости процесса ( $I_{st} = 9 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $N_0 = 6.9 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ ;  $\tau = 2050 \text{ с}$ ) в сплаве  $Fe_{65}N_{10}B_{25}$ , отожженном при 653 К в течении 2 часов [52]. Температурная зависимость времени запаздывания  $\tau$  и скорости зарождения в стандартных условиях  $I_{st}$ , рассчитанные по методу подстановки, приведена на рис. 1.9б. Для сравнения на этом же рисунке приведены скорости зарождения в стационарном режиме и время запаздывания при  $T > T_g$ , которые были определены Харольдом [53] по

микроструктурам сплавов, полностью закристаллизованных в двух стадийном режиме.

## 1.2. Массивные аморфные сплавы

### 1.2.1. Образование массивных металлических стекол

Как уже говорилось выше, в последнее время активно развиваются исследования массивных металлических стекол. Совсем недавно авторы работ [54, 55] сообщили об обнаружении новых многокомпонентных сплавов, которые можно получить в аморфном состоянии при критических скоростях охлаждения  $R_c$  от 0.1 К/с до нескольких сотен К/с. На рис. 1.10 показано соотношение между  $R_c$ , максимальной толщиной образца ( $t_{max}$ ) и приведенной температурой перехода в аморфное состояние ( $T_g/T_m$ ) для типичных аморфных сплавов.

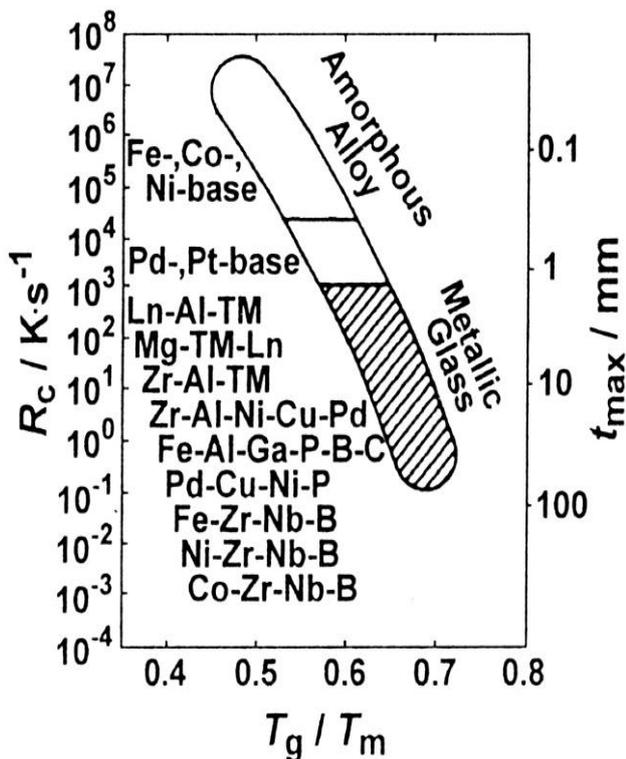


Рис.1.10 Соотношение между  $R_c$ ,  $t_{max}$  и  $T_g/T_m$  для типичных аморфных сплавов

Как видно из этого рисунка, новые металлические стекла по сравнению с обычными аморфными сплавами имеют более высокую приведенную температуру  $T_g/T_m$ , максимальное значение которой достигает 0.73. Более того, у массивных многокомпонентных аморфных сплавов более широкая область переохлажденной жидкости до кристаллизации ( $\Delta T_x$ ), которая определяется как разница между температурами кристаллизации ( $T_x$ ) и стеклования ( $T_g$ ), что показано на рис. 1.11.

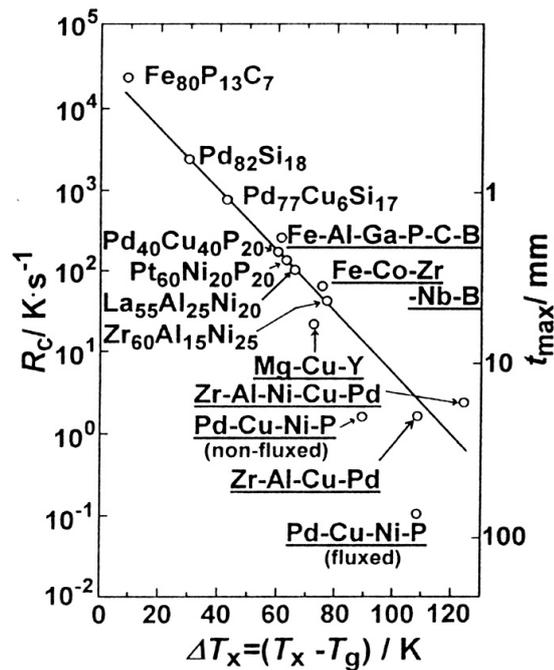


Рис.1.11 Соотношение между  $R_c$ ,  $t_{max}$  и  $\Delta T_x$  для типичных аморфных сплавов в качестве главных элементов

В таблице 1.1 приведены системы сплавов массивных металлических стекол и год их открытия. Как видно из этой таблицы, массивные аморфные сплавы состоят из многокомпонентных систем, содержащих Mg, Ln, Zr, Pd, Fe, Ni или Co. Основываясь на этих данных для аморфных сплавов с большой способностью к стеклообразованию, в работах [10, 14, 56–58] были предложены три эмпирических правила для достижения высокой способности к стеклообразованию у металлических сплавов: (1) система должна быть многокомпонентной, состоящей из более чем 3 элементов, (2) разница в атомных размерах между главными элементами, составляющими сплав, должна быть более 12 % и (3) теплота смешения элементов должна быть отрицательной.

Таблица 1.1

I. Не ферромагнитные сплавы	Год открытия
Mg–Ln–M (Ln – металл лантаноидной группы, M – Ni, Cu или Zn)	1988
Ln–Al–TM (TM – металл VI – VIII групп); Ln–Ga–TM	1989
Zr–Al–TM	1990
Zr–Ti–TM–Be	1993
Pd–Cu–Ni–P	1996
Pd–u–B–Si	1997
Ti–Ni–Cu–Sn	1998
II. Ферромагнитные сплавы	Год открытия
Fe–(Al,Ga)–(P,C,B,Si,Ge); Fe–(Nb,Mo)–(Al,Ga)–(P,B,Si)	1995
Co–(Al,Ga)–(P,B,Si)	1996
Fe–(Zr,Hf,Nb)–B; Co–(Zr,Hf,Nb)–B; Ni–(Zr,Hf,Nb)–B	1997
Fe–(Co,Ni)–(Zr,Hf,Nb)–B	1997
Fe–Co–Ln–B	1998
Fe–(Nb,Cr,Mo)–(P,C,B); Ni–(Nb,Cr,Mo)–(P, B,Si)	1999

Эти три правила можно обосновать рядом экспериментальных данных, а также и теоретическими расчётами. Различные модели для описания формирования стекла и способности к стеклообразованию были предложены в книге Люборского Н.А. [21]. Эти модели условно разбили на три группы (термодинамическая, кинетическая и структурная) в зависимости от того, какой из факторов рассматривается в качестве решающего при формировании аморфных сплавов.

#### 1.2.1.1. Термодинамическая точка зрения

Известно, что высокой способностью к стеклообразованию обладают сплавы, у которых величина кинетической энергии перехода жидкости в кристаллическую фазу  $\Delta G(T)$  мала. В уравнении для свободной энергии Гиббса

$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$  маленькое значение  $\Delta G$  получается при низкой величине энтальпии плавления  $\Delta H_f$  и большом значении энтропии плавления  $\Delta S_f$ . Так как  $\Delta S_f$  пропорционально числу микроскопических состояний, то следует ожидать, что  $\Delta S_f$  будет иметь тем большее значение, чем больше число компонентов, образующих сплав. В случаях низкого химического потенциала свободная энергия при постоянной температуре мала из-за низкой энтальпии и высокой приведенной температуры перехода в аморфное состояние и из-за высокой энергии межфазной границы между жидкой и твердой фазами. Основываясь на исследовании термодинамических процессов, можно сделать вывод, что многокомпонентность сплавов, приводящая к увеличению величины  $\Delta S_f$ , служит причиной для возрастания степени плотности упаковки атомных конфигураций в аморфном сплаве, что в свою очередь благоприятно для уменьшения значения  $\Delta H_f$  и увеличения энергии межфазной границы жидкость/твердое тело.

#### 1.2.1.2. Кинетическая точка зрения

Как известно [59], что скорости гомогенного зарождения ( $I$ ) и роста ( $u$ ) кристаллической фазы со сферической морфологией из переохлажденной жидкости выражаются уравнениями 1.25 и 1.26, соответственно:

$$I = 10^{30}/\eta \exp[-b\alpha^3\beta/(T_r(1-T_r)^2)], \quad (1.25)$$

$$u = 10^2 f/\eta [1 - \exp(-\beta\Delta T_r/T_r(T/T_m))], \quad (1.26)$$

где  $T_r$  – приведенная температура ( $T_g/T_m$ ),  $\Delta T_r = T_m - T$ ,  $b$  – фактор формы ( $16\pi/3$  для сферических зародышей),  $\eta$  – вязкость и  $f$  – доля узлов зарождения при росте межфазной границы,  $\alpha$  и  $\beta$  – безразмерные параметры, относящиеся к энергии межфазной границы – жидкость/твердое тело ( $\sigma$ ),  $\Delta H_f$  и  $\Delta S_f$  могут быть выражены следующим образом:  $\alpha = (N_0 V)^{1/3} \sigma/\Delta H_f$  и  $\beta = \Delta S_f/R$ , где  $N_0$ ,  $V$  и  $R$  – число Авагадро, атомный объем и универсальная газовая постоянная, соответственно.

Наиболее важными параметрами в этих уравнениях являются  $\eta$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , т.к. увеличение этих трех параметров приводит к увеличению значений  $I$  и  $u$ , что в свою очередь обеспечивает улучшение способности к образованию аморфной фазы. Увеличение  $\alpha$  и  $\beta$  также приводит к росту значений  $\sigma$  и  $\Delta S_f$  и уменьшению значения  $\Delta H_f$ , что хорошо согласуется с результатами расчётов процессов термодинамики. Кроме того,  $\eta$  тесно связано с приведенной температурой перехода в аморфное состояние, а  $\alpha^3\beta$  отражает термическую стабильность переохлажденной жидкости. Следующие два примера во многом объясняют значимость параметра  $\alpha^3\beta$ : (1) в случае, когда значение  $\alpha\beta^{1/3}$  превышает 0.9, жидкость без принудительного зародышеобразования нельзя перевести в кристаллическое состояние при любых скоростях охлаждения; (2) если  $\alpha\beta^{1/3}$  меньше 0.25, тогда невозможно подавить кристаллизацию.

### 1.2.1.3. Структурная точка зрения

Известные массивные аморфные сплавы состоят из элементов со значительной разницей (более 12%) в атомных размерах и отрицательной теплотой смешения. На рис. 1.12 показана классификация атомных размеров для массивных трехкомпонентных аморфных сплавов.

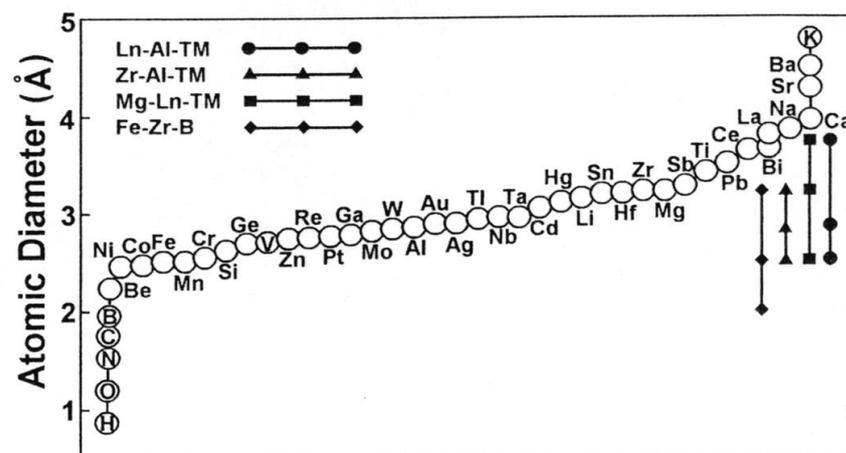


Рис. 1.12 Атомные диаметры элементов, составляющих массивные аморфные сплавы

Комбинация значительной разницы в атомных размерах и отрицательной теплоты смешения служит причиной увеличения плотности упаковки атомных конфигураций в переохлажденной жидкости. Такая особая структура жидкости

может иметь более высокую межфазную энергию жидкость/твердое тело, что приводит к подавлению зарождения кристаллической фазы, более высокой вязкости и более низкой атомной диффузии. Это служит причиной увеличения  $T_g$  и необходимости перераспределения атомов для установления дальнего порядка, что в свою очередь приводит к уменьшению реакции роста кристаллической фазы.

Формирование структуры с более высокой степенью плотности упаковки атомных конфигураций в аморфном сплаве было подтверждено в результате анализа дифракционных кривых, полученных от тройных аморфных сплавов La–Al–Ni [60], Mg–Cu–La [61] и Zr–Al–Ni [62]. Увеличение плотности упаковки атомных конфигураций также было подтверждено тем, что при кристаллизации многокомпонентных аморфных их плотность меняется незначительно. Изменение плотности после полной кристаллизации аморфных сплавов составов  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ,  $Zr_{60}Al_{10}Cu_{30}$  и  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  составляет 0.44, 0.30 и 0.54 % [63], соответственно, что намного меньше, чем для обычных аморфных сплавов, при получении которых скорость охлаждения составляла  $10^5$  K/c [64, 65]. Также в статье A. Inoue [62] с помощью функции радиального распределения (RDF), полученной методом аномального рентгеновского рассеяния, была проведена оценка изменения в межатомных расстояниях и координационных числах между элементами при кристаллизации аморфного сплава  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ . И хотя при кристаллизации не было обнаружено значительного изменения в координационных числах и межатомных расстояниях для пар Ni–Zr и Zr–Zr, было отмечено резкое изменение в координационном числе для пары Zr–Al. Это означает, что локальные атомные конфигурации в аморфном сплаве отличаются от атомных конфигураций, в равновесном, т.е. полностью закристаллизованном сплаве.

Многокомпонентные сплавы с низкими степенью зародышеобразования, скоростью роста и атомной диффузией могут иметь глубокий «провал» на кривых плавления, такой как глубокая точка эвтектики на фазовых диаграммах, что приводит к увеличению значений  $T_g/T_m$  и  $\Delta T_x$ .

## 1.2.2. Методы получения массивных аморфных сплавов

## 1.2.2.1. Метод штамповки расплава под высоким давлением

В тройных системах сплавов Mg–Ln–TM и Ln–Al–TM с широкой областью переохлажденной жидкости и высокой способностью к стеклообразованию методом штамповки расплава под высоким давлением, были получены аморфные сплавы в форме цилиндров и пластин толщиной до 10 мм [66, 67]. На рис. 1.13 показана схема, иллюстрирующая оборудование для данного метода.

Полученные образцы имели металлический блеск, типичный для аморфных сплавов. Массивный аморфный сплав состава  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  обладает высоким пределом прочности, который превышает 600 МПа при комнатной температуре, что приблизительно в три раза больше, чем наибольший предел прочности для обычных сплавов на основе Mg.

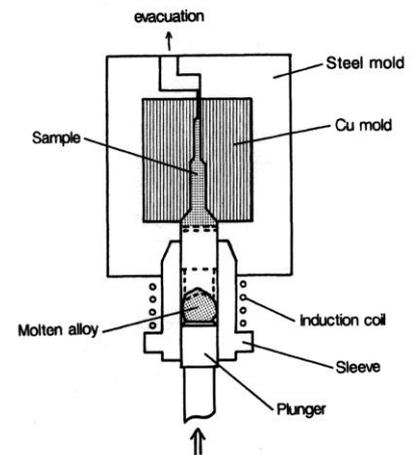


Рис. 1.13 Схема, иллюстрирующая оборудование, для штамповки расплава под высоким давлением

## 1.2.2.2. Метод закалки расплава в воде

При увеличении числа элементов, составляющих сплав, с 3 до 4 и 5, стало возможным уменьшение  $R_c$  до 1 – 10 К/с. Однако не было обнаружено никакой разницы в значении величины  $T_g/T_m$  между системами, состоящими из трех и четырех элементов. С другой стороны, значение  $\Delta T_x$  значительно возрастает при увеличении числа компонентов в сплавах и достигает 98 К для сплава  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  [68, 69] и 127 К для сплава  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  [8]. Сплавы систем Pd–Cu–Ni–P и Zr–Al–Ni–Cu были получены в аморфном состоянии закалкой расплава, помещенного в кварцевую трубку, в проточной воде. Они имели форму прутков размерами 72 мм $\varnothing$ х75 мм и 16 мм $\varnothing$ х150 мм, соответственно. Эти аморфные сплавы имеют типичный для металлических

аморфных сплавов белый блеск. Кроме того, в этих статьях было подтверждено, что эти массивные аморфные сплавы имеют такие же значения  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  и  $\Delta H$ , как и образцы в виде ленты толщиной 30 мкм, полученных методом спиннингования из расплава. Единственное различие заключается в изменении теплового эффекта при структурной релаксации для аморфных образцов, подвергнутых продолжительному нагреву. Но при этом не наблюдается значительной разницы в удельной теплоте переохлажденной жидкости в состоянии внутреннего равновесия.

### 1.2.2.3. Метод закалки расплава в медную изложницу

На рис. 1.14 показана схема оборудования, которое было использовано для анализа процесса затвердевания сплава  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$  [70]. Расплав под давлением заливается в клинообразную медную изложницу, при этом давление впрыска остается постоянным, а температура расплава меняется. Скорости охлаждения выпускаемого расплава контролируются термодарами, подведенными к различным частям клинообразной формы. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии можно установить максимальную толщину аморфного материала, который получается после закалки.

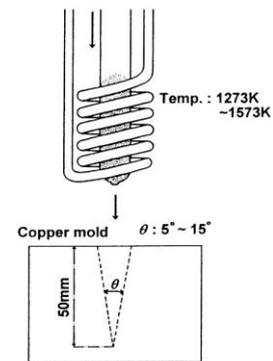
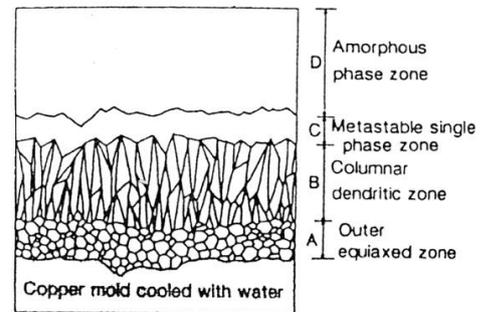


Рис. 1.14 Схема установки для закалки расплава в медную изложницу

### 1.2.2.4. Метод дуговой плавки

Если выбрать систему, состоящую из четырех или пяти элементов, например,  $Zr-Al-TM$  ( $TM - Co, Ni, Cu$ ), то возможно получение массивных аморфных сплавов методом дуговой плавки в медной изложнице [71]. Однако при таком методе очень сложно полностью подавить выделение кристаллической фазы, из-за облегчения гетерогенного зародышеобразования в результате неполного расплавления той части образца, которая находится в контакте с медной изложницей. Нужно отметить, что аморфная фаза

формируется во внутренней области слитка, где тепловой поток, усиленный от медной изложницы, исчезает, и охлаждающийся объем. Поэтому низкая скорость охлаждения, обеспечиваемая методом дуговой плавки, достаточно высока, чтобы получить аморфную фазу в системе Zr–Al–Co–Ni–Cu. Кристаллическую фазу можно разбить, как показано на рис. 1.15, на три различные зоны: внешняя зона равноосных зерен, дендритная зона и зона единственной метастабильной фазы. Граница между аморфной и кристаллическими фазами очень гладкая, т.к. удовлетворение условия затвердевания, в условиях сильного переохлаждения, определяется критерием  $V_i \gg D_i/\delta_i$  [72]. Здесь  $V_i$  – скорость



*Рис.1.15. Схематическая иллюстрация, показывающая три основных зоны, образующиеся при закалке слитка, расплавленного методом дуговой плавки*

движения межфазной границы жидкость/твердое тело,  $D_i$  – диффузия элементов, составляющих сплав, в межфазную границу и  $\delta_i$  – дистанция атомного перестроения, требуемая для формирования твердой фазы из жидкой. С другой стороны, во внутренней области, которая находится далеко от медной изложницы, нельзя принимать во внимание влияния усиленного потока тепла от медной изложницы. Поэтому авторы [73] ожидали, что направление теплового потока согласуется с направлением роста зерен, и межфазная граница становится нестабильной и неравномерной. Однако можно наблюдать гладкую межфазную границу даже во внутренней области слитка [71]. Считая, что длину волны ( $\lambda_i$ ) межфазной границы можно выразить уравнением  $\lambda_i = 2\pi(D\Gamma/V\Delta T_0)^{1/2}$ , ( $\Gamma = \sigma/\Delta S_f$ ,  $\Delta T_0$  – температурный интервал между температурами ликвидуса и солидуса) [74], несовместимость, по-видимому, можно объяснить тем, что данная переохлажденная жидкость обладает высокой энергией межфазной границы жидкость/твердое тело.

#### 1.2.2.5. Метод однонаправленной зонной плавки

Для получения массивного аморфного сплава  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$  без ограничения длины образца, в статье А. Inoue [75] было предложено оборудование для однонаправленной зонной плавки с использованием нагревателя дугового типа (рис. 1.16).

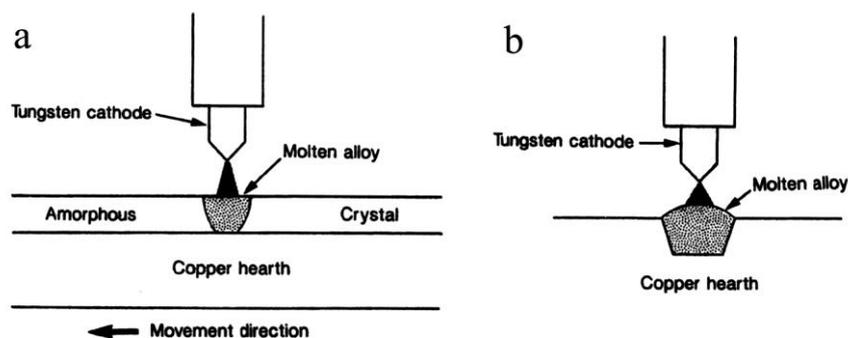


Рис. 1.16 Схематическая иллюстрация оборудования для однонаправленной зонной плавки (a – вид спереди, b – вид сбоку)

При любом из методов однонаправленной зонной плавки скорость охлаждения расплава может быть оценена из скорости движения межфазной границы жидкость/твердое тело и температурного градиента на межфазной

границе. Предварительно сплавленный слиток сплава  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$  двигался со скоростью 5.7 мм/с. Ширина расплава на медной подложке составляла 12 мм и температура расплава была 2000 К и, по оценкам авторов, скорость охлаждения при этих условиях составляет порядка  $2 \cdot 10^3$  К/с, при этом, она приблизительно совпадает со скоростью охлаждения слитков бинарного сплава Al–Cu, приготовленных такой же однонаправленной зонной плавкой. Скорость охлаждения, подсчитанная таким образом, значительно превышает критическую скорость охлаждения для стеклообразования данных сплавов системы Zr–Al–TM. В статье говорится о получении аморфного слитка сплава  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$  толщиной 10 мм, шириной 12 мм и длиной порядка 300 мм. Этот массивный слиток имел белый металлический блеск, который типичен для металлической аморфной фазы. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы образцы из этого слитка, вырезанные на расстоянии 10 и 270 мм от края. На каждой из кривых ДСК для обоих образцов наблюдались два пика, свидетельствующие о фазовых превращениях при нагреве. Один из них отражает эндотермический тепловой эффект и обусловлен процессом стеклования. Другой, гораздо больший пик, соответствует экзотермическому тепловому эффекту и обусловлен кристаллизацией образцов. При этом не было обнаружено значительного отличия в величинах  $T_g$ ,  $\Delta T_x$ ,  $T_x$  и  $\Delta H$  для образцов из разных частей аморфного слитка. Однородность свойств полученного материала по всему объему слитка указывает на то, что представленный метод однонаправленной зонной плавки удобен для получения продолжительных массивных аморфных сплавов с гомогенно смешанными компонентами, в случае использования сплава с  $R_c$  намного меньшим чем  $10^3$  К/с. Также этот метод позволяет значительно разнообразить форму и размеры аморфных сплавов, которые в основном ограничены (тонкий лист, провод и маленькие капельки).

## 1.2.2.6. Метод всасывания расплава

Цилиндрический образец сплава системы  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  диаметром 16 мм и длиной около 70 мм был приготовлен методом засасывания расплава в медную изложницу силой, полученной за счет разности давления газа в плавильной камере и камере для заливки расплава [76]. В оборудовании для всасывания расплава, предварительно сплавленный слиток массой 70 г был переплавлен методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Непосредственно перед заливкой, поршень диаметром 16 мм, который располагался в центре медной изложницы для дуговой плавки, передвигался со скоростью 5 м/с и, одновременно, расплав под действием силы, которая образовалась при быстром движении поршня, поступал в медную изложницу. Полученные данным методом образцы массивных сплавов, имели характерный для аморфных сплавов белый блеск, и не было обнаружено никакого контраста, соответствующего выделению кристаллической фазы. На рентгеновских спектрах, полученных с поперечной и продольной частей образца, присутствовали только широкие диффузные пики, характерные для аморфной структуры. Кроме того, после исследования центральной части слитка с помощью оптического микроскопа, не было обнаружено впадин и пор, которые обычно наблюдаются у литых образцов, поэтому этот метод получения массивных аморфных материалов является очень перспективным.

## 1.3. Важнейшие свойства массивных аморфных сплавов

## 1.3.1. Механические свойства

Основными отличиями механических свойств массивных аморфных при комнатной и повышенных температурах сплавов по сравнению с соответствующими кристаллическими фазами являются следующими:

- более высокий предел прочности и меньший модуль Юнга;
- большая величина упругой деформации (до 2 %), превышающая предел текучести для кристаллических фаз (~ 0.2 %);
- большая упругая энергия до предела текучести;

- отсутствие заметной пластической деформации при комнатной температуре из-за неоднородности деформации;
- относительно большая величина энергии разрушения по Charpy, достигающая 120–135 кДж/м<sup>2</sup>.

С точки зрения механических свойств особый интерес представляют массивные аморфные сплавы на основе циркония. На рис. 1.17 показаны

кривые деформация – растяжение массивного аморфного сплава на основе Zr и массивного кристаллического сплава на основе Ti в небольшом интервале деформации до предела текучести [77].

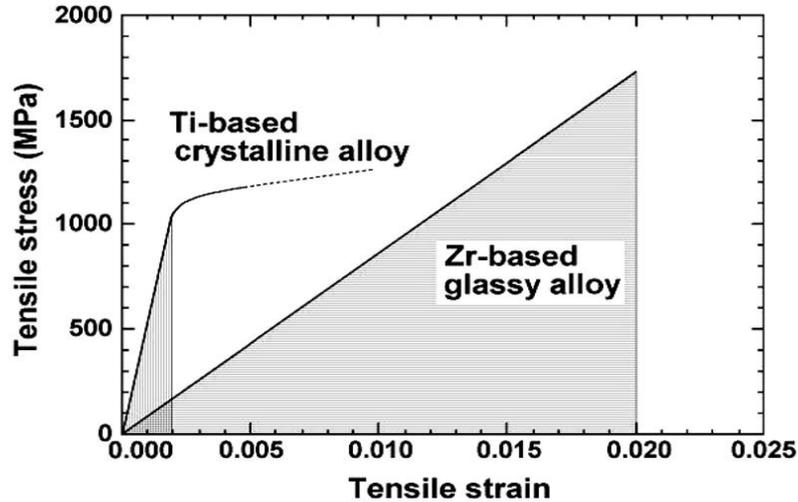


Рис.1.17 Кривая деформация – растяжение массивного сплава аморфного  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ . Для сравнения приведены данные для кристаллического сплава на основе Ti

Как видно из этого рисунка, упругая энергия, которая требуется для достижения предела текучести, для массивных аморфных сплавов более чем в 15 раз превышает упругую энергию для сплав на основе Ti. Кроме того, соотношения между модулем Юнга ( $E$ ) и пределом прочности ( $\sigma_f$ ) (1) и твердостью по Виккерсу ( $H_v$ ) (2) для массивных аморфных сплавов показаны на рис. 1.18, где для сравнения представлены данные для обычных кристаллических сплавов.

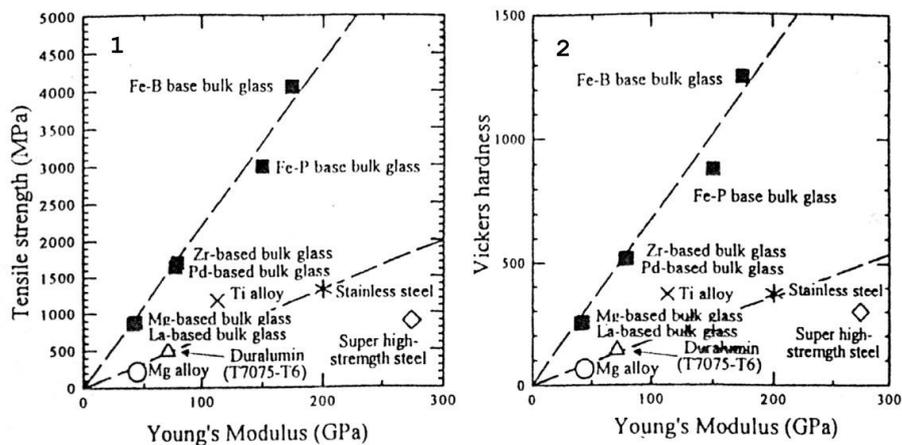


Рис.1.18 Соотношение между модулем Юнга и пределом прочности (1) и твердостью по Виккерсу (2) для типичных массивных аморфных сплавов. Для сравнения показаны данные для кристаллических сплавов

При сравнении модуля Юнга для массивных аморфных сплавов с модулем Юнга для кристаллических сплавов, имеющих такой же предел прочности, можно заметить, что модули аморфных сплавов меньше на ~60%, чем модули кристаллических сплавов. Соотношения между  $E$  и  $\sigma_f$  и  $H_v$  можно разбить на две группы. Такая четкая классификация показывает, что механические свойства массивных аморфных сплавов отличаются от механических свойств кристаллических сплавов. Заметная разница в фундаментальных механических свойствах очень важна для дальнейшего применения массивных аморфных сплавов из-за невозможности получения некоторых уникальных характеристик для кристаллических сплавов.

### 1.3.2. Магнитные свойства

Как видно из таблицы 1.1, за последние пять лет был синтезирован ряд ферромагнитных массивных аморфных сплавов на основе Fe и Co. Данные сплавы обладают уникальными магнитными свойствами. Например, цилиндрические (диаметром ~1 мм) образцы массивного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ , предварительно отожженного при 723 К обладают намагниченностью насыщения 1.07 Т и коэрцитивной силой 5.1 А/м. Это говорит о хороших мягких магнитных свойствах сплава [78]. Кроме того, для данного сплава величина магнитной проницаемости достигает 7000 при 1 кГц. На рис. 1.19 показаны примеры кривых гистерезиса массивных аморфных сплавов на основе Fe. Значения  $B_s$ ,  $H_c$  и  $B_r/B_s$  для сплава, содержащего Si, составляют 1.14 Т, 0.5 А/м и 0.38, соответственно. По сравнению с этими же значениями для сплавов Fe–Al–Ga–P–C–B,  $H_c$ , в этом случае, меньше, а  $B_r/B_s$  больше, чем для сплавов Fe–Al–Ga–P–C–B. Температура Кюри массивного аморфного сплава  $Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$  составляет 600 К, что на 185 К меньше, чем  $T_x$ .

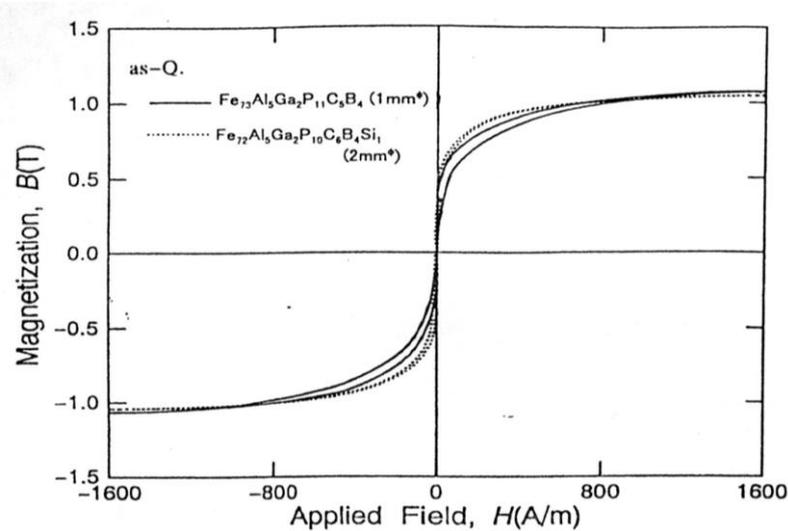


Рис. 1.19. Кривые гистерезиса аморфных массивных сплавов  $Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$  и  $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{10}C_6B_4Si_1$

Таким образом, массивные аморфные сплавы на основе Fe, полученные методом закалки расплава и имеющие форму цилиндра диаметром до 2 мм, имеют хорошие мягкие магнитные свойства. Если сравнивать эти свойства с магнитными свойствами тонких аморфных лент, то нет никакой разницы в значениях  $B_s$  и  $H_c$ , однако величина магнитной проницаемости ухудшается, вероятнее всего из-за влияния размагничивающего фактора, который связан со значительным изменением морфологии образцов. Кроме того, при замене переходного металла на Sm или Tb, частично закристаллизовавшиеся аморфные сплавы Fe–Co–Sm (или Tb) обладают достаточно хорошими жесткими магнитными свойствами.

#### 1.4. Постановка задачи

На основании проведенного обзора литературы, сформулированы следующие задачи данного исследования:

Для массивных аморфных сплавов на основе Fe и Zr исследовать влияние условий получения на их строение, изучить фазовые превращения при нагреве, в том числе определить морфологию и структуру образующихся при кристаллизации фаз, установить условия образования и сформировать нанокристаллическую структуру, изучить физические свойства сплавов в аморфном и нанокристаллическом состоянии.

## 2. Материалы и методика исследований

В работе исследовались сплавы на основе Zr и Fe. Составы сплавов по шихте следующие:  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ ,  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$  и  $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ . Состав сплава на основе Fe – был  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ . При приготовлении сплавов использовались металлы высокой (более 99%) чистоты. Исходные компоненты измельчались и смешивались в необходимых пропорциях. Шихту спрессовывали на универсальном прессе. Отливки сплава получали методом дуговой плавки в атмосфере аргона.

### 2.1. Получение

Исходные массивные аморфные образцы сплавов на основе Zr получены методом плавки во взвешенном состоянии в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па с последующим охлаждением. Плавка проводится в электромагнитном поле в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па. Капля расплава попадает на охлаждающую медную подложку при снятии электромагнитного поля. Образцы имели форму усеченного шара диаметром 3 – 10 мм. Образцы циркониевого сплава для механических испытаний были приготовлены методом закалки расплава в кварцевой трубке и имели вид стержней диаметром  $\sim 4$  мм. Образцы массивного сплава на основе Fe были приготовлены методом закалки расплава (спиннингование) на медленно вращающемся колесе. При спиннинговании расплава формируется струя жидкого металла, которая выдавливается избыточным давлением газа через сопло тигля и подается на движущуюся поверхность охлаждаемой подложки [21]. Получение аморфных лент сплавов проводилось методом одновалкового спиннингования расплава [79]. Суть метода показана на рис. 2.1, где 1 – индуктор, 2 – расплав, 3 – лента, 4 – газ [80]. В качестве вращающейся подложки применялся медный

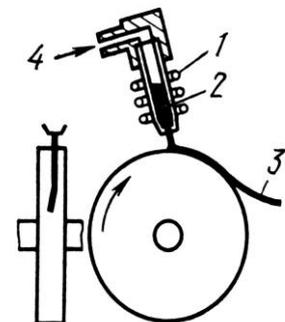


Рис. 2.1 Одновалковое спиннингование

диск. На выходе получают аморфные ленты сечением  $\sim 0.3 \times 3 \text{ мм}^2$  для сплавов на основе Zr и  $\sim 0.2 \times 2 \text{ мм}^2$  для сплавов на основе Fe. Преимущество метода спиннингования расплава – возможность изготовления непрерывных, однородных по составу лент.

## 2.2. Калориметрические исследования

Кристаллизация аморфных сплавов исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи установки термического анализа DSC–7 PERKIN–ELMER. Цель дифференциального термического анализа – зафиксировать различие между изменениями энтальпии, которые происходят в образце и в некотором инертном эталонном веществе при их нагреве [81]. На рис. 2.2 показана принципиальная схема ДСК [82]. Важной особенностью метода ДСК является то, что образец и эталон обеспечены индивидуальными нагревателями. Это дает возможность поддерживать одинаковыми температуру ячейки образца и эталона, путем непрерывного и автоматического регулирования силы нагревателя.

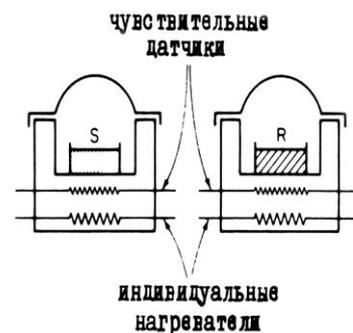


Рис. 2.2 Принципиальная схема ДСК

На выходе фиксируется сигнал, пропорциональный различию между теплом, подаваемым на образец и на эталон,  $dH/dt$ , от температуры  $T$  (или времени на той же оси). Прибор DSC–7 PERKIN–ELMER обеспечивает максимальную чувствительность  $0.1 \text{ мкал/сек}$ , область рабочих температур от  $98 \text{ К}$  до  $998 \text{ К}$ , интервал скоростей нагревания  $0.1 - 200 \text{ К/мин}$ . Образцы диаметром до  $4 \text{ мм}$  закреплялись в специальные держатели. Для низких температур (до  $800 \text{ К}$ ) использовались алюминиевые держатели, для более высоких применялись медные держатели. Нагрев исследуемых образцов проводился в атмосфере аргона, скорость нагрева –  $20 \text{ К/мин}$ . При помощи метода ДСК определялись параметры кристаллизации. Температура кристаллизации определяется по кривой ДСК в месте начала первого пика. Калориметр имеет набор программ,

позволяющих автоматизировать процесс определения критических точек сплава. Исследуя калориметрические кривые, по характеру пиков можно сделать вывод о протекании процессов фазовых превращений.

### 2.3. Исследование механических свойств

Измерение механических свойств осуществлялось путем испытаний образцов на растяжение. Для этих испытаний были специально изготовлены костеобразные образцы, рабочая часть которых составляет ~12 мм. Для того чтобы избежать влияния поверхностных дефектов на результаты механических испытаний, поверхности образцов предварительно полировались. Механические испытания проводились в температурном интервале от 293 до 823 К в вакууме в печи сопротивления при скорости нагрева 6 К/мин. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, которая находилась в непосредственном контакте с образцом. Скорости нагружения составляли  $0.0156 \text{ мин}^{-1}$  и  $0.75 \text{ мин}^{-1}$  при испытаниях в температурных интервалах 293 – 723 К и 773 – 823 К, соответственно. Дополнительные механические испытания были выполнены при температурах 685 К и 773 К при скоростях нагружения  $0.05 \text{ мин}^{-1}$  и  $0.2 \text{ мин}^{-1}$ , соответственно.

Основной задачей данных испытаний было построение диаграмм, которые представляют собой зависимость удлинения образца от действующей на него силы. На рис. 2.3 показана типичная диаграмма испытания образца в координатах  $P$ ,  $\Delta l$  [83]. Кривая условно может быть разделена на четыре зоны. Зона  $OA$  носит название зоны упругости. Здесь материал подчиняется закону Гука и в случае одноосного растяжения:

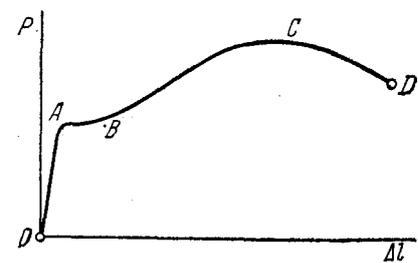


Рис. 2.3 Типичная диаграмма испытания образца на растяжение

$$\Delta l = Pl/(EF). \quad (2.1)$$

Зона  $AB$  называется зоной общей текучести, а участок  $AB$  диаграммы – площадкой текучести. В этой области происходит существенное изменение длины образца без заметного увеличения нагрузки.

Зона  $BC$  называется зоной упрочнения. Удлинение образца сопровождается возрастанием нагрузки, но неизмеримо более медленным (в сотни раз), чем на упругом участке. В стадии упрочнения на образце намечается место будущего разрыва, и начинает образовываться, так называемая, шейка – местное сужение образца. По мере растяжения образца утонение шейки прогрессирует. Когда относительное уменьшение площади сечения сравнивается с относительным возрастанием напряжения, сила  $P$  достигнет максимума (точка  $C$ ). В дальнейшем удлинение образца происходит с уменьшением силы, хотя среднее напряжение в поперечном сечении шейки и возрастает. Удлинение образца носит в этом случае местный характер, и поэтому участок кривой  $CD$  называется зоной местной текучести.

Точка  $D$  соответствует разрушению образца.

Для того чтобы оценить свойства материала, необходимо перестроить диаграмму растяжения  $P = f(\Delta l)$  в координатах  $\sigma$  и  $\varepsilon$ . Для этого проводят нормировку ординаты и абсциссы на  $F$  и  $l$ , соответственно, где  $F$  – площадь поперечного сечения и  $l$  – рабочая длина образца до нагружения.

Пределом пропорциональности ( $\sigma_n$ ) называется максимальное напряжение, до которого соблюдается линейная зависимость  $\sigma - \varepsilon$ .

Величина предела пропорциональности зависит от той степени точности, с которой начальный участок диаграммы можно рассматривать как прямую. Степень отклонения кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  от прямой  $\sigma = E\varepsilon$  определяют по величине угла, который составляет касательная к диаграмме с осью  $\sigma$ . В пределах закона Гука тангенс этого угла определяется величиной  $1/E$ . Обычно считают, что если величина  $d\varepsilon/d\sigma$  оказалась на 50% больше чем  $1/E$ , то предел пропорциональности достигнут.

Упругие свойства материала сохраняются до напряжения, называемого пределом упругости ( $\sigma_y$ ) – наибольшего напряжения, до которого материал не

получает остаточных деформаций. Обычно остаточную деформацию, соответствующую пределу упругости, принимают в пределах  $\varepsilon_{\text{ост}} = (1 \div 5) \cdot 10^{-5}$ , т.е. 0.001 ÷ 0.005 %.

Следующей характеристикой является предел текучести – напряжение, при котором происходит рост деформации без заметного увеличения нагрузки. В тех случаях, когда на диаграмме отсутствует явно выраженная площадка текучести, за предел текучести принимается условно величина напряжения, при котором остаточная деформация  $\varepsilon_{\text{ост}} = 0.002$  или 0.2 %. В некоторых случаях устанавливается предел  $\varepsilon_{\text{ост}} = 0.5$  %. Соответственно этому допуску предел упругости обозначается через  $\sigma_{0.001}$  или  $\sigma_{0.005}$ . Условный предел текучести обозначается через  $\sigma_{0.2} = \sigma_s$ . Предел текучести легко поддается определению и является одной из основных механических характеристик материала.

Отношение максимальной силы, которую способен выдержать образец, к его начальной площади поперечного сечения носит название предела прочности, или временного сопротивления, и обозначается через  $\sigma_f$ . В силу удобства и простоты определения, величина  $\sigma_f$  прочно вошла в расчетную практику как основная сравнительная характеристика прочностных свойств материала.

При испытании на растяжение определяется еще одна характеристика материала – удлинение при разрыве  $\delta$ . Удлинение при разрыве представляет собой величину средней остаточной деформации, которая образуется к моменту разрыва на определенной стандартной длине образца. Удлинение при разрыве определяется по формуле:

$$\delta = \Delta l_0 / l_0 \cdot 100. \quad (2.2)$$

Возникающие деформации распределены по длине образца неравномерно. Наибольшее удлинение возникает в месте разрыва. Оно называется обычно истинным удлинением при разрыве.

## 2.4. Исследование магнитных свойств

Так как массивные образцы на основе Fe были довольно хрупкими, и изготовить из них торроидальные образцы для магнитных испытаний было довольно затруднительно, для определения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы образцов была выбрана методика вибрационного магнитометра.

В основе методики вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Образец, укрепленный на штоке, приводится в колебательное движение в системе четырех измерительных катушек (рис. 2.4).

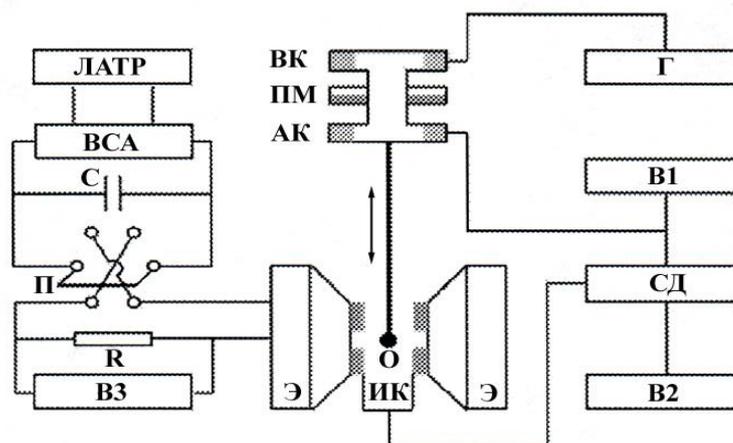


Рис.2.4 Электрическая блок-схема вибрационного магнитометра: ВСА – выпрямитель, С – блок конденсаторов, П – переключатель полярности, R – эталонное сопротивление, Э – электромагнит, ИК – измерительная катушка, АК – катушка для измерения амплитуды, ПМ – постоянный магнит, ВК – возбуждающая катушка, Г – генератор, СД – синхродетектор, В1, В2, В3 – вольтметры.

При этом ось колебаний параллельна плоскости катушек, а магнитный момент образца, индуцируемый внешним магнитным полем, ориентирован перпендикулярно плоскости катушек. Катушки располагаются на полюсах электромагнита, который является источником магнитного поля. При движении образца вверх увеличивается магнитный поток в верхних катушках и уменьшается в нижних катушках. Возникающие в них э.д.с. имеют разные знаки, но, благодаря встречному включению катушек, складываются. Подобным образом развивается ситуация при движении образца вниз.

Э.д.с. в катушках определяется потокосцеплением с образцом, поэтому зависит не только от магнитного момента образца, но и от геометрии катушек,

размеров и формы образца. Поэтому, как правило, используют метод сравнения с эталонным образцом, который имеет размеры и форму, близкую к исследуемому образцу и известные магнитные характеристики.

С помощью индукционного метода измерений можно непосредственно сравнить только магнитные моменты образцов. Для того чтобы перейти к удельным характеристикам (намагниченности  $M$  или удельной намагниченности  $\sigma$ ), нужно знать объемы или массы образцов. Намагниченность – это магнитный момент единицы объема, а удельная намагниченность – магнитный момент единицы массы. Между собой эти характеристики связаны следующим соотношением:

$$M = \rho\sigma, \quad (2.3)$$

где  $\rho$  – плотность вещества. На опыте проще определить массу образца, поэтому при сравнительных измерениях пользуются удельной намагниченностью. Она вычисляется по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_{эт} m_{эт} U_x / (U_{эт} m_x), \quad (2.4)$$

где  $\sigma_{эт}$ ,  $m_{эт}$ ,  $U_{эт}$  – удельная намагниченность, масса и э.д.с. эталонного образца, соответственно, а  $\sigma_x$ ,  $m_x$ ,  $U_x$  – соответствующие характеристики исследуемого образца.

### 2.5. Исследование доменной структуры

Доменная структура образцов на основе Fe исследовалась с помощью техники магнитооптических индикаторных пленок (МОИП) [84], в которой для выявления состояния магнитной структуры и ее изменения в процессе перемагничивания непрозрачного магнетика используется феррогранатовая пленка с осью легкого намагничивания, лежащей в плоскости пленки. На рис. 2.5 представлена схематическая иллюстрация метода МОИП для исследования отклонения магнитного поля в ферромагнитном образце. Пленка располагается непосредственно на исследуемом образце. Магнитостатические

поля рассеяния над его поверхностью вызывают отклонения магнитных моментов в индикаторной пленке от ее плоскости.

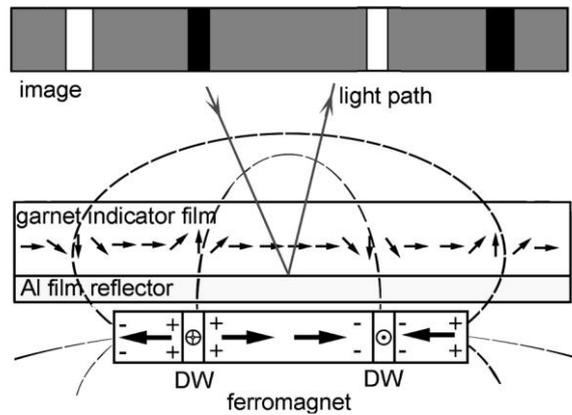


Рис. 2.5. Схема изучения магнитной структуры образцов методом МОИП

Возникающая вертикальная компонента выявляется в отраженном поляризованном свете по двойному эффекту Фарадея, поскольку отражение светового пучка происходит от нижней поверхности пленки, покрытой тонким слоем алюминия.

Продольный магнитооптический эффект Фарадея состоит в повороте плоскости поляризации луча света, проходящего через прозрачную среду, находящуюся в магнитном поле. Согласно Френелю, поворот плоскости поляризации является следствием циркулярного двулучепреломления. Циркулярная поляризация выражается функциями  $E = E_0 e^{-i\omega t}$  для правого вращения (по часовой стрелке) и  $E = E_0 e^{i\omega t}$  для вращения против часовой стрелки. Линейная поляризация может рассматриваться как результат суперпозиции волн с циркулярной поляризацией с противоположным направлением вращения. Пусть показатели преломления для правой и левой циркулярной поляризации неодинаковы. Введем средний показатель преломления  $n$  и отклонение от него  $\Delta n$ . Тогда получим колебание с комплексной амплитудой:

$$E = E_{np} + E_{no} = E_0 e^{i\omega[t-z/c(n-\Delta n)]} + E_0 e^{-i\omega[t-z/c(n-\Delta n)]} = 2E_0 e^{i\omega\Delta n z/c} \cos \omega(t - z/cn), \quad (2.5)$$

что соответствует вектору  $E$ , направленному под углом  $\alpha$  к оси  $X$ . Этот угол и есть угол поворота плоскости поляризации при циркулярном двулучепреломлении, равный:

$$\alpha = \omega \Delta n / 2. \quad (2.6)$$

Отклонение от среднего показателя преломления  $\Delta n$  прямо пропорциональна предполагаемой величине магнитных моментов ( $\mu_z$ ) вдоль оси распространения света [85]. Поэтому выражение (2.6) можно записать следующим образом:

$$\alpha = V(\omega) l H_z, \quad (2.7)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля,  $l$  – длина образца, полностью находящегося в поле и  $V(\omega)$  – постоянная Верде, которая содержит в себе информацию о свойствах, присущих исследуемому образцу, и может быть выражена через микроскопические параметры среды.

Такой метод отличается простотой и высокой чувствительностью, обеспечивает неразрушающий контроль качества материала, и наблюдение изменений магнитной структуры в режиме реального времени.

### 2.6. Рентгеновские исследования

Рентгеновские исследования структуры образцов проводились на дифрактометре SIEMENS D-500. При проведении исследований использовалась фокусировка по Бреггу – Брентано (рис. 2.6) [86], где 1 – источник, 2 – образец, 3 – след первичного пучка, 4 – счетчик. При изменении жесткости излучения ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{FeK}_\alpha$ ) или при изменении геометрии съемки (например, при использовании метода скользящего пучка) изменяется толщина анализируемого слоя материала. Если образец аморфно – кристаллический,

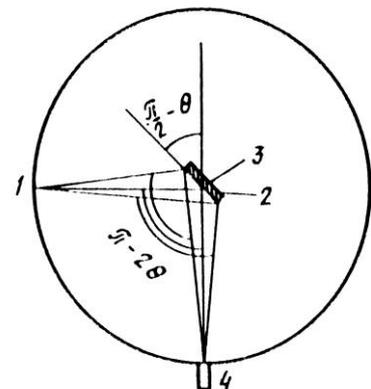


Рис. 2.6 Схема фокусировки по Бреггу-Брентано

необходимо провести разделение пиков (диффузного от аморфной фазы и брегговского от кристаллической) и по отдельности провести анализ вклада каждого из них в дифракционную картину.

Задача идентификации кристаллических фаз проводилась по стандартной методике. Если в образце имеются две или более фаз, то определенному набору межплоскостных расстояний для каждой фазы на рентгенограмме будет соответствовать определенная система линий (дифракционных максимумов), подчиняющихся уравнению Вульфа-Брегга [86]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.8)$$

Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор  $d/n$  исследуемого материала и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM) с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDS [87]. Систематика карточек ASTM-JCPDS основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования.

Съемки дифрактограмм проводились с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $Z = 29$ ,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) для образцов на основе Zr и  $\text{FeK}_\alpha$  ( $Z = 26$ ,  $\lambda = 1.93597 \text{ \AA}$ ) для образцов на основе Fe. Шаг изменения угла дифракции составлял 0.02 град. Полное изменение угла находилось в пределах от  $20^\circ$  до  $100^\circ$  (в ряде случаев до  $120^\circ$ ). Время считывания сигнала ( $T_{\text{сч}}$ ) в каждой точке при прохождении всего углового интервала регистрации менялось в зависимости от исследуемого образца. Для получения «оценочных» кривых  $T_{\text{сч}}$  равнялось 3-5 сек. Стандартные съемки проводились при  $T_{\text{сч}}$  от 200 до 600 сек. При необходимости выделения очень малого пика съемка велась с  $T_{\text{сч}}$  от 2500 до 9999 сек. В случае, когда дифракционные линии частично перекрывались, их разложение осуществлялось с помощью набора программ обработки дифракционных спектров.

Для определения параметра решетки использовали съемку с эталоном. При этом каждый образец сначала снимался обычным образом. Затем на его поверхность кисточкой наносился тонкий слой Al (~1–3 мкм). После чего съемку повторяли. Слой Al применялся для «калибровки» съемки образца. Если пики Al были смещены относительно правильного положения, то пики на кривой исходного образца смещались на тот же угол. Смещение пиков может быть вызвано смещением самого образца, его толщиной или наклоном в плоскости пучка, поэтому при проведении точных измерений важно четко юстировать положение образца.

### *2.7. Электронная микроскопия*

Для исследования структуры применялась просвечивающая и высокоразрешающая электронная микроскопия. Приготовление образцов для ПЭМ проводилось при помощи установок ионной полировки ВУП и GATAN600. При ионной полировке образец утоняется пучком ионов аргона. Энергия ионов пучка находится в пределах от 1 до 10 кВ. При столкновении с поверхностью образца ионы аргона выбивают атомы материала. В установке ВУП производится утонение образца с одной стороны, так как имеется только одна пушка для формирования пучка ионов аргона. Прибор в основном использовался для получения дырки в образце. При приготовлении образца, энергия пучка составляла 7 кВ. Установка GATAN600 более совершенна и имеет две пушки. Утонение производится с обеих сторон образца. Кроме того, возможно изменение углов падения пучка на образец. Время утонения контролируется автоматически. Прибор использовался для окончательного утонения и чистки поверхности. В этом случае энергия пучка не превышала 3 кВ. Чтобы исключить процессы окисления и перегрева, образцы в установках утонялись в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па и при охлаждении до температуры жидкого азота.

Часть электронно-микроскопических исследований проводились методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-

100СХ II с ускоряющим напряжением 100 кВ. (длина волны  $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ ). В случае ПЭМ для формирования контраста используется рассеянный на образце пучок электронов. Для получения светлопольного изображения апертурной диафрагмой выделяется прямой пучок, для темнопольного – дифрагированный. Яркость светлопольного изображения определяется интенсивностью или значением квадрата амплитуды дифрагированного пучка. Для интенсивности прямого пучка,  $I_{\text{пр}}$ , формирующего светлопольное изображение, пренебрегая эффектами поглощения электронов, можно записать [88]:

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{д}}, \quad (2.9)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на объект пучка,  $I_{\text{д}}$  – интенсивность дифрагированного пучка (рис. 2.7а). Контраст изображения определяется распределением интенсивности электронов, отраженных по закону Брегга от различных участков тонкого образца, или квадратом амплитуды дифрагированного пучка, и называется амплитудным контрастом [88].

Расчет электронограмм заключался в определении межплоскостных расстояния  $d_{\text{hkl}}$  исследуемых фаз по формуле [89]:

$$d_{\text{hkl}} = \lambda L / r, \quad (2.10)$$

где  $\lambda$  – длина волны электрона,  $L$  – расстояние от образца до фотопластинки в колонне электронного микроскопа,  $C = \lambda L$  – постоянная прибора,  $r$  – модуль радиуса-вектора рефлекса на микродифракционной картине. Постоянная прибора  $C = \lambda L$  определялась при помощи образца-эталоны (золото), при этом фиксировалось значение тока объективной линзы. Съемка микродифракции образцов проводилась при постоянном токе объективной линзы  $I = 3.1 \text{ mA}$ .

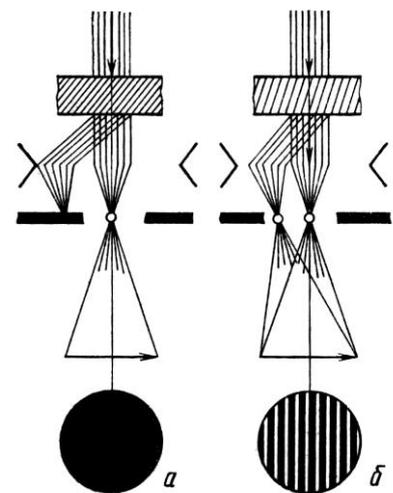


Рис. 2.7 Два типа контраста в электронном микроскопе

Часть исследований проводилась с применением метода высокоразрешающей электронной микроскопии (HREM) на микроскопе JEOL-2010FX с ускоряющим напряжением 200 кВ. В данной модели микроскопа используется катод с полевой эмиссией, обеспечивающий высокую монохроматичность пучка.

При  $E = 200$  кВ, длина волны электрона  $\lambda = 0.0251$  Å. Разрешение можно оценить, пользуясь соотношением [90]:

$$d = 6.8\lambda^{1/2}, \quad (2.11)$$

Из формулы видно, что увеличение ускоряющего напряжения позволяет повысить разрешающую способность микроскопа. Это приближение без учета константы сферической aberrации. Ниже будет приведена более точная формула. При увеличении ускоряющего напряжения уменьшается влияние хроматической aberrации. Размытие изображения вследствие некогерентности пучка, которое определяется следующим соотношением,

$$\Delta r = C_c \theta_{\text{ап}} \Delta V_0 / V_0 \quad (2.12)$$

уменьшается обратно пропорционально величине ускоряющего напряжения при фиксированной величине энергетических потерь  $\Delta V_0$ . Соответствующим образом уменьшается размытие фокальной плоскости [90].

Тип контраста в HREM – фазовый. В формировании электронно-оптического изображения кроме прямого пучка и электронов, неупруго рассеянных под малыми углами, принимают участие дифрагированные пучки. Контраст создается в результате интерференции пучков, дифрагированных на кристаллической решетке (рис. 2.76). Если интерферируют пучок, рассеянный кристаллом в прямом направлении, и один из дифрагированных пучков, то в изображении возникает система полос, соответствующих одной системе плоскостей интерференции с межплоскостным расстоянием  $d_{\text{hkl}}$ .

Важное значение для высокоразрешающего микроскопа имеет константа сферической aberrации  $C_s$ . Для микроскопа JEOL-2010FX  $C_s = 0.1$  мм.

Константа сферической aberrации связана с разрешающей способностью  $\Delta r_{\text{мин}}$  соотношением [88]:

$$\Delta r_{\text{мин}} = B\lambda^{3/4}C_s^{1/4}, \quad (2.13)$$

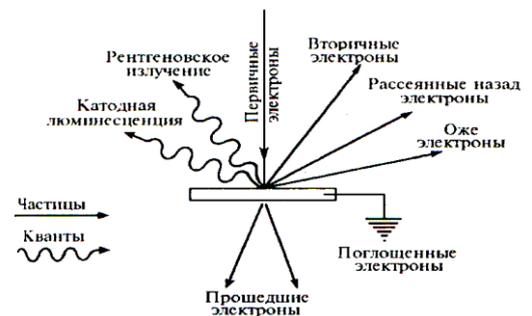
где  $B$  – постоянная, близкая к единице,  $\lambda$  – длина волны электрона по де Бройлю.

Применение микроскопии высокого разрешения необходимо при исследовании структуры нанообъектов и границ между ними. В обоих случаях размеры исследуемой области малы. Паспортные значения предельных разрешений микроскопа JEM-2010FX соответствуют: 0.14 нм – для разрешения по линиям; 0.19 нм – по точкам. Это позволяет проводить структурные исследования на уровне разрешения решеток металлов, составляющих изучаемые сплавы.

Для исследования поверхностей разрушения образцов после механических испытаний на растяжение применялась сканирующая электронная микроскопия. Исследования проводились на микроскопе JEOL JSM-25S с ускоряющим напряжением 25 кВ.

Взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца может приводить не только к их рассеянию, которое используется для получения изображения в ПЭМ, но и к появлению различных вторичных явлений (вторичная электронная эмиссия, тормозное рентгеновское излучение, характеристическое рентгеновское излучение, катодолуминесценция, прохождение и поглощение электронов и т.д.), несущие информацию о свойствах поверхности материала рис. 2.8 [91].

Энергия и глубина выхода вторичных частиц определяются их природой, свойствами материала и энергией первичных электронов [92]. Для создания изображения в сканирующем электронном микроскопе



(СЭМ) наиболее часто регистрируются упругорассеянные первичные электроны либо вторичные электроны. В СЭМ изображение поверхности во вторичных частицах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов (зонда) по поверхности исследуемого образца. Пучок требуемого диаметра непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, обегавшему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране телевизионного кинескопа или электронно-лучевой трубки, развертка которой синхронизирована с системой отклонения электронного пучка. Принципиальная схема СЭМ показана на рис. 2.9, где 1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза; 4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов; 7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор. Увеличение в данном случае понимается как отношение размера изображения на экране к размеру области, обегаемой пучком на образце. Отражательный СЭМ предназначен для исследования массивных образцов.

Рис. 2.8. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронного зонда с веществом мишени

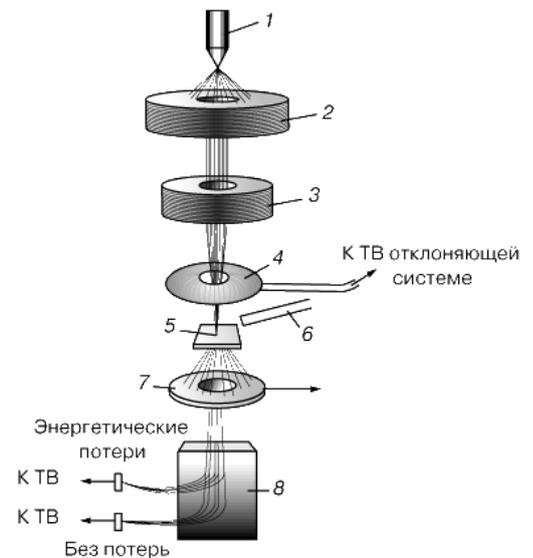


Рис.2.9. Схема сканирующего электронного микроскопа (СЭМ/СПЭМ)

Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. упругорассеянных и вторичных электронов, в основном связан с углом падения электронов на образец, то на изображении выявляется поверхностная структура.

## 2.8. Анализ химического состава образцов

Для исследования химического состава образцов использовалась ОЖЕ – электронная спектроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ.

### 2.8.1. ОЖЕ – электронная спектроскопия

Оже – эффект является следствием ионизации одной из внутренних оболочек атома под действием первичного электронного пучка. На рис. 2.10 показана схема Оже–процесса для атома с полностью заполненными энергетическими уровнями и валентной зоной.

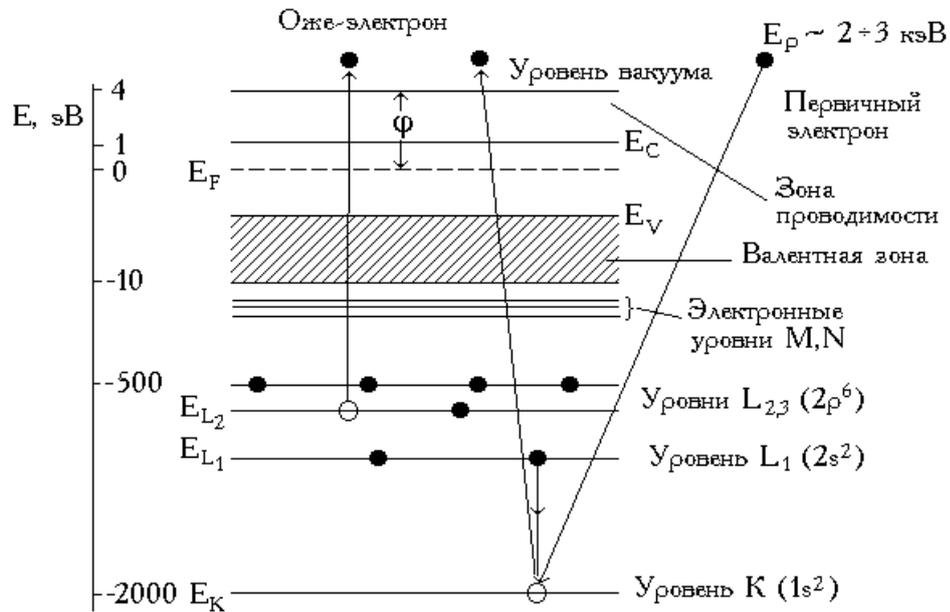


Рис. 2.10 Схема генерации Оже–электрона

Энергия электронов в атоме отсчитывается от уровня Ферми ( $E_F$ ),  $E_V$  и  $E_C$  – энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости,  $j$  – работа выхода электрона. Первичный электрон с энергией  $E_P$  создает вакансию на

уровне  $E_K$  атома. Образовавшаяся вакансия через время  $t \sim 10^{-14} - 10^{-16}$  с. заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня (в примере на рис. 2.10 – с уровня  $L_1$ ). Избыток энергии  $E_k - E_{L_1}$  может освободиться в виде характеристического рентгеновского излучения с энергией кванта  $\hbar\omega = E_k - E_{L_1}$ . Оже–процесс является альтернативным излучению фотона, избыточная энергия в этом случае передается третьему электрону, находящемуся, например, на уровне  $L_2$ . Этот электрон испускается в вакуум с энергией:

$$E_A = E_k - E_{L_1} - E_{L_2} - U(L_1, L_2), \quad (2.14)$$

и регистрируется как Оже–электрон. Слагаемое  $U$  в формуле (2.14) учитывает то, что в конечном состоянии атом оказывается дважды ионизованным в результате образования вакансий на уровнях  $L_1$  и  $L_2$ . Он учитывает увеличение энергии связи  $L_2$ -электрона, когда удален  $L_1$ -электрон и  $L_1$ -электрона при наличии вакансии на уровне  $L_2$ . Точное вычисление слагаемого  $U(L_1, L_2)$  затруднено, однако часто используют эмпирическое соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными результатами:

$$U(L_1, L_2) = 1/2(E_{L_2}^{Z+1} - E_{L_2}^Z + E_{L_1}^{Z+1} - E_{L_1}^Z), \quad (2.15)$$

где  $Z$  – атомный номер элемента.

Оже–переход, представленный на рис.2.10, обозначают как  $KL_1L_2$ . Первым записывается обозначение уровня, ионизованного первичным электроном, затем уровня, на котором образовалась вторичная вакансия, и далее уровня, с которого произошло испускание Оже–электрона. Электроны, участвующие в Оже-процессе могут находиться и на одном и том же уровне, например,  $KL_1L_1$ ,  $L_1L_2L_2$  и т. д. Если Оже–электрон испускается из валентной зоны, то такой оже-процесс обозначается, например, как  $KL_1V$ ,  $KVV$  и т. д. В первом случае в оже–процессе участвует один электрон из валентной зоны, во втором – два.

Для Оже–процесса необходимо присутствие в атоме, по крайней мере, трех электронов. Поэтому Оже–эффект наблюдается у всех элементов, начиная с лития ( $Z = 3$ ). Для элементов, находящихся в начале периодической системы элементов ( $Z \leq 14$ ) наиболее характерны  $KLL$ –переходы, для элементов с

$14 < Z \leq 40$  – переходы *LMM*, а для элементов с  $40 < Z \leq 79$  – переходы *MNN*. Вероятность выхода Оже–электрона зависит от порядкового номера элемента в периодической системе элементов. Для легких элементов она составляет приблизительно 95%, для элементов с  $Z > 70$  – не превышает 10%.

Из соотношения (2.14) следует, что энергия Оже–электрона определяется энергиями связи соответствующих атомных уровней данного элемента. Таким образом, для каждого элемента существует определенный, характерный только для этого элемента, набор энергий Оже–электронов. Этот факт служит основой качественного элементного анализа поверхности методом электронной Оже–спектроскопии. По характерному набору пиков в энергетическом спектре Оже–электронов идентифицируют элементный состав исследуемого вещества. Для идентификации элементов используют атласы Оже–спектров, такие, например, как [93], в котором приведены Оже–спектры чистых элементов и некоторых соединений, измеренные в стандартных условиях

### *2.8.2. Локальный энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ*

Для исследования элементного состава отдельных нанокристаллов, образовавшихся при кристаллизации аморфных образцов, использовалась просвечивающая сканирующая электронная микроскопия (СПЭМ) с приставкой к микроскопу JEOL-2010FX для локального энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа.

СПЭМ рассчитана на тонкие образцы, такие же, как и исследуемые в ПЭМ. Схема СПЭМ отличается от схемы на рис. 2.9 только тем, что в ней нет детекторов, расположенных выше образца. Поскольку изображение формируется бегущим пучком (а не пучком, освещающим весь исследуемый участок образца), требуется высокоинтенсивный источник электронов, чтобы изображение можно было зарегистрировать за приемлемое время. Исследования в СПЭМ проводятся на сверхтонких образцах. Электроны проходят сквозь такие образцы почти без рассеяния. Электроны, рассеянные на углы свыше нескольких градусов без замедления, регистрируются, попадая на

кольцевой электрод, расположенный под образцом (рис. 2.9). Сигнал, снимаемый с этого электрода, сильно зависит от атомного номера атомов в той области, через которую проходят электроны: более тяжелые атомы рассеивают больше электронов в направлении детектора, чем легкие. Изображение отдельных атомов можно получить при фокусировке электронного пучка в точку диаметром менее 0.5 нм. Электроны, не претерпевшие рассеяния в образце, а также электроны, замедлившиеся в результате взаимодействия с образцом, проходят в отверстие кольцевого детектора. Энергетический анализатор, расположенный под этим детектором, позволяет отделить первые от вторых. Измеряя энергию, потерянную электронами при рассеянии, можно получить важную информацию об образце. Потери энергии, связанные с возбуждением рентгеновского излучения или выбиванием вторичных электронов из образца, позволяют судить о химических свойствах вещества в области, через которую проходит электронный пучок.

Как уже говорилось выше, взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца наряду с отраженными и вторичными электронами приводит к появлению рентгеновского излучения, которое возникает за счет неупругих потерь энергии электронов зонда. Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) используют два типа спектрометров (бескристальный либо с кристаллом-анализатором).

При взаимодействии электронного зонда с образцом (рис. 2.8) одним из возможных возбуждаемых сигналов является характеристическое рентгеновское излучение.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних  $K$ -,  $L$ - или  $M$ -оболочек, оставляя атом

образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются электронами, перешедшими с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения.

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию ( $K$ - ,  $L$ - ,  $M$ -серии).

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения и атомного номера химического элемента:

$$\bullet \quad E = p(Z - q)^2, \quad (2.16)$$

где  $E$  – энергия,  $Z$  – атомный номер эмитирующего атома ( $q$  – константы).

Количественный анализ элементов проводится измерением интенсивности линий характеристического спектра участвующих элементов (как правило,  $\alpha$  – линий).

### 3. Изучение влияния условий приготовления на структуру массивных аморфных сплавов

Массивные металлические стекла на основе Zr в последнее время являются объектом пристального внимания благодаря тому, что они имеют очень широкую область переохлажденной жидкости, которая для некоторых сплавов превышает 100 К [13], что дает возможность получения их методом закалки расплава на охлаждающую поверхность со скоростями охлаждения до 100 К/с.

Структура приготовленных массивных аморфных сплавов на основе Zr исследовались на примере составов  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  (1) и  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$  (2).

На рис. 3.1 показаны ДСК кривые образцов сплавов  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  (а) диаметром 4 мм и для  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$  (б) диаметром 10 мм при скорости нагрева 20 К/мин. На каждой кривой наблюдаются два пика, свидетельствующие о фазовых превращениях при нагреве.

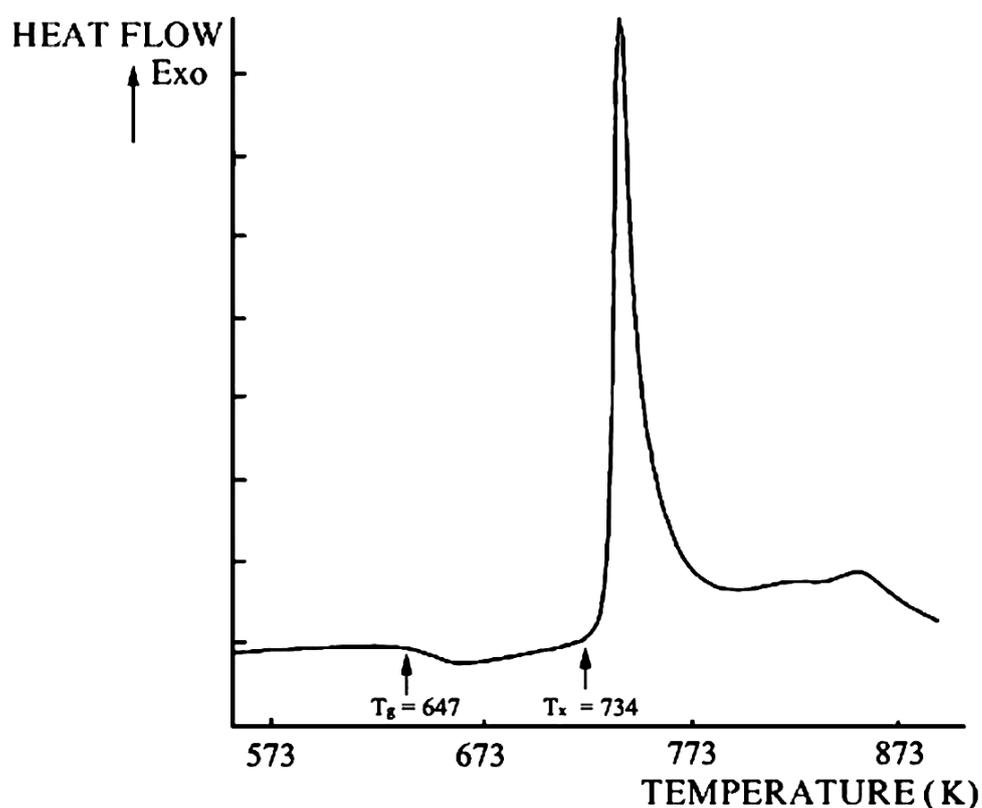


Рис. 3.1а ДСК-кривая сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$

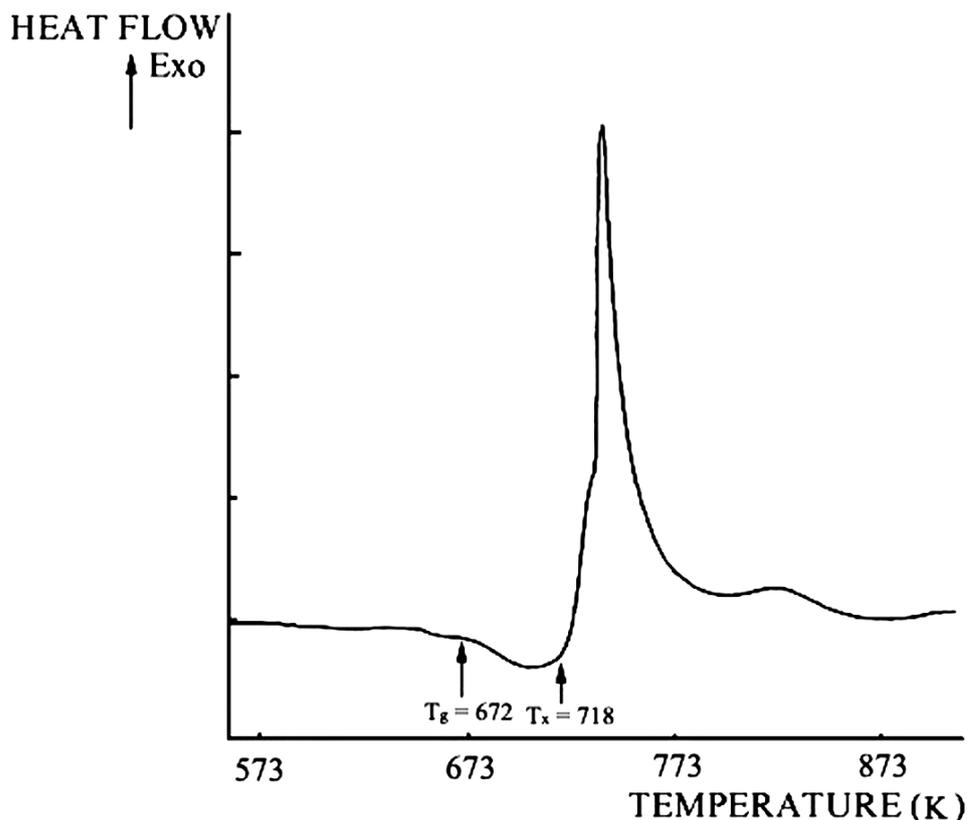


Рис. 3.16 ДСК-кривая сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$

Один из них отражает эндотермический тепловой эффект и обусловлен процессом стеклования. Другой, гораздо больший пик, соответствует экзотермическому тепловому эффекту и обусловлен кристаллизацией образцов. Температура стеклования ( $T_g$ ), температура начала кристаллизации ( $T_x$ ) и энтальпия кристаллизации ( $\Delta H$ ) рассчитаны по данным кривым. Для сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  температура стеклования составляет 647 К, температура кристаллизации – 734 К и энтальпия кристаллизации 60 Дж/г. Для сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$  были получены следующие значения:  $T_g = 672$  К,  $T_x = 718$  К,  $\Delta H = 49$  Дж/г. Кривые ДСК для всех исследуемых образцов диаметром до 10 мм для сплава 2 и диаметром до 4 мм для сплава 1 имели похожий вид. Полученные значения  $T_g$ ,  $T_x$  и  $\Delta H$  являются типичными для кристаллизации металлических стекол. Таким образом, было предположено, что, по крайней мере, в объеме, сплав является аморфным.

Однако, на рентгенограмме, полученной с образца сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$ , которая представлена на рис. 3.2, присутствуют только

узкие дифракционные пики, которые характерны для кристаллической структуры.

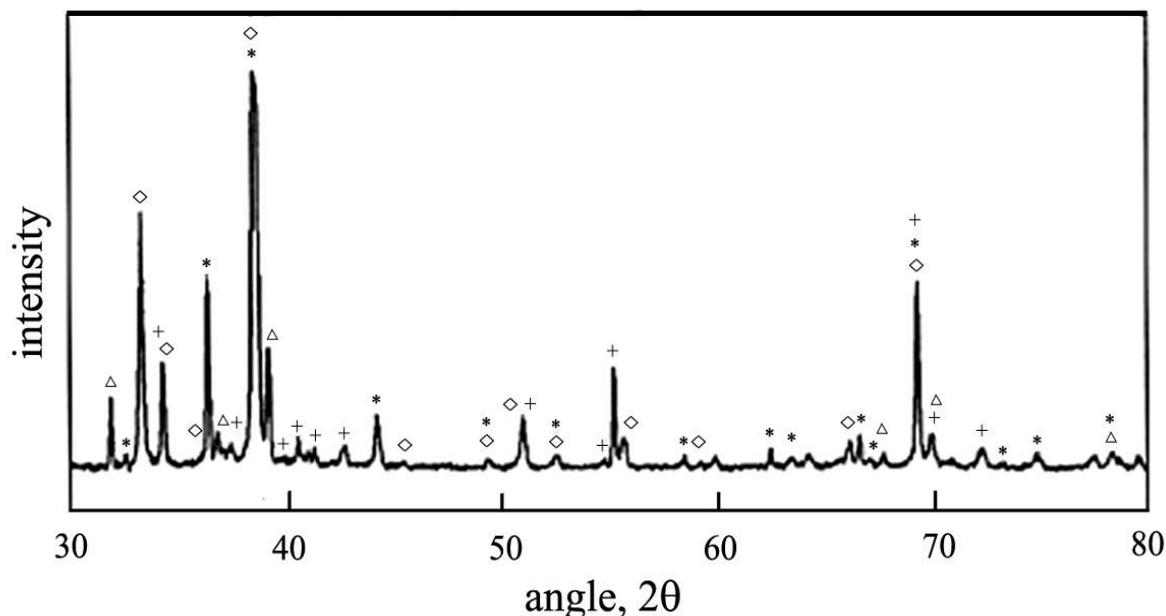


Рис. 3.2 Дифрактограмма образца сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$ . Отражения фазы  $ZrTi(Ni,Cu)$  отмечены крестиком, кубической фазы с решеткой типа  $NiTi_2$  – звездочкой, карбида циркония  $ZrC$  – ромбиком и рефлексы фазы  $Zr_2Cu$  – треугольниками

Наблюдаемые дифракционные отражения могут быть описаны следующими кристаллическими фазами:  $ZrTi(Ni,Cu)$  (структурный тип  $MgZn_2$ , пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) с параметрами решетки  $a = 0.524$  нм,  $c = 0.854$  нм; кубической фазой с решеткой типа  $NiTi_2$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) с параметром решетки  $a = 1.212$  нм; карбидом циркония  $ZrC$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром  $a = 0.4693$  нм и фазой  $Zr_2Cu$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ) с параметрами решетки  $a = 0.322$  нм и  $c = 1.112$  нм. Наблюдаемый нами параметр решетки фазы с решеткой типа  $Zr_2Cu$  немного отличается от приводимых в литературе значений ( $a = 0.322$  нм,  $c = 1.118$  нм (JCPDS 18-0466)). Такое различие, по-видимому, связано с отклонением состава фазы от стехиометрического благодаря растворению других компонентов сплава. На рис. 3.3 показано схематическое изображение элементарной ячейки  $Zr_2Cu$ . Как видно из этого рисунка, уменьшение параметра  $c$  может быть связано с замещением атомов  $Zr$  и  $Cu$ , находящихся в позициях 2, элементами с меньшими атомными радиусами. В нашем случае в

позициях Zr(2) ( $R = 1.6 \text{ \AA}$ ) могут располагаться атомы Ti ( $R = 1.448 \text{ \AA}$ ), Al ( $R = 1.431 \text{ \AA}$ ) и Ni ( $R = 1.246 \text{ \AA}$ ), а позиции Cu(2) ( $R = 1.278 \text{ \AA}$ ) могут замещаться атомами Ni. Такое замещение приведет к наблюдаемому уменьшению тетрагональности решетки.

Фазы с решеткой типа  $Zr_2Cu$  были обнаружены также при кристаллизации образцов сплава  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$  из состояния переохлажденной жидкости [94] и при других условиях [95].

Такое различие между результатами исследований методами дифференциальной сканирующей микроскопии и рентгенографии может быть объяснено наличием тонкого кристаллического слоя («скорлупы») на поверхности аморфных образцов. Так как при рентгеновских исследованиях применялась геометрия съемки на отражение, полученные результаты относятся в основном к структуре приповерхностного слоя, в то время как результаты ДСК исследований относятся ко

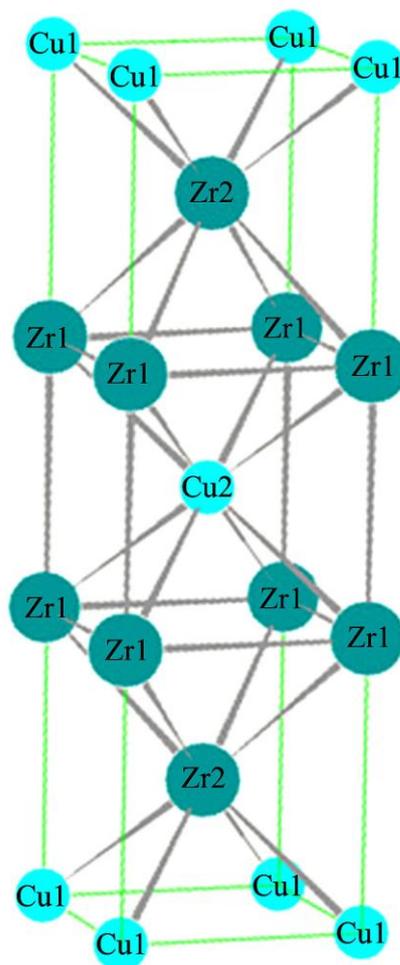


Рис.3.3 Схематическое изображение элементарной ячейки  $Zr_2Cu$

всему образцу. Для того чтобы проверить данное предположение, образцы были разрезаны на две равные части, после чего была исследована их структура. На рис. 3.4 показана дифрактограмма внутренней части образца, на которой присутствуют только широкие диффузные пики, характерные для аморфной структуры.

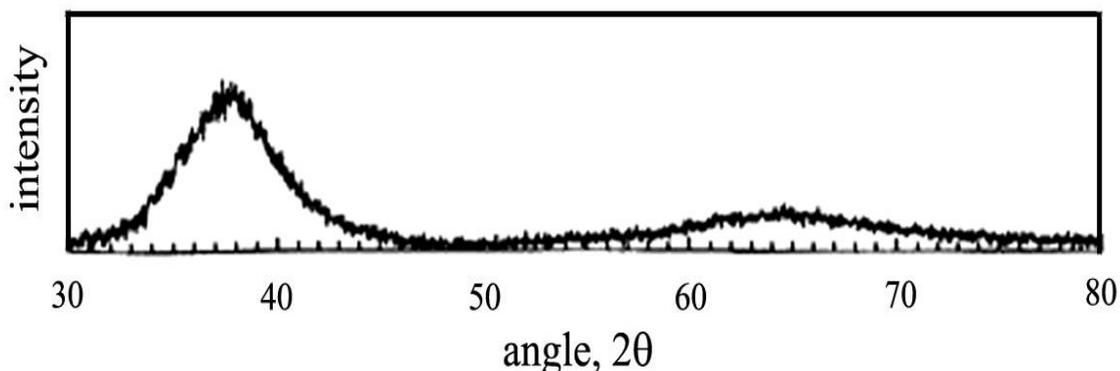


Рис. 3.4 Дифрактограмма внутренней части образца сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$

Структура среза образца, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, показана на рис. 3.5.

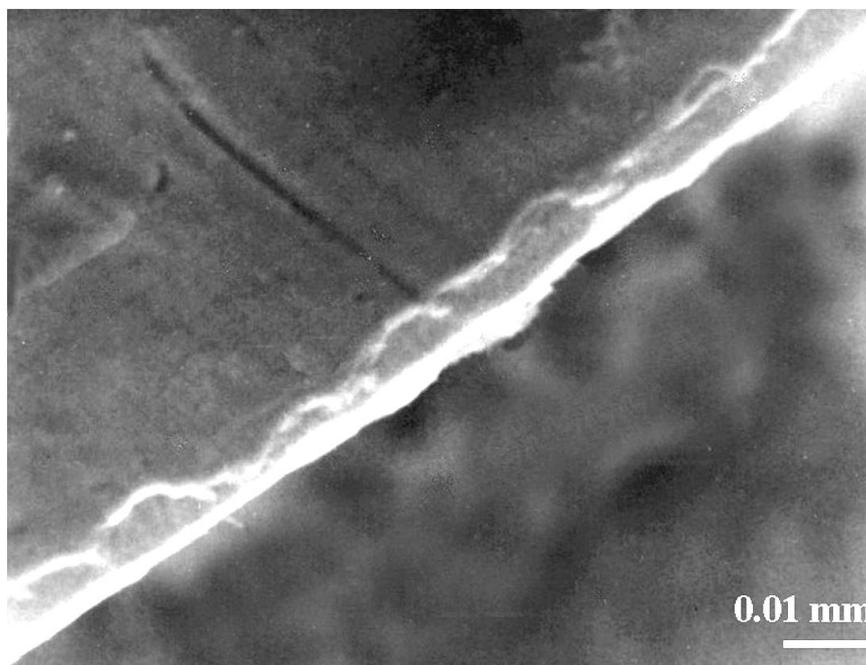


Рис. 3.5 Микрофотография поверхности среза образца сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$

На нем хорошо видно наличие тонкого слоя на поверхности, который отличается от структуры образца в объеме. Толщина данного слоя составляет 5 – 10 мкм и она минимальна в частях образца, которые при приготовлении находились в непосредственном контакте с охлаждающей поверхностью. Таким образом, можно считать, что наблюдаемый поверхностный слой был кристаллическим, и полученные образцы имели аморфную структуру в объеме и тонкий кристаллический слой на поверхности.

Рассмотрим возможные механизмы образования такой структуры. При приготовлении аморфных сплавов методом закалки из расплава в месте

контакта расплава с охлаждающей подложкой наблюдается самая большая скорость охлаждения. Известно, что при получении аморфных сплавов методом “спиннингования” из расплава, поверхность образца, не находившаяся в контакте с охлаждающим диском, может иметь наибольшее количество центров кристаллизации (кластеров), и, при повышении температуры, происходит образование кристаллического слоя на поверхности образцов [96]. Поверхностная кристаллизация лент аморфных сплавов разного состава была описана в [96]. Также известно, что при получении массивных аморфных сплавов методом охлаждения расплава в медную изложницу, кристаллический слой обнаруживается в месте контакта расплава с охлаждающей поверхностью [71]. Эта особенность была объяснена невозможностью полностью подавить гетерогенное зарождение кристаллической фазы в месте контакта с медной изложницей, вследствие неполного перемешивания при плавлении компонентов, составляющих сплав. В нашем случае кристаллический слой был обнаружен как в месте контакта расплава с охлаждающей подложкой, так и в местах, которые с ней не соприкасались.

Для того чтобы установить, из каких элементов состоит поверхностный кристаллический слой, был проведен анализ химического состава поверхности образцов методом Оже–спектроскопии. На рис. 3.6 представлены данные по распределению элементов по глубине в поверхностном слое для сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$ . Помимо компонентов, составляющих сплав, в поверхностном слое присутствуют кислород, углерод и азот. Концентрация кислорода резко падает с увеличением расстояния от поверхности и при глубине 20 нм уменьшается до уровня шума. Увеличение концентрации Zr коррелирует с уменьшением концентрации кислорода. Концентрация углерода начинает уменьшаться, только начиная с глубины около 120 нм. Начиная с этой глубины, происходит также постепенное увеличение концентраций компонентов, составляющих данный сплав.

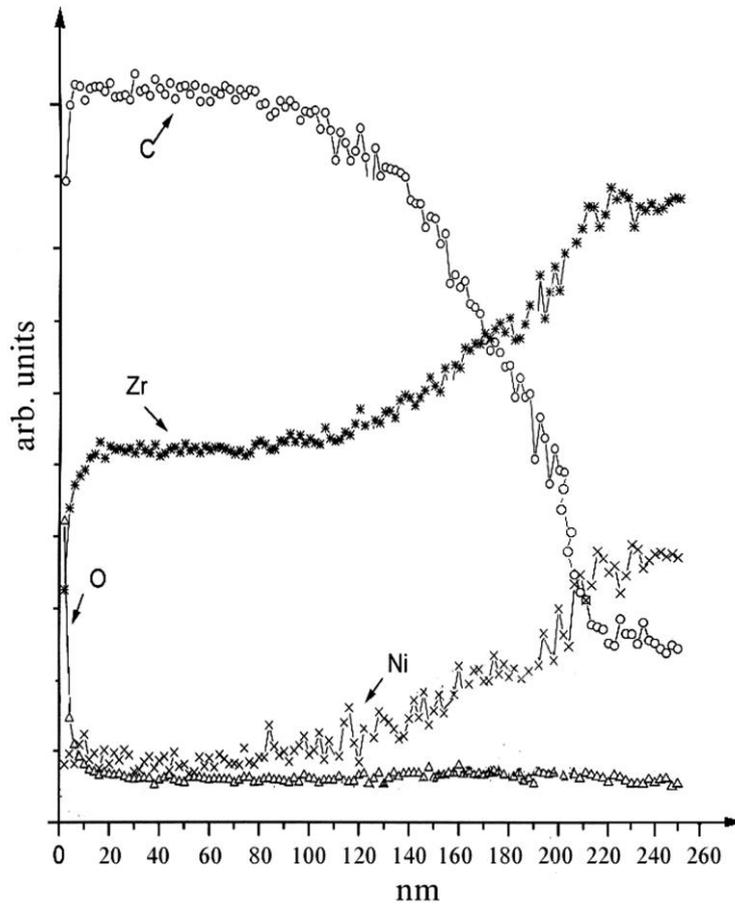


Рис. 3.6 Распределение элементов по глубине в поверхностном слое для сплава  $Zr_{50}Cu_{18}Ni_{17}Ti_5Al_{10}$

Подобная ситуация наблюдалась и при исследовании сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ . Толщина кристаллического слоя на поверхности образцов составляла 5 – 10 мкм. Основной кристаллической фазой при этом является фаза  $CuZr_2$  (рис. 3.7).

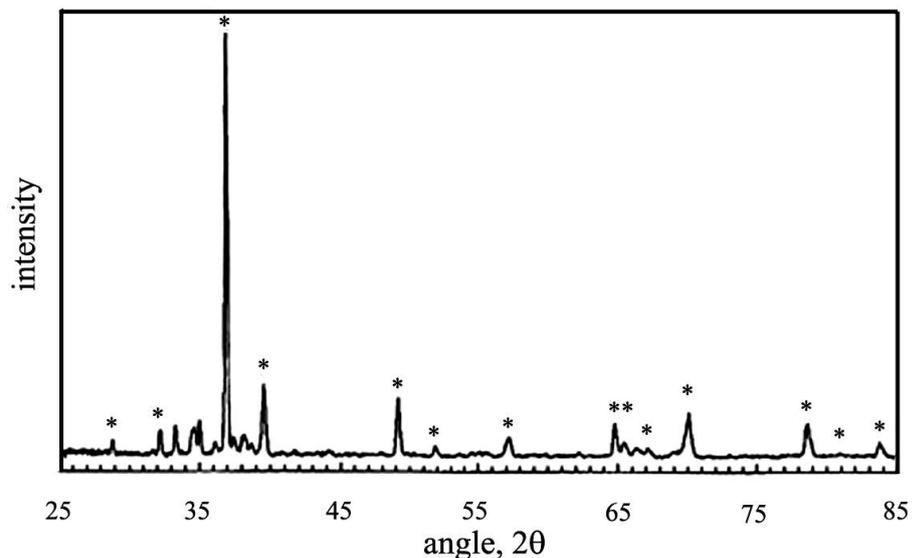


Рис. 3.7 Дифрактограмма образца сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ . Отражения

*фазы CuZr<sub>2</sub> помечены звездочкой*

Рассмотрим возможные причины наблюдаемой поверхностной кристаллизации в свете полученных экспериментальных данных.

Как уже отмечалось, образцы массивных аморфных сплавов при получении охлаждались со скоростью около 10 К/мин и все охлаждение до комнатной температуры продолжалось более минуты. В процессе такого довольно длительного охлаждения центры кристаллизации могли возникнуть из-за адсорбции поверхностью слитка примесей, находящихся в рабочем объеме камеры.

Скорость сорбции можно найти из уравнения (3.1) [97], где первое слагаемое в правой части равенства представляет собой скорость конденсации газа на поверхности, покрытой мономолекулярным слоем. Второе слагаемое – скорость испарения с поверхности, покрытой монослоем.

$$q = fp(2\pi mkT)^{-0.5} - a_m/\tau_k, \quad (3.1)$$

где  $q$  – скорость сорбции,  $f$  – вероятность, с которой адсорбируются молекулы,  $p$  – давление газа,  $m$  – масса молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $a_m$  – количество молекул, образующих монослой на единице поверхности,  $\tau_k$  – время конденсации. Известно, что при теплотах адсорбции порядка 80000 кДж/кмоль время адсорбции настолько велико, что адсорбционные процессы при комнатной температуре становятся необратимыми.

Как известно, при использовании диффузионных и форвакуумных насосов в откачиваемом объеме присутствуют пары масла, а при использовании магниторазрядных или ионных насосов присутствуют благородные газы, водород и метан. При приготовлении образцов в данном случае вакуум обеспечивали диффузионным насосом. Следовательно, в рабочем объеме присутствовали пары масла. Для паров масел теплота физической адсорбции составляет ~80000 кДж/кмоль. Поэтому можно не учитывать второе слагаемое в уравнении (1). Для паров масла  $m = 422$  г/моль,  $q = 1$  слой/с,  $f = 1$  и  $k = 1.37 \cdot 10^{-23}$  Дж/К. Подставляя данные значения в уравнение (1) для температур  $T$

= 300 К и  $T = 1000$  К, получим, что на поверхность осаждается один монослой масла за 5 – 10 секунд при вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Если принять во внимание химический состав диффузионного масла, получается, что такое осаждение приведет в процессе охлаждения к формированию на образце углеродного слоя толщиной 30 – 60 нм. Атомы углерода при взаимодействии с атомами циркония образуют слой карбида (ZrC). Толщина этого слоя должна составлять  $\sim 0.1$  мкм. Данное значение хорошо соответствует результатам, полученным при исследовании поверхности образцов методом Оже-электронной спектроскопии.

На рентгенограмме, полученной с поверхностного слоя образцов, содержатся отражения, соответствующие карбиду циркония (ZrC). Образование карбида циркония наблюдалось и в других исследованиях, так, например, авторами работы [98] было показано, что плавление сплава  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$  в графитовой изложнице приводит к формированию слоя карбида циркония толщиной  $\sim 2$  мкм между образцом и изложницей. Образование слоя карбида циркония приводит к изменению химического состава сплава в приповерхностной зоне и сплав «выходит» из области составов, необходимых для аморфизации при данных условиях и поэтому при охлаждении возможна кристаллизация образцов. Этим можно объяснить наличие в поверхностном слое кроме карбидов других кристаллических фаз, а толщина кристаллического слоя, как уже указывалось, коррелирует с локальной скоростью охлаждения. Толщина кристаллического слоя уменьшается в местах контакта образцов с охлаждающей поверхностью, где скорость охлаждения максимальна.

Известно, что цирконий активно взаимодействует с кислородом. Аморфные сплавы на основе циркония окисляются даже при комнатной температуре на воздухе [99]. Этим можно объяснить наличие на поверхности тонкого (около 10 – 15 нм) слоя оксида циркония. На существование такого слоя указывает взаимосвязь концентрационного распределения кислорода и циркония в приповерхностном слое (рис. 3.6). Однако при анализе рентгенограмм оксидной фазы обнаружено не было. Наиболее интенсивные

отражения (соответствующие  $2\theta = 28.174$  ( $\bar{1}11$ ) и  $2\theta = 31.487$  (111) для  $ZrO_2$  с моноклинной решеткой (JCPDS 37-1484);  $2\theta = 30.848$  (111) и  $2\theta = 50.643$  (220) для  $ZrO_2$  в кубической модификации (JCPDS 27-997);  $2\theta = 30.167$  (111) и  $2\theta = 59.725$  (311) для тетрагонального  $ZrO_2$  (JCPDS 17-923)) не наблюдались. По-видимому, данный слой очень тонкий и дает незначительный вклад в общую картину дифракции рентгеновских лучей.

Тем не менее, остается вопрос, можно ли избежать образования такого кристаллического слоя, если синтезировать образцы, например, при более высоком вакууме. При ответе на этот вопрос следует учитывать, что при подготовке камеры и охлаждающей поверхности для обезжиривания используют различного рода растворители. Очевидно, какая-то часть этих растворителей остается в камере и на подложке и может осаждаться на образце во время охлаждения, образуя химические соединения с элементами, составляющими сплав, что, в результате, приводит к образованию тонкого кристаллического слоя на поверхности даже при более высоком вакууме. Формирование такого слоя приведет к изменению химического состава в приповерхностных областях и последующей кристаллизации. Ее скорость будет зависеть от температуры и, следовательно, общая толщина кристаллического слоя зависит от скорости охлаждения. При синтезе массивных аморфных сплавов, скорость охлаждения мала, поэтому фронт кристаллизации успевает продвинуться до глубины нескольких микрон.

### *3.1. Выводы*

Таким образом, формирование кристаллического слоя на поверхности массивных аморфных сплавов при их синтезе может быть типичным явлением. Можно выделить следующие причины и особенности этого процесса:

– во время охлаждения на поверхности слитка адсорбируются примеси, находящиеся в рабочем объеме камеры, которые образуют

химические соединения с элементами, составляющими сплав, что приводит к образованию тонкого кристаллического слоя;

– этот кристаллический слой служит причиной того, что сплав в приповерхностной зоне «выходит» из области составов, необходимых для аморфизации при данных условиях охлаждения. Кристаллы данного слоя являются центрами гетерогенного зарождения новых кристаллов, образующих при охлаждении фронт кристаллизации, распространяющийся от поверхности к центру образца;

– толщина образовавшегося слоя зависит от скорости охлаждения и увеличивается с ее уменьшением.

4. Превращения в массивных аморфных сплавах на основе Zr и Fe при нагреве. Морфология, структура, фазовый состав

Массивные металлические стекла интересны как сами по себе благодаря хорошим физическим свойствам, так и в связи с возможностью получения в них при термической обработке нанокристаллической структуры. Образование нанокристаллического состояния в ставших уже классическими аморфных быстрозакаленных сплавах приводит к повышению физических свойств.

4.1. Фазовые превращения при нагреве в массивных аморфных сплавах на основе Zr. Формирование нанокристаллической структуры

Изучение фазовых превращений при нагреве, определение состава фаз, образовавшихся при кристаллизации массивных аморфных сплавов на основе Zr, взаимного расположения выделений и степени совершенства структуры, установление условий формирования нанокристаллической структуры исследовались на примере состава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ .

4.1.1. Последовательность и структура образования фаз

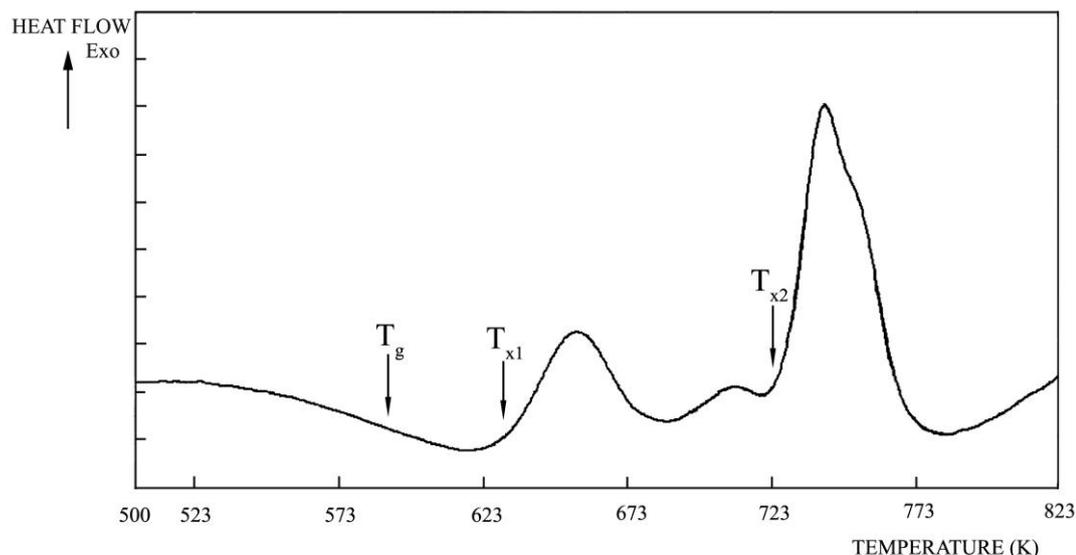
Исследуемые образцы после получения были аморфными. На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии были установлены температура стеклования  $T_g$  и температура начала кристаллизации сплава  $T_x$ . Термограмма имеет два широких максимума (рис. 4.1).

Они частично перекрываются друг с другом, что свидетельствует о наличии температурной области, в которой происходит одновременное образование нескольких фаз. Было определено, что  $T_g = \sim 590$  К,  $T_{x1} = \sim 630$  К и  $T_{x2} = \sim 725$  К. Максимумы пиков наблюдаются при  $\sim 655$  К и  $\sim 740$  К, энтальпии кристаллизации ( $\Delta H$ ) составляют  $\sim 8$  Дж/г и  $\sim 20.5$  Дж/г для первого и второго пика, соответственно. Такой характер кривой ДСК позволяет считать, что на

первой стадии кристаллизация идет по первичному механизму (этому превращению отвечает первый экзотермический пик), а затем из оставшейся аморфной матрицы состава, изменившегося во время первичной кристаллизации, выделяются кристаллы других фаз.

Рис. 4.1 ДСК-кривая аморфного сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$

Длительные отжиги образцов при температуре 575 К, которая ниже

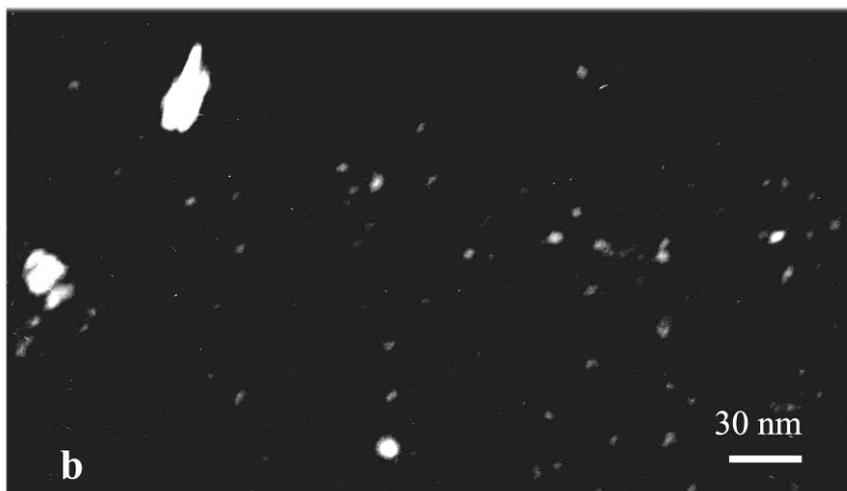


температуры стеклования, не привели к кристаллизации аморфной фазы.

Для выяснения последовательности фазовых превращений и изучения структуры образующихся фаз была проведена термообработка при температурах, соответствующих первому и второму максимумам на кривой ДСК.

На рис. 4.2 показана микроструктура и электронограмма (вставка) образца после термической обработки при температуре 685 К (область первого пика). На электронограмме присутствует диффузное гало и небольшое количество рефлексов от кристаллических фаз. На темнопольном изображении, снятом в просвете, видны кристаллы, выделенные в матрице. Электронограмма снята в просвете с помощью электронного микроскопа. Поэтому можно предположить, что структура является нанокристаллической.

Рис. 4.2 Ми



обработки

при  $T = 685 \text{ K}$  (*a* – светлпольное изображение, *b* - темнопольное изображение)

По анализу высокоразрешающих изображений кристаллов и соответствующих Фурье-преобразований полученных прямых изображений решеток было установлено, что на первой стадии, когда происходит первичная кристаллизация, выделяется фаза с решеткой типа  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$ , имеющая гексагональную решетку (пространственная группа  $\text{P62m}$ ). Высокорастворяющее изображение одного из нанокристаллов фазы с решеткой типа  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$ , окруженного аморфной матрицей, представлено на рис. 4.3. На вставке к рисунку показано изображение сечения обратной решетки этого кристалла, полученное методом Фурье-преобразования. Следует отметить, что подобные нанокристаллы являются бездефектными. В них не наблюдаются дислокации, дефекты упаковки, микродвойники и т.д.

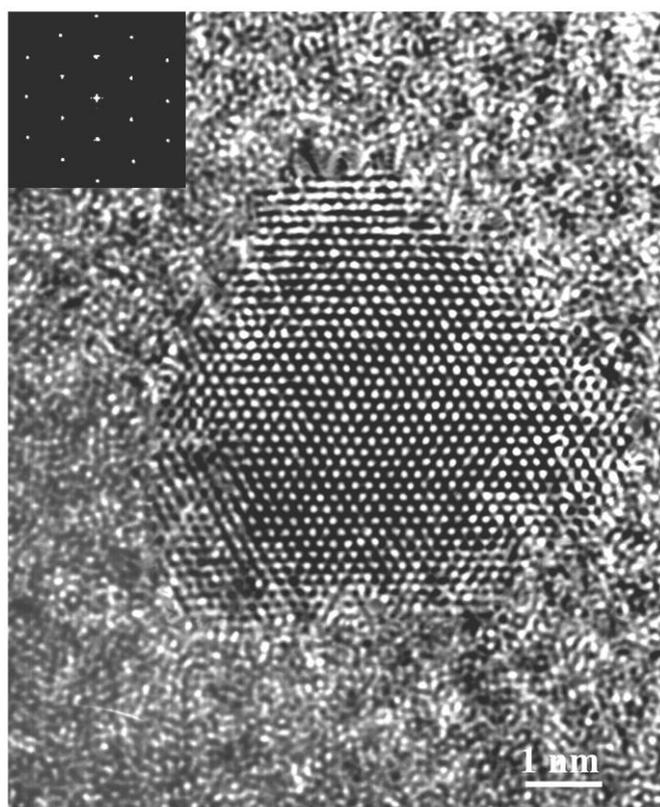


Рис. 4.3 Прямое разрешение нанокристалла фазы с решеткой типа  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$ , окруженного аморфной матрицей

Таким образом, после такой термической обработки образец состоит, в основном, из аморфной фазы с небольшим количеством нанокристаллических выделений фазы с решеткой типа  $\text{Zr}_6\text{CoAl}_2$ . На рис. 4.4 показана дифрактограмма образца после термической обработки при  $773 \text{ K}$  (завершение

процесса кристаллизации). Наблюдаемые дифракционные отражения могут быть описаны тремя фазами: уже упомянутой выше фазой с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$ , имеющей гексогональную решетку пространственной группы  $P62m$  с параметрами ячейки  $a = 0.793$  нм и  $c = 0.331$  нм, гексагональной фазой со структурой типа  $MgZn_2$  (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) с периодами решетки  $a = 0.524$  нм,  $c = 0.854$  нм и квазикристаллической фазой с  $a_0 = 0.254$  нм. Для идентификации квазикристаллической фазы использовалась индексная схема Кана [100].

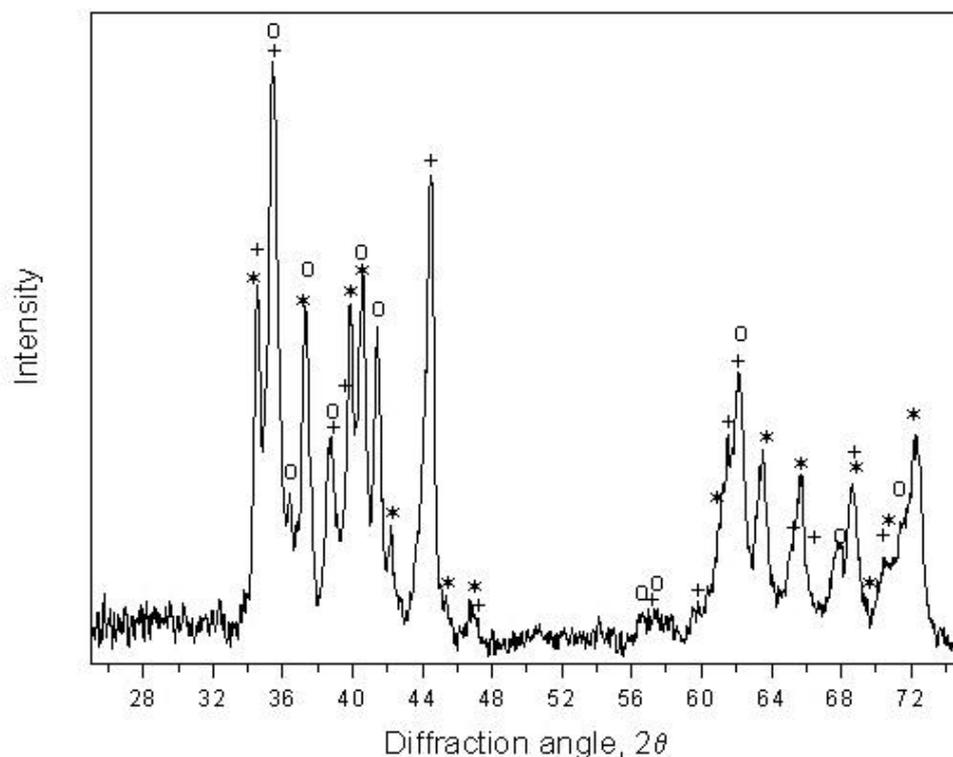
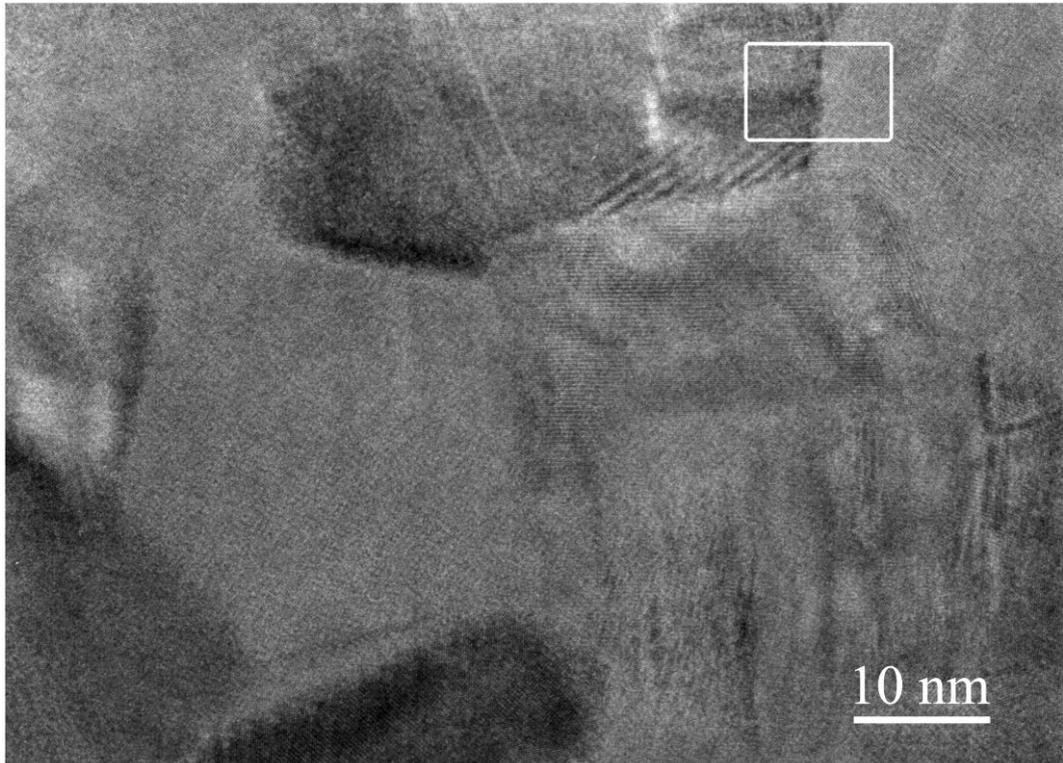


Рис. 4.4 Дифрактограмма образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после термической обработки при 773 К. Фаза с решеткой типа  $MgZn_2$  обозначена звездочкой, фаза с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$  – крестиком, квазикристаллическая фаза – ноликом

Фазу с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$  наблюдали ранее после кристаллизации аморфной фазы [101], а также после механоактивации [102]. Гексагональную фазу со структурой типа  $MgZn_2$  в литературе представляют как  $ZrTi(Ni,Cu)$ , она наблюдалась при кристаллизации массивных аморфных сплавов на основе Zr в работе [103]. Параметры ее решетки немного различаются, что может быть обусловлено разным химическим составом, однако химический состав фазы в работах не обсуждался. Образование квазикристаллических фаз при кристаллизации аморфных сплавов на основе циркония тоже наблюдалось ранее. Так, например, квазикристаллическая фаза с  $a_0 = 0.253$  нм была обнаружена в сплаве  $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$  [104]. На рис. 4.5 показано изображение микроструктуры образца после термической обработки при 773 К. Как видно, нанокристаллы, образующиеся после отжига при данной температуре, имеют размер 25 – 35 нм. При этом некоторые из них содержат двойники и дефекты упаковки. На рис. 4.6 показан с большим увеличением участок, отмеченный на рис. 4.5. Изображение получено методом высокоразрешающей электронной микроскопии. На нем видны два кристалла фаз с решетками типа  $Zr_6CoAl_2$  и

ZrTi(Ni,Cu), имеющие различную ориентацию, с границей между ними. На вставках показаны сечения обратной решетки этих фаз, полученные методом Фурье – преобразований прямого разрешения решетки.



*Рис. 4.5* Микроструктура образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после термической обработки при  $T = 773\text{ K}$



*Рис. 4.6 Высокорастворяющее изображение сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после термической обработки при  $T = 773\text{ K}$*

Следует отметить, что образование нанокристаллической структуры наблюдалось только при термообработке из состояния переохлажденной жидкости ( $T > T_g$ ). Этот факт находится в полном соответствии с имеющимися данными о том, что образование нанокристаллической структуры преимущественно происходит при температурах выше температуры стеклования. Как было обнаружено ранее на сплавах Cu-Ti, при переходе температуры превращения через температуру стеклования резко меняются кинетические характеристики превращения: скорость зарождения кристаллов начинает увеличиваться быстрее, чем скорость роста и на графике температурной зависимости скорости зарождения имеется излом [105]. Резкое повышение температуры превращения (выше  $T_g$ ) в сплавах Fe-B также приводило к образованию нанокристаллической структуры [106]. В то же время кристаллизация этих сплавов при температурах ниже температуры стеклования не приводит к образованию нанокристаллической структуры.

#### *4.1.2. Определение состава фаз*

Для определения химического состава фаз был применен метод локального рентгеноспектрального анализа непосредственно в колонне электронного микроскопа. На рис. 4.7 приведена микрофотография образца после изотермической выдержки при 773 K, полученная методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (крестиком обозначено место, с которого проводился анализ) (рис. 4.7а) и соответствующий спектр элементного состава (анализ проводился в геометрии «на просвет») (рис. 4.7б). Химический состав трех разных фаз, усредненный по нескольким измерениям, может быть описан следующими формулами:  $Zr_{49}Ti_6Cu_{11}Ni_{34}$  (1),  $Zr_{47}Ti_{16}Cu_{14}Ni_{23}$  (2) и  $Zr_{65}Ti_3Cu_{10.5}Ni_{21.5}$  (3). Для того чтобы определить, какой из этих составов отвечает каждой из образующихся при кристаллизации фаз, было проведено компьютерное моделирование структуры

и расчет интенсивностей рассеяния от кристаллических фаз с последующим сопоставлением рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными. При выборе атомных позиций учитывались атомные радиусы компонентов.

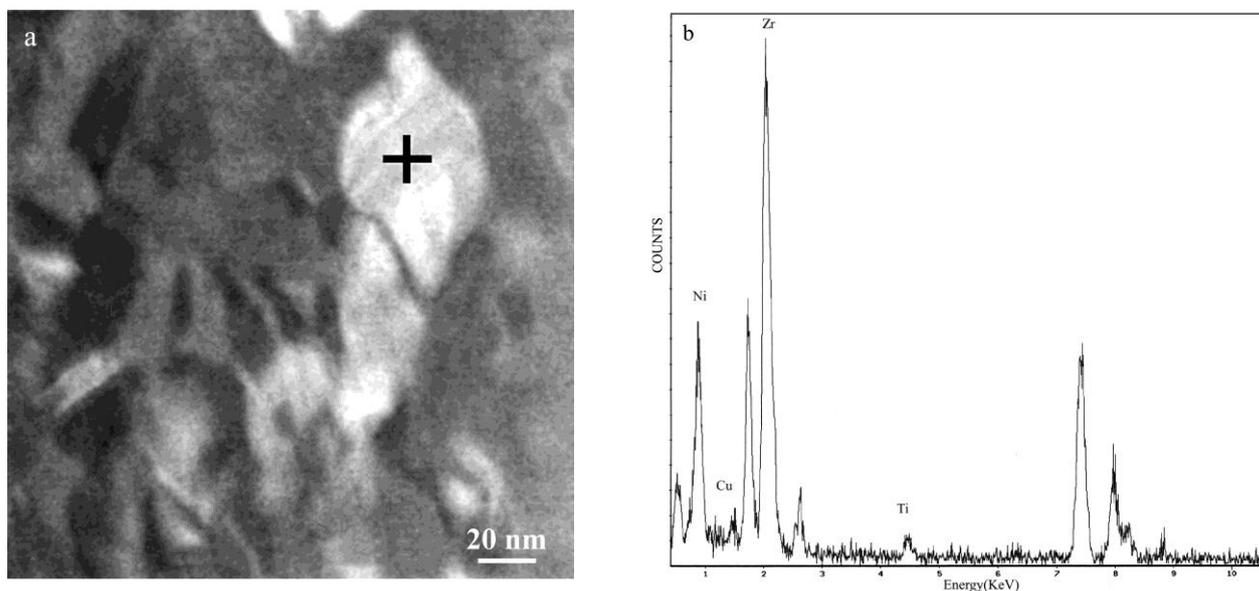


Рис. 4.7 Микрофотография образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после изотермической выдержки при 773 К (а) и спектр элементного состава (б)

Проведенный расчет показал, что наилучшее соответствие экспериментальной и расчетной дифрактограмм достигается при условии, что фаза с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$  имеет состав  $Zr_{47}Ti_{16}Cu_{14}Ni_{23}$ . В этом случае позиции Zr заняты атомами Zr ( $R = 1.60 \text{ \AA}$ ) и наиболее близкими по размерам атомами Ti ( $R = 1.45 \text{ \AA}$ ), атомы меди ( $R = 1.278 \text{ \AA}$ ) и никеля ( $R = 1.245 \text{ \AA}$ ) занимают позиции атомов Al ( $R = 1.431 \text{ \AA}$ ) и Co ( $R = 1.253 \text{ \AA}$ ) в структурном типе  $Zr_6CoAl_2$ . Фаза  $ZrTi(Ni,Cu)$  имеет химический состав  $Zr_{49}Ti_6Cu_{11}Ni_{34}$ .

В работе [107], было показано, что кристаллизация аморфного сплава  $Zr_{66.4}Cu_{10.5}Ni_{8.7}Al_8Ti_{6.4}$  приводит к образованию квазикристаллической фазы, причем в закристаллизованном образце эта фаза является единственной, т.е. ее химический состав соответствует составу сплава. Этот состав близок к наблюдаемому нами составу 3 ( $Zr_{65}Ti_3Cu_{10.5}Ni_{21.5}$ ), поэтому можно предположить, что именно этот состав отвечает квазикристаллической фазе.

Таким образом, мы можем заключить, что наблюдаемые нами фаза с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$  имеет состав  $Zr_{47}Ti_{16}Cu_{14}Ni_{23}$ , фаза  $ZrTi(Cu,Ni)$  имеет состав  $Zr_{49}Ti_6Cu_{11}Ni_{34}$ , а квазикристаллическая фаза –  $Zr_{65}Ti_3Cu_{10.5}Ni_{21.5}$ .

Наблюдаемые в литературе различия в параметрах решеток, очевидно, обусловлены широкой композиционной областью существования фаз и, естественно, различающимся химическим составом.

#### 4.2. Фазовые превращения при нагреве в массивных аморфных сплавах на основе Fe. Формирование нанокристаллической структуры

Изучение фазовых превращений при нагреве, определение состава фаз, образовавшихся при кристаллизации массивных аморфных сплавов на основе Zr, взаимного расположения выделений и степени совершенства структуры, установление условий формирования нанокристаллической структуры исследовались на примере сплава состава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .

##### 4.1.1. Последовательность образования фаз и их структура

Исследуемые образцы после получения были аморфными. По кривой ДСК исходного сплава, приведенной на рис. 4.8, были определены температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ) и энтальпия кристаллизации ( $\Delta H$ ):  $T_g = 748$  К,  $T_x = 771$  К и  $\Delta H = 103.3$  Дж/г.

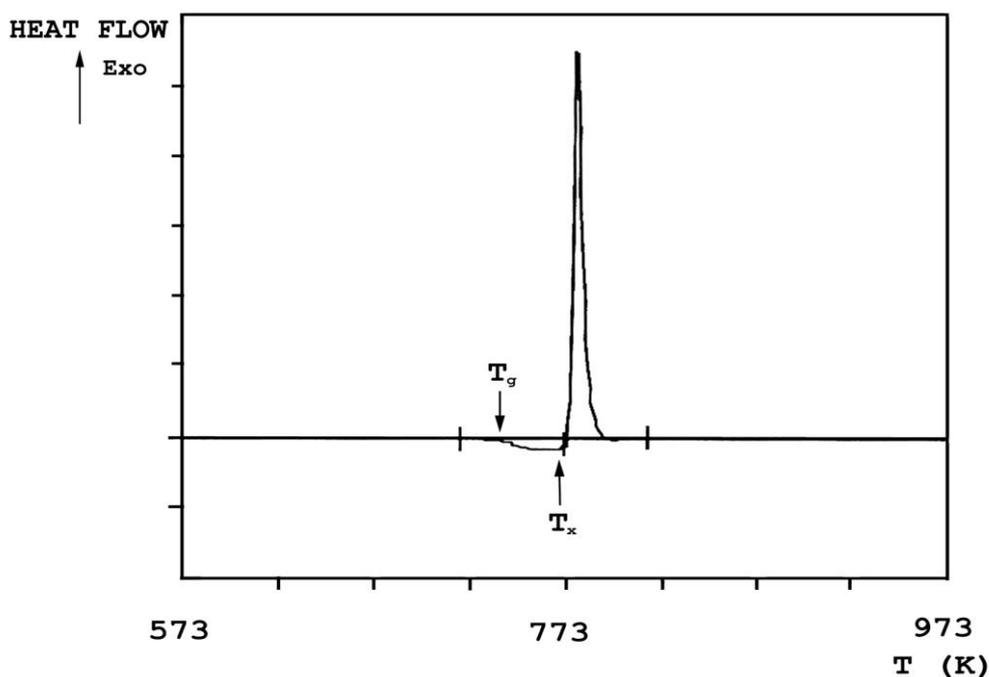


Рис. 4.1 ДСК-кривая аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$

Полученное значение  $\Delta H$  и вид кривых ДСК сплава являются типичными для кристаллизации металлических стекол. На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры.

Отжиги при температуре 723 К, которая ниже температуры стеклования ( $T_g = 748$  К) в течение длительного времени (1000 часов и больше), не привели к образованию нанокристаллической структуры.

В процессе отжига при температуре 783 К в течение 10 часов, а также при большей длительности термообработки в сплаве образуется нанокристаллическая структура. Эта температура выше температуры стеклования и находится в области, соответствующей начальным участкам максимума на термограмме. На рис. 4.9 показаны микроструктура и электронограмма (вставка) образца, отожженного при температуре 783 К в течение 10 часов.

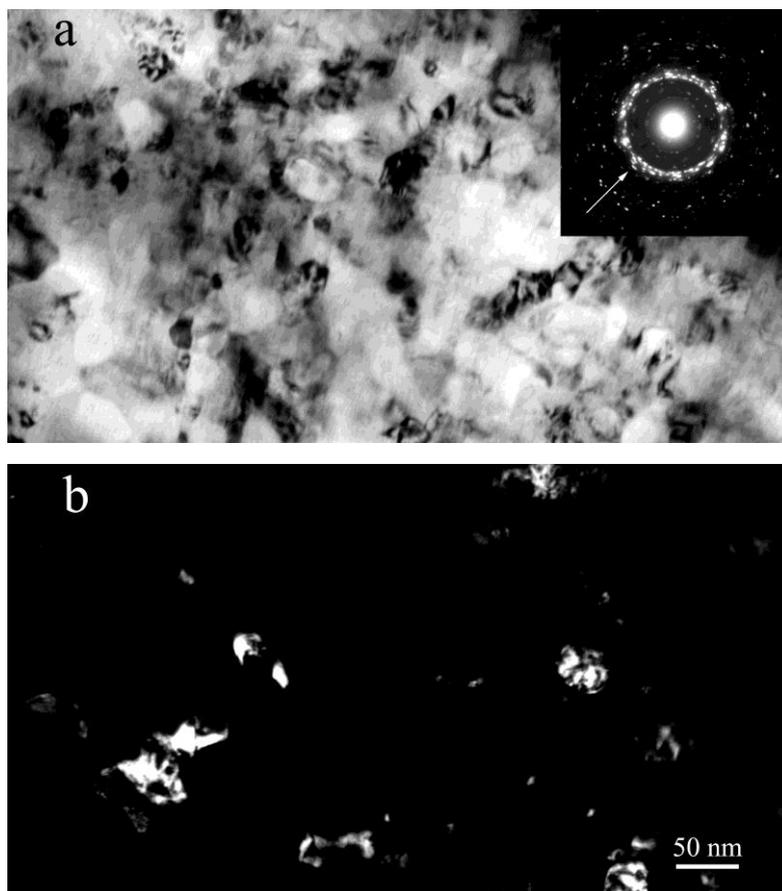


Рис. 4.9 Микроструктура образца сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 К в течение 10 часов. а - светловое изображение, б - темновое изображение

На электронограмме видно множество отдельных рефлексов. На темнопольном изображении (рис. 4.9б), полученном в рефлексе, указанном стрелкой (вставка на рис. 4.9а), видны многочисленные кристаллические неравноосные выделения размером 30 – 40 нм.

На рис. 4.10 представлены дифрактограммы образцов исследуемого сплава, отожженных в течение 10 и 140 часов при температуре 783 К (кривые а и б, соответственно).

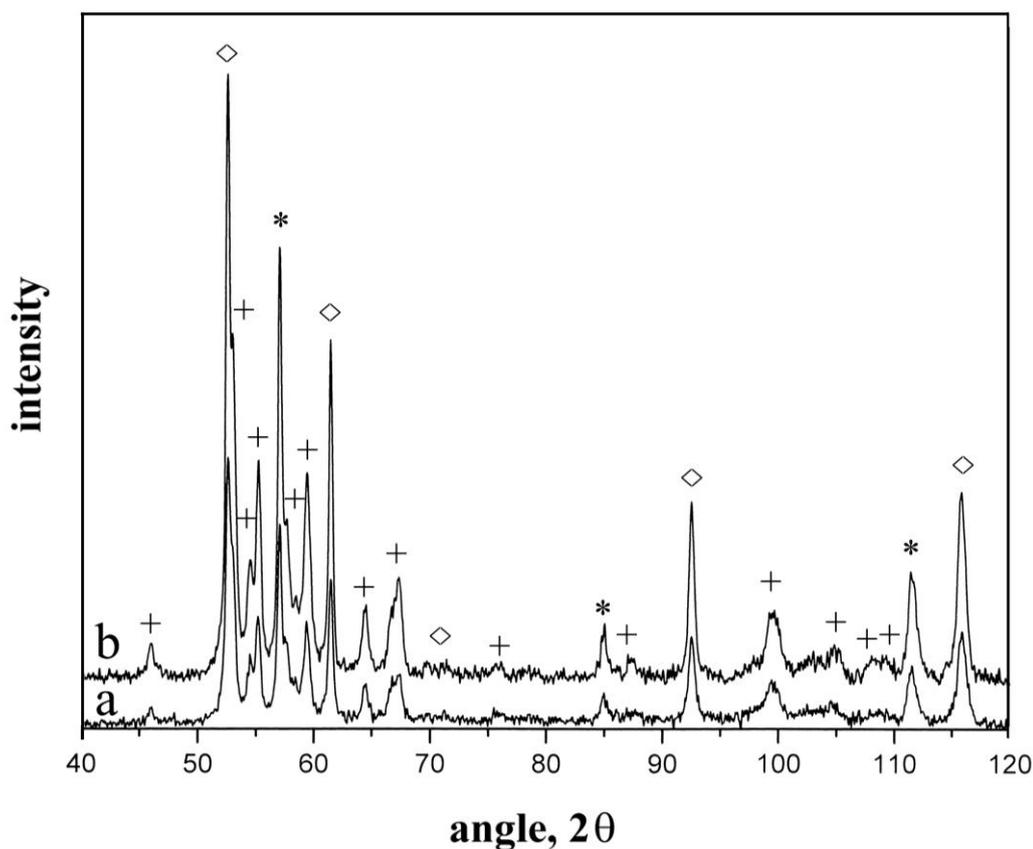


Рис.4.4 Дифрактограмма образца сплава сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 К в течение 10 (а) и 140 (б) часов. ОЦК фаза обозначена звездочкой, фаза типа  $Fe_3P$  – крестиком, фаза  $Fe_3AlC$  – ромбиком

*После таких отжигов образцы являются полностью закристаллизованными. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что они содержат три кристаллические фазы: две кубические и тетрагональную. Первая из кубических фаз имеет ОЦК решетку (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ) с параметром ячейки  $a = 0.2872$  нм, что соответствует  $\alpha - Fe$ . Вторая кубическая фаза имеет пространственную*

группу  $R\bar{3}m$  и период решетки  $a = 0.3794$  нм, что близко к литературным данным для фазы  $Fe_3AlC$  [108]. Третья фаза может быть описана тетрагональной решеткой с пространственной группой  $I\bar{4}$ , подобной решетке известной фазы  $Fe_3P$ , но с несколько измененными параметрами ячейки ( $a = 0.8987$  нм,  $c = 0.4434$  нм).

#### 4.2.2. Состав фаз

Согласно дифракционным данным, наблюдаемая фаза с решеткой типа  $Fe_3P$  имеет такую же тетрагональную решетку, что и фазы  $Fe_3V_{0.63}P_{0.37}$  с параметрами решетки  $a = 0.8812$  нм,  $c = 0.4375$  нм [109] и  $Fe_3V_{0.49}P_{0.51}$  ( $a = 0.888$  нм,  $c = 0.4406$  нм) [110], а также известная тетрагональная фаза  $Fe_3P$  с параметрами ячейки  $a = 0.91$  нм,  $c = 0.4459$  нм [108]. Используя эти данные для тетрагональных фаз, можно построить концентрационную зависимость параметров решетки для кристаллической фазы  $Fe_3V_xP_{1-x}$ , которая показана на рис. 4.11.

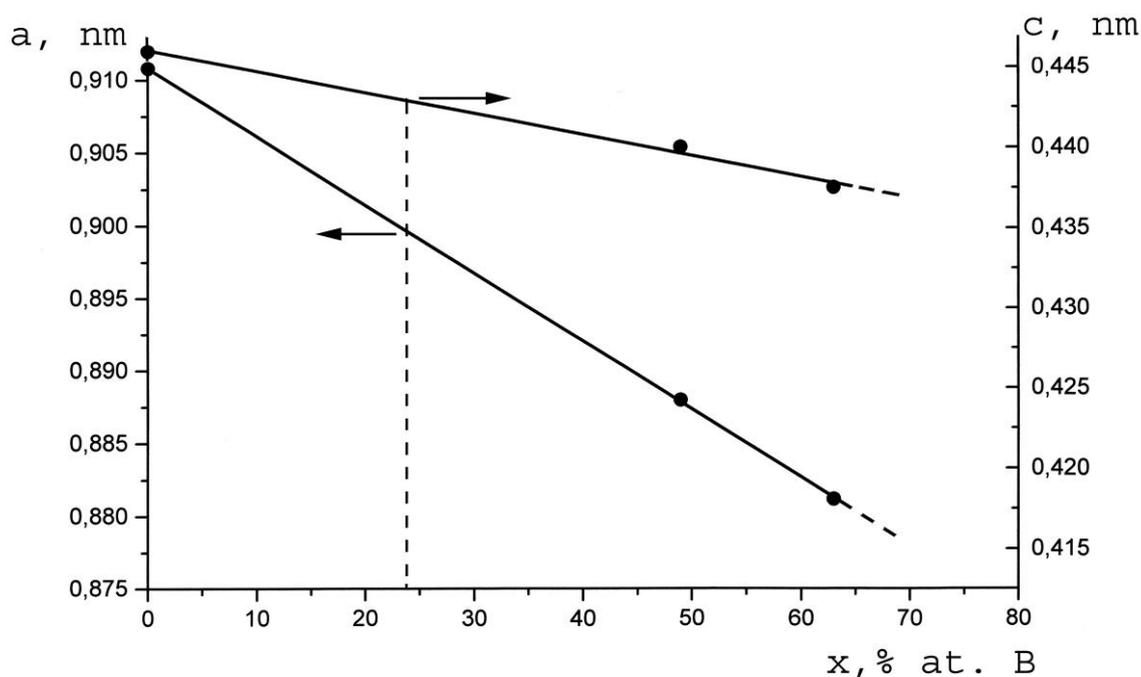


Рис. 4.11 Изменение параметров  $a$  и  $c$  решетки тройной фазы  $Fe_3V_xP_{1-x}$  в зависимости от содержания  $V$

Из построенной зависимости следует, что образующаяся фаза может иметь состав близкий к  $Fe_3V_{0.24}P_{0.76}$ , т.е. содержать около 19 ат.% P.

Непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа был проведен локальный рентгеноспектральный анализ химического состава отдельных нанокристаллов. На рис. 4.12 приведены микрофотографии, полученные методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии, с образцов, подвергнутых изотермическому отжигу при 783 К в течение 10 часов (крестиком и квадратиком показаны места, с которых проводился анализ) и соответствующий спектр элементного состава (анализ проводился в геометрии «на просвет»).

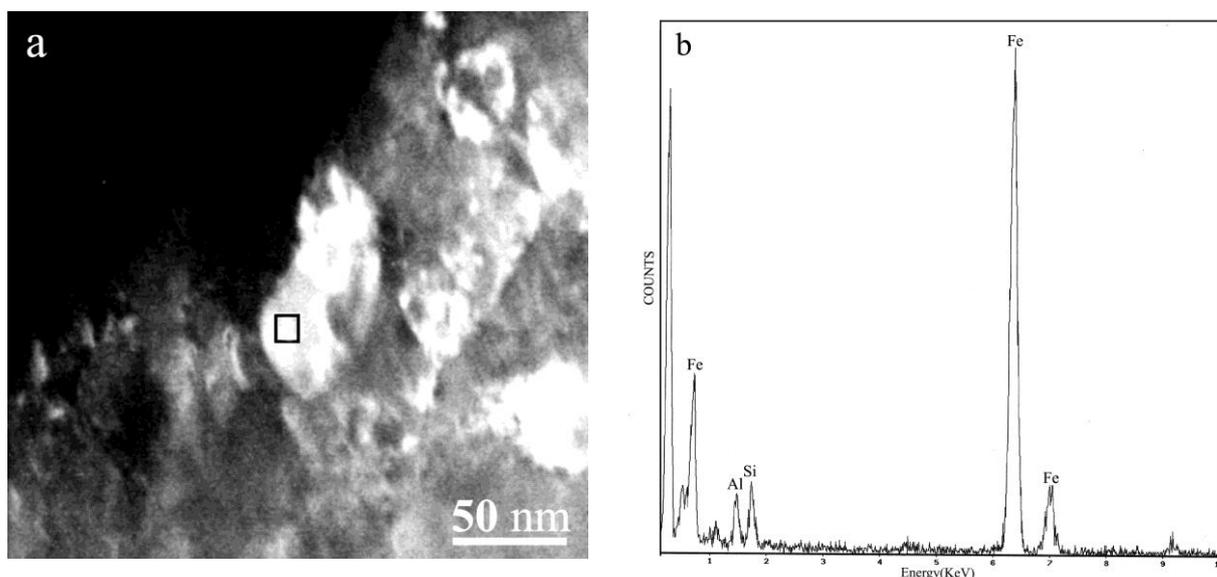


Рис. 4.12 Микрофотография образца сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 К в течение 10 часов (а) и соответствующий спектр элементного состава (б)

Структура представляет собой смесь кристаллических частиц разных фаз, размер частиц не превышает 40 нм. Характерный химический состав зерен разных фаз без учета легких элементов В и С, усредненный по нескольким измерениям и нормированный на 100 %, приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1

№ состава частиц	Содержание элементо ат. %				
	в,				
	Fe	Si	Al	Ga	P
1	84.5	8	6	0.5	1
2	79.5	2.5	1.5	0.5	16

Как видно из таблицы 1, высокое содержание фосфора наблюдалось в частицах состава 2. В частицах этого типа присутствуют также атомы Al, Ga и Si, размер которых больше, чем размер атомов P. Растворение этих компонентов в решетке также приводит к увеличению параметра решетки тетрагональной фазы, поэтому содержание в ней фосфора должно быть меньше 19 ат.% и может соответствовать составу 2. Таким образом, вполне естественно предположить, что состав частиц 2 отвечает тетрагональной фазе.

Как видно из таблицы 4.1 в сплаве содержится меньшее количество Ga и большее количество Si по сравнению с исходным составом сплава. Такое различие, скорее всего, вызвано тем, что состав исходного сплава указывался по шихте. Небольшое отклонение истинного состава сплава от шихтового подтверждается также и результатами микроанализа исходного аморфного сплава.

Было проведено компьютерное моделирование структуры и расчет интенсивностей рассеяния от кристаллических фаз предполагаемого состава с последующим сопоставлением рассчитанных и экспериментальных кривых. Проведенный анализ показал, что дифрактограммы с высокой степенью точности описываются тремя указанными выше фазами, причем их соотношение после 10-часового отжига следующее: 57% фазы типа  $Fe_3P$ , 30 % фазы  $Fe_3AlC$  и 13 % ОЦК фазы.

В частицах состава 1 практически нет фосфора, однако присутствует значительное количество алюминия, что позволяет приписать этот состав кубической фазе  $Fe_3AlC$ , в которой, по-видимому, находится основная часть алюминия и весь углерод, присутствующих в сплаве. Следует отметить, что предположение о наличии этой фазы в закристаллизованных образцах подтверждается и магнитными измерениями. Как видно из рис. 6 намагниченность насыщения достигает минимума при времени отжига 20 часов. При дальнейшем увеличении продолжительности отжига намагниченность насыщения возрастает, в то время как фазовый состав не меняется. Известно [111], что подобная зависимость может быть характерна

для фазы  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ , в которой термообработка может приводить к упорядочению по алюминию и углероду и образованию разных субструктурных состояний, различающихся химическим составом и степенью атомного порядка [112]. Подобные процессы упорядочивания в фазе  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  приводят к изменению ее магнитных свойств. Более подробно магнитные свойства образцов будут обсуждены в главе 5.2.

На этом этапе анализа остается непонятной ситуация с ОЦК фазой, поскольку параметр ее решетки практически соответствует чистому  $\alpha\text{-Fe}$ , в то время как анализ химического состава не выявил нанокристаллических частиц такого состава. Если использовать данные по компьютерному моделированию структуры и предположение о том, что весь углерод находится в фазе  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ , а бор – в тетрагональной фазе  $\text{Fe}_3\text{V}_{0.24}\text{P}_{0.76}$ , то легко подсчитать, что в сплаве состава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  третья фаза (ОЦК) должна иметь состав, очень близкий к составу частиц 1. Проведенные оценки параметра решетки согласуются с проделанным расчетом: для фазы этого состава растворение в соответствующих количествах более крупных атомов Al ( $R_{\text{Al}} = 0.143$  нм по сравнению с  $R_{\text{Fe}} = 0.124$  нм) компенсируется растворением более мелких атомов (всех остальных компонентов сплава), вследствие чего параметр решетки практически не меняется. Следует отметить, что такой расчет изменений параметра решетки является лишь оценочным и может быть использован при небольшой концентрации растворенных компонентов. Эти оценки предполагали отсутствие или крайне незначительное растворение углерода и бора в ОЦК фазе, что согласуется с диаграммами состояния Fe-C и Fe-B. Концентрация других компонентов, в частности Al, Si, Ga укладывается в пределы растворимости этих элементов в  $\alpha\text{-Fe}$  (~ 20, 10 и 18 ат.% при 500°C, соответственно) [113].

При увеличении продолжительности отжига до 140 часов структура и фазовый состав образцов не меняются. После 140-часового отжига наблюдается только небольшое увеличение размеров нанокристаллов, что приводит к уменьшению полуширины отражений на рентгенограммах.

### 4.3. Выводы

На основании проведенных исследований фазовых превращений при кристаллизации массивных аморфных сплавах  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  и  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ , можно сделать следующие выводы:

- образование нанокристаллической структуры в массивных аморфных сплавах  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  и  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  происходит при температурах выше температуры стеклования, т.е. из состояния переохлажденной жидкости;

- нанокристаллическая структура в каждом из исследуемых сплавов состоит из трех фаз с размером зерен до 50 нм;

- нанокристаллизация в сплаве на основе Zr проходит в две стадии: сначала начиная с температуры  $T = 685$  К образуются нанокристаллы фазы с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$ , размером до 10 нм, а при более высоких температурах ( $T = 773$  К и выше) идет параллельное образование гексагональной фазы со структурой типа  $MgZn_2$  и квазикристаллической;

- установлен состав образующихся фаз: фаза со структурой типа  $MgZn_2$  имеет состав  $Zr_{49}Ti_6Cu_{11}Ni_{34}$ , фаза со структурой типа  $Zr_6CoAl_2$  –  $Zr_{47}Ti_{16}Cu_{14}Ni_{23}$  и квазикристаллическая фаза отвечает составу  $Zr_{65}Ti_3Cu_{10.5}Ni_{21.5}$ ;

- нанокристаллизация сплава на основе Fe происходит путем практически одновременного образования трех фаз из аморфной матрицы: фазы с решеткой типа  $Fe_3P$  (пространственная группа  $I\bar{4}$ ), ОЦК фазы (пространственной группой  $Im\bar{3}m$ ) и фазы с решеткой типа  $Fe_3AlC$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ );

- установлен состав фаз, выделившихся при кристаллизации: фаза с решеткой типа  $Fe_3P$  имеет состав  $Fe_{74}Al_{2.5}P_{15}Ga_{0.5}B_6Si_2$ , ОЦК фаза –  $Fe_{84}Al_{6.5}P_1Ga_{0.5}Si_8$  и фаза с решеткой типа  $Fe_3AlC$  отвечает составу  $Fe_{66.5}Al_6P_1Ga_{0.5}C_{20}Si_6$ .

## 5. Физические свойства массивных аморфных и нанокристаллических сплавов

*В работе исследованы магнитные и механические свойства сплавов, структура и структурные изменения с температурой в которых описаны в главе 4.*

### 5.1. Механические свойства массивных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе Zr

Массивные аморфные сплавы были синтезированы в ряде систем [7, 10, 11]. Среди этих металлических стекол особенно интересны сплавы на основе Zr, так как они обладают уникальными механическими свойствами, например, некоторые сплавы на основе циркония имеют большой предел текучести, равный 840-2100 МПа, величину упругой деформации ~4%, большую пластичность и хорошую коррозионную стойкость [114].

Механические свойства сплавов на основе Zr при повышенных температурах и их корреляция со структурой, фазовым составом и структурой поверхностей разрушения исследовались на примере состава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ .

#### 5.1.1. Зависимости пластичности, предела прочности и предела текучести сплава $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ от температуры и их корреляция со структурой

Как было показано в главе 4.1, кристаллизация аморфного сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  проходит в две стадии. По кривой ДСК (рис. 4.1) были

определены: температура начала кристаллизации (соответственно. Температуры начала и второй стадии кристаллизации), температура начала разрыва (UTS) и температура начала текучести (UTS) и температура начала текучести аморфного сплава (UTS) и температура начала текучести кристаллизованного сплава. На рис. 5.1

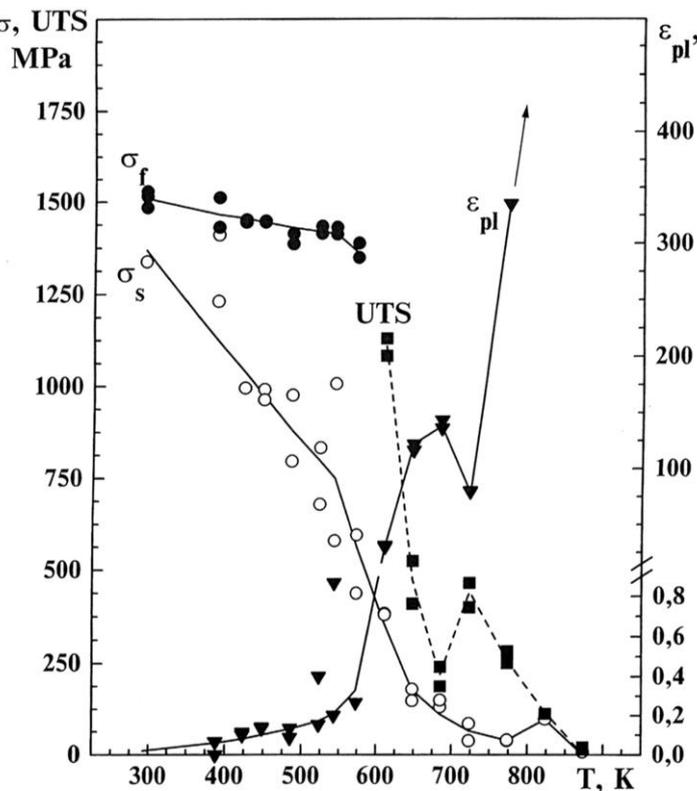


Рис. 5.1 Температурные зависимости UTS, пределов прочности ( $\sigma_f$ ) и текучести ( $\sigma_s$ ) и пластичности ( $\delta$ )

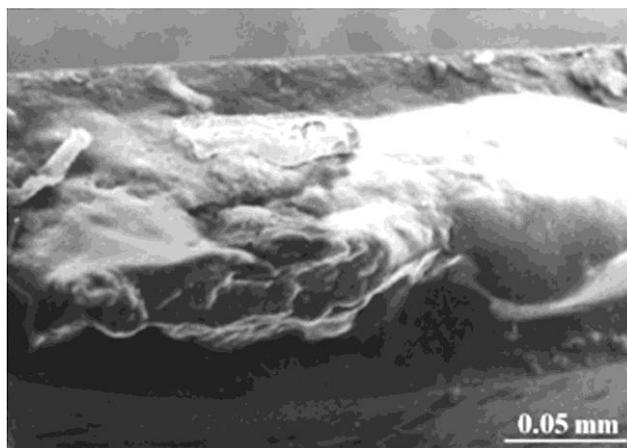
Видно, что предел текучести и предел прочности монотонно уменьшаются с ростом температуры во всем интервале исследуемых температур. При этом скорость уменьшения предела текучести выше, чем скорость уменьшения предела прочности.

Такое поведение  $\sigma_{0.2}(T)$  и  $\sigma_f(T)$  позволяют предположить, что при пониженных температурах ( $\sim 100$  К) наблюдается хрупко–вязкий переход. Эту температуру можно определить соответствующей экстраполяцией температурных зависимостей  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_f$ .

Как видно из рис. 5.1, температурную зависимость пластичности можно условно разбить на три интервала. Первый температурный интервал (293 – 685 К) соответствует монотонному увеличению пластичности. Во втором температурном интервале (685 – 725 К) происходит уменьшение пластичности. Третий температурный интервал (725 – 823 К) соответствует резкому увеличению величины  $\delta$ .

#### 5.1.1.1. Температурный интервал механических испытаний 293 – 685 К

На рис. 5.2 показаны фотографии поверхностей разрушения образцов сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после испытаний на растяжение при температурах 293 К, 388 К, 685 К.



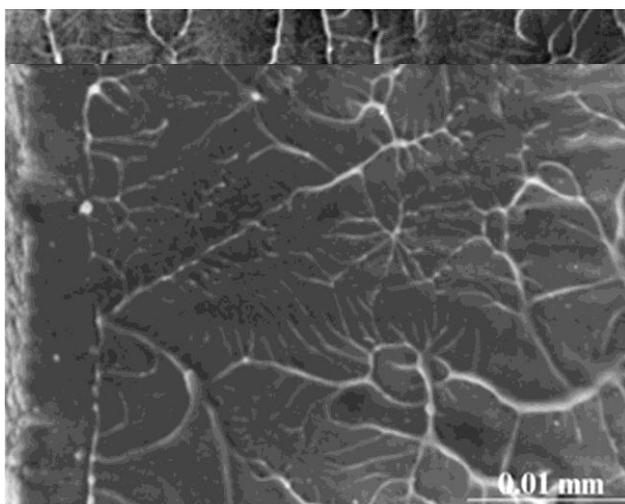
а

б

в

Рис. 5.2 Поверхности разрушения образцов сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после испытаний на растяжение при температурах 293 К (а), 388 К (б) и 685 К (в)

Видно сильное различие в структуре изломов при разных температурах. Из-за отсутствия на диаграмме  $\delta(T)$  при  $T = 293$  К заметной пластической деформации ( $< 0.1$  %) и по виду излома (рис. 5.2а), на котором отсутствуют признаки, характерные для вязкого разрушения образцов, можно



предположить, что при  $T = 293$  К образец разрушился хрупким образом. Начиная с температуры испытания  $T = 388$  К, поверхности разрушения имеют ярко выраженную венную структуру (рис. 5.2б). Данная структура обычно образуется при одноосном разрушении образцов, когда разрушение происходит вдоль плоскостей полос сдвига, а не по плоскости, нормальной к оси растяжения, в которой существует максимальная нормальная компонента напряжений. Морфология поверхностей разрушения в интервале температур от  $T = 388$  К до 573 К существенно не меняется.

Выше  $T = \sim 575$  К (температура близкая к  $T_g$ ) пластичность начинает медленно расти. При данной температуре происходит переход от гетерогенной деформации к гомогенной. С последующим увеличением температуры пластичность резко возрастает и достигает своего промежуточного максимума ( $\delta = 140$  %) при 685 К. При этом происходит уменьшение плотности венной структуры (рис. 5.3в).

Сопоставим данные механических испытаний с результатами структурных исследований.

Образцы, деформируемые в температурном интервале 293 – 611 К, после механических испытаний были аморфными. На дифрактограммах образцов после испытаний при температурах 293 К, 573 К и 611 К присутствуют только широкие диффузные пики, соответствующие аморфной структуре (рис. 5.3).

После испытаний при температуре выше 648 К образцы были частично или полностью кристаллическими. На рис. 5.4 показана микроструктура и электронограмма (вставка) из рабочей части образца после испытаний на растяжение при  $T = 685$  К.

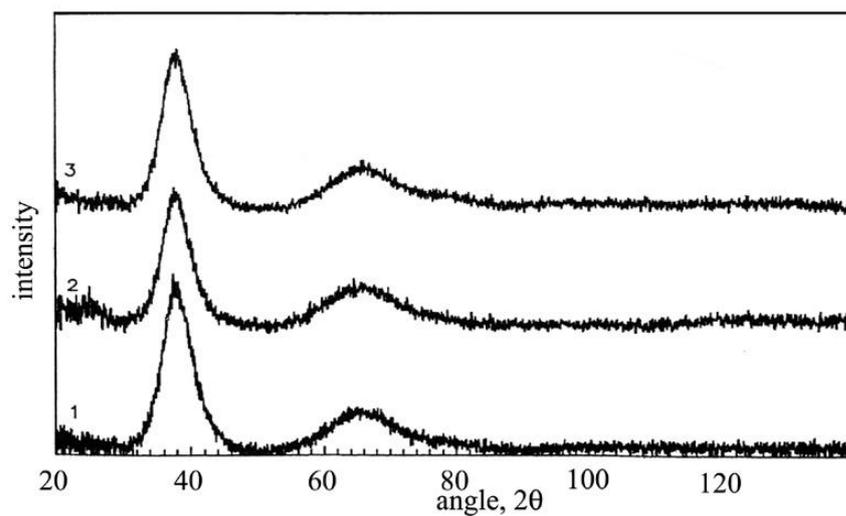


Рис. 5.3 Дифрактограммы образцов после механических испытаний при 293 К (1), 573 К (2) и 611 К (3)

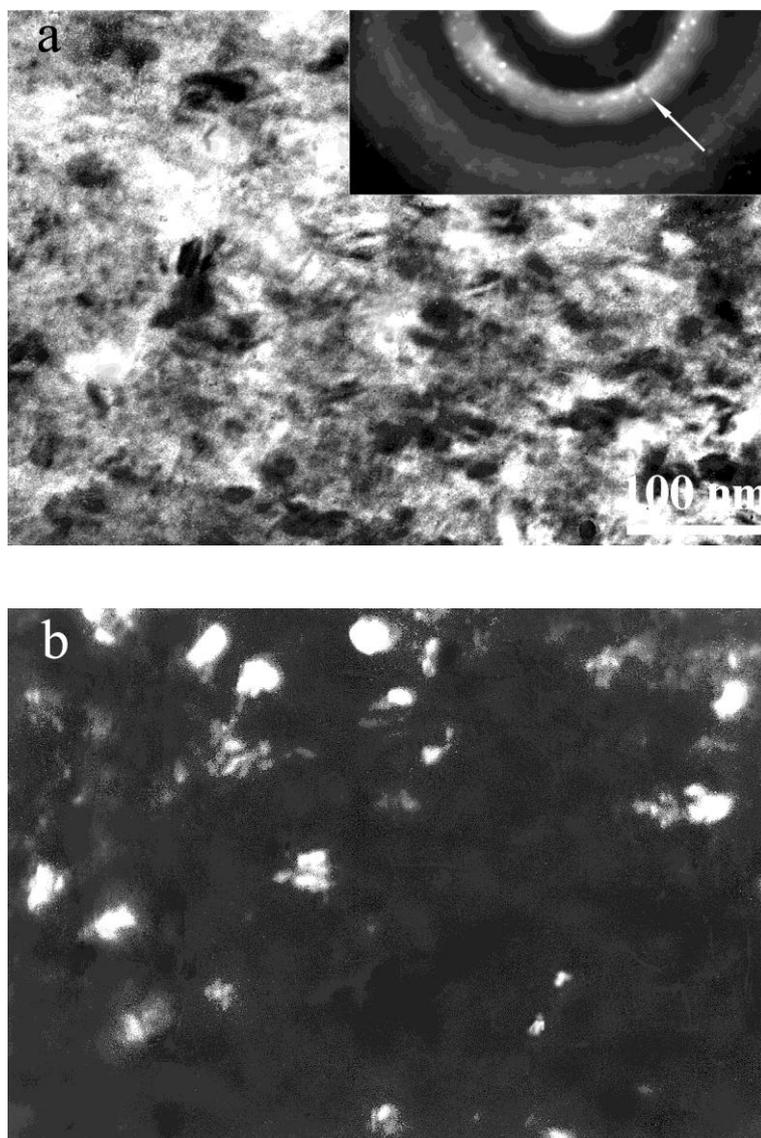


Рис. 5.4 Микроструктура из рабочей части образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18}$  после испытаний на растяжение при  $T = 685$  К. а – светлопольное изображение, б - темнопольное изображение

На электронограмме такого образца видно диффузное гало и небольшое количество отдельных рефлексов на нем. На темнопольном изображении (рис. 5.4б), полученном в рефлексе, указанном стрелкой (вставка на рис. 5.4а), видно наличие небольшого количества мелких кристаллических неравноосных выделений размером 10 – 20 нм. Т.е. структура таких образцов состоит из аморфной матрицы и нанокристаллов (которых сравнительно небольшое количество), распределенных в ней. Тогда можно предположить, что в интервале температур от 293 до 685 К механические свойства контролируются аморфной матрицей. Рост  $\delta$  до 140 % при повышении температуры с  $T = 593$  до 685 К (аморфная фаза все еще является основной) обусловлен температурной зависимостью пластичности аморфной фазы от температуры. Когда температура механических испытаний превышает 600 К ( $\sim T_g$ ), сплав находится в состоянии переохлажденной жидкости. Как известно, при переходе через температуру стеклования меняются физические и термодинамические свойства сплава. Так, например, при переходе через температуру стеклования вязкость уменьшается по величине примерно на 5 – 6 порядков (рис. 5.5) [80].

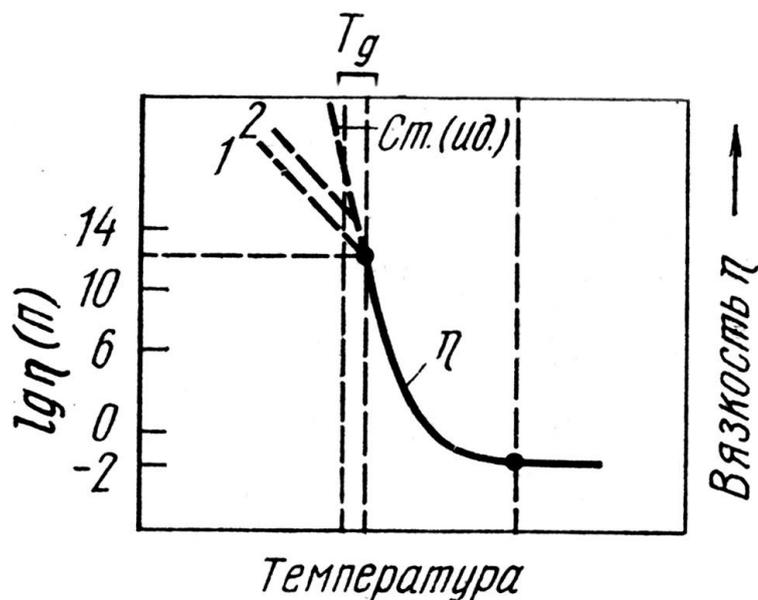
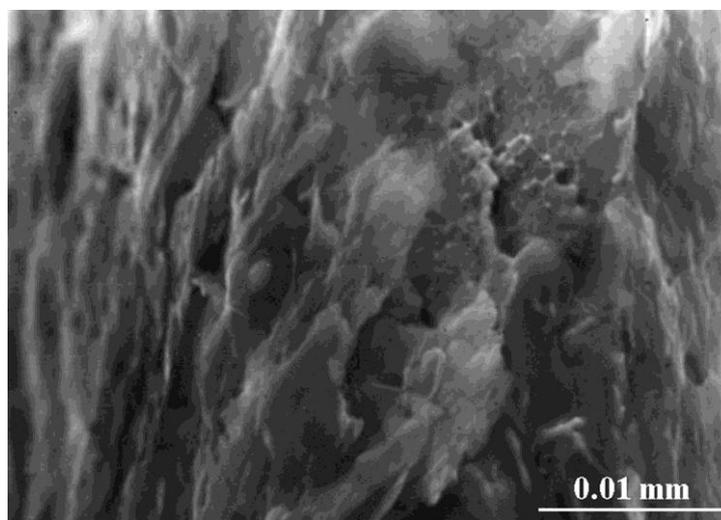


Рис. 5.5 Изменение вязкости металлического стекла с температурой (Ст. (ид.) – идеальное стекло,  $T_1 > T_2$ )

Поэтому, можно предположить, что в данном состоянии деформация совершается вязким ньютоновским течением и, следовательно, относительное удлинение возрастает.

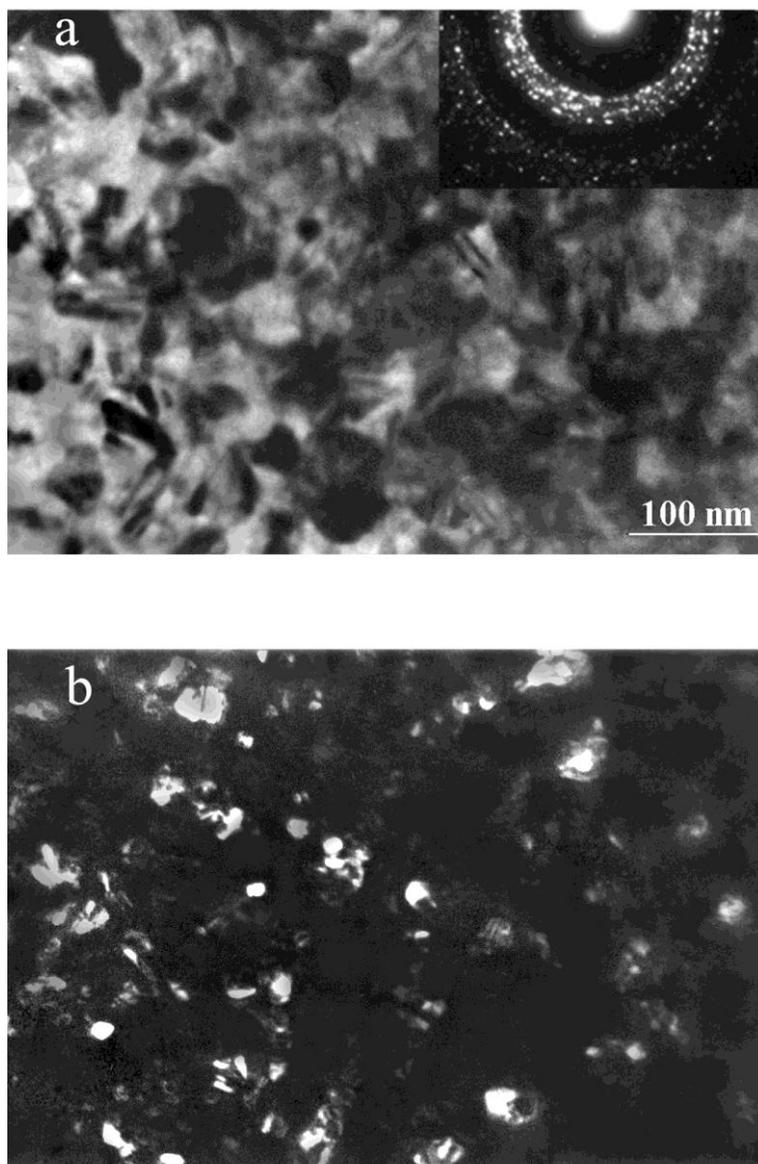
#### 5.1.1.2. Температурный интервал механических испытаний 685 – 725 К

При повышении температуры с 685 К до  $T = \sim 725$  К пластичность немного уменьшается (до 80 %) и одновременно происходит увеличение предела прочности с  $\sim 250$  до  $\sim 500$  МПа. При этом наблюдается резкое изменение структуры излома образцов. На поверхности разрушения образца при  $T = 723$  К (рис. 5.6) почти отсутствует венная структура.



*Рис. 5.6 Поверхности разрушения образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после испытаний на растяжение при температуре 723 К*

Как было показано в главе 4.1, отжиг сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  приводит к образованию трех кристаллических фаз. На рис. 5.7 показана микроструктура образца после деформации при температуре 723 К (начало второго пика на кривой ДСК). На электронограмме видно большое количество отдельных рефлексов и слабое остаточное гало. Как видно из темнопольного изображения (рис. 5.7б), полученного в рефлексе, указанном стрелкой (вставка на рис. 5.7а), при данной температуре сплав имеет нанокристаллическую структуру, размер зерна которой не превышает 30 нм. При этом сплав почти полностью закристаллизовался.



*Рис. 5.7а. Микроструктура из рабочей части образца сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  после испытаний на растяжение при  $T = 723$  К. а - (светлопольное изображение, b - темнопольное изображение*

В данном случае, механические свойства сплава должны в большей степени определяться кристаллической фазой. Тогда уменьшение пластичности в температурном интервале от 685 до 725 К можно объяснить тем, что пластичность кристаллической фазы меньше пластичности аморфной фазы, находящейся в состоянии переохлажденной жидкости.

#### 5.1.1.3. Температурный интервал механических испытаний 725 – 825 К

При механических испытаниях выше  $T = 725$  К происходит резкое увеличение пластичности. При  $T = \sim 775$  К относительное удлинение достигает величины  $\sim 335$  % и при последующем повышении температуры возрастает до

~400 %. В температурном интервале 725 – 825 К сплав имеет нанокристаллическую структуру с размером зерна, не превышающим 50 нм. Такой рост пластичности должен быть обусловлен соответствующей температурной зависимостью относительного удлинения нанокристаллической фазы. Рассмотрим возможные механизмы деформации таких образцов. Как было определено ранее (глава 4.1), кристаллизация образцов сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  приводит к образованию трех фаз: гексагональной фазы состава  $Zr_{47}Ni_{23}Cu_{14}Ti_{16}$  с периодами решетки  $a = 0.793$  нм и  $c = 0.331$  нм (структурный тип  $Zr_6CoAl_2$ , пространственная группа  $P6_2m$  (189)), гексогональной фазы состава  $Zr_{49}Ni_{34}Cu_{11}Ti_6$  с параметрами ячейки  $a = 0.524$  нм,  $c = 0.854$  нм (структурный тип  $MgZn_2$ , пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) и квазикристаллической фазы состава  $Zr_{65}Cu_{10.5}Ni_{21.5}Ti_3$ . При этом в исследуемом сплаве квазикристаллической фазы сравнительно небольшое количество, а размер ее выделений довольно малый.

Как известно, наиболее распространенный вид деформации – скольжение – связан с движением дислокаций. Если в данном случае деформация осуществляется скольжением дислокаций, то в гексогональной решетке это должны быть дислокации с векторами Бюргерса  $b = 1/3a\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (скольжение осуществляется в плоскостях  $\{0001\}$ ). Величина вектора Бюргерса в данном случае равна параметру решетки  $a$ . При зарождении дислокаций (по механизму Франка–Рида или другому механизму) размер дислокационной петли не превышает в среднем  $10^2b$  [115]. В нашем случае это расстояние составляет 79.3 нм для фазы с решеткой типа  $Zr_6CoAl_2$  и 52.4 нм для фазы с решеткой типа  $MgZn_2$ . В то же время размер кристаллов в соответствие с экспериментальными данными при механических испытаниях в температурном интервале 773 – 823 К меньше этих значений. Следовательно, скорее всего, механизм деформации другой. Таким механизмом может быть зернограничное проскальзывание. В подтверждение обоснованности этого предположения можно привести и соответствующие литературные данные. Так, например, в

[116] описана деформация нанокристаллической меди, основным механизмом которой является зернограничное проскальзывание.

### 5.1.2. Особенности структуры деформируемых образцов сплава $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$

Как уже говорилось в главе 5.1.1. после испытаний при температуре выше 648 К образцы были частично или полностью кристаллическими. Скорость нагружения составляла  $0.0156 \text{ мин}^{-1}$ , это значит, что образцы находились при этой температуре до разрыва приблизительно 90 мин. Образец, как было описано в главе 2.3, состоит из двух частей: рабочей (деформируемой) части и частей, которые находятся в захватах испытательной машины. Эти части образца не подвергаются деформации. Оказалось, что во время испытаний на растяжение рабочая часть образцов кристаллизуется раньше части в держателях. Эта разница наиболее заметна в образцах после механических испытаний при температуре 685 К (рис. 5.8).

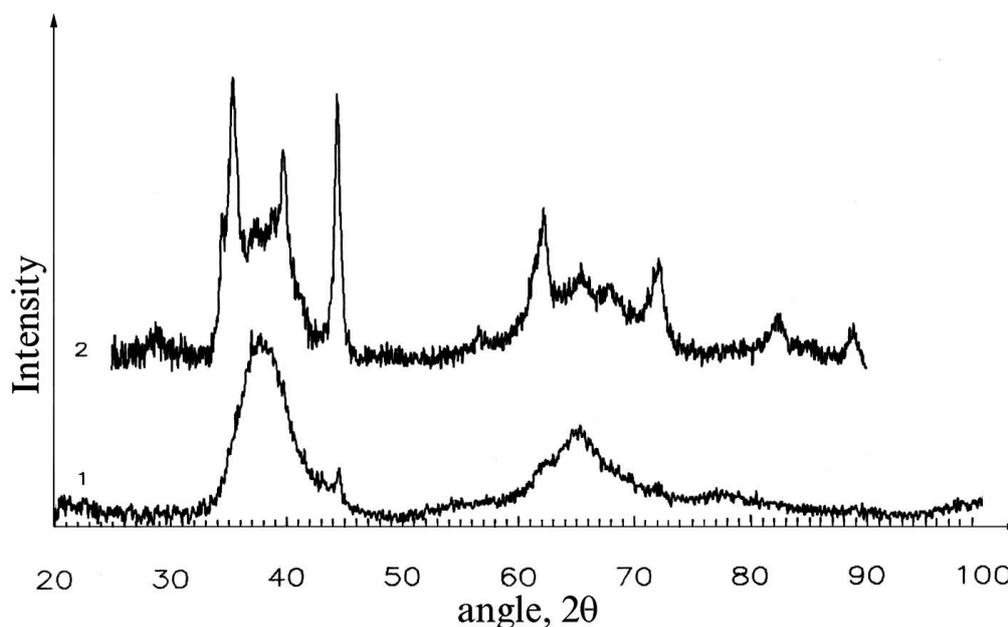
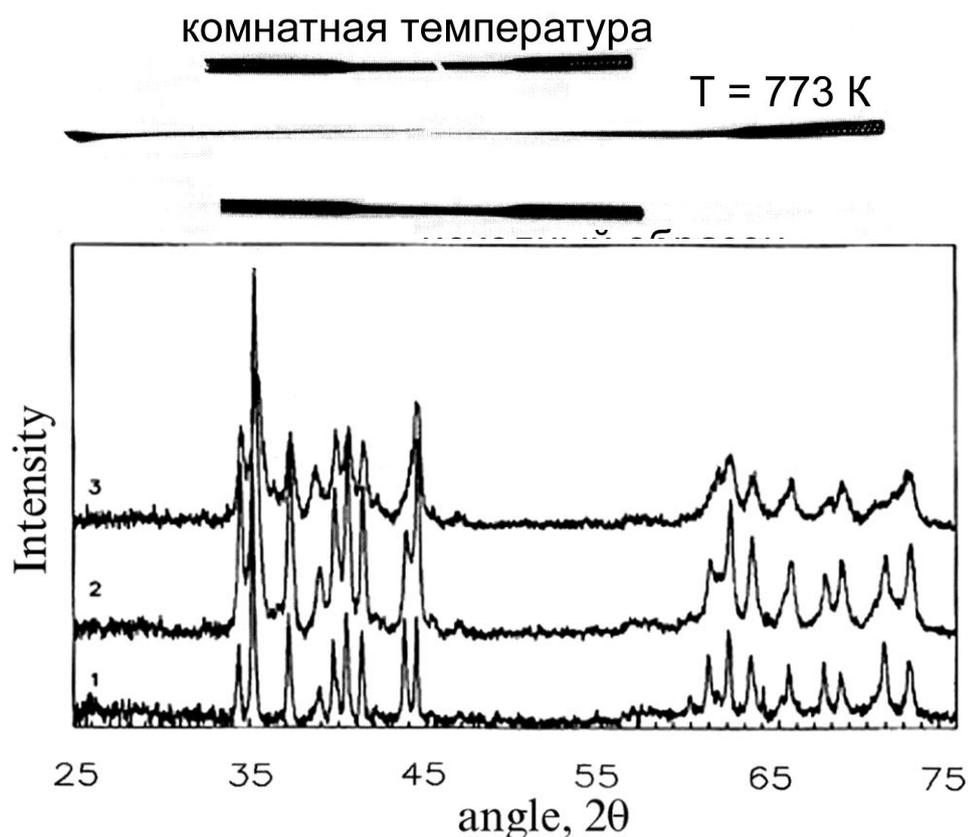


Рис. 5.8 Дифрактограммы образцов после механических испытаний при 685 К (1 – часть в захватах, 2 – деформируемая часть)

Видно, что структура части образца, находящаяся в держателе (кривая 1) отличается от структуры деформируемой (рабочей) части (кривая 2). Часть в держателе имеет практически аморфную структуру, в то время как характер пиков на рентгеновской кривой рабочей части образца указывает на то, что прошла частичная кристаллизация. При этом деформируемая часть образца в

большей степени кристаллизуется в области, которая находится вблизи места разрыва, чем в области рядом с держателями. Данная разница наиболее заметна для образцов после деформации при температурах выше 723 К. При испытаниях на растяжение при этих температурах происходит наибольшее удлинение образцов (рис. 5.9).

*Рис. 5.9 Изменение длины образцов в зависимости от температуры механических испытаний*



На рис. 5.10 показаны дифракционные картины различных частей образца после деформации при 773 К. Разделение дифракционных пиков увеличивается начиная с кривой 3 (часть в держателе) до кривой 1 (деформируемая часть, которая находится в точке разрыва).

*Рис. 5.10 Дифрактограммы образцов после механических испытаний при 773 К (1 – деформируемая часть вблизи точки разрыва, 2 – деформируемая часть вблизи держателя, 3 – часть в захватах)*

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что рабочая часть образца кристаллизуется раньше частей в захватах.

Для того чтобы избежать влияния на структуру образца его неравномерного нагрева во время испытаний на растяжение, было проверено

распределение температуры в печи по ее длине. Градиента температуры не наблюдалось. Кроме того, образцы нагревались довольно медленно, что обеспечивало равномерный прогрев всего образца. Поэтому такое отличие в структуре деформируемой части образца от частей в захватах может быть связана с несколькими явлениями.

Во-первых, при  $T = 685$  К происходит фазовый переход (кристаллизуется аморфная фаза). В результате выделяется скрытая теплота превращения, что приводит к повышению температуры образца (образец «саморазогревается»). Так как тепло от образца отводится через держатели, а деформируемая часть имеет гораздо меньшее сечение, чем части в держателях и удалена от них, то теплоотвод от рабочей части образца затруднен, и, следовательно, температура деформируемой части может превышать температуру частей в держателях.

Во-вторых, рабочая часть значительно деформируется. Поэтому отличие структуры в разных частях образца можно объяснить наличием сильной деформации рабочей части образца.

Для выяснения, какой из двух выше перечисленных факторов влияет на процессы кристаллизации, были проведены специальные дополнительные исследования. Были приготовлены образцы следующей формы (рис. 5.11 вставка). Широкая часть по середине образца выступала в роли «свидетеля» (она практически не деформируется при растяжении, т.к. напряжения в ней существенно меньше). Скорость нагрузки была равной  $0.05 \text{ мин}^{-1}$ . Время нахождения образца в печи составляло приблизительно 60 мин. На рис. 5.11 показана дифрактограмма образцов данной формы после испытаний на растяжение при температуре 685 К.

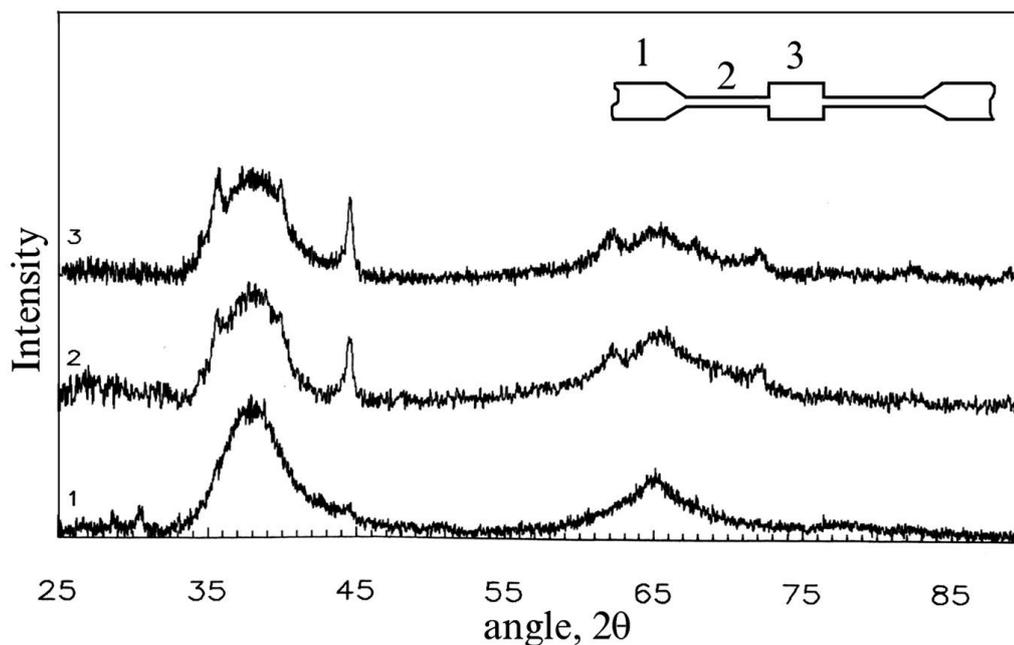


Рис. 5.11 Дифрактограммы образцов после дополнительных механических испытаний при 685 К (1 – часть в захватах, 2 – деформируемая часть, 3 – свидетель), форма образца показана на вставке

Как видно на рис. 5.11 часть, находящаяся в держателе (кривая 1), имеет практически аморфную структуру, а деформируемая часть (кривая 2) и «свидетель» (кривая 3) частично закристаллизовались. При этом кристаллизация в «свидетеле» прошла в большей степени. Таким образом, можно заключить, что при данной температуре деформация не влияет на процессы кристаллизации, проходящие при испытаниях на растяжение при этой температуре, и кристаллизация происходит вследствие повышения температуры из-за «саморазогрева» образца благодаря выделения скрытой теплоты фазового перехода.

Так как тепло отводится от «свидетеля» через рабочую часть образца, следовательно, теплоотвод от данной части образца еще более затруднен, и следует ожидать, что температура «свидетеля» будет самой высокой и кристаллизация пройдет более полно, как это и наблюдалось.

При сравнении рис. 5.11 и 5.8 видно, что рабочая часть образца после испытаний при скорости нагружения  $0.0156 \text{ мин}^{-1}$  (рис. 5.6 кривая 2) закристаллизовалась больше, чем деформируемая часть при скорости нагружения  $0.05 \text{ мин}^{-1}$ . Это можно объяснить тем, что в первом случае образец находился в печи до разрыва 90 мин, а во втором – 60 мин. Таким образом,

фазовое превращение прошло в большей степени при скорости нагружения  $0.0156 \text{ мин}^{-1}$  из-за более длительного «отжига».

## 5.2. Магнитные свойства массивных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе Fe

Массивные аморфные сплавы на основе железа обладают хорошими магнито-мягкими свойствами с максимальной намагниченностью насыщения 1.3 Т и коэрцитивной силой менее 5 А/м.

Магнитные свойства и процессы перемагничивания сплавов на основе Fe в аморфном состоянии и нанокристаллическом состоянии и их корреляция со структурой и фазовым составом исследовались на примере состава.

### 5.2.1. Доменная структура образцов сплава $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$

#### 5.2.1.1. Процессы перемагничивания в аморфном сплаве

$Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$

На рис. 5.12 представлена кривая гистерезиса исходного (аморфного) образца при приложении магнитного поля в плоскости образца.

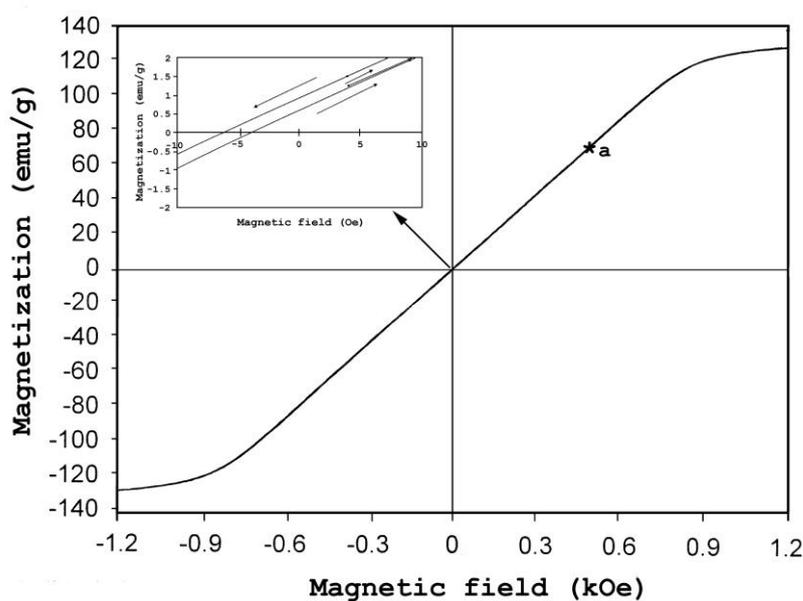
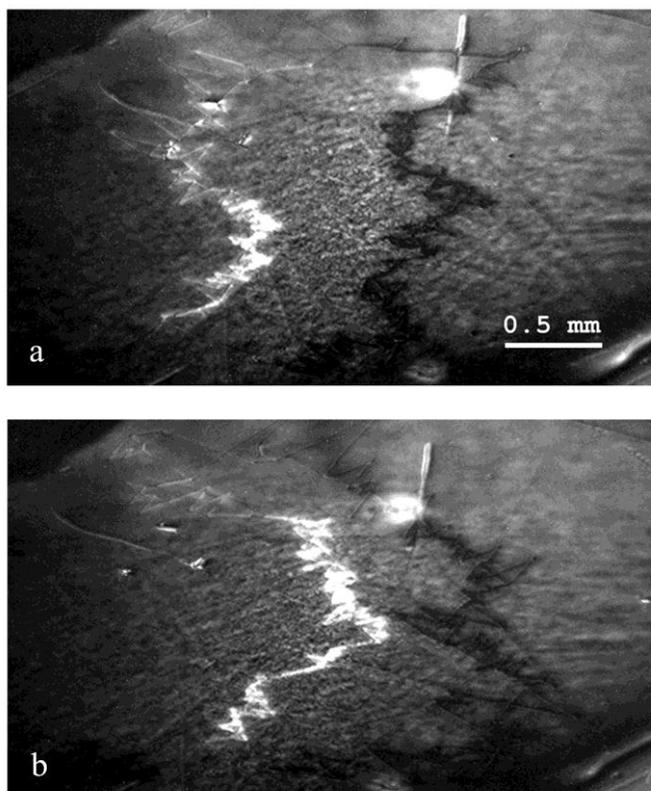


Рис. 5.12 Кривая гистерезиса образца аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$

Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца, определенные из этой кривой, составляют 1 Ое и 130 ему/г, соответственно.

Отклонение этой кривой от нуля (вставка) объясняется размагничивающим фактором, который связан с формой образца. Значения коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и форма кривой гистерезиса являются типичными для массивных аморфных магнитомягких материалов на основе железа [117].

На рис. 5.13а представлено магнитооптическое изображение исходного образца при приложении магнитного поля (на рис. 5.12 величине магнитного поля, приложенного к образцу, приблизительно соответствует точка а).



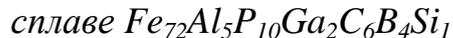
*Рис. 5.13 Доменная структура, возникающая при перемагничивании аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$*

На этом рисунке хорошо видны области с различными направлениями намагниченности, разделенные доменными границами, имеющими вид ярких светлых и темных ломаных линий. Размер доменов при этом составляет  $\sim 1$  мм. Доменные стенки имели криволинейную форму, что, по-видимому, обусловлено их пинингом на неоднородностях в образце. «Пилообразность» изображений доменных стенок объясняется возникновением в малых полях собственных доменных стенок в индикаторной пленке, которым энергетически выгодно задерживаться на границах доменов исследуемого образца, и не

связана с его магнитной структурой. На рис. 5.13б видно, что при изменении магнитного поля произошло смещение границ доменов. При дальнейшем намагничивании образца эти доменные стенки аннигилируют, и магнитная структура образца становится однородной.

Доменную структуру аморфных металлических стекол наблюдали в [118,119]. Как правило, она состоит из лабиринтообразных доменов размером 10 мкм - ~1 мм и зависит от состава сплава и других условий. Как отмечалось в [120], наличие напряжений в образце приводит к изменению доменной структуры и, в частности, к уменьшению размеров и изменению формы доменов. В нашем случае размер доменов был большой (~1 мм) и никакой закономерности в форме доменов обнаружено не было. Это свидетельствует об относительной однородности структуры и ее малой анизотропии в плоскости образца.

#### 5.2.1.2. Процессы перемагничивания в нанокристаллическом



Как было показано в главе 4.2 при кристаллизации аморфных образцов сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  выше температуры стеклования приводит к образованию нанокристаллической структуры, состоящей из трех фаз: ОЦК фазы с периодом решетки  $a = 0.286$  нм, фазы с решеткой типа  $Fe_3P$ , имеющей тетрагональную решетку (пространственная группа  $I\bar{4}$ ) с параметрами ячейки  $a = 0.8987$  нм,  $c = 0.4434$  нм и кубической фазы  $Fe_3AlC$  с периодом решетки  $a = 0.3794$  нм.

На рис. 5.14 представлена кривая гистерезиса образца после отжига при 783 К в течение 10 часов. Как видно из этого рисунка, при образовании нанокристаллической структуры происходит изменение магнитных свойств.

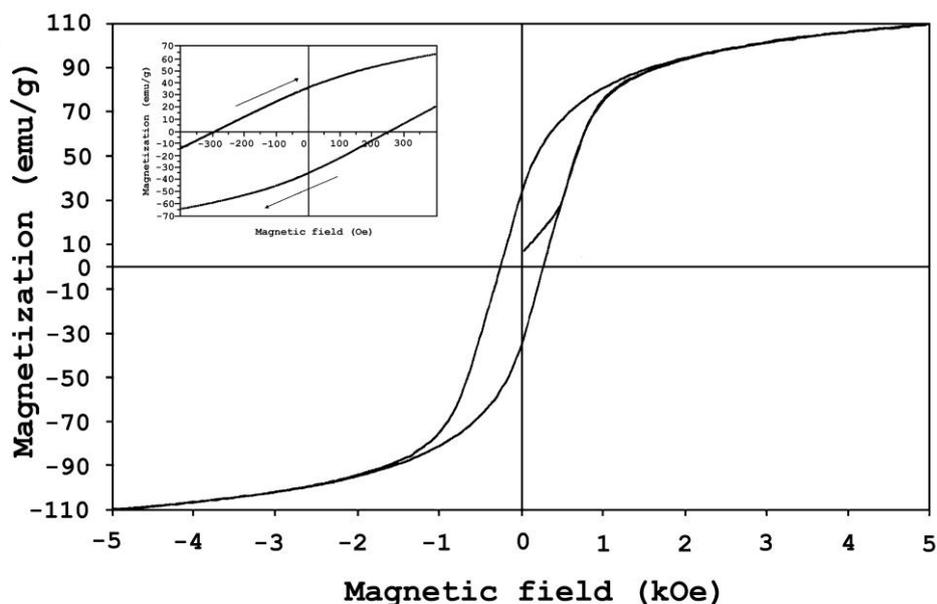
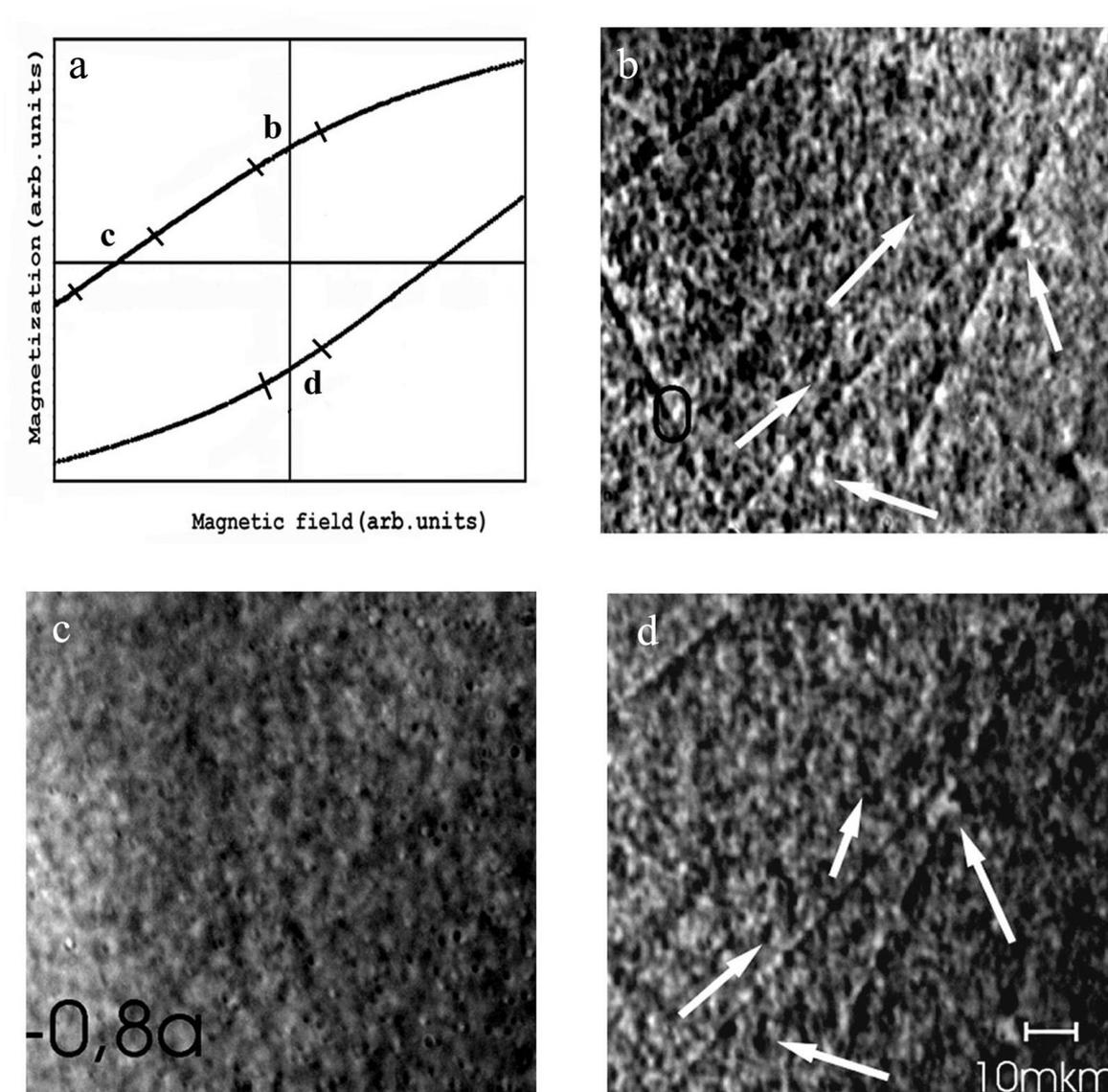


Рис. 5.14 Кривая гистерезиса образца аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 К в течении 10 часов

Во-первых, уменьшается намагниченность насыщения и, во-вторых, увеличивается коэрцитивная сила. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца, определенные по этой кривой, составляют 275 Ое и 110  $emu/g$ , соответственно. Соответствующим образом изменялась и доменная структура.

На рис. 5.15 показано магнитооптическое изображение отожженного в течение 5 часов при 783 К образца при приложении магнитного поля различной величины. Образец был предварительно отполирован (несколько царапин было оставлено специально для того, чтобы более четко можно было наблюдать изменение направления намагниченности). Изображения магнитной структуры (рис. 5.15b, c, d) соответствуют участкам b, c и d на кривой намагничивания (рис. 5.15a). Магнитооптическое изображение образца, предварительно намагниченного в плоскости до насыщения, после снятия магнитного поля ( $H = 0$ ) показано на рис. 5.15b. На данной фотографии можно различить мелкомагнитные области с различной ориентацией направления магнитного момента (светлые области означают, что магнитный момент имеет большую компоненту вектора намагниченности, направленную перпендикулярно плоскости образца в сторону индикаторной пленки, темные – в

противоположную). Размер таких областей варьируется в пределах 1-4 мкм,



они распределены по всему образцу (некоторые из них показаны стрелками).

*Рис. 5.15 Магнитооптическое изображение образца аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 K в течении 5 часов. а – условная кривая гистерезиса; b – магнитооптическое изображение образца, предварительно намагниченного до насыщения, после снятия магнитного поля; c - фотография, полученная при приложении к образцу поля отрицательного знака  $H \approx H_c$ ; d – фотография, после снятия с образца поля отрицательной полярности*

При последующем увеличении поля отрицательной полярности наблюдается постепенное исчезновение неоднородности контраста. На рис. 5.15c показана магнитооптическая картина, полученная при приложении к образцу поля отрицательного знака  $H \approx H_c$ . Как видно на данной фотографии магнитный контраст существенно уменьшился и стал более однородным, что

означает, что средняя намагниченность образца в плоскости близка нулю. Магнитооптическое изображение образца после снятия магнитного поля отрицательной полярности представлено на рис. 5.15d. Видно, что произошло изменение направления намагниченности микродоменов (стрелками отмечены некоторые микродомены, которые изменили направление намагниченности по сравнению с рис. 5.15b). При дальнейшем увеличении поля опять наблюдается постепенное исчезновение неоднородностей контраста изображения, отражающее изменение направления намагниченности микродоменов при увеличении магнитного поля свыше  $H_c$ .

На рис. 5.16 показана микроструктура и электронограмма образца (вставка), отожженного при температуре 783 К в течение 5 часов.

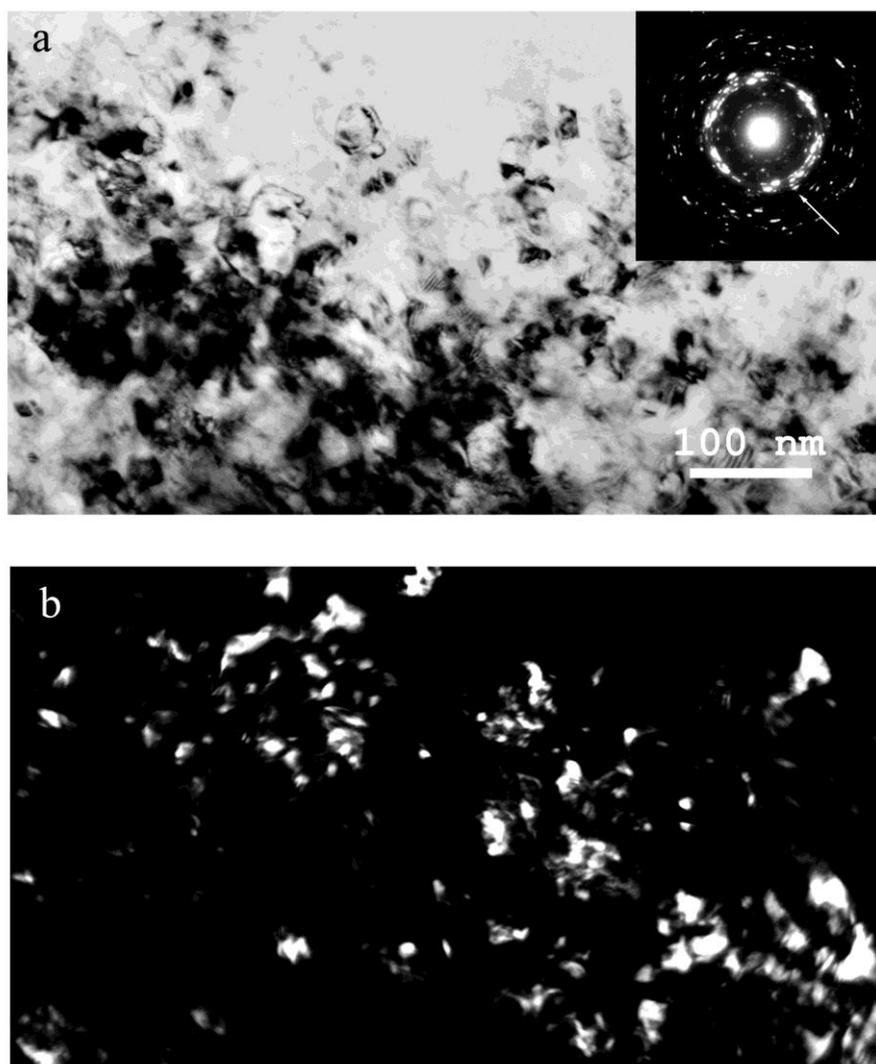


Рис. 5.16 Микроструктура образца аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  после термической обработки при 783 К в течении 5 часов. а – светлопольное изображение,

При данных условиях термообработки образуется нанокристаллическая структура. На электронограмме такого образца видно множество отдельных рефлексов. На темнопольном изображении (рис. 5.16b), полученном в рефлексе, указанном стрелкой (вставка на рис. 5.16a), видны многочисленные кристаллические неравноосные выделения размером 10-20 нм и несколько зерен размером до 50 нм.

Характер изменения контраста изображения магнитостатических полей в центральных участках образца при изменении магнитного поля свидетельствует о том, что перемагничивание образцов с такой нанокристаллической структурой происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности. При этом размер микродоменов во много раз больше нанокристаллов размер которых, как указывалось ранее, составляет 10-50 нм. Из предыдущих исследований нанокристаллических сплавов [121] известно, что минимальный размер областей, в пределах которых магнитные моменты при приложении поля выстраиваются параллельно друг другу благодаря обменному взаимодействию, определяется длиной ферромагнитного взаимодействия  $L_{ex}^0$ , величина которого задается формулой:

$$L_{ex}^0 = (A/K_1)^{1/2}, \quad (5.1)$$

где  $K_1$  – константа магнито-кристаллической анизотропии,  $A$  – параметр обменного взаимодействия. Величина  $L_{ex}^0$  гораздо больше размера нанокристаллов. В одном домене содержится множество зерен. И как следствие, эффективная анизотропия усредняется по нескольким нанокристаллам, уменьшая, таким образом, свою величину. Степень усреднения магнито-кристаллической анизотропии может быть определена с помощью так называемой модели произвольной анизотропии, первоначально разработанной для аморфных систем [122]. В результате, при размере зерна  $D$  меньшем, чем длина ферромагнитного взаимодействия, усредненная

анизотропия  $\langle K \rangle$ , влияющая на процесс перемагничивания, определяется формулой [123]:

$$\langle K \rangle = K_1^4 D^6 / A^3, \quad (5.2)$$

Таким образом, в соответствии с нашими результатами можно полагать, что в данном случае величина  $L_{\text{ex}}^0$  достигает нескольких микрон.

Ранее изображение доменной структуры в нанокристаллических сплавах было получено в [124,125,126]. При этом исследовались магнитомягкие сплавы типа Finemet. Исследования методом Керра [125] показали, что, например, магнитная структура образцов нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  состоит из криволинейных доменов размерами до 300 нм, разделенных  $180^\circ$  стенками, при этом на высокоразрешающем изображении, полученном методом Керра, присутствовали доменные стенки с резко выраженной субструктурой и шириной  $\sim 2$  нм, что свидетельствует о низкой эффективной анизотропии материала. Исследования с помощью магнитносилковой микроскопии [126] нанокристаллического сплава  $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$  также показали, что ширина  $180^\circ$  доменной стенки составляет  $\sim 2$  нм. В нашем случае при образовании нанокристаллов происходило резкое уменьшение размеров доменов по сравнению с аморфным образцом. Это, по-видимому, свидетельствует о возрастании анизотропии при образовании многофазного состояния.

### 5.2.2. Зависимость магнитных свойств массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ от термообработки

На рис. 5.17 показаны зависимости намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы ( $H_c$ ) (б) образцов от времени отжига при температуре 783 К.

Как видно из этих рисунков, при увеличении времени отжига,  $H_c$  сначала возрастает до  $\sim 300$  Ое после отжига в течение 20 часов и затем постепенно уменьшается до 225 Ое после отжига в течение 500 часов. При дальнейшем

увеличении времени отжига значение величины  $H_c$  заметно не меняется. Намагниченность насыщения вначале уменьшается до 102 ему/г ( $t = 20$  часов) и плавно повышается при дальнейшем увеличении времени отжига до 113 ему/г.

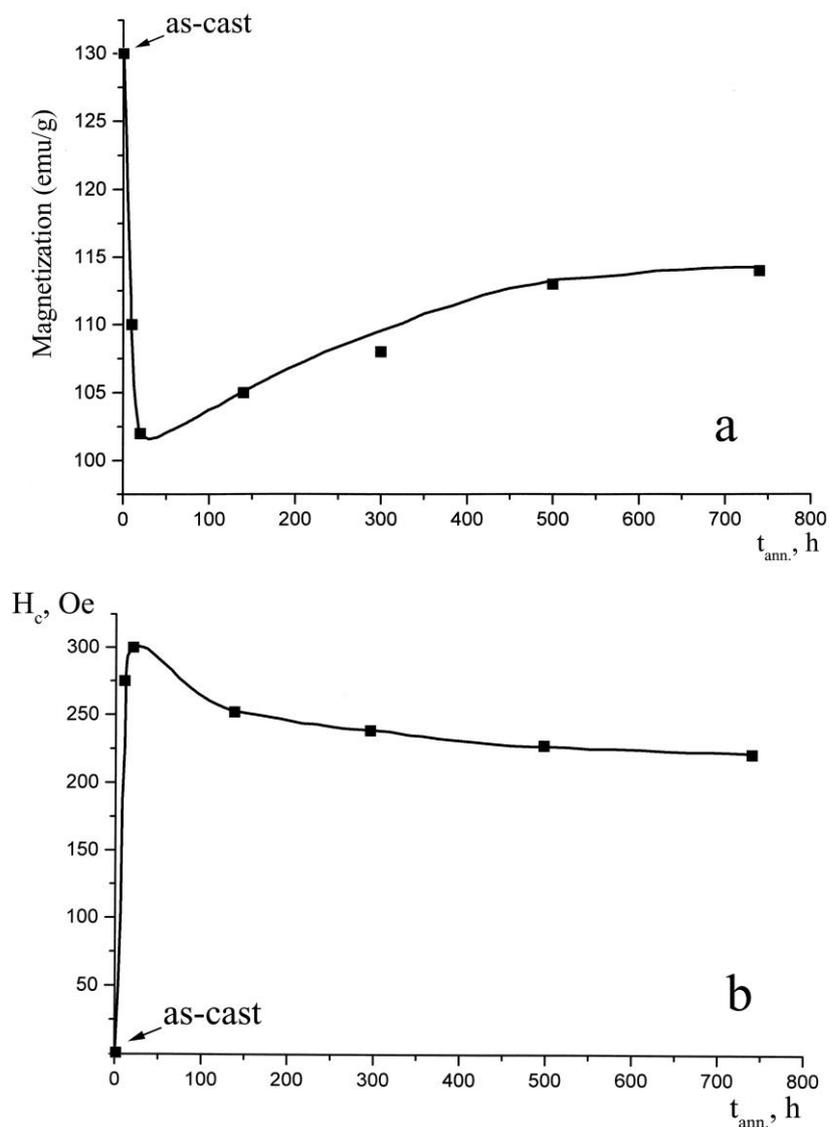


Рис. 5.17 Зависимости намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (b) образцов сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  в зависимости от времени термической обработки при 783 К

### 5.2.2.1. Зависимость намагниченности насыщения массивного аморфного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ от времени термообработки

Как видно из рис. 5.17а, зависимость намагниченности насыщения от времени отжига достигает своего минимума при времени отжига  $t = 20$  часов, а затем начинает плавный рост. Известно, что намагниченность насыщения чувствительна к изменению химического состава, а также к изменениям в расположении различных атомов по узлам кристаллической решетки (в упорядочивающихся сплавах). Таким образом, наблюдаемое изменение

намагниченности насыщения могло быть связано с фазовыми превращениями, происходящими в образце во время изотермической выдержки. Как уже было сказано выше, кристаллизация аморфных образцов приводит к образованию трех фаз –  $\alpha$ -Fe (вернее твердого раствора компонентов сплава в  $\alpha$ -Fe), фазы  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  и фазы типа  $\text{Fe}_3\text{P}$ , при этом увеличение времени отжига не приводит к изменению фазового состава образцов. Поэтому можно предположить, что причиной такого поведения намагниченности насыщения является изменение магнитных характеристик одной из образовавшихся кристаллических фаз в процессе длительного отжига. При комнатной температуре (при которой проводились все магнитные измерения)  $\alpha$ -Fe и фаза  $\text{Fe}_3\text{P}$  являются ферромагнитными. Кроме того, известно, что, изменяя режимы термообработки и/или концентрацию легирующих элементов в сплавах Fe – Al – C, можно получить упорядоченную карбидную фазу (или К-фазу, ее стехиометрический состав –  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ ) в трех различных субструктурных состояниях с различающимися химическим составом и степенями атомного порядка. Этим составам соответствуют три температуры Кюри –  $\theta_1 = 173 \text{ K}$ ,  $\theta_2 = 273 \text{ K}$  и  $\theta_3 = 513 \text{ K}$  [111, 112]. Наличие трех температур Кюри объясняется тем, что атомы Fe могут находиться в К-фазе в трех состояниях с разным ближайшим атомным окружением. При этом самая высокая точка Кюри соответствует фазе наиболее упорядоченной по алюминию и углероду. Такое упорядочение постепенно происходит во время высокотемпературных обработок [111, 112]. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае рост намагниченности насыщения при увеличении времени отжига обусловлен постепенным переходом при отжиге карбидной фазы  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

*5.2.2.1. Зависимость коэрцитивной силы массивного  
аморфного сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  от времени термообработки*

В любом ферромагнетике всегда действует несколько независимых факторов, влияющих на коэрцитивную силу. Если в материале существуют домены, то имеются факторы, препятствующие необратимому смещению границ доменов (частицы, дислокации, границы зерен, пластинчатые включения и поверхностное натяжение, возникшее на границе растущих доменов). Однако, как нами было установлено, при образовании нанокристаллической структуры в образцах сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  перемагничивание образцов происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности. При этом области перемагничивания имеют размер  $\sim 1-4$  мкм, т.е. в одном домене содержится множество зерен, размер которых не превышает 50 нм. Таким образом, в данном случае коэрцитивная сила определяется величиной магнитного поля, которое нужно приложить к образцу, для того чтобы повернуть магнитные моменты областей перемагничивания. В этом случае она выражается формулой [127]:

$$H_c \sim aK_1/I_s, \quad (1)$$

где  $K_1$  – константа магнито-кристаллической анизотропии,  $I_s$  – намагниченность насыщения,  $a$  – численный фактор, зависящий от естественной кристаллографической магнитной анизотропии ( $a = \sim 1$ ). Следовательно, увеличение значения  $I_s$  должно приводить к уменьшению коэрцитивной силы, и наоборот.

Как было сказано выше, зависимость величины  $I_s$  от времени отжига объясняется фазовыми превращениями, происходящими в образце во время длительной выдержки при повышенной температуре. И так как в нашем случае перемагничивание образцов происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности, следовательно, зависимости  $H_c(t)$  и  $I_s(t)$  должны быть обратными, что и происходит в нашем случае. Намагниченность насыщения достигает своего минимума, а коэрцитивная сила – максимума при времени отжига  $t = 20$  часов. При дальнейшем увеличении времени отжига, значение  $I_s$  постепенно увеличивается, а  $H_c$  при этом уменьшается (рис. 5.17а, б).

### 5.3. Выводы

При испытаниях на растяжение были изучены механические свойства массивного аморфного сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  при повышенных температурах и их корреляция со структурой.

– установлена немонотонная зависимость механических свойств образцов сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  от температуры испытаний: относительное удлинение увеличивается при температуре  $\sim 575$  К и достигает своего промежуточного максимума 140 % при 685 К, затем уменьшается (до 80 %) при  $T = 725$  К и одновременно увеличивается предел прочности. При последующем повышении температуры относительное удлинение опять увеличивается и достигает  $\sim 400$  %;

– при температуре  $\sim 575$  К наблюдается переход от гетерогенной деформации к гомогенной;

– показано, что механические свойства определяется структурой и фазовым составом образцов при различных температурах. В температурном интервале 293 К – 685 К механические свойства контролируется аморфной фазой, при более высоких температурах – нанокристаллической структурой;

– обнаружено различие в структуре образцов из деформируемой (рабочей) и недеформируемой частей, связанное с различной степенью протекания фазовых превращений при кристаллизации аморфной фазы. Оно обусловлено «саморазогревом» деформируемой части образца вследствие выделения скрытой теплоты фазового перехода.

Изучены магнитная структура и магнитные свойства аморфных образцов массивного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ , их изменение при нагреве и корреляция с образующейся структурой.

– показано, что сплав в аморфном состоянии имеет магнитную структуру, состоящую из доменов размером порядка миллиметра и обладает

магнитомягкими свойствами (коэрцитивная сила и намагниченность насыщения аморфных образцов составляют 1 Ое и 130 епу/г, соответственно);

– обнаружено, что при образовании нанокристаллической структуры с размером зерен 10-50 нм происходит уменьшение размеров областей перемагничивания до нескольких микрон;

– перемагничивание образцов с нанокристаллической структурой происходит путем некогерентного вращения векторов намагниченности;

– установлена немонотонная зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения нанокристаллических образцов от времени выдержки при повышенной температуре: намагниченность насыщения вначале уменьшается, а затем плавно повышается при увеличении времени отжига, в то время как коэрцитивная сила сначала возрастает, а затем уменьшается.

– температурная эволюция магнитных свойств обусловлена изменением магнитных характеристик образующих образец фаз.



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

1. Обнаружено образование тонкого кристаллического слоя на поверхности массивных аморфных сплавов на основе циркония при их синтезе. Появление слоя вызвано адсорбцией примесей из камеры на поверхность слитка при охлаждении, приводящих к образованию химических соединений на поверхности и изменению вследствие этого состава приповерхностных областей.
2. Исследована последовательность образования фаз при нагреве массивных аморфных сплавов  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  и  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ . В сплаве на основе Zr нанокристаллизация проходит в две стадии, в сплаве на основе железа - в одну. Изучена структура и установлен химический состав фаз.
3. Показано, что образование нанокристаллической структуры в сплавах происходит при температурах выше температуры стеклования. Нанокристаллическая структура в каждом из исследуемых сплавов состоит из трех фаз с размером зерен до 50 нм.
4. Изучены механические свойства массивного аморфного сплава  $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$  при повышенных температурах при испытаниях на растяжение и их корреляция со структурой. Показано, что температурная зависимость механических свойств носит немонотонный характер. Относительное удлинение достигает ~400 % при ~900 К. В температурном интервале 293 К – 685 К механические свойства контролируются аморфной фазой, при более высоких температурах – нанокристаллической структурой.
5. Обнаружено влияние теплоты кристаллизации на структуру деформируемой части образцов при высокотемпературных испытаниях.
6. Изучены магнитная структура и магнитные свойства аморфных образцов массивного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  и их изменения при образовании нанокристаллической структуры. Показано, что в

аморфном сплаве размер доменов составляет около миллиметра и он обладает магнитомягкими свойствами (коэрцитивная сила и намагниченность насыщения аморфных образцов составляют 1 Ое и 130 етл/г, соответственно).

7. Обнаружено, что при образовании нанокристаллической структуры происходит уменьшение размеров доменов до нескольких микронов и перемагничивание образцов с нанокристаллической структурой происходит путем некогерентного вращения векторов намагничивания.
8. Установлены немонотонные зависимости коэрцитивной силы и намагниченности насыщения нанокристаллических образцов от времени выдержки при повышенной температуре: намагниченность насыщения вначале уменьшается, а затем плавно повышается, в то время как коэрцитивная сила сначала возрастает, а затем уменьшается. Эти зависимости обусловлены эволюцией магнитных характеристик образующихся фаз.

Автор глубоко признателен своему научному руководителю Александру Семеновичу Аронину за постоянное внимание, многочисленные обсуждения и всестороннюю поддержку на всех этапах настоящей работы. Хочу также поблагодарить Галину Евгеньевну Абросимову за неоценимую помощь при рентгеновских исследованиях и многочисленные консультации. Хочется поблагодарить Вячеслава Владимировича Молоканова и Михаила Ивановича Петржика за изготовленные и предоставленные исходные сплавы. Также я благодарен Вениамину Шоломовичу Шехтману и Эрнесту Витальевичу Суворову, советы которых оказали мне серьезную поддержку в ходе проведения работы и ее оформления. Я также благодарен Ирине Ильиничне Зверьковой за постоянное участие и проявленную заботу. Я благодарен всем сотрудникам ЛРОЭМ и ЛСА за теплую, дружескую и рабочую атмосферу.

*Список цитируемой литературы*

- [1] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. **V.25**, 3327 (1989).
- [2] U. Köster, U. Schuheman, M. Blank-Bewersdorf, S. Brauer, M. Sutton, G.P. Stephenson. Mater.Sci.Eng. **A133**, 611 (1991).
- [3] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. ФТТ **33**, 3570 (1991).
- [4] P. Allia, C. Beatrice, F. Vinai, M. Knobel, T.R. Sato. Appl. Phys. Lett. **59**, 2454 (1991).
- [5] R. Coehoorm, D.B. De Mooiji, J.P.W.B. Duchateau, K.H.J. Buschow. J. Phys. **49**, 699 (1988).
- [6] Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer , Rapidly Quenched and Metastable Materials (RG9), Book of Abstracts, p.244, Bratislava, August 25-30 (1996).
- [7] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoti. Mater. Trans. JIM **33**, 177 (1990).
- [8] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoti. Mater. Trans. JIM **34**, 1234 (1993).
- [9] A. Peker, W.L. Johnson. Appl. Phys. Lett. **63**, 2342 (1993).
- [10] A. Inoue. Mater. Trans. JIM **36**, 866 (1995).
- [11] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, A. Takeuchi. Mater. Trans. JIM **38**, 359 (1997).
- [12] A.J. Drehman, A.L. Greer, D.Turnbull. Appl. Phys. Lett. **41**, 716 (1982).
- [13] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto. Mater. Trans. JIM **32**, 1005 (1991).
- [14] A. Inoue, Mater. Sci. Eng. **A226-228**, 357 (1997).
- [15] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoti. Mater. Trans. JIM **31**, 747 (1990).
- [16] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, H. Sugihara. J. Appl. Phys. **64**, 6047 (1988).
- [17] A. Paul. Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London 1990.
- [18] D.R. Uhlmann, in: Progress in Materials Science, ed. J.W.Christian, P.Haasen and T.B. Vassalski, Chalmers Anniversary Vol, Pergamon Press, Oxford p. 277

(1981).

- [19] C.V. Thompson, F. Spaepen. *Acta Metall.* **27**, 1855 (1979).
- [20] U. Köster, P. Weiss. *J. Non-Cryst. Solids*, **17**, 359 (1975)
- [21] Ф.Е. Люборский, “Аморфные металлические сплавы”, М. Metallurgiya 1987. с.584.
- [22] U. Herold, U. Köster, in: *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals*, ed. B. Cantor, Vol.1, The Chameleon Press, London p.281 (1978).
- [23] D.E. Polk, H.S. Chen. *J. Non-Cryst. Solids*, **15**, 165 (1974).
- [24] R. Ray. *J. Mater. Sci.*, **16**, 2924 (1981).
- [25] D. Turnbull. *Contemp. Phys.* **10**, 473 (1969).
- [26] I. Guyzov, S.Toshev, *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*, ed. L.L.Hench. American Ceramic Society. Columbus. OH.1971.P.10.
- [27] H. Rawson, *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London (1967)
- [28] U. Köster, U. Herold, in: *Topics in Applied Physics: Glassy Metals I*, eds. H.-J. Guntherrodt and H. Beck, Springer-Verlag, Berlin p. 225 (1981)
- [29] M. Dvorak, R.Lauterbach, in: *Moderne Beschichtungsverfahren*, eds. H.-D. Steffens and W. Brandl, DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel p. 86 (1992)
- [30] A.L. Greer. *Acta Metall.* **30**, 171 (1982).
- [31] U. Köster, J. Meibhardt, Y. Birol, A. Aronin. *Z. Metallkd.* **86**, 171 (1995).
- [32] U. Köster, U. Schunemann, in: *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H.H. Liebermann, Marcel Dekker Inc., New York p. 303, 1993.
- [33] D.Turnbull, M.H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol.1, Butterword, London (1960).
- [34] D. Turnbull, M.H. Cohen. *J. Chem. Phys.* **29**, 1049 (1958).
- [35] U. Köster. in: *Summer School in Amorphous Metals*, eds H. Matyja and P.G. Zielinski, World Scientific, Philadelphia p. 113 (1986).
- [36] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*, Springer Verlag, Berlin (1984)
- [37] H.P. Puls, J.S. Kirkaldy/ *Metallurg. Trans.* **3**, 2779 (1972).
- [38] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* Pergamon

Press, Oxford 1975.

- [39] U. Köster, H. Alves, J. Meinhardt, in: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Symposium Advanced Materials 93 III/A: Computations, Glassy Materials, Microgravity and Non-Destructive Testing, eds. T. Masumoto et al. Vol. 16A, Elsevier p. 69 (1994).
- [40] A.J. Drehman, A.L. Greer. Acta Metall. **32**, 323 (1984).
- [41] W.L. Johnson. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1996. V. 1. P. 383;
- [42] R. Busch, Y.J. Kim, S. Schneider, W.L. Johnson. Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225-227. P.77
- [43] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, А.Ф. Гуров, Ю.В. Кирьянов, В.В. Молоканов. ФТТ, **41**, 1129 (1999).
- [44] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, A. Rudiger. Mater. Sci. Forum. **V. 225-227**,, 311 (1996).
- [45] J.W. Cahn, R.J. Charles. Phys. Chem. Glasses **6**, 181 (1965).
- [46] J.E. Burke, D. Turnbull. Prog. Metal. Phys. **3**, 220 (1952).
- [47] P.A. Beck, J.C. Kremer, L.J. Demer, M.L. Holtworth. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. **175**, 372 (1948).
- [48] J.E. Burke. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. **180**, 73 (1949).
- [49] H.V. Atkinson. Acta Metall. **32**, 469 (1988).
- [50] R.A. Vandermeer, H. Hu. Acta Metall. Mater. **42**, 3071 (1994).
- [51] C. Suryanarayana. Intern. Mater. Rev. **40**, 47 (1995).
- [52] Быстрозакаленные металлические сплавы: Материалы V международной конференции” под ред. С. Штиба, Г. Варлимота, с.376, М.Металлургия (1989).
- [53] U. Herold, Ph.D.-thesis, Bochum (1982).
- [54] N. Nishiyama, A. Inoue. Mater. Trans. JIM **38**, 464 (1997).
- [55] A. Inoue, N. Nishiyama. Mater. Sci. Eng. **A226-228**, 401 (1997).
- [56] A. Inoue. Mater. Sci. Forum, 179 – 181, 691 (1995).
- [57] A. Inoue. Sci. Rep. Res. Inst. Tokohu Univ. **A42**, 1 (1996).
- [58] A. Inoue. Proc. Japan Acad. **73B**, 19 (1997).

- [59] D.R. Ulmann. *J. Non – Cryst. Solids*. **7**, 337 (1972).
- [60] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata, T. Matsumoto. *Mater. Trans. JIM* **31**, 228 (1990).
- [61] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, T. Matsumoto. *Mater. Trans. JIM* **33**, 873 (1992).
- [62] E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang. T. Matsumoto. *J. Non-Cryst. Solids* **150**, 873 (1992).
- [63] A. Inoue, T. Negishi, N.M. Kimura, T. Zhang, R. Yavari. *Mater. Trans. JIM* **39**, 2, 318 (1998).
- [64] H.S. Chen, *Rep. Prog. Phys.* **43**, 353 (1980)
- [65] T. Masumoto, N.M. Kimura, A. Inoue, Y. Waseda. *Mater. Sci. Eng.* **23**, 141, (1976)
- [66] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **33**, 937 (1992).
- [67] A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **34**, 351 (1993).
- [68] A. Inoue, N. Nishiyama. *Mater. Trans. JIM* **37**, 1531 (1996).
- [69] A. Inoue, N. Nishiyama, T. Kimura. *Mater. Trans. JIM* **38**, 179 (1997).
- [70] A. Inoue, Y. Shinohara, Y. Yokoyama, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **36**, 1276 (1995).
- [71] A. Inoue, T. Zhang. *Metals*. **3**, 47 (1994).
- [72] W. Kurz, D.J. Fisher. *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland (1989).
- [73] M.C. Flemings. *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [74] R. Trivedi, W. Kurz. *Acta Met.* **34**, 1663 (1986).
- [75] A. Inoue, Y. Yokoyama, Y. Shinohara, T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM* **35**, 923 (1994).
- [76] A. Inoue, T. Zhang. *Mater. Trans. JIM* **36**, 1184 (1995).
- [77] A. Inoue *Mater. Sci. Foundations* **Vol.6**, p.1-39 (1999).
- [78] A. Inoue, Y. Shiuhara, J. Gook, *Mater. Trans. JIM* **36**, 1427 (1995).

- [79] R.Pond and R.Maddin. Mater. Sci. Eng. **23**, 87 (1969).
- [80] Физическое металловедение: В 3-х т., 3-е изд., перераб. И доп./Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена, 2: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. – М.Металлургия, 1987. 624 с.
- [81] “Калориметрия. Теория и практика”: Пер. с англ./В. Хеммингер. Г. Хене. – М.: Химия, 1990. – Пер. Изд.: ФРГ. 1984. 176 с.
- [82] Й.Л. Макнаугтон, К.Г. Мартимер. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Кильский университет, Перкин Элмер. 55 с.
- [83] М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. Механические свойства металлов. Metallurgia. Москва. 1979. 496с.
- [84] Л.М. Дедух, В.С. Горнаков, Ю.П. Кабанов, В.И. Никитенко. Письма в ЖЭТФ **64**, 778 (1996).
  - [85] J.L. Suits, B.F. Argyle, M.J. Freiser. J. Appl. Phys. **37**, 2391 (1966).
- [86] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва. Metallurgia. 1982. 632 с.
- [87] © 1997 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PC PDFWIN v. 1.30.
- [88] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэллан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва. Мир. 1968. 574 с.
- [89] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Москва. Metallurgia. 1970. 366 с.
- [90] Дж. Спенс. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ./Под ред. В.Н. Рожанского.-М.:Наука. Гл. Ред. Физ.-мат. Лит. 1986. 320 с.
- [91] Г В. Спивак, Г.В. Сапарин, М.В. Быков. Растровая электронная микроскопия. УФН. **99**, 4, 635 (1969).
  - [92] Практическая растровая электронная микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир. 1978. 656 с.

- [93] Davis L.E., MacDonald N.C. et al., Handbook of Auger Electron Spectroscopy,
  - 2nd edition, Physical Electronics inc., Eden Prairie, Minn, 1976.
- [94] J. Schroers, R. Busch, A. Masohr, W. L. Johnson. Appl. Phys. Lett. **74**, 2806 (1999).
- [95] Q. Wei, N. Wanderka, P. Schubert-Bischoff, M.P. Macht, S. Friedrich. J. Mater. Res. **15**, 1729 (2000).
- [96] A.S. Schaafsma, H. Snijders, F. van der Woude, J.W. Drijver, S. Radelaar. Phys. Rev. B. **20**, 4423 (1979).
- [97] Л.В. Позанов. Вакуумная техника. Высшая школа. Москва. 1982. 352 с.
- [98] J. Schroers, K. Samwer, F. Szuecs, W. L. Johnson. J. Mater. Res. **15**, 1617 (2000).
- [99] U. Köster. Mater. Sci. Eng. **97**, 233 (1988).
- [100] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. J. Mater. Res. **1**, 13 (1986).
- [101] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, M. Seidel. Mater. Trans. JIM **39**, 623 (1998).
- [102] J. Saida, M.S. El-Eskandarany, A. Inoue, Scripta Mater. **48**, 1397 (2003).
- [103] S. Spiriano, C. Antonione, R. Doglione, L. Battezzati, S. Cardoso, J.C. Soares, M.F. Da Silva. Phil.Mag. **76B**, 4, 529 (1997).
- [104] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, H. Liebertz. Appl. Phys. Lett. **69**, 2, 179 (1996).
- [105] U. Köster, J. Meinhardt, A. Aronin, Y. Birol. Z. Metallkd. **86**, 171 (1986).
- [106] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. ФТТ **33**, 12, 3570 (1991).
- [107] G. He, W. Löser, J. Eckert, Scripta Mater. **48**, 1531 (2003).
- [108] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, by P. Villars & L.D. Calvert. American Society for Metals, Metals Park, Oh 44073. V.3. p. 3528 (1986).
- [109] J.L. Walter, S.F. Bartram, R. Russell. Met. Trans. A **9**, 6, 803 (1978).
- [110] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Л.П. Варопаева. Металлофизика **11**, 3, 102

(1989).

- [111] В.А. Андриющенко, А.Г. Драчинская, Т.В. Ефимова, Е.И. Николайчук, В.В. Полотнюк. *Металлофизика и новейшие технологии* **17**, 5, 26 (1995).
- [112] В.А. Андриющенко, А.Г. Драчинская, Т.В. Ефимова, С.В. Левантович, Е.И. Николайчук, В.В. Полотнюк. *УФЖ* **37**, 7, 1057 (1992).
- [113] О.Кубашевски. *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*, *Металлургия*, М. 1985. 183 с.
- [114] L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-H. Trichet, J.-P. Chevalier. *Mater. Sci. Eng.* **A226-228**, 874 (1997).
- [115] Дж. Хирт, И. Лотте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М. (1972). 599с.
- [116] J. Schiøtz, K. W. Jacobsen. *Science*. **301**, 1357 (2003).
- [117] A. Inoue, A. Takeuchi, B. Shen. *Mater. Trans. JIM* **42**, 970 (2001).
  - [118] R. Smith, G. Jones, D. Lord. *IEEE Trans. Magn.* **24**, 1868 (1988).
  - [119] H. Kronmüller. *J.Phys (Paris)* **41-C8**, 618 (1981).
  - [120] G. Brown, M. Hawley, D. Markiewicz, F. Spaepen, E. Barth. *J. Appl. Phys.* **85**,
  - 4415 (1999).
- [121] G. Herzer. *J.Magn. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).
- [122] R. Alben, J. Becker, M. Chi. *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [123] G. Herzer. *Mater. Sci. Eng.* **A133** 1 (1990).
  - [124] O. Kohmoto, N. Uchida, E. Aoagi, T. Chon, K. Higara. *Mater. Trans. JIM* **31**,
  - 820 (1990).
  - [125] R. Schäfer, A. Hubert, G. Herzer. *J. Appl. Phys.* **69**, 5325 (1991).
  - [126] K. Suzuki, D. Wexler, J. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue, T. Masumoto.
  - *Mater. Sci. Eng.* **A226-228**, 586 (1997).
- [127] С.В. Вонсовский, Я.С. Шур. *Ферромагнетизм*. ОГИЗ, Гостехтеориздат. М.-Л. 1948. 816 с.

