

УДК 539.213:539.26

НЕОДНОРОДНОСТИ АМОРФНОЙ ФАЗЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

© 2026 г. В. В. Чиркова^а, *, Г. Е. Абросимова^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: valyffkin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.04.2026 г.

После доработки 09.07.2026 г.

Принята к публикации 10.07.2026 г.

В обзоре представлено современное состояние исследований эволюции структуры аморфной фазы в пределах аморфного состояния и при последующей кристаллизации. Рассмотрены неоднородности аморфной фазы разного типа: кластеры или упорядоченные области с отличающимся от аморфной фазы химическим составом и типом ближнего порядка, области пониженной атомной плотности, фазовое расслоение с образованием нескольких аморфных фаз. Отмечено, что такие неоднородности могут появляться при различных внешних воздействиях: термических, деформационных или при облучении. Особое внимание уделено неоднородностям химического состава и атомной плотности, появляющимся при термической и деформационной обработке. Описано влияние неоднородностей разного типа на кристаллизацию аморфной фазы. Рассмотрена возможность управления структурой кристаллизующейся аморфной фазы путем создания в ней неоднородностей химического состава и атомной плотности. Представленные в обзоре результаты позволят расширить существующие представления о принципах формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах при различных внешних воздействиях, что даст возможность управлять формирующейся композитной аморфно-кристаллической структурой и, как следствие, откроет пути создания новых материалов с высокими физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: аморфная фаза, термообработка, кристаллизация, метастабильная фаза, нанокристаллы, пластическая деформация, полосы сдвига, свободный объем.

DOI: 10.7868/S3034573126110071

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники невозможно без создания новых материалов с улучшенным комплексом физико-химических свойств. Несомненно, к таким материалам относятся металлические стекла, или аморфные сплавы [1]. Благодаря своей необычной структуре аморфные сплавы обладают превосходными физико-химическими свойствами [2–4]. Аморфные сплавы являются также основой для создания композитных аморфно-нанокристаллических материалов. Структура таких материалов состоит из нанокристаллов и окружающей их аморфной матрицы. Формирование большого количества кристаллов малого размера (~10–30 нм), равномерно распределенных

в аморфной фазе, способствует повышению ряда свойств. Свойства нанокристаллических материалов, формируемых из аморфной фазы, зависят как от химического и фазового состава, так и от ряда структурных параметров. Существует много исследований, посвященных изучению структуры и свойств аморфных и нанокристаллических материалов, а также кристаллизации аморфных сплавов различного состава [5–10].

Кристаллизация аморфной фазы имеет свои особенности и существенно отличается от процесса кристаллизации из расплава. При зарождении кристалла при переохлаждении расплава процесс кристаллизации может прекратиться из-за выделения теплоты превращения. При

кристаллизации аморфной фазы выделяющаяся теплота превращения разогревает окрестности растущего кристалла, процесс кристаллизации ускоряется и при определенных условиях может носить взрывной характер. Из-за разницы в плотности аморфной и кристаллической фаз вокруг растущего в аморфной фазе кристалла возникают механические напряжения. С увеличением размеров кристаллов эти напряжения растут и могут способствовать росту не плотноупакованными плоскостями. Эти особенности следует учитывать при анализе процессов кристаллизации аморфных сплавов.

Для создания наноструктуры в аморфных сплавах обычно используется контролируемая кристаллизация, осуществляемая методами термической обработки. Однако не во всех аморфных сплавах термообработка приводит к формированию нанокристаллической структуры. Для получения нанокристаллической структуры в такие сплавы (например, аморфные сплавы системы $(\text{Fe/Co})\text{--Si--B}$) добавляют легирующие компоненты, которые способствуют увеличению скорости зарождения кристаллов и уменьшению скорости их роста, что приводит к образованию нанокристаллов. Другим способом получения нанокристаллической структуры является пластическая деформация, позволяющая получить такую структуру в тех сплавах, в которых она не образуется при термическом воздействии.

В зависимости от условий кристаллизации образующаяся кристаллическая структура может иметь существенно различающиеся параметры (размер и доля кристаллов, фазовый состав, взаимное расположение или ориентация структурных составляющих), при этом часто наблюдается образование метастабильных фаз. Параметры формирующейся кристаллической структуры зависят от состояния аморфной фазы перед началом кристаллизации. При термической обработке ниже температуры кристаллизации исходно однородная аморфная фаза может изменяться и становиться неоднородной; в ней возможно появление упорядоченных областей с отличающимся от матрицы химическим составом и типом ближнего порядка. Такие изменения могут приводить к изменению формирующейся на начальной стадии кристаллической структуры и к образованию метастабильных фаз.

Выше были указаны основные методы обработки, приводящие к формированию в аморфной фазе нанокристаллов. Основной идеей создания наноструктуры в аморфной фазе является уменьшение

скорости роста кристаллов за счет добавления легирующих компонентов с низким коэффициентом диффузии, а также увеличение мест потенциального зарождения нанокристаллов. В последнем случае в состав добавляют компоненты с низкой растворимостью в основном компоненте сплава, которые способны образовывать кластеры в аморфной фазе. Эти кластеры могут служить местами облегченного зарождения нанокристаллов.

Помимо работ, посвященных изучению влияния различных легирующих компонентов на параметры формирующейся при кристаллизации структуры, а также на свойства аморфных сплавов [11], известны исследования, в которых проводилось целенаправленное изучение механизма образования кристаллических фаз при легировании аморфных сплавов компонентами с разными кристаллическими решетками [12]. Результаты этих работ указывают на возможность образования нанокристаллов, структура которых родственна ближнему порядку упорядоченных кластеров, имеющихся в аморфной фазе.

Если при термообработке образующиеся кристаллы распределены более-менее однородно в аморфной матрице, то при деформации образование нанокристаллов происходит в полосах сдвига (областях локализации пластической деформации) и их окрестностях. Полосы сдвига являются областями пониженной атомной плотности или повышенного содержания свободного объема. В этих областях облегчены условия диффузионного массопереноса, что способствует образованию нанокристаллов. Важно отметить, что при термической обработке и деформационных воздействиях величина свободного объема в аморфных сплавах меняется по-разному: при термообработке количество свободного объема уменьшается, при деформации оно возрастает. Недавно был предложен способ сохранения свободного объема с помощью нанесения защитных покрытий [13], что открыло новый путь исследования процессов образования нанокристаллов в деформированных материалах [14].

Для создания материалов с хорошим комплексом физических свойств необходимо понимание процессов формирования аморфно-нанокристаллической структуры с определенным фазовым составом и определенными структурными параметрами. В настоящем обзоре рассмотрены некоторые особенности эволюции структуры аморфных металлических сплавов в процессе перехода из неравновесного аморфного состояния в равновесное кристаллическое.

2. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В ПРЕДЕЛАХ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ

Известно, что структура аморфной фазы может быть как однородной, так и неоднородной (гетерогенной) [15]. Аморфные металлические сплавы чаще всего получают методом скоростной закалки расплава. Струя жидкого металлического расплава под действием небольшого избыточного давления газа (~0.2 атм) выливается через сопло на быстро движущуюся подложку. Скорость охлаждения составляет около 10^6 К/с, струя быстро затвердевает в виде ленты, при этом фиксируется структура расплава.

Наиболее легко аморфизуются сплавы, состав которых находится вблизи концентрационной области эвтектики. В расплавах такого состава (особенно в многокомпонентных сплавах) имеется большое количество кластеров — упорядоченных областей разного состава, в том числе близких к составу кристаллических фаз. Эти упорядоченные центры (локальные области ближнего порядка) сохраняются в аморфной фазе и носят название “вмороженных центров кристаллизации”. Эти области неоднородности служат потенциальными местами зарождения кристаллов: образование кристаллов из таких центров облегчено, здесь процесс кристаллизации начинается раньше, чем в окружающей аморфной матрице. Такие области могут быть унаследованы из расплава или сформироваться при разных внешних воздействиях; они могут отличаться от окружающей аморфной фазы как по типу ближнего порядка, так и по химическому составу [16, 17].

В аморфных сплавах также могут присутствовать неоднородности атомной плотности, а в пределах одного аморфного сплава могут одновременно присутствовать области разного типа: сосуществовать несколько аморфных фаз с разным химическим составом и/или типом ближнего порядка. Ниже будут рассмотрены изменения структуры аморфной фазы, происходящие в пределах аморфного состояния при термической и деформационной обработке.

2.1. Изменение структуры при термообработке

Как было указано выше, аморфные металлические сплавы получают скоростной закалкой из расплава, и при комнатной температуре фиксируется структура расплава. Поскольку плотность расплава меньше плотности соответствующего кристаллического материала, то и плотность аморфной фазы оказывается ниже.

Скорость охлаждения расплава во время закалки сильно влияет на содержание свободного объема в аморфной фазе. Чем выше скорость охлаждения, тем больше содержание свободного объема в закаленном образце [18].

Исследования показывают, что термическая обработка аморфных сплавов при температуре, меньшей температуры начала кристаллизации, может приводить к существенным изменениям структуры аморфной фазы. Структура аморфной фазы после закалки является неравновесной; при термообработке аморфная фаза релаксирует к более равновесному состоянию. При релаксации структура аморфной фазы может меняться как обратимо, так и необратимо [19]. При обратимой релаксации происходит изменение химического ближнего порядка. При необратимой релаксации изменяется топологический (геометрический) ближний порядок. Одним из важных процессов, происходящих при структурной релаксации, является значительное уменьшение содержания свободного объема, что приводит к существенной потере пластичности аморфных сплавов (повышению хрупкости) и к изменению ряда других свойств.

Согласно литературным данным, появление в аморфной фазе неоднородностей в виде кластеров или упорядоченных областей с разным химическим составом и/или типом ближнего порядка было обнаружено как в исходных аморфных сплавах, так и в сплавах после термической обработки [20–24]. Появление кластеров наблюдалось для ряда сплавов на основе железа, циркония, палладия и других элементов [24–26]. Так, например, при исследовании локальной структуры аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ были обнаружены локально упорядоченные области размером 1–2 нм с ближним порядком типа ГЦК Pd, а также области со структурой типа сложного фосфида [27]. При нагреве аморфного сплава $(\text{Fe}_{0.71}\text{Dy}_{0.05}\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ в аморфной фазе появлялись локально упорядоченные области размером 2 нм, причем эти упорядоченные области обладали гексагональной симметрией [28].

Указанные выше неоднородности имеют размер, как правило, несколько нанометров (или меньше). В аморфных сплавах могут присутствовать или появляться при термообработке неоднородности и гораздо большего размера [29–32]. В аморфных сплавах может происходить фазовое расслоение с образованием в пределах одного аморфного сплава нескольких аморфных фаз с разным химическим составом и/или типом

ближнего порядка. При фазовом расслоении с образованием нескольких аморфных фаз картина рассеяния рентгеновских лучей становится более сложной и представляет собой суперпозицию кривых рассеяния от аморфных фаз с разным типом кратчайших расстояний (разными радиусами первой координационной сферы). На экспериментальной рентгенограмме (рис. 1) это может проявляться в виде искажения формы диффузных максимумов, появления плеча и даже разделения основного диффузного максимума на несколько пиков [33]. Такие неоднородности могут быть как небольшого размера, так и иметь размер в десятки нанометров.

Расслоение аморфной фазы с образованием нескольких аморфных фаз было обнаружено в сплавах разного состава (например, на основе железа, никеля и ряда других элементов [31, 34]). Так, например, в сплаве $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{16.5}\text{Au}_{3.5}$ исходная аморфная фаза была однородной, однако после отжига наблюдалось расслоение однородной аморфной фазы на области с разным химическим составом [30]. Появление нескольких аморфных фаз при термообработке аморфного сплава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ было обнаружено в работе [31]. В сплаве $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$ [34] при отжиге выше температуры стеклования происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором.

Таким образом, при термообработке аморфных сплавов может происходить образование упорядоченных областей, а также фазовое расслоение с образованием нескольких аморфных

фаз. Эволюция структуры аморфной фазы с образованием гетерогенной аморфной структуры может существенно влиять как на свойства, так и на последующие структурные превращения. Исследования процессов структурных изменений аморфной фазы продолжаются и в настоящее время [35].

2.2. Изменение структуры при деформации

Пластическая деформация аморфных сплавов при обычно используемых условиях деформирования является неоднородной и протекает путем образования и распространения полос сдвига [36]. В настоящее время особое внимание уделяется исследованию локализованной деформации, поскольку в металлических стеклах полосы сдвига играют решающую роль в пластичности и механизмах разрушения [37, 38].

Исследованию формирования и структуры полос сдвига, образующихся в аморфных сплавах при деформации, посвящено большое количество работ. Согласно различным литературным данным, ширина полос сдвига может составлять от 5 до 30 нм [39] или достигать сотен нм (10–210 нм [40]). Было установлено [41], что полосы сдвига характеризуются более рыхлой структурой. На рис. 2а показано электронно-микроскопическое изображение полосы сдвига [42]. По сравнению с окружающей аморфной матрицей, полоса сдвига более светлая, что свидетельствует о меньшей плотности аморфной фазы в этой области (повышенном содержании свободного объема). Плотность аморфной фазы в полосе сдвига может быть меньше на 1–12% по сравнению с окружающей аморфной матрицей [40].

Изменение плотности в полосе сдвига также наблюдалось [43] и при определении состава сплава при сканировании поперек полос сдвига (рис. 2б и в). Сканирование поперек полосы сдвига (рис. 2б) в деформированном аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ позволило получить распределение концентраций Al и Y в образце вдоль отмеченной линии сканирования. Из рис. 2в видно, что в полосе сдвига сигнал оказывается заметно меньше по сравнению с сигналом от окружающей аморфной матрицы. Ширина области падения сигнала (рис. 2в) находится в соответствии с шириной полосы сдвига (рис. 2б) и составляет около 50 нм. Соотношение амплитуд сигналов Al и Y внутри и вне полосы сдвига остается постоянным. Это означает, что перераспределения компонентов при деформации и формировании полос сдвига не происходит.

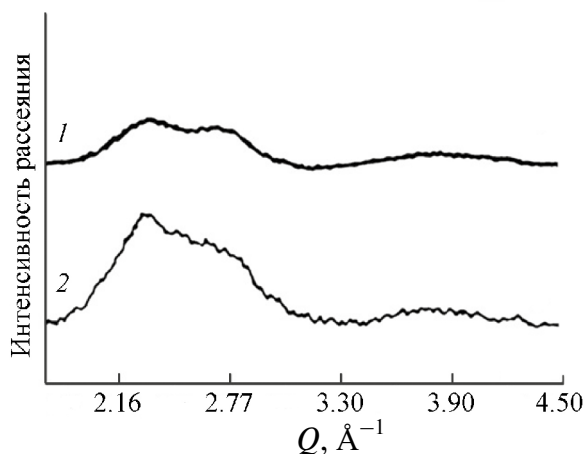


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного сплава $\text{Pb}_{60}\text{Pd}_{40}$ с фазовым расслоением (кривая 1 — CuK_α -излучение; кривая 2 — MoK_α -излучение) [33].

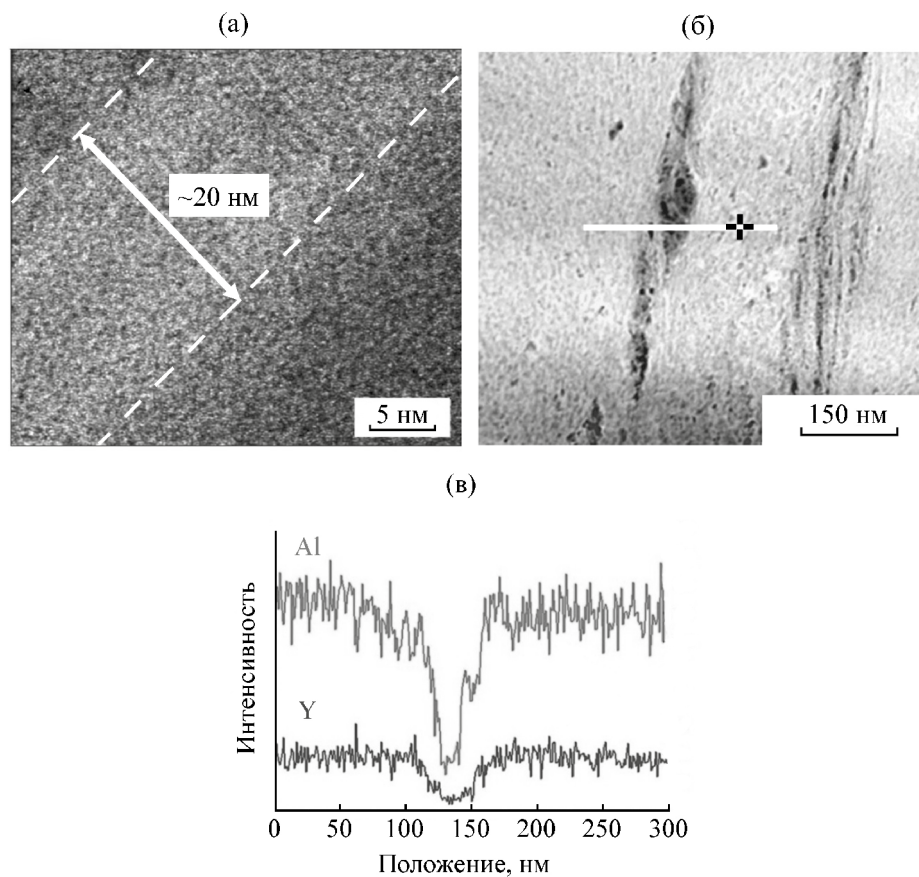


Рис. 2. Полосы сдвига: (а) высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение образца с полосой сдвига; (б, в) состав в полосе сдвига в деформированном сплаве [42, 43].

Образование полос сдвига и их морфология зависят от упругих характеристик материала и используемого метода деформирования (температуры, величины нагрузки, скорости и продолжительности деформирования, модулей Юнга, сдвига и т. д.). При исследовании изменений структуры в процессе деформирования чаще всего используют такие методы деформации, как прокатка, кручение под высоким давлением, барическая обработка [44–49]. При прокатке величина деформации меняется по глубине образца, и наиболее деформированными являются участки образца, лежащие ближе к поверхности. При кручении под высоким давлением величина деформации изменяется по радиусу образца: наиболее деформированными оказываются участки образца близкие к краю (на периферии), а центральные участки остаются практически недеформированными. При барической обработке деформирование осуществляется за счет высокого внешнего давления, передаваемого через специальную среду, а условия деформирования являются квазигидростатическими. Если при прокатке и кручении деформирование длится не-

сколько минут, то при барической обработке оно проводится в течение нескольких часов (подъем, выдержка и стравливание давления). Ряд исследователей обнаружили увеличение содержания свободного объема при прокатке, кручении под высоким давлением, барической обработке и при других деформационных воздействиях [45, 50].

Еще одним способом воздействия на структуру аморфных сплавов является метод ультразвуковой обработки [51]. На сегодняшний день работ по исследованию изменений структуры, происходящих в аморфных сплавах при использовании этого метода, немного. Из известных в настоящее время работ [52] ультразвуковая обработка применялась только к объемным аморфным сплавам, а данных о применении этого метода к аморфным лентам практически нет. Ультразвуковая обработка также представляет собой один из методов деформации, который способствует изменению содержания свободного объема в аморфном материале. Согласно литературным данным, ультразвуковая обработка приводит к увеличению содержания свободного объема в аморфных сплавах [53–55],

и это увеличение становится более значительным с ростом амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний [56]. Применение ультразвуковой обработки также может способствовать перераспределению свободного объема в аморфной фазе, приводя к образованию областей с меньшей атомной плотностью и, соответственно, с большим содержанием свободного объема.

Таким образом, при деформационном воздействии структура аморфной фазы заметно изменяется, появляются области измененной плотности, и аморфная фаза становится гетерогенной [40, 41]. Подобные изменения могут происходить, например, и при облучении быстрыми нейтронами [57], причем степень перехода из гомогенной в гетерогенную аморфную структуру существенно зависит от параметров облучения; при определенных условиях гетерогенная аморфная фаза может вновь возвращаться к гомогенному состоянию благодаря разбиению образовавшихся кластеров. Облучение нейтронами, подобно деформационному воздействию, может приводить и к появлению областей меньшей плотности [58]. Как следует из литературных данных, образование неоднородностей (по химическому составу, степени ближнего порядка, плотности) в аморфной фазе происходит при различных внешних воздействиях: термическом и деформационном воздействии, а также при облучении.

3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ И ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Образование метастабильных фаз

Выше были рассмотрены изменения структуры аморфной фазы при условиях термообработки, не приводящих к ее кристаллизации: изменения структуры аморфной фазы наблюдались в пределах аморфного состояния. Дальнейшее повышение температуры приводит к кристаллизации аморфной фазы.

В большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы начинается с образования метастабильных фаз, причем некоторые из них образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не возникают ни при каких-либо других условиях. Изменение структуры при кристаллизации аморфной фазы и образование метастабильных фаз в сплавах разного состава исследовались во многих работах [59, 60], однако причины образования ряда метастабильных фаз остаются неизвестными.

Распад аморфной фазы может привести к образованию одной или нескольких метастабиль-

ных фаз. Например, при кристаллизации сплава $Al_{85}Ni_{10}Ce_5$ происходит образование метастабильной фазы с ОЦК-решеткой [61], причем параметр решетки метастабильной фазы в шесть раз больше параметра решетки ГЦК-Al, основного компонента сплава. Очевидно, что формирование метастабильной фазы проходит в условиях быстрого роста кристаллов и, как следствие, неполного перераспределения компонентов, что и приводит к образованию метастабильного твердого раствора.

Примером одновременного образования нескольких метастабильных фаз может служить сплав $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ [62]. При кристаллизации этого сплава происходит одновременное образование кристаллов Ni (равновесная фаза) и трех метастабильных фаз: тетрагональной, орторомбической и моноклинной [62, 63]. В ряде случаев происходит одновременное образование метастабильных кристаллических и квазикристаллических фаз [64–68].

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры зависят и от структуры аморфной фазы перед началом кристаллизации. Если перед началом кристаллизации аморфная фаза является неоднородной, кристаллизация каждой из областей может происходить независимо друг от друга. Так в работе [34] при отжиге аморфного сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ выше температуры стеклования (но ниже температуры кристаллизации) наблюдалось образование областей, обогащенных и обедненных молибденом и/или бором (образование нескольких аморфных фаз). При последующей кристаллизации сплава образуются три кристаллические фазы: борид Ni_3B и две ГЦК-фазы, причем каждая из фаз кристаллизуется независимо в “своей” области. Таким образом, появление неоднородностей и изменение аморфной структуры в пределах аморфного состояния играют важную роль при зарождении разных фаз в процессе кристаллизации аморфной фазы.

3.2. Образование нанокристаллов в сплавах с легирующими компонентами

Как уже отмечалось, кристаллизация аморфных сплавов приводит к изменению их свойств, которые могут быть заметно улучшены за счет формирования в аморфной фазе нанокристаллов. Так, например, в сплавах на основе алюминия при образовании нанокристаллов прочность резко возрастает и может достигать 1.6 ГПа [69]. Поэтому управление процессами образования кристаллов позволяет изменять свойства сплавов.

Кристаллизация большинства аморфных сплавов осуществляется путем зарождения и роста кристаллов. При низкой скорости зарождения и высокой скорости роста в аморфной матрице образуется небольшое количество кристаллов, которые могут достигать значительных размеров. В случае высокой скорости зарождения и низкой скорости роста в аморфной фазе образуется очень большое количество кристаллов, рост которых быстро прекращается из-за перекрытия диффузионных полей, в результате чего в материале формируется мелкокристаллическая структура. Как правило, именно по этому механизму формируется нанокристаллическая структура на основе металлических стекол.

В процессе образования и роста нанокристаллов компоненты сплава, не входящие в их состав, диффундируют от фронта реакции вглубь аморфной фазы. Аморфная матрица меняет свой состав, температура кристаллизации такой фазы оказывается более высокой (стабильность аморфной фазы возрастает), и для ее кристаллизации требуется повышение температуры. Наличие аморфного слоя обеспечивает устойчивость аморфно-нанокристаллической структуры. Однако если в состав аморфного сплава входят быстро диффундирующие компоненты, скорость роста кристаллов оказывается высокой, что ведет к образованию кристаллов большого размера.

К аморфным сплавам, в которых при термообработке не всегда удается получить наноструктуру из-за высокой скорости роста кристаллов, относится, в частности, сплавы типа Fe–B, Fe–Si–B, Co–Si–B и другие [70]. Для получения наноструктуры в эти сплавы вводят легирующие компоненты, обеспечивающие выполнение

требуемых условий: большое количество потенциальных мест зарождения кристаллов и низкую скорость их роста. Для замедления роста кристаллов вводят компоненты, характеризующиеся низким коэффициентом диффузии. Первым примером получения такого материала стал сплав Fe–Si–B, в который были добавлены Nb и Cu (рис. 3). Вследствие малой растворимости в основном компоненте сплава (Fe) медь образует в аморфной фазе кластеры, которые являются местами облегченного зарождения кристаллов, а медленно диффундирующий ниобий обеспечивает низкую скорость их роста [71]. Нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$ (Finemet), полученный путем термической обработки [72], стал родоначальником большой группы ферромагнитных нанокристаллических материалов. Аналогичным образом наноструктуры были получены в ряде аморфных сплавов [73].

При рассмотрении такого механизма кристаллизации необходимо учитывать следующее. При зарождении нанокристаллов на кластерах меди эти кластеры являются лишь местами облегченного зарождения; они структурно не связаны с образующимися кристаллами. Медь имеет ГЦК-решетку, а образующиеся кристаллы на основе железа имеют ОЦК-решетку. Иными словами, кластеры меди представляют собой упорядоченные области с ближним порядком типа ГЦК, а образующаяся при кристаллизации фаза имеет ОЦК-ближний порядок. Поэтому зарождение кристаллов на кластерах меди отражает разницу в выигрыше энергии при гетерогенном зарождении по сравнению с гомогенным зарождением кристаллов в объеме аморфной матрицы.

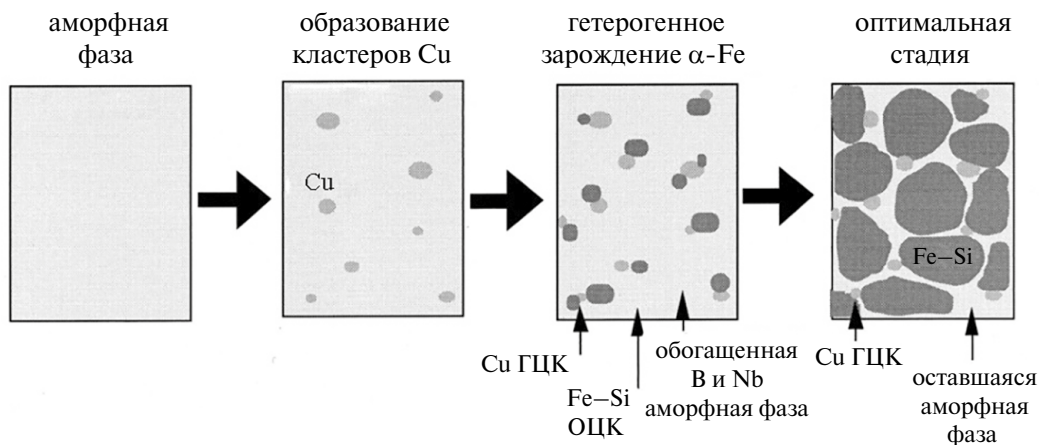


Рис. 3. Схематическое изображение механизма образования нанокристаллов в сплавах типа Finemet [71].

Литературные данные об образовании метастабильных кристаллических фаз и изменении процессов кристаллизации в неоднородной аморфной фазе указывают на возможность существования иного пути кристаллизации. Ранее было показано [74], что при кристаллизации группы аморфных сплавов на основе кобальта (компонент с ГПУ/ГЦК-решеткой), легированных в небольшом количестве железом и ниобием, происходит образование ОЦК-фазы. Образование ОЦК-фазы происходит в концентрационной области, не соответствующей этой фазе на фазовой диаграмме, и ранее наблюдалось только при больших концентрациях железа. Позже было обнаружено, что ОЦК-фаза может образовываться при заметно меньших концентрациях железа (при соотношении Fe:Co примерно 1:10) по сравнению с тем, что наблюдалось ранее (при соотношении Fe:Co не менее 1:2 [75, 76]).

Было установлено [75], что вероятность образования нанокристаллов с ОЦК-решеткой растет при увеличении концентрации и ниобия, и железа. В сплаве без ниобия наноструктура не образуется (образец является многофазным) (рис. 4а). При добавлении ниобия начинается образование нанокристаллов с ОЦК-решеткой. Образование ОЦК-фазы не наблюдается ни при низком содержании железа, ни в отсутствие ниобия. Исследования показали, что и формирование ОЦК-фазы, и параметры наноструктуры (размер нанокристаллов и их количество) зависят от концентрации легирующих компонентов с ОЦК-решеткой (рис. 4б и в): с увеличением концентрации ниобия (и железа) размер кристаллов резко уменьшается [74]. Результаты работ [74, 75] показывают, что введение легирующих компонентов в сплавы на основе кобальта

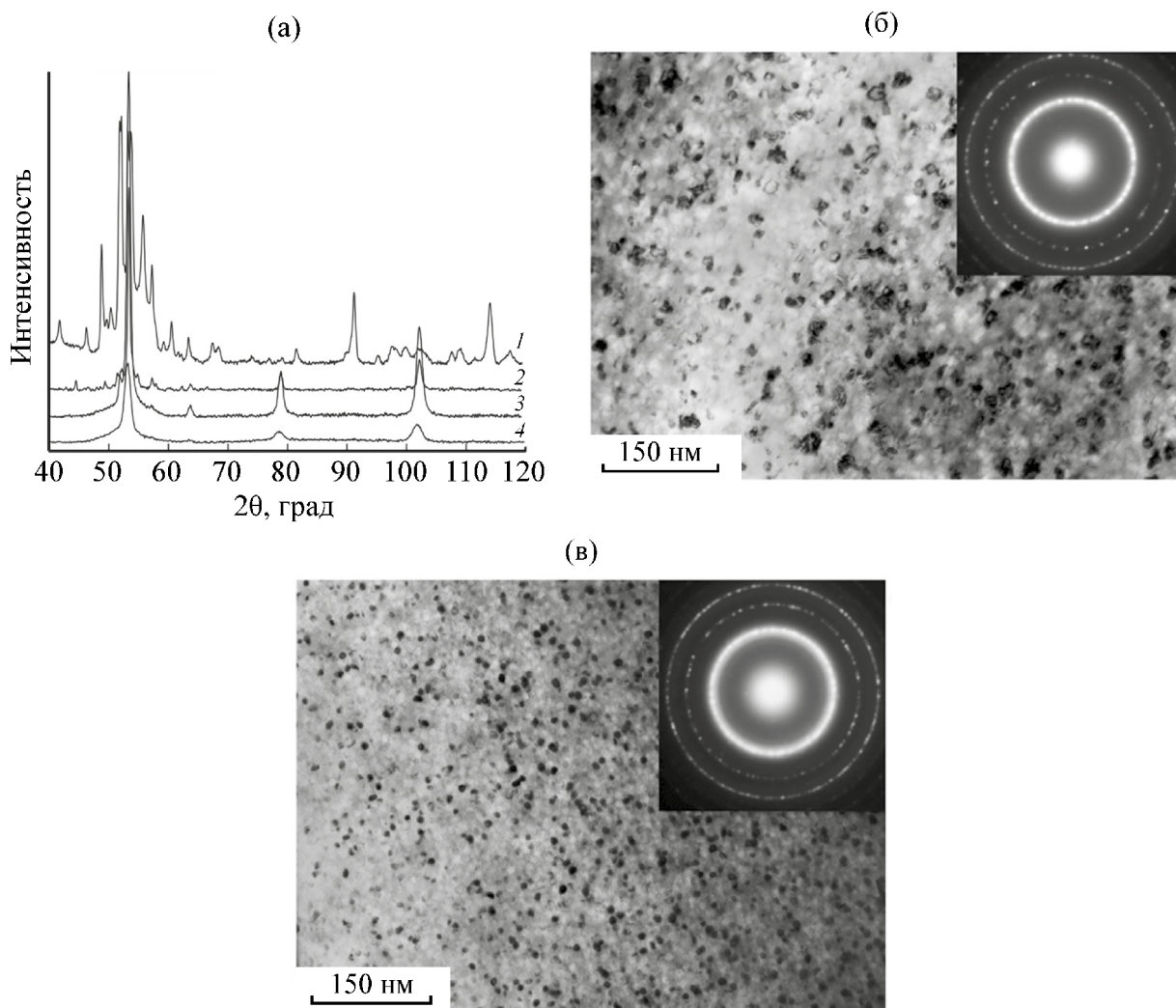


Рис. 4. Структура сплавов на основе кобальта после термообработки: (а) рентгенограммы образцов с разным содержанием ниобия (1 — 0 ат. % Nb, 2 — 1 ат. % Nb, 3 — 2 ат. % Nb, 4 — 5 ат. % Nb); (б, в) электронно-микроскопические изображения структуры образцов с 2 и 5% ниобия соответственно [74, 75].

позволяет изменять процесс кристаллизации аморфной фазы.

Как уже отмечалось, механизм формирования нанокристаллов в сплавах типа Finemet, который характерен и для других сплавов, отражает лишь разницу в выигрыше энергии при гетерогенном зарождении кристаллов ОЦК-Fe на кластерах меди. В то же время известен ряд экспериментальных данных, которые могут указывать и на другой механизм зарождения кристаллов. Известно, что ближний порядок в аморфной фазе может меняться с изменением температуры [77]. В аморфной фазе могут появляться упорядоченные области, ближний порядок которых может не соответствовать ближнему порядку в структуре основного компонента сплава [78]. Местами облегченного зарождения кристаллов могут быть разные упорядоченные области. Если ближний порядок в аморфной фазе зависит от температуры, то структура кристаллизующейся фазы тоже может зависеть от условий термообработки. Как упоминалось выше, кристаллизация аморфных сплавов, как правило, начинается с формирования метастабильных фаз, ближний порядок которых близок к ближнему порядку аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации [79]. Аморфная фаза может иметь гетерогенную аморфную структуру и состоять из областей с разным типом ближнего порядка; кристаллизация таких областей, естественно, будет происходить независимо друг от друга [80, 81]. Это означает возможность активации областей неоднородности разного типа.

Одним из примеров формирования кристаллов на упорядоченных областях с ближним порядком того же типа, что и формирующийся кристалл, может служить многокомпонентный аморфный

сплав на основе кобальта. Ранее было установлено [74], что в сплавах на основе кобальта, легированных компонентами с ОЦК-решеткой, возможно образование нанокристаллов с этой же решеткой, а не ГЦК- или ГПУ-решеткой, характерными для кобальта. Кристаллизация группы сплавов на основе кобальта была подробно изучена в работах [12, 82], авторы которых исследовали кристаллизацию базового сплава системы Co–Si–B с легирующими компонентами, имеющими разный тип кристаллической решетки.

Для определения влияния типа кристаллической решетки легирующего компонента в работе [12] проводились исследования двух сплавов с одинаковой концентрацией компонентов, но с разными легирующими элементами: с ОЦК-решеткой (Nb) и ГПУ-решеткой (Ti) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$. Исследования показали, что при образовании нанокристаллов существенным фактором является тип кристаллической решетки легирующего компонента. Было обнаружено, что структура, формирующаяся на ранней стадии кристаллизации аморфной фазы, зависит от химического состава сплава: в сплаве с легирующим компонентом, имеющим ОЦК-решетку (Nb), образуется гораздо большее количество нанокристаллов ОЦК-фазы, чем в сплаве с ГПУ-компонентом (Ti), а размер нанокристаллов в первом случае оказывается в два раза меньше (рис. 5а и б).

Образование ОЦК-фазы связано с подобием структуры и близкими значениями межплоскостных расстояний: $d_{(220)\text{Nb}_8} = 1.169 \text{ \AA}$ и $d_{(211)\text{Fe}} = 1.167 \text{ \AA}$ или $d_{(310)\text{Nb}} = 1.045 \text{ \AA} = d_{(220)\text{ОЦК}}$. Легирующие компоненты с ОЦК-решеткой (Fe, Nb) способствуют образованию ОЦК-нанокристаллов за счет формирования упорядоченных областей, являющихся потенциальными местами зарожде-

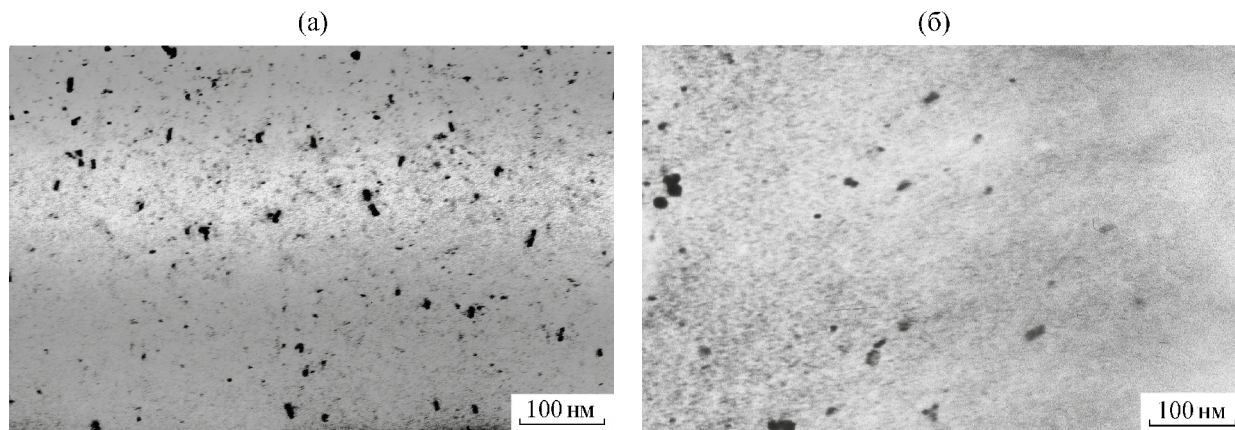


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения структуры сплавов на начальной стадии кристаллизации: (а) $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ [12].

ния нанокристаллов со структурой, подобной структуре легирующих компонентов. С увеличением концентрации ОЦК-компонентов растет количество аморфных областей с ближним порядком ОЦК-типа и, как следствие, увеличивается количество мест потенциального зарождения ОЦК-нанокристаллов (рис. 5). Было установлено, что вероятность зарождения кристалла с ОЦК-решеткой в этой системе зависит и от размера элементарной ячейки легирующего компонента. При использовании марганца вместо ниобия (аморфный сплав $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$) образования ОЦК-фазы не происходит [82]. Причиной является большое различие в объеме элементарной ячейки этих компонентов ($36.15 \text{ \AA}^3$ и $707.82 \text{ \AA}^3$ для ниобия и марганца соответственно) и, как следствие, проблематичность формирования критического зародыша размером не менее $707.82 \text{ \AA}^3$ (рис. 6). В случае полной взаимной растворимости легирующего компонента в решетке базового компонента сплава вероятность зарождения кристаллов с решеткой типа легирующего компонента также мала [82].

Таким образом, результаты работ [12, 82] свидетельствуют о реализации механизма образования нанокристаллов с зарождением на упорядоченных областях гетерогенной аморфной фазы, структурно связанных с зарождающейся кристаллической фазой. Добавление определенных легирующих компонентов может приводить к образованию разных фаз в процессе кристаллизации аморфных сплавов, а изменение их концентрации может способствовать изменению параметров кристаллической структуры, формирующейся в аморфной фазе.

3.3. Образование нанокристаллов в деформированных аморфных сплавах

Как было показано выше, добавление легирующих компонентов может способствовать формированию нанокристаллической структуры в аморфной фазе. Однако в ряде случаев это может привести к ухудшению свойств сплавов. Например, в хорошо известном сплаве Finemet введение ниобия и меди ухудшает магнитомягкие свойства, снижая намагниченность насыщения. В связи с этим в качестве альтернативного способа получения наноструктуры в аморфных сплавах получили развитие методы пластической деформации [83–87].

В последние годы наноструктура в аморфной фазе была получена различными методами деформационного воздействия [88–89]. Применение данных методов позволило сформировать наноструктуру в тех сплавах, в которых она не формируется при термической обработке, что повысило интерес к исследованиям процессов нанокристаллизации аморфных сплавов с помощью деформации. При исследовании процессов кристаллизации, вызванных деформацией, был выявлен ряд специфических особенностей. К таким особенностям можно отнести связь образующихся нанокристаллов с местами локализации пластической деформации — полосами сдвига [90, 91].

Известно, что образование нанокристаллов в аморфных сплавах под действием деформации обычно начинается в полосах сдвига и их окрестностях. При анализе зарождения нанокристаллов в полосах сдвига их возникновение в этих местах

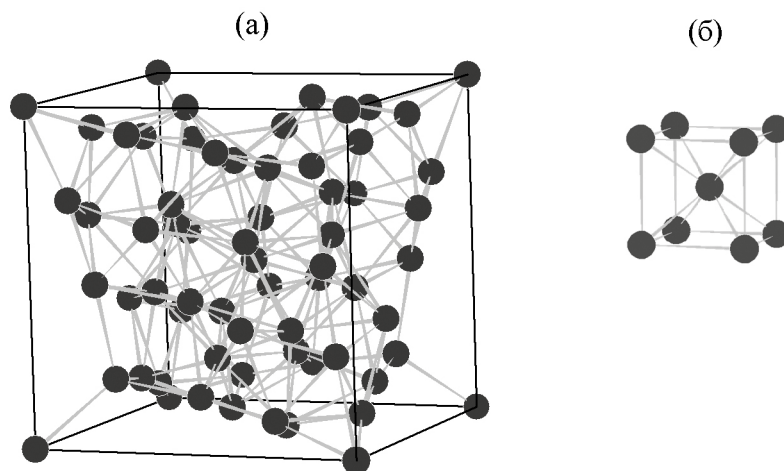


Рис. 6. ОЦК-решетка легирующих компонентов: (а) Mn; (б) Nb.

обычно связывают с двумя возможными причинами:

1. Локальным и сильным, но кратковременным (~ 30 пс) повышением температуры [92].
2. Уменьшением плотности материала (увеличением содержания свободного объема) в полосе сдвига [93].

Как повышение температуры, так и увеличение содержания свободного объема приводят к значительному увеличению коэффициента диффузии, что неизбежно ведет к ускорению кристаллизации в этих областях.

Имеющиеся в литературе данные подтверждают как первую, так и вторую причину появления нанокристаллов в полосах сдвига. Так, в работе [92] наблюдалось плавление тонкого покрытия Sn на поверхности аморфного сплава $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ в местах выхода полос сдвига на поверхность деформированного образца, что подтверждает увеличение температуры в полосах сдвига (рис. 7а). С другой стороны, в работе [93] было показано ускорение диффузии за счет увеличения содержания свободного объема. Увеличение скорости диффузии в полосе

сдвига весьма существенно и может достигать $\sim 10^{-22}$ м²/с при комнатной температуре [94]. Было обнаружено, что образование нанокристаллов в полосах сдвига может происходить не только в процессе деформации, но и после окончания деформирования [95]. Полосы сдвига, в которых первоначально не наблюдалось образования нанокристаллов, после выдержки при комнатной температуре заполнялись ими (рис. 7б). Поскольку нанокристаллы появлялись при комнатной температуре, их образование связано с увеличением коэффициента диффузии в полосах сдвига. В этом случае образование нанокристаллов обусловлено не только повышением температуры в полосах сдвига, но и пониженной плотностью материала.

Следует отметить еще одну важную особенность наноструктур, получаемых методами деформационных воздействий. Наноструктура, формирующаяся в аморфной фазе при деформационном воздействии, как правило, отличается от наноструктуры, формируемой методами термической обработки [96]. Было обнаружено, что деформация может приводить к образованию нанокристаллов меньшего размера по сравнению

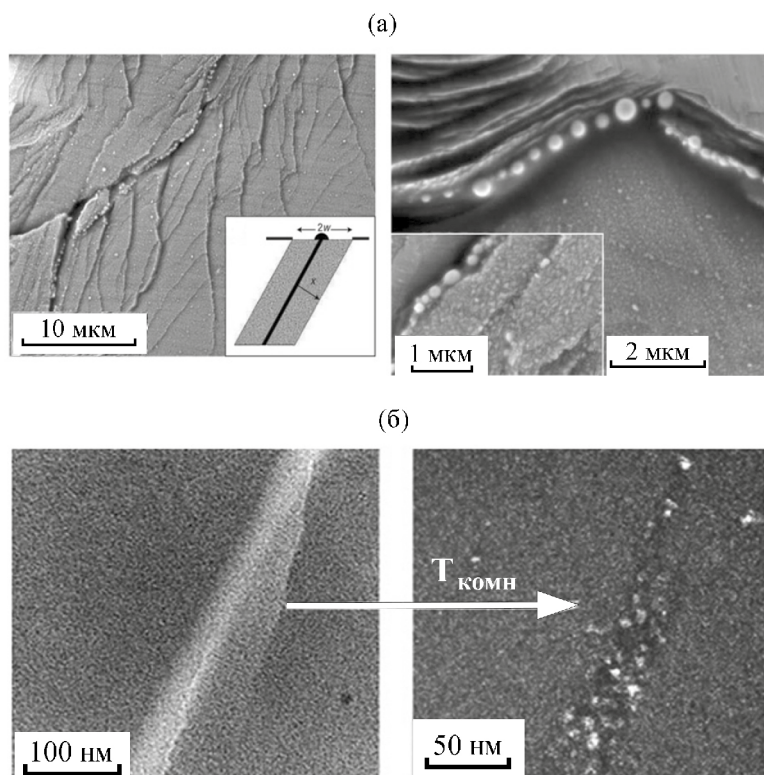


Рис. 7. Эксперименты, подтверждающие причины образования нанокристаллов в полосах сдвига: (а) плавление покрытия из олова на деформированном сплаве; (б) зарастание полосы сдвига нанокристаллами после деформации [92, 93].

с термообработкой; доля нанокристаллов при этом может быть заметно больше. С изменением условий деформации (вида, степени) происходит изменение параметров образующейся наноструктуры (размер/доля нанокристаллов), однако такие изменения наблюдаются далеко не всегда и не во всех сплавах.

Если процессы кристаллизации и образование нанокристаллов в аморфной фазе при использовании разных методов пластической деформации активно исследуются, то работ, посвященных изучению процессов, происходящих в аморфной фазе при ультразвуковой обработке, практически нет. Известные в настоящий момент литературные данные показывают, что ультразвуковая обработка может способствовать как восстановлению аморфной структуры (структурное “омоложение” [97]), так и приводить к кристаллизации аморфной фазы [98]. В последнем случае кристаллизация аморфной фазы при ультразвуковой обработке может быть связана именно с изменением содержания свободного объема при такой обработке.

Рассмотренные выше примеры показывают, какую роль свободный объем может играть в процессах кристаллизации аморфных сплавов. Как известно, при внешних воздействиях содержание свободного объема в аморфных сплавах изменяется. В работе [99] определялось изменение содержания свободного объема при термоциклировании (нагреве и охлаждении) образцов аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ после закалки и интенсивной пластической деформации в шаровой мельнице (степень деформации 90–97%). Авторами было обнаружено, что применение значительной деформации (90–97%) приводит к увеличению содержания свободного объема до величины, вдвое превышающей его значение в исходном сплаве. В работе также было показано, что при нагреве содержание свободного объема падает как в исходном, так и в деформированном образце.

Работа [99] является примером того, как может меняться содержание свободного объема в результате внешних воздействий. Уменьшение свободного объема в аморфной фазе происходит диффузионным путем по вакансионному механизму через поверхность аморфных сплавов. Для сохранения свободного объема необходимо создать условия, которые будут затруднять его миграцию к поверхности образца путем диффузии. Для предотвращения выхода свободного объема на поверхность сплава авторы [13] предложили использовать специальные покрытия из кристал-

лических материалов (рис. 8). Авторы показали, что напыляемые покрытия будут эффективны, если энергия образования вакансий в материале покрытия больше, чем энергия образования элементарного носителя свободного объема (квазивакансии) в аморфной фазе. В таких условиях выход свободного объема из аморфной фазы через кристаллический материал покрытия окажется термодинамически невыгодным. В своей работе авторы наносили вольфрам на поверхность массивного аморфного сплава $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$. Авторы провели оценку энергий образования вакансий и показали, что для вольфрама эта величина существенно больше. Поэтому миграция свободного объема в покрытие является термодинамически невыгодной, и он остается в аморфной фазе.

Таким образом, при деформации происходит образование областей с повышенным содержанием свободного объема, а при термообработке его содержание снижается. Сохранить содержание свободного объема можно с помощью нанесения на аморфные сплавы покрытия с большей энергией образования вакансий. Процессы кристаллизации деформированной аморфной фазы в условиях сохранения областей с повышенным содержанием свободного объема могут отличаться от обычной кристаллизации деформированных сплавов. Ниже приведены некоторые примеры соответствующих исследований.

3.4. Влияние неоднородностей атомной плотности на образование нанокристаллов

Выше было показано, что при термическом воздействии возможна реализация механизма облегченного образования нанокристаллов, в основе которого лежит зарождение нанокристаллов на упорядоченных областях, структурно связанных с зарождающейся кристаллической фазой. Местами облегченного зарождения нанокристаллов являются неоднородности химического состава аморфной фазы.

Неоднородностями в аморфной фазе могут быть не только места, отличающиеся от матрицы по химическому составу, но и области с отличной от матрицы плотностью, например, полосы сдвига, формирующиеся в процессе деформационного воздействия. Деформированный аморфный сплав является неоднородным и содержит области с отличающимися от основной аморфной матрицы плотностью (содержанием свободного объема) и параметрами диффузионного массопереноса.

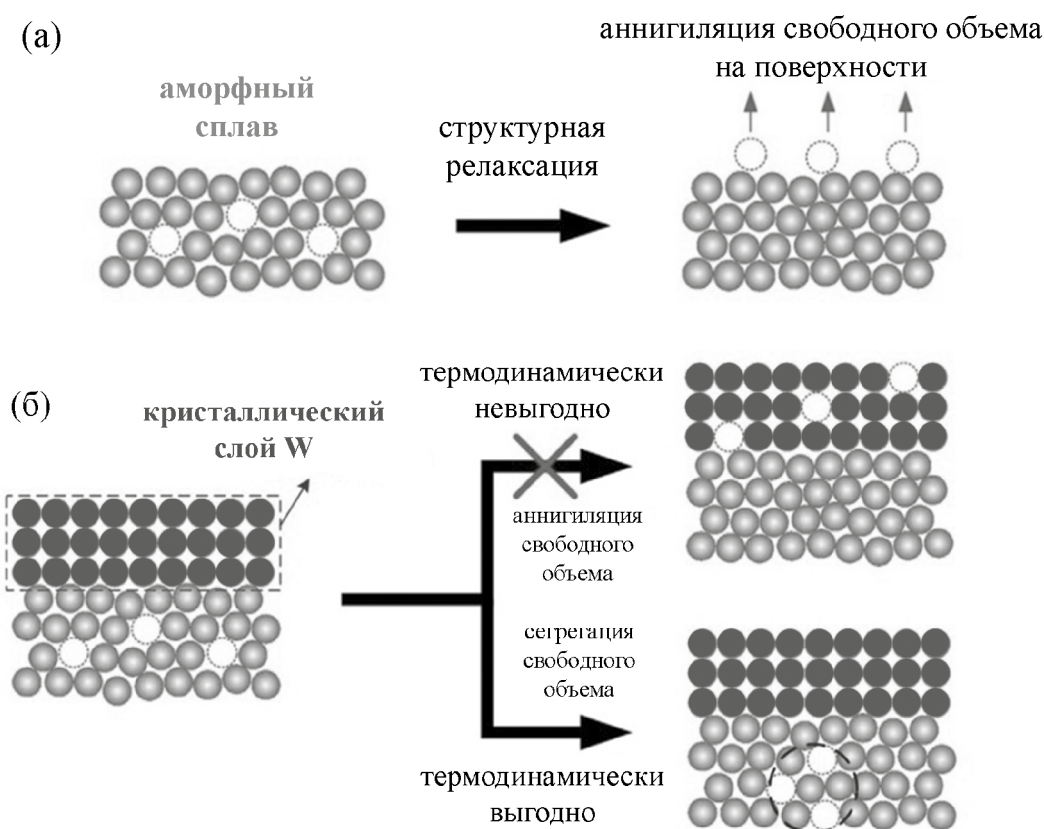


Рис. 8. Сохранение свободного объема путем нанесения покрытия: (а) выход свободного объема из аморфной фазы при структурной релаксации; (б) свободный объем в аморфных сплавах с разным типом покрытий [13].

Определение влияния неоднородностей атомной плотности на кристаллизацию аморфных сплавов проводилось на сплавах разного химического состава: на основе кобальта [100], железа [101] и алюминия [14, 102]. Для создания неоднородностей атомной плотности в аморфных сплавах использовались разные методы деформирования: прокатка и ультразвуковая обработка. Сохранение неоднородностей атомной плотности осуществлялось в соответствии с подходом, предложенным в работе [13]; в качестве покрытия был выбран тантал. Согласно подходу, предложенному в [13], для предотвращения уменьшения содержания свободного объема было использовано специальное покрытие с большей энергией образования вакансий по сравнению с таковой в аморфной фазе. Оценки энергии образования вакансий в тантале и исследованных сплавах, проведенные в [14, 100, 101], показывают, что тантал является эффективным барьером, препятствующим выходу свободного объема из таких сплавов.

Результаты исследований показывают, что кристаллизация существенно облегчается в сплавах, содержащих неоднородности атомной

плотности. В предварительно деформированных прокаткой сплавах после термообработки доля нанокристаллов оказалась больше по сравнению с исходными, недеформированными сплавами после такой же термообработки. Так, например, на рис. 9 представлены рентгенограммы сплава состава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ в области основного диффузного максимума. Видно, что интенсивность пика, соответствующего кристаллам ОЦК-фазы в предварительно деформированном сплаве, выше, чем в исходном, что говорит об образовании большей доли кристаллической фазы (рис. 9, кривые 1 и 2). С увеличением степени деформации доля нанокристаллов становится заметно больше (рис. 9, кривая 3). Доля кристаллической фазы после термообработки оказывается гораздо больше, если на предварительно деформированные сплавы наносилось защитное покрытие (рис. 10а). Подобный эффект (рис. 10б) наблюдается и в сплаве с совершенно другими упругими характеристиками — в сплаве на основе алюминия ($\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$).

Образование большей доли нанокристаллов наблюдалось и в сплавах, подвергавшихся ультразвуковой обработке (рис. 11). Как и в случае

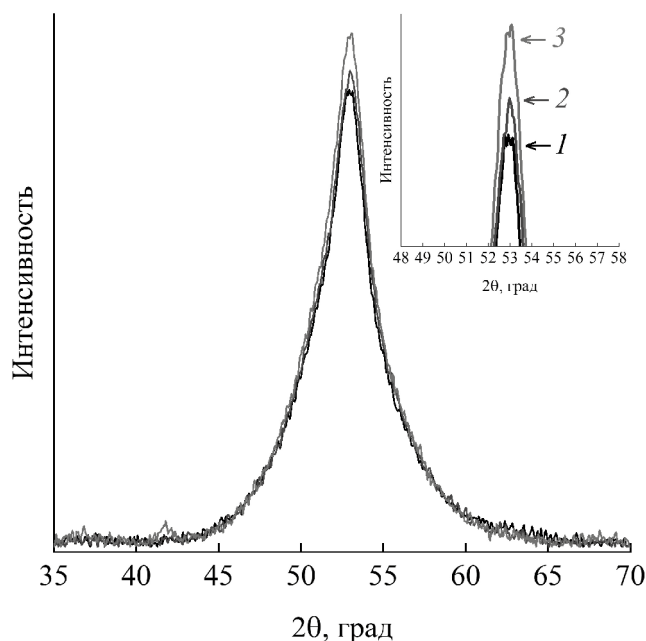


Рис. 9. Рентгенограммы сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (1 — исходный образец, 2 — деформированный (1%) образец, 3 — деформированный (20%) образец) после термообработки [100].

прокатки, этот эффект также наблюдается в сплавах с разными упругими характеристиками — в сплавах на основе железа ($\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, рис. 11а) и алюминия ($\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, рис. 11б). В сплаве на основе алюминия небольшое количество нанокри-

сталлов появляется сразу после ультразвуковой обработки.

Результаты деформирования и, в частности, появление областей повышенного содержания свободного объема зависят от используемого вида и степени деформации. В работе [50] проводились исследования морфологии поверхности аморфных сплавов разного состава, деформированных различными методами, и было показано, что количество полос сдвига растет с увеличением степени деформации. Поскольку появление областей измененной плотности зависит от степени деформации, процессы кристаллизации в образцах с большей степенью деформации могут протекать быстрее [14, 100].

Разные типы обработки аморфных сплавов могут приводить не только к появлению неоднородностей в аморфной фазе, но и к их уменьшению. Так, полосы сдвига — области неоднородности атомной плотности в гетерогенной аморфной фазе, которые образуются в результате пластической деформации аморфных сплавов, — при последующей термообработке могут полностью исчезнуть [103]. Использование покрытий, позволяющих сохранить свободный объем в аморфной фазе и, соответственно, области неоднородности атомной плотности, способствует получению аморфно-нанокристаллической структуры с большей долей нанокристаллов.

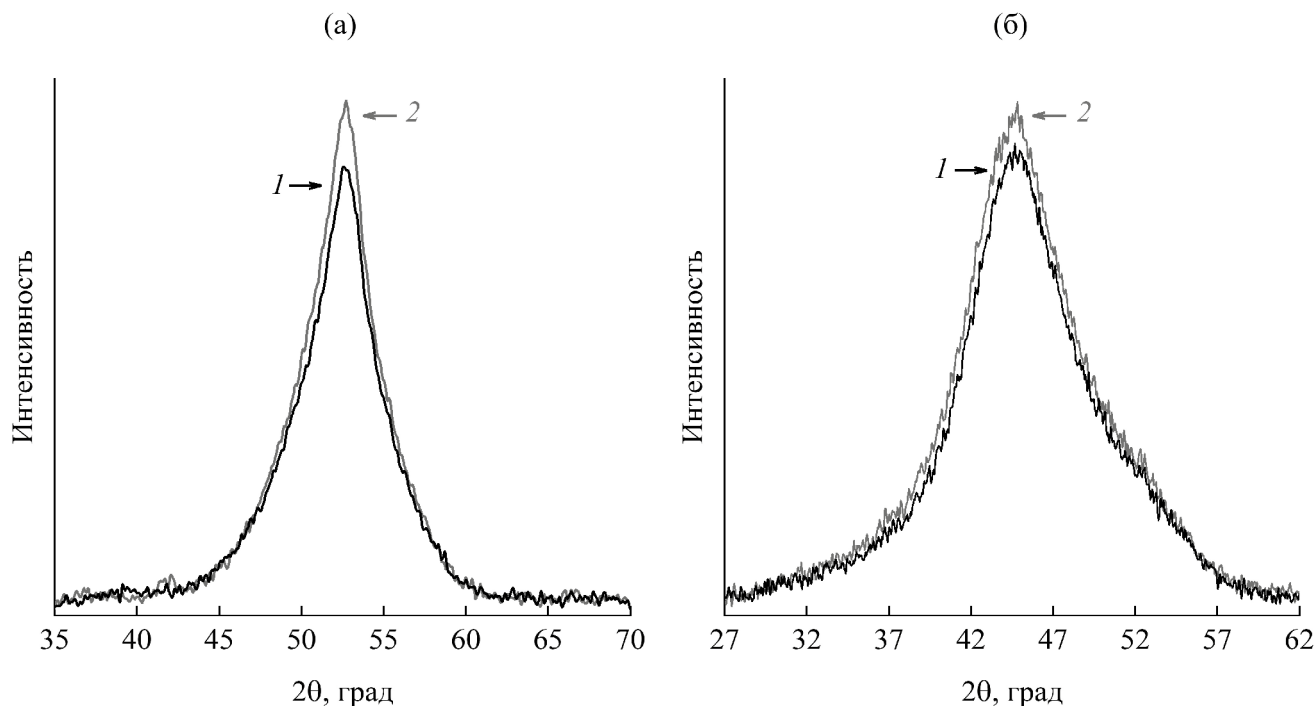


Рис. 10. Рентгенограммы сплавов: (а) $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (1 — образец без покрытия, 2 — образец с покрытием) после термообработки [100, 14].

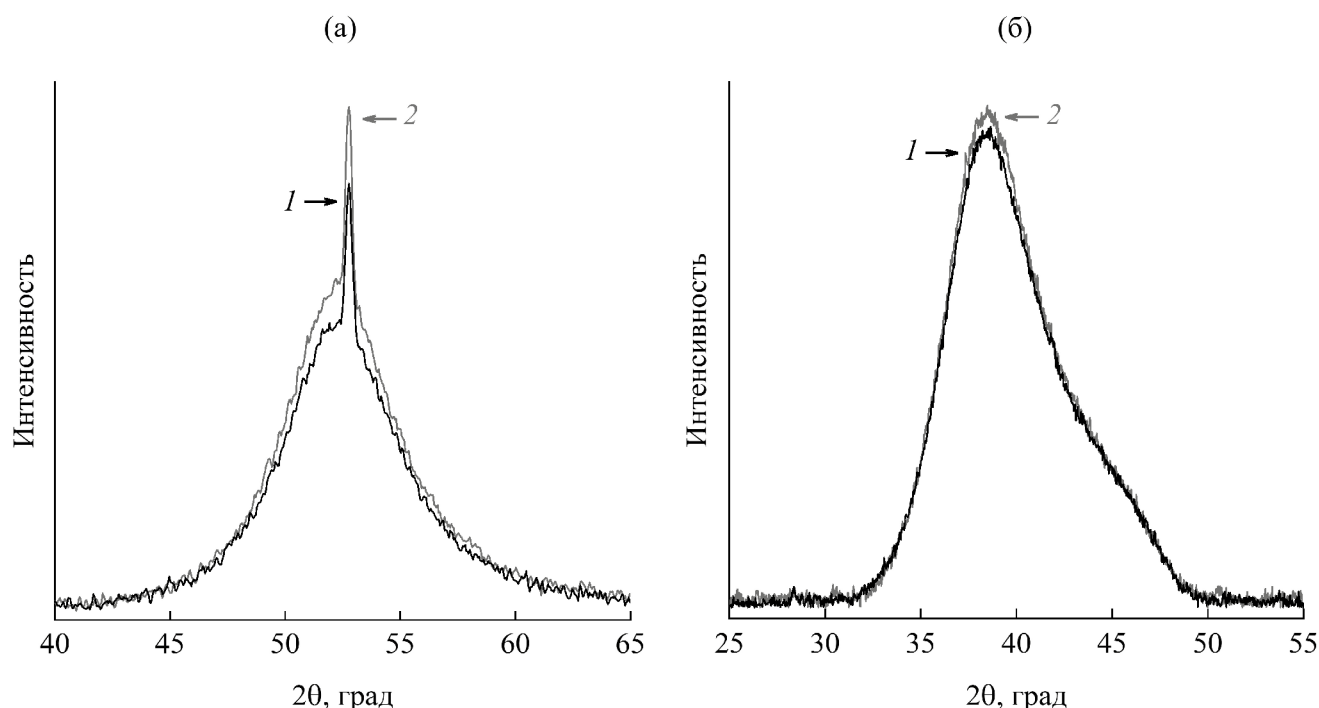


Рис. 11. Рентгенограммы: (а) сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после термообработки; (б) исходного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1 — образец, не подвергавшийся УЗ-обработке, 2 — образец после УЗ-обработки) [101, 102].

Таким образом, представленные результаты [14, 100–102] свидетельствуют о существенном влиянии областей пониженной плотности на образование нанокристаллов. Создание с помощью деформации мест повышенного содержания свободного объема и сохранение таких мест с помощью специального покрытия позволяет получать наноструктуру со значительной долей нанокристаллов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований эволюции структуры аморфной фазы в пределах аморфного состояния и при последующей кристаллизации позволяют расширить существующие представления о структуре аморфных сплавов и об особенностях формирования в таких материалах нанокристаллической структуры. Аморфная фаза может быть гомогенной и гетерогенной, неоднородности структуры могут наблюдаться как в исходной закаленной аморфной фазе, так и появляться при различных внешних воздействиях.

Результаты исследований, представленные в настоящем обзоре, показывают, что создание в исходно однородной аморфной матрице неоднородностей дает возможность управлять структурой кристаллизующихся аморфных сплавов. Введение легирующих компонентов

и последующая термообработка аморфных сплавов до температур, не превышающих температуру кристаллизации, могут способствовать образованию упорядоченных областей или кластеров в аморфной фазе с отличным от нее химическим составом. Эти кластеры могут служить местами облегченного зарождения нанокристаллов, приводя к формированию большого количества нанокристаллов малого размера. Деформационная обработка приводит к появлению областей пониженной атомной плотности, в которых резко ускоряются процессы диффузионного массопереноса. В деформированных сплавах наблюдается образование большей доли кристаллической фазы по сравнению с недеформированными, а сохранение областей пониженной плотности с помощью покрытия позволяет заметно ускорить кристаллизацию и получить наноструктуру с гораздо большей долей кристаллической фазы.

Приведенные результаты исследований показывают, что при определении условий формирования наноструктуры необходимо учитывать изменения, которые происходят в аморфной фазе до начала кристаллизации. Эти изменения оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации и, в конечном счете, на возможность создания материалов с требуемым комплексом физико-химических свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klement W., Willens R.H., Duwez P.* // *Nature*. 1960. V. 187. № 4740. P. 869.
<http://dx.doi.org/10.1038/187869b0>
2. *Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Степович М.А., Тихонов А.И., Савченко Е.С.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 9. С. 80.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021090193>
3. *Перов Н.С., Родионова В.В., Самченко С.В., Молоканов В.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2024. № 12. С. 46.
<http://www.issp.ac.ru/journal/surface/2024/12-5.pdf>
4. *Некрасов Е.С., Бойко А.Н., Кузнецов Н.В., Скулкина Н.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2025. № 9. С. 53.
<https://doi.org/10.7868/S3034573125090071>
5. *Rizzi P., Battezzati L.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 344. № 1–2. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.022>
6. *Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В., Севрюков О.Н.* // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 6. С. 829.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49332.31M>
7. *Шипко М.Н., Каминская Т.П., Степович М.А., Вирюс А.А., Тихонов А.И.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2023. № 2. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023020103>
8. *Яковлев А.В., Бальбин Д.В., Федоров В.А., Плужникова Т.Н., Федотов Д.Ю., Шлыкова А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2023. № 9. С. 18.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023090133>
9. *Аксенов О.И., Фукс А.А., Аронин А.С.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2024. № 1. С. 11.
<https://doi.org/10.31857/S1028096024010025>
10. *Коновалов М.С., Ладьянов В.И., Мокрушина М.И., Суслов А.А., Шиляев А.И., Терешкина С.А., Иванов В.Б.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2024. № 10. С. 112.
<https://doi.org/10.31857/S1028096024100149>
11. *Han J., Hong J., Kwon S., Choi-Yim H.* // *Metals*. 2021. V. 11. № 2. 304.
<https://doi.org/10.3390/met11020304>
12. *Abrosimova G.E., Volkov N.A., Pershina E.A., Chirkova V.V., Sholin I.A., Aronin A.S.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. V. 565. 120864.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120864>
13. *Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W.* // *Mater. Des.* 2016. V. 109. P. 179.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
14. *Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A.* // *Metals*. 2022. V. 12. № 2. 332.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
15. *Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masumoto T.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V. 6. № 2. P. 194.
<https://doi.org/10.1007/BF01728983>
16. *Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotarevsky V.S., Mao H., Ivanov Yu.P., Greer A.L.* // *Scr. Mater.* 2019. V. 167. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.030>
17. *Qiao J.C., Wang Q., Pelletier J.M., Kato H., Casalini R., Crespo D., Pineda E., Yao Y., Yang Y.* // *Prog. Mater. Sci.* 2019. V. 104. P. 250.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.005>
18. *Cohen M.H., Turnbull D.* // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
<https://doi.org/10.1063/1.1730566>
19. *Egami T.* // *Mater. Res. Bull.* 1978. V. 13. № 6. P. 557.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90178-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90178-2)
20. *Покатилов В.С.* // *ДАН СССР*. 1984. Т. 275. С. 79.
21. *Lamparter P., Steeb S., Kroeger D.M., Spooner S.* // *Mater. Sci. Eng.* 1988. V. 97. P. 227.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90047-X](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90047-X)
22. *Takagi T., Ohkubo T., Hirotsu Y., Murty B.S., Hono K., Shindo D.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 4. P. 485.
<https://doi.org/10.1063/1.1383055>
23. *Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г.* // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2009. Т. 73. № 8. С. 1159.
24. *Hermann H., Mattern N., Kühn U., Heinemann A., Lazarev N.P.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 317. № 1–2. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01987-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01987-7)
25. *Покатилов В.С., Покатилов В.В., Дьяконова Н.Б.* // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2007. Т. 71. № 11. С. 1630.
<https://doi.org/10.3103/S1062873807110366>
26. *Hirata A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N., Nieh T.G.* // *Intermetallics*. 2006. V. 14. № 8–9. P. 903.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.007>
27. *Hirotsu Y., Nieh T.G., Hirata A., Ohkubo T., Tanaka N.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 1. 012205.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.012205>
28. *Ge J., Gu Y., Yao Z., Liu S., Ying H., Lu C., Wu Z., Ren Y., Suzuki J., Xie Z., Ke Y., Zhu H., Tang S., Wang X.-L., Lan S.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 176. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.07.066>
29. *Mak A., Samwer K., Johnson W.L.* // *Phys. Lett. A*. 1983. V. 98. № 7. P. 353.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(83\)90235-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90235-9)
30. *Chen H.S., Turnbull D.* // *Acta Metall.* 1969. V. 17. № 8. P. 1021.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90048-0)

31. Nagarajan T., Chindambaram Asari U., Srinivasan S., Sridharan V., Narayanasamy A. // *Hyperfine Interact.* 1987. V. 34. № 1–4. P. 491.
<https://doi.org/10.1007/BF02072763>
32. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
33. Yavari A.R. // *Acta Metall.* 1988. V. 36. № 7. P. 1863.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90254-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90254-4)
34. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Игнатъева Е.Ю. // *ФТТ*. 2006. Т. 48. № 3. С. 523.
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3351>
35. Singh D., Ramasamy P., Jelinek A.S., Bhattacharya R., Chen Z., Fellner S., Gammer C., Zhang Z., Eckert J. // *Materialia*. 2024. V. 34. 102104.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2024.102104>
36. Spaepen F. // *Acta Metall.* 1977. V. 25. № 4. P. 407.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90232-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90232-2)
37. Федоров В.А., Плужникова Т.Н., Федотов Д.Ю. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. № 1. С. 75.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022010046>
38. Dong W., Dong M., Qian D., Zhang J., Zhu S. // *Metals*. 2023. V. 13. № 4. 757.
<https://doi.org/10.3390/met13040757>
39. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. № 4. P. 71.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
40. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
41. Shao H., Xu Y., Shi B., Yu C., Hahn H., Gleiter H., Li J. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 548. P. 77.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.132>
42. Park E.S. // *Appl. Microsc.* 2015. V. 45. № 2. P. 63.
<http://dx.doi.org/10.9729/AM.2015.45.2.63>
43. Matveev D., Pershina E., Postnova E., Fokin D., Aronin A. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 672. 012017.
<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/672/1/012017>
44. Zhang C.Y., Zhu Z.W., Li S.T., Wang Y.Y., Li Z.K., Li H., Yuan G., Zhang H.F. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 181. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.09.022>
45. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Wang J.T. // *Metals*. 2020. V. 10. № 11. 1433.
<http://dx.doi.org/10.3390/met10111433>
46. Scudino S., Surreddi K.B. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 708. P. 722.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.015>
47. Scudino S. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. P. 883.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.302>
48. Astanin V., Gunderov D., Titov V., Asfandiyarov R. // *Metals*. 2022. V. 12. № 8. 1278.
<https://doi.org/10.3390/met12081278>
49. Gunderov D.V., Churakova A.A., Astanin V.V., Asfandiyarov R.N., Hahn H., Valiev R.Z. // *Mater. Lett.* 2020. V. 261. 127000.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>
50. Абросимова Г.Е., Астанин В.В., Волков Н.А., Гундеров Д.В., Постнова Е.Ю., Аронин А.С. // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 7. С. 622.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600521>
51. Li N., Xu X., Zheng Z., Liu L. // *Acta Mater.* 2014. V. 65. P. 400.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.009>
52. Zhai W., Hui X.D., Xiao Y., Qiao J.C., Wei S.L., Wang T., Nie L.H., Wei B.B. // *Sci. China Technol. Sci.* 2020. V. 63. № 11. P. 2395.
<https://doi.org/10.1007/s11431-020-1691-5>
53. Lou Y., Liu X., Yang X., Ge Y., Zhao D., Wang H., Zhang L.-C., Liu Z. // *Intermetallics*. 2020. V. 118. 106687.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106687>
54. Lingyun Y., Shenpeng X., Yan L. // *Front. Mater.* 2021. V. 8. 801991.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2021.801991>
55. Lou Y., Yang L., Xv S., Ma J. // *Intermetallics*. 2022. V. 142. 107467.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107467>
56. Lou Y., Xv S., Liu Z., Ma J. // *Materials*. 2020. V. 13. № 19. 4397.
<https://doi.org/doi:10.3390/ma13194397>
57. Doi K., Kayano H., Masumoto T. // *J. Appl. Cryst.* 1978. V. 11. № 5. P. 605.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878013989>
58. Yang L., Li H.Y., Wang P.W., Wu S.Y., Guo G.Q., Liao B., Guo Q.L., Fan X.Q., Huang P., Lou H.B., Guo F.M., Zeng Q.S., Sun T., Ren Y., Chen L.Y. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. 16739.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17099-2>
59. Yavari A.R., Le Moulec A., Botta F.W.J., Inoue A., Rejmankova P., Kvik Å. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 247. № 1–3. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00027-7)
60. Yavari A.R., Le Moulec A., Inoue A., Botta F.W.J., Vaughan G., Kvik Å. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V. 304–306. P. 34.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01430-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01430-1)
61. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И., Курьянов Ю.В. // *ФММ*. 2002. Т. 94. № 1. С. 1.
62. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Lang D., Luck R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 208. № 1–2. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00505-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00505-4)
63. Willmann N., Mader W., Wachtel E., Predel B. // *Phys. Status Solidi*. 1987. V. 104. № 1. P. 369.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211040127>
64. Köster U., Meinhardt J., Roos S., Liebertz H. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1063/1.117364>

65. *He G., Löser W., Eckert J.* // *Scr. Mater.* 2003. V. 48. № 11. P. 1531.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00128-3)
66. *Bindi L., Yao N., Lin C., Hollister L.S., Andronicos C.L., Distler V.V., Eddy M.P., Kostin A., Kryachko V., MacPherson G.J.* // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. № 10. P. 2340.
<https://doi.org/10.2138/am-2015-5423>
67. *Takeuchi R., Labib F., Tsugawa T., Akai Y., Ishikawa A., Suzuki S., Fujii T., Tamura R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2023. V. 130. 176701.
<https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.176701>
68. *Noya E.G., Wong C.K., Llombart P., Doye J.P.K.* // *Nature.* 2021. V. 596. № 7872. P. 367.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03700-2>
69. *Kim Y.-H., Inoue A., Masumoto T.* // *Mater. Trans.* 1991. V. 32. № 4. P. 331.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>
70. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. № 10. P. 6044.
<https://doi.org/10.1063/1.342149>
71. *Hono K., Ping D.H., Ohnuma M., Onodera H.* // *Acta Mater.* 1999. V. 47. № 3. P. 997.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00392-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00392-9)
72. *Yoshizawa Y., Yamauchi K.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 1991. V. 133. P. 176.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90043-M](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90043-M)
73. *Talaat A., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez-Legarreta L., Hernando B., del Val J.J., Gonzalez J., Zhukov A.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 17. 17A313.
<https://doi.org/10.1063/1.4863484>
74. *Abrosimova G., Volkov N., Orlova N., Aronin A.* // *Mater. Lett.* 2018. V. 219. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.069>
75. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Волков Н.А.* // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 7. С. 1352.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47850.415>
76. *Xiang R., Zhou S., Dong B., Zhang G., Li Z., Wang Y., Chang C.* // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2014. V. 24. № 6. P. 649.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.10.002>
77. *Mehra M., Schulz R., Johnson W.L.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 61–62. P. 859.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90650-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90650-1)
78. *Hirata A., Guan P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavari A.R., Sakurai T., Chen M.* // *Nat. Mater.* 2010. V. 10. P. 28.
<https://doi.org/10.1038/nmat2897>
79. *Xing L.Q., Eckert J., Löser W., Schultz L.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. № 5. P. 664.
<https://doi.org/10.1063/1.122980>
80. *Mattern N., Kühn U., Gebert A., Gemming T., Zinkevich M., Wendrock H., Schultz L.* // *Scr. Mater.* 2005. V. 53. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.018>
81. *Han J.H., Mattern N., Vainio U., Shariq A., Sohn S.W., Kim D.H., Eckert J.* // *Acta Mater.* 2014. V. 66. P. 262.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.013>
82. *Abrosimova G., Volkov N., Chirkova V., Aronin A.* // *Mater. Lett.* 2021. V. 297. 129996.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129996>
83. *Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R.Z., Wilde G.* // *J. Alloys and Compd.* 2007. V. 434–435. P. 252.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.128>
84. *Sundeev R.V., Glezer A.M., Menushenkov A.P., Shalimova A.V., Chernysheva O.V., Umnova N.V.* // *Mater. Des.* 2017. V. 135. P. 77.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.062>
85. *Jiang W.H., Atzmon M.* // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 14. P. 4095.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
86. *Jiang W.H., Atzmon M.* // *Scr. Mater.* 2006. V. 54. № 3. P. 333.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.052>
87. *Ma G.Z., Song K.K., Sun B.A., Yan Z.J., Kühn U., Chen D., Eckert J.* // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 6825.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7488-1>
88. *Yavari A.R., Georgarakis K., Antonowicz J., Stoica M., Nishiyama N.* // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. № 8. 085501.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.085501>
89. *Hebert R.J., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. V. 7. P. 1428.
<http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.7.134>
90. *Wilde G., Rösner H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. № 25. 251904.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3602315>
91. *Аронин А.С., Волков Н.А., Першина Е.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2024. № 1. С. 33.
<http://dx.doi.org/10.31857/S1028096024010054>
92. *Lewandowski J.J., Greer A.L.* // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 15.
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1536>
93. *Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G.* // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434–435. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.134>
94. *Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V.* // *Mech. Mater.* 2017. V. 113. P. 19.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
95. *Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G.* // *Scr. Mater.* 2005. V. 53. № 7. P. 823.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
96. *Vasiliev S.V., Limanovskii A.I., Tkachenko V.M., Tsvetkov T.V., Svyrydova K.A., Burkhovetskii V.V., Sayapin V.N., Naumchuk O.A., Aronin A.S., Tkatch V.I.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. V. 850. 143420.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143420>

97. Song W., Meng X., Wu Y., Cao D., Wang H., Liu X., Wang X., Lu Z. // *Sci. Bull.* 2018. V. 63. № 13. P. 840.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.04.021>
98. Ichitsubo T., Matsubara E., Yamamoto T., Chen H.S., Nishiyama N., Saida J., Anazawa K. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 24. 245501.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.245501>
99. Yavari A.R., Le Moulec A., Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Di Michiel M., Kvick Å. // *Acta Mater.* 2005. V. 53. № 6. P. 1611.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.12.011>
100. Abrosimova G., Chirkova V., Volkov N., Straumal B., Aronin A. // *Coatings*. 2024. V. 14. № 1. 116.
<https://doi.org/10.3390/coatings14010116>
101. Abrosimova G., Chirkova V., Matveev D., Pershina E., Volkov N., Aronin A. // *Metals*. 2023. V. 13. № 6. 1090.
<https://doi.org/10.3390/met13061090>
102. Чиркова В.В., Волков Н.А., Абросимова Г.Е. // *ФТТ*. 2025. Т. 67. № 1. С. 56.
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/59769>
103. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 13. P. 5146.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>

Heterogeneities of the Amorphous Phase and Their Influence on the Crystallization of Amorphous Alloys

V. V. Chirkova^{1,*}, G. E. Abrosimova¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: valyffkin@issp.ac.ru

This review presents the current state of research into the evolution of amorphous phase structure within the amorphous state and during subsequent crystallization. Various types of amorphous phase heterogeneities are considered, including clusters or ordered regions with a chemical composition and short-range order type different from that of the amorphous phase, regions of reduced atomic density, and phase separation with the formation of several amorphous phases. It is noted that such heterogeneities can appear under various external influences, such as thermal, deformation, or irradiation. Particular attention is paid to heterogeneities in chemical composition and atomic density that appear during thermal and deformation treatment. The influence of various types of heterogeneities on amorphous phase crystallization is described. The possibility of controlling the structure of the crystallizing amorphous phase by creating heterogeneities in chemical composition and atomic density in the amorphous phase is considered. The results presented in the review will allow us to expand existing understanding of the principles of formation of nanocrystalline structure in amorphous alloys under various external influences, which will make it possible to control the forming composite amorphous-crystalline structure and, as a consequence, opens up ways to create new materials with high physicochemical properties.

Keywords: amorphous phase, heat treatment, crystallization, metastable phase, nanocrystals, plastic deformation, shear bands, free volume.