

На правах рукописи



Чиркова Валентина Владимировна

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ
КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ**

Специальность 1.3.8 –
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук

Научный руководитель: **Абросимова Галина Евгеньевна,**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Сундеев Роман Вячеславович,**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», профессор кафедры наноэлектроники

Бузмаков Алексей Владимирович,
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», старший научный сотрудник Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

Защита состоится «14» октября 2025 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте организации:
<http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.136.01 (Д 002.100.02),
доктор физико-математических наук



Гаврилов Сергей Сергеевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследований

Неотъемлемой частью научно-технического прогресса является создание новых материалов с улучшенным комплексом физико-химических свойств. Несомненно, к таким материалам относятся аморфные сплавы [1]. Благодаря своей необычной структуре, аморфные сплавы обладают превосходными свойствами. Аморфные сплавы послужили предшественником для создания нового класса материалов – 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 [2, 3].

Для формирования наноструктуры в аморфных сплавах обычно используется контролируемая кристаллизация, осуществляемая методами термической обработки. Однако термическая обработка не позволяет создавать наноструктуру в некоторых аморфных сплавах из-за быстрой скорости роста кристаллов (например, системы (Fe/Co)-Si-B). Для создания нанокристаллической структуры в такие сплавы добавляют легирующие компоненты, которые способствуют образованию нанокристаллов. Другим способом получения нанокристаллической структуры является пластическая деформация.

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. Состояние аморфной фазы до начала кристаллизации может сильно влиять на параметры формирующейся кристаллической структуры. Исходно однородная аморфная фаза может претерпевать заметные изменения и становиться неоднородной при термической обработке ниже температуры кристаллизации, в аморфной фазе могут образовываться упорядоченные области с другим химическим составом и типом ближнего порядка по сравнению с аморфной матрицей. Такие изменения могут приводить к изменениям формирующейся на начальной стадии кристаллической структуры и к образованию метастабильных фаз.

Выше были указаны основные методы, использующиеся для образования в аморфной фазе нанокристаллов. Основной идеей создания наноструктуры в аморфной фазе с легирующими компонентами является уменьшение скорости роста кристаллов путем добавления компонента 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 образуют кластеры в аморфной фазе. Эти кластеры могут служить местами облегченного зарождения нанокристаллов. Образующиеся в такой гетерогенной аморфной фазе нанокристаллы обычно никак структурно не связаны с кластерами: кластеры имеют один тип решетки, образующиеся нанокристаллы – другой. В последние годы появились исследования, результаты которых указывают на возможность образования нанокристаллов, структура которых родственна ближнему порядку упорядоченных кластеров, имеющих в аморфной фазе.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению влияния различных легирующих компонентов на параметры формирующейся при кристаллизации структуры, а также на свойства аморфных сплавов [4], практически отсутствуют целенаправленные исследования механизмов образования кристаллических фаз в случае легирования базовых аморфных сплавов компонентами с разными кристаллическими решетками. Во многом причины формирования метастабильных фаз с той или иной структурой остаются невыясненными. Для выяснения условий формирования метастабильных фаз на ранней стадии кристаллизации аморфных сплавов необходим анализ влияния легирующих компонентов со структурой разного типа на структуру формирующейся в аморфной матрице кристаллической фазы.

Если при термообработке образующиеся кристаллические фазы распределены более-менее однородно в аморфной матрице, то при деформации образование нанокристаллов локализовано: кристаллизация происходит в полосах сдвига и их окрестностях. Полосы сдвига являются областями пониженной атомной плотности, в которых облегчены процессы диффузионного массопереноса. Структура аморфного сплава при этом тоже является гетерогенной, но если при термообработке образуются области, отличающиеся от основной матрицы типом ближнего порядка и составом, то в деформированных образцах образуются области, отличающиеся по плотности (полосы сдвига). В полосах сдвига повышено содержание свободного объема, что, естественно, облегчает диффузию компонентов. В настоящее время определение роли свободного объема в процессах кристаллизации аморфных сплавов при деформационных воздействиях представляет собой одно из активно развивающихся направлений исследований в физике конденсированного состояния.

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 [5], что открыло новый путь исследования образования нанокристаллов в деформированных материалах. Естественно ожидать, что процессы кристаллизации деформированной аморфной фазы в условиях сохранения областей повышенного содержания свободного объема могут отличаться от обычной кристаллизации деформированных сплавов.

Понимание процессов формирования аморфно-нанокристаллической структуры с определенным фазовым составом и определенными структурными параметрами позволяет создавать новые материалы с хорошим комплексом физических свойств и, как следствие, создавать приборы и устройства нового поколения. Поэтому исследование процессов, приводящих к созданию новых материалов, несомненно, является **актуальным**.

Таким образом, **целью** работы является исследование механизмов формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах с гетерогенной аморфной структурой, содержащей неоднородности химического состава и/или атомной плотности.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Исследовать структуру, формирующуюся на начальных стадиях кристаллизации при термической обработке аморфных сплавов, легированных компонентами с разной кристаллической структурой, с целью определить влияние:
 - типа кристаллической решетки легирующего компонента;
 - размера элементарной ячейки легирующего компонента;
 - растворимости легирующего компонента в основном компоненте сплава.
- 2) Исследовать структуру, формирующуюся на начальных стадиях кристаллизации аморфных сплавов с предварительной деформацией при последующей термической обработке, и определить ее зависимость от:
 - предварительной деформации в пределах аморфного состояния;
 - степени предварительной деформации;
 - наличия покрытия.

Научная новизна

- на основе полученных экспериментальных данных впервые проанализирован механизм образования нанокристаллов в гетерогенной аморфной фазе, базирующийся на родстве ближнего порядка в упорядоченных областях гетерогенной аморфной фазы и структуры первичной фазы, образующейся на начальной стадии кристаллизации;

- установлено влияние структуры легирующих компонентов (Fe, Nb, Mn – ОЦК, Ti – ГПУ, Ni – ГЦК) на кристаллизацию аморфных сплавов на основе кобальта (система Co-Si-B); изучена возможность образования нанокристаллов с кристаллической решеткой, родственной решетке легирующего компонента;
- определена зависимость параметров формирующейся кристаллической структуры (фазовый состав, доля и размер нанокристаллов) от типа кристаллической решетки легирующего компонента;
- исследовано влияние предварительной деформации на образование нанокристаллов при последующей термообработке и установлена зависимость доли формирующейся кристаллической фазы от степени деформации сплавов с разными упругими характеристиками (аморфные сплавы систем Co-Si-B-Fe-Nb, Al-Ni-Gd);
- определена роль покрытия (Ta) в процессах образования нанокристаллов в исходных и деформированных аморфных сплавах (аморфные сплавы систем Co-B-Fe-Nb, Fe-Si-B, Al-Ni-Gd).

Научная и практическая значимость

Результаты проведенного исследования расширяют существующие представления о принципах формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах при различных внешних воздействиях, что дает возможность управлять формирующейся композитной аморфно-кристаллической структурой, и, как следствие, открывает пути создания новых материалов с высокими физико-химическими свойствами. Такие материалы могут быть использованы для создания приборов и устройств нового поколения.

На защиту выносятся следующие положения

- 1) Результаты исследования влияния легирующих компонентов с разным типом кристаллической решетки (Fe, Nb, Mn – ОЦК, Ti – ГПУ, Ni – ГЦК) на образование нанокристаллов с ОЦК структурой в аморфных сплавах на основе кобальта (система Co-Si-B):
 - введение компонентов с ОЦК решеткой в аморфные сплавы на основе кобальта приводит к образованию нанокристаллов с ОЦК решеткой;
 - параметры нанокристаллов зависят от концентрации легирующего компонента; наблюдаемые различия связаны с разным количеством потенциальных мест зарождения нанокристаллов;
 - вероятность образования ОЦК нанокристаллов и их параметры зависят от размера элементарной ячейки легирующего компонента, его концентрации и растворимости в основном металлическом компоненте сплава.

Результаты свидетельствует о реализации механизма образования нанокристаллов с зарождением на упорядоченных областях гетерогенной аморфной фазы, структурно-связанных с зарождающейся кристаллической фазой.

2) Результаты исследования влияния предварительной деформации и покрытия на образование нанокристаллов при последующей термической обработке аморфных сплавов на основе кобальта, железа и алюминия, имеющих разные упругие характеристики:

- предварительная деформация аморфных сплавов способствует образованию большей доли нанокристаллов по сравнению с недеформированными сплавами;
- увеличение степени деформации приводит к увеличению доли нанокристаллов;
- использование покрытия с большей энергией образования вакансий по сравнению с энергией образования вакансий в исследованных аморфных сплавах позволяет увеличить долю нанокристаллов.

Результаты свидетельствует о существенном влиянии областей пониженной плотности на образование нанокристаллов, обусловленном ускорением диффузионного массопереноса в полосах сдвига деформированных аморфных сплавов.

Личный вклад автора заключался в подготовке образцов и проведении экспериментов с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Автор участвовал в формулировании цели работы, определении задач исследования, обсуждении результатов, а также в написании статей, подготовке тезисов и докладов для научных конференций. Автор представлял результаты данной диссертационной работы на различных научных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

1. Чиркова, В. В. Влияние легирующих компонентов на кристаллизацию аморфных сплавов на основе кобальта / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова // 11-я Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (ФППК-2020) : сб. тр. (26-30 октября 2020) / Черноголовка. – 2020. – С. 172.
2. Чиркова, В. В. Кристаллизация аморфных сплавов на основе кобальта, содержащих легирующие компоненты с ОЦК И ГЦК решетками / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова // 2-я Международная конференция «Физика конденсированных состояний» : сб. тр. (31 мая – 4 июня 2021) / Черноголовка. – 2021. – С. 345.

3. Чиркова, В. В. Роль свободного объема в процессах кристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Е. А. Першина, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // 12-я Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" : сб. тр. (24 -27 октября 2022) / Черноголовка. – 2022. – С. 122.
4. Чиркова, В. В. Кристаллизация аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Е. А. Першина, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // 3-я Международная конференция, посвященная 60-летию ИФТТ РАН «Физика конденсированных состояний» : сб. тр. (29 мая – 02 июня 2023) / Черноголовка. – 2023. – С. 226.
5. Чиркова, В. В. Кристаллизация аморфных сплавов на основе кобальта при термической и деформационной обработке / В. В. Чиркова // 20-я Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) : сб. тр. (17 - 20 октября 2023) / Москва. – 2023. – С. 55–56.
6. Чиркова, В. В. Влияние ультразвуковой обработки на аморфный сплав системы Al-Ni-Y / В. В. Чиркова, Е. А. Першина // 31-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» : сб. тр. (12-26 апреля 2024) / Москва. – 2024.
7. Чиркова, В. В. Влияние пластической деформации на образование нанокристаллов в аморфных сплавах на основе кобальта / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова // 13-я Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г. В. Курдюмова ФППК-2024 : сб. тр. (28 октября – 1 ноября 2024) / Черноголовка. – 2024. – С. 45.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 7 публикациях, входящих в перечень рецензируемых научных журналов, определенных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 4 главы, заключение по проведенному исследованию, благодарности и список литературы. Объем диссертационной работы составляет 139 страниц машинописного текста, 55 рисунков, 1 таблица. В списке литературы представлено 160 наименований.

Содержание диссертации

Во введении обозначено общее направление исследования. В этой части работы раскрыта актуальность и новизна; представлены цель и задачи исследования; приведены основные положения, выносимые на защиту; указана научная и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященный основной тематике диссертационной работы. В нем описаны способы получения, модели структуры и свойства аморфных сплавов; представлены изменения структуры аморфных сплавов, происходящие в пределах аморфного состояния при термической и деформационной обработке; описана кристаллизация аморфных сплавов разного химического состава при термообработке и деформации. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлено описание объектов исследования, приведены основные методы обработки, подготовки и исследования образцов.

Объектами исследования являлись аморфные сплавы на основе кобальта, железа и алюминия, полученные в виде лент методом скоростной закалки расплава на быстровращающееся колесо. Ширина аморфных лент составляла ~ 1 см, толщина 20-50 мкм.

В работе исследовались аморфные сплавы следующего состава:

- сплавы на основе кобальта: $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$, $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$, $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$, $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$, $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ и $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$;
- сплав на основе железа: $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$;
- сплавы на основе алюминия: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Аморфные сплавы подвергались термической (изотермические отжиги, нагревы с постоянной скоростью) и деформационной обработкам (холодная многократная прокатка, ультразвуковая обработка). В ряде случаев перед термообработкой на аморфные сплавы наносилось покрытие.

Для определения состояния поверхности сплавов, оценки качества и толщины покрытия использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для контроля химического состава сплавов использовался метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для определения тепловых характеристик сплавов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование структуры аморфных и частично-кристаллических сплавов проводилось после каждого этапа обработки (получения, деформации, нанесения покрытия, термообработки) методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования кристаллизации аморфных сплавов, содержащих неоднородности химического состава. Данная глава посвящена исследованию формирования нанокристаллической структуры в сплавах на основе кобальта, легированных компонентами с различным типом кристаллической решетки (Nb, Ti), размером элементарной ячейки (Mn), растворимостью в основном компоненте сплава (Ni).

В разделе 3.1 приведены результаты исследования влияния типа кристаллической решетки легирующего компонента на кристаллизацию аморфных сплавов. Для определения влияния типа кристаллической решетки легирующего компонента были проведены исследования двух сплавов с одинаковой концентрацией компонентов, но с разными легирующими компонентами ОЦК (Nb) и ГПУ (Ti): $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$. Кристаллизация аморфных сплавов $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ осуществлялась в процессе термической обработки. Аморфные сплавы подвергались отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа.

После отжига в обоих сплавах наблюдалось присутствие ОЦК фазы (рис. 1), однако фазовый состав заметно различался: структура сплава с титаном являлась существенно многофазной. Для исследования начала кристаллизации аморфных сплавов сначала проводились исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По полученным термограммам были определены температуры начала кристаллизации аморфных сплавов. Температура начала кристаллизации аморфной фазы составляет 490°C и 460°C в сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$, соответственно.

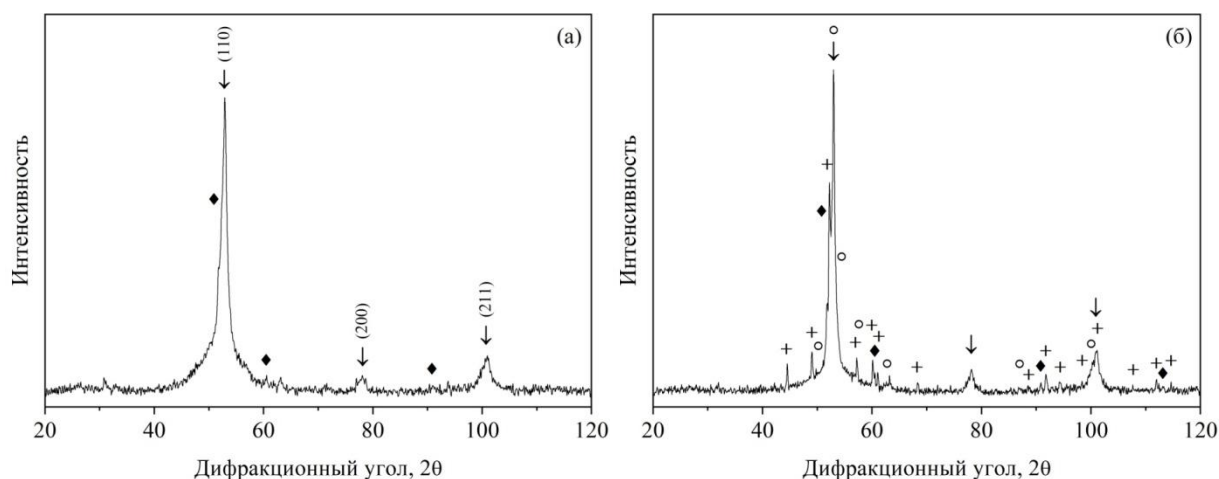


Рисунок 1. Рентгенограммы отожженных сплавов (550°C , 1 час): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (стрелочки – ОЦК фаза; ромбики – ГЦК Co; крестики – Co_{23}B_6 ; кружки – Co_3B)

В соответствии с определенными по термограммам температурами начала кристаллизации проводился нагрев сплавов в калориметре до температур, которые соответствуют самому началу кристаллизации аморфной фазы. Для этого были выбраны температуры, лишь немного превышающие температуру начала кристаллизации аморфной фазы (на 5°C выше температуры

начала кристаллизации). Для сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ эта температура составляла 495°C ; для сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ – 465°C (скорость нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$). Выбранные температуры не только соответствуют началу кристаллизации аморфной фазы, но и приводят к одинаковой степени фазовых превращений аморфной фазы. Другими словами, была получена структура аморфных сплавов в одинаковом состоянии (с одинаковой долей кристаллической фазы), что позволило более корректно сравнивать структуру сплавов.

Исследования просвечивающей электронной микроскопии показали, что в обоих сплавах образуются нанокристаллы ОЦК фазы (рис. 2). В сплаве с ниобием (рис. 2(а)) наблюдается гораздо большее количество ОЦК нанокристаллов, чем в сплаве с титаном (рис. 2(б)).

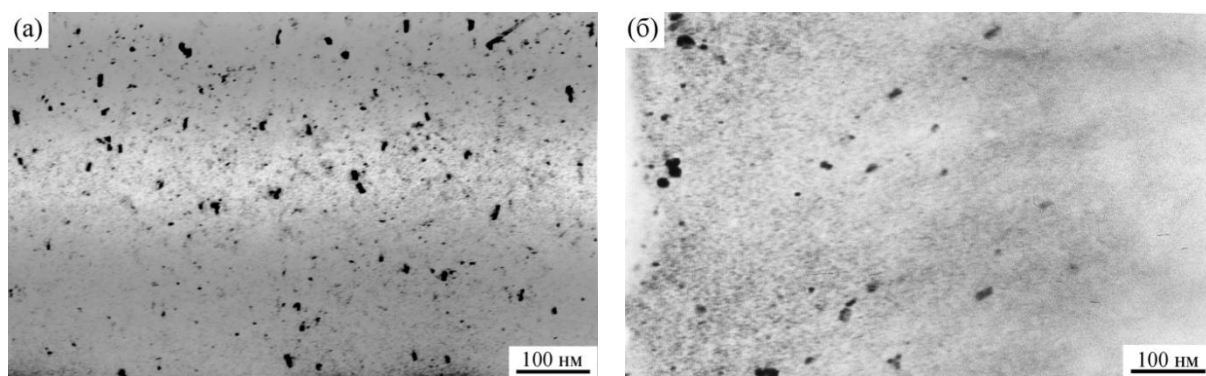


Рисунок 2. Электронно-микроскопические изображения структуры сплавов после нагрева в калориметре ($20^\circ\text{C}/\text{мин}$): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (до температуры 495°C); (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (до температуры 465°C)

По электронно-микроскопическим изображениям были построены распределения (гистограммы) нанокристаллов по размерам (рис. 3).

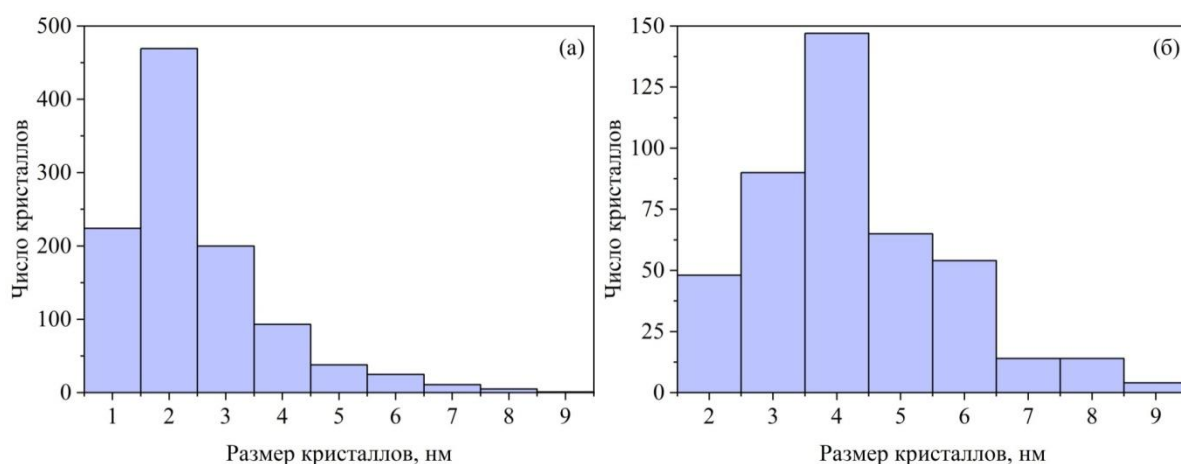


Рисунок 3. Распределение нанокристаллов по размерам в сплавах после нагрева в калориметре ($20^\circ\text{C}/\text{мин}$): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (до температуры 495°C); (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (до температуры 465°C)

По гистограммам определялись средние значения размеров нанокристаллов, которые образовались в аморфной фазе сплавов после нагрева в калориметре до температур, соответствующих одинаковой степени фазовых превращений (одинаковой доле кристаллической

фазы). По сравнению со сплавом с титаном (рис 3(б)), в сплаве с ниобием (рис. 3(а)) средний размер нанокристаллов меньше, а само распределение немного уже, т.е. диапазон размеров нанокристаллов меньше. Средний размер нанокристаллов в сплаве с титаном составляет 4 нм, а в сплаве с ниобием – 2 нм.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования влияния размера элементарной ячейки легирующего компонента на кристаллизацию аморфных сплавов. Для определения влияния размера элементарной ячейки легирующего компонента исследовалось несколько сплавов, содержащих марганец: $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$ и $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$. Кристаллизация аморфных сплавов $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$ и $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$ исследовалась при термической обработке. Аморфные сплавы подвергались отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа. После отжига в обоих сплавах образования ОЦК фазы не наблюдалось (рис. 4).

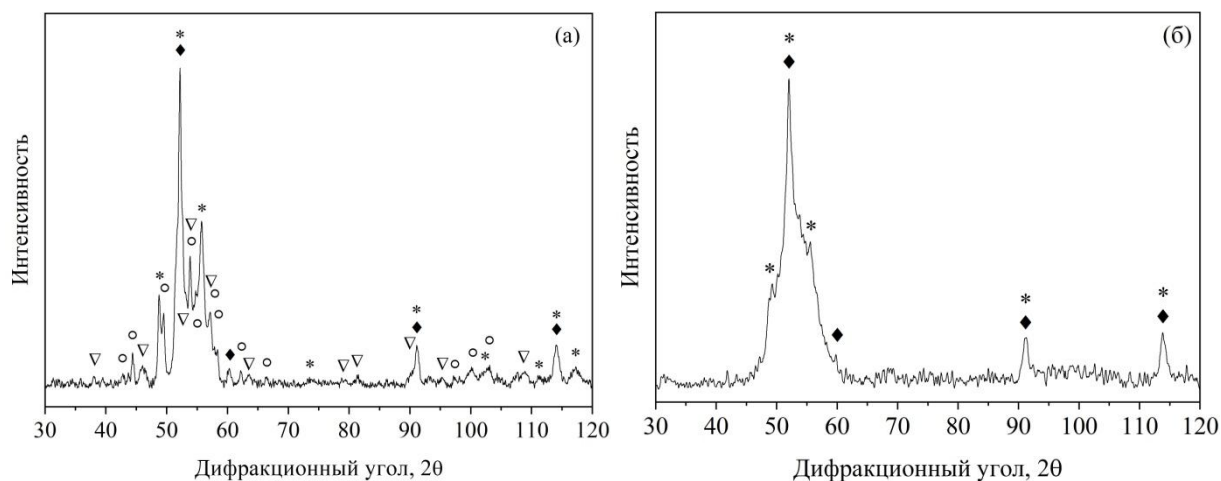


Рисунок 4. Рентгенограммы отожженных сплавов (550°C , 1 час): (а) – $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$; (б) – $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$ (ромбики – ГЦК Co; звездочки – ГПУ Co; кружки – Co_3B ; треугольники – Co_2Si)

В разделе 3.3 приведены результаты исследования влияния растворимости легирующего компонента на кристаллизацию аморфных сплавов. Для определения влияния взаимной растворимости компонентов было исследовано несколько сплавов, содержащих никель: $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ и $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$. Никель имеет ГЦК решетку и неограниченно растворяется в кобальте. Кристаллизация аморфных сплавов $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ и $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ исследовалась при термической обработке. Аморфные сплавы подвергались отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа. В сплаве $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ после отжига образования ОЦК фазы не наблюдалось (рис. 5(а)). В сплаве $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ после отжига наблюдалось образование только ОЦК фазы (рис. 5(б)).

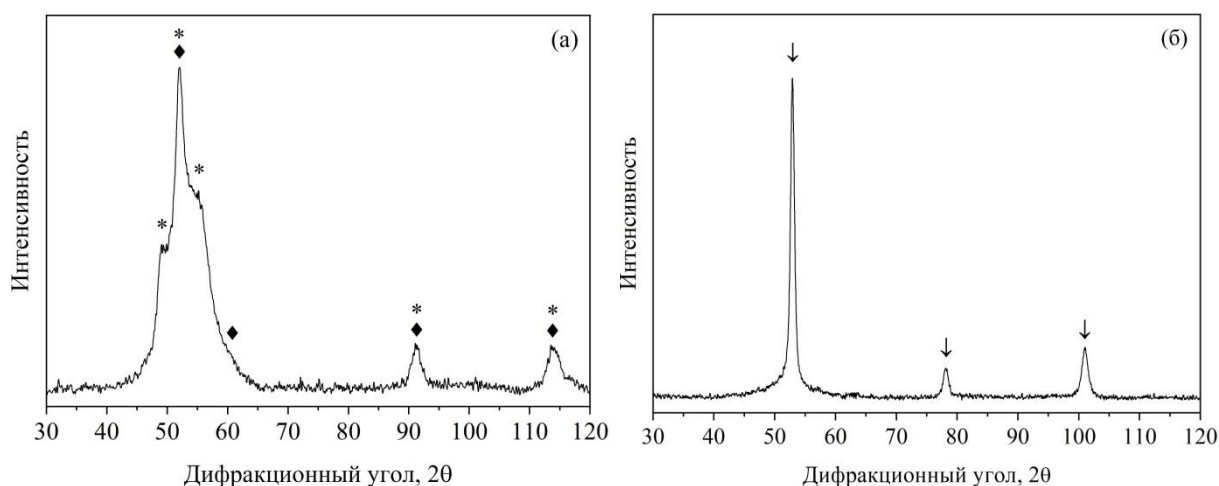


Рисунок. 5. Рентгенограммы отожженных сплавов (550 °С, 1 час): (а) – $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$; (б) – $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ (ромбики – ГЦК Co; звездочки – ГПУ Co; стрелочки – ОЦК фаза)

Ранее [6] было показано, что образование нанокристаллов зависит от присутствия в аморфной фазе упорядоченных областей, ближний порядок которых соответствует ближнему порядку в структуре формирующейся кристаллической фазы. При легировании сплавов на основе кобальта ниобием и железом образование ОЦК фазы может быть обусловлено как одинаковым типом ближнего порядка, так и наличием близких или одинаковых межплоскостных расстояниях в этих структурах.

Анализ показал, что ОЦК фаза, ниобий и железо имеют несколько совпадающих межплоскостных расстояний, например ($d_{(220)\text{Nb}} = 1.169 \text{ \AA}$ и $d_{(211)\text{Fe}} = 1.167 \text{ \AA}$) или ($d_{(310)\text{Nb}} = 1.045 \text{ \AA} = d_{(220)\text{OCP}}$). Зарождение и рост нанокристаллов с ОЦК решеткой может происходить на упорядоченной области (кластере) с ближним порядком, характерным для ОЦК решетки. Зарождение нанокристаллов на упорядоченных областях подразумевает наличие областей в аморфной фазе, отличающихся от нее составом и типом ближнего порядка. Если такая гетерогенная аморфная фаза содержит упорядоченные области с ближним порядком, аналогичным порядку кристаллизующейся фазы, то эти области будут служить местами облегченного зарождения кристаллов этой фазы. Таким образом, может происходить «наследование» структуры кристаллов: зарождение кристаллов на упорядоченных областях в аморфной фазе со структурой и составом близкими к ближнему порядку и составу гетерогенной аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации в данном месте.

Титан имеет ГПУ решетку (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$, параметры решетки $a = 2.953 \text{ \AA}$, $c = 4.729 \text{ \AA}$) и не содержит структурных элементов, совпадающих с ОЦК решеткой. Образование ОЦК фазы в сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$, вероятно, обусловлено достаточно высокой концентрацией железа. При таком содержании железа (16 ат.%) аморфная фаза может также содержать упорядоченные области, обогащенные железом с ближним порядком типа ОЦК. При

замещении ниобия на титан (в присутствии железа) количество нанокристаллов ОЦК фазы существенно уменьшается (рис. 2 и 3).

ОЦК решетка марганца (пространственная группа $I43m$, параметр решетки $a = 8.890 \text{ \AA}$) существенно отличается от структуры ряда других элементов с ОЦК решеткой. Структура кристаллической решетки марганца сложная, объем элементарной ячейки марганца ($707.82 \text{ \AA}^3$) значительно больше объема элементарных ячеек железа или ниобия ($23.54 \text{ \AA}^3$ и $36.15 \text{ \AA}^3$, соответственно). Поскольку фазовый переход обычно происходит по механизму зарождения и роста, важным фактором является размер критического зародыша. Минимальным размером критического зародыша кристаллической фазы является размер ее элементарной ячейки. Чем меньше размер критического зародыша (размер элементарной ячейки кристаллической фазы), тем меньшая флуктуация ближнего порядка и/или состава (при первичной кристаллизации) необходима для его образования. Если при кристаллизации образуются сложные фазы, содержащие большое число атомов в элементарной ячейке и имеющие большие параметры ячейки, то для образования критического зародыша необходимы большие флуктуации, и образование кристалла затруднено. При такой большой разнице в размерах элементарных ячеек (примерно в 20-30 раз) вероятность зарождения ОЦК фазы со структурой типа $\alpha\text{-Mn}$ ($I43m$) существенно ниже, чем со структурой железа или ниобия ($Im3m$).

Образование ОЦК фазы коррелирует с концентрацией компонентов с такой же решеткой: концентрация ОЦК компонентов в сплаве должна быть выше критической для образования нанокристаллов с ОЦК структурой. Если легирующий компонент характеризуется неограниченной растворимостью в основном компоненте сплава, вероятность образования его кластеров является практически нулевой, что и проявляется при кристаллизации сплавов, содержащих никель.

Полученные результаты согласуются с предположением о том, что кластеры Fe и/или Nb могут служить местами облегченного зарождения ОЦК фазы. Полученные данные свидетельствуют об образовании нанокристаллов по гетерогенному механизму. Наличие областей с родственной структурой является причиной образования ОЦК фазы.

В разделе 3.4 приведены выводы по данной главе.

В четвертой главе представлены результаты исследования кристаллизации аморфных сплавов, содержащих неоднородности атомной плотности. Эта глава посвящена исследованию формирования нанокристаллической структуры при термической обработке предварительно деформированных аморфных сплавов на основе кобальта, железа и алюминия, в том числе и сплавов с покрытием.

Исследования проводились на группе аморфных сплавов разного химического состава (сплавы на основе кобальта, железа и алюминия), отличающихся упругими характеристиками. Для

деформирования сплавов использовались два разных метода: холодная многократная прокатка и ультразвуковая обработка.

Поскольку уменьшение содержания свободного объема происходит диффузионным путем через поверхность сплавов, для сохранения свободного объема в деформированных образцах использовалось покрытие [5]. В работе [5] описан подход, позволяющий оценить эффективность барьера из материала в виде покрытия, который препятствует миграции свободного объема к поверхности. Предложенный в [5] подход основан на сравнении энергии образования вакансий, E_{v-f} , в различных кристаллических материалах. Данный подход был использован и в настоящем исследовании. Оценки, основанные на этом подходе, показали, что энергия образования вакансий для исследуемых сплавов заметно меньше, чем для тантала (например, E_{v-f} для сплава $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Nb_8$ составляет 1.7 эВ, для $Al_{87}Ni_8Gd_5$ – 1.4 эВ, для $Fe_{78}Si_{13}B_9$ – 2.1 эВ по сравнению с E_{v-f} для тантала, которая составляет 2.7 эВ). Это означает, что для исследуемых аморфных сплавов тантал является эффективным барьером для предотвращения миграции свободного объема к поверхности, обеспечивая повышенную концентрацию свободного объема в аморфных сплавах с покрытием.

На рисунке 6 показана схема использованных обработок.

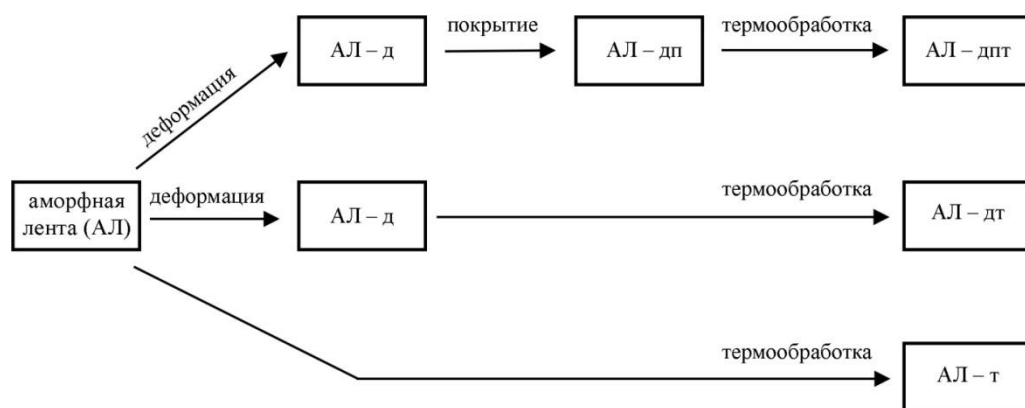


Рисунок 6. Схема обработок аморфных сплавов

Сначала исходные аморфные ленты подвергались деформации, затем часть деформированных лент отрезалась для последующего нанесения покрытия. Покрытие наносилось на обе поверхности лент сразу после деформации. Сплошность покрытия и качество его прилегания к поверхности образца контролировалось с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пример изображения покрытия представлен на рисунке 7. Толщина покрытия из тантала составляет около 100 нм.

После нанесения на поверхность образцов покрытия из тантала все исследуемые образцы (деформированные с покрытием, деформированные без покрытия и исходные) одновременно подвергались отжигу.

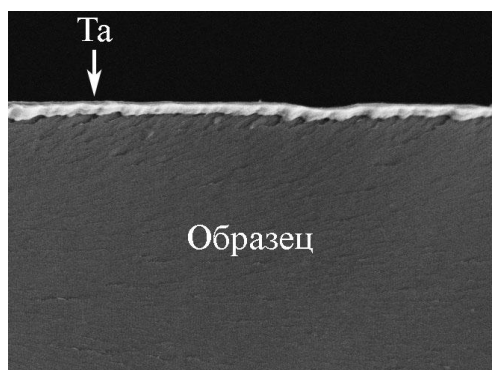


Рисунок 7. Электронно-микроскопическое изображение образца с покрытием (часть образца)

В разделе 4.1 приведены результаты исследования изменений структуры аморфных сплавов при деформировании прокаткой. Исследования изменений структуры при прокатке проводились на сплавах на основе кобальта и алюминия. Как после деформации, так и после нанесения покрытия образцы оставались аморфными.

Исследования изменений структуры аморфных сплавов на основе кобальта проводились на сплавах двух составов: $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$. Кристаллизация этих сплавов начинается с образования нанокристаллов с ОЦК решеткой. Сплавы $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре 450°C и 485°C , соответственно. Выбранные температуры отжигов соответствуют началу кристаллизации аморфной фазы.

На рисунке 8 представлены рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (450°C , 1 час). На вставке показана вершина максимума (1 – исходный (недеформированный) образец; 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 1%; 3 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 20%). Поскольку рентгенограммы образцов на начальной стадии кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта представляют собой суперпозицию дифракционного отражения от кристаллической фазы и диффузного рассеяния от аморфной фазы, проводилось разделение перекрывающихся максимумов. Рентгенограммы (рис. 8, кривые 1-3) с разделенными максимумами представлены на рисунке 9.

Интенсивность пика, соответствующего дифракционному отражению (110) от ОЦК нанокристаллов (рисунок 9(а-в), кривые 4), в предварительно деформированных образцах выше, чем в исходном образце. С ростом степени деформации интенсивность пика, соответствующего отражению от ОЦК нанокристаллов, становится больше. Это свидетельствует об образовании большей доли нанокристаллов в деформированном образце с большей степенью деформации. На основании полученных данных для интегральных интенсивностей отражений от ОЦК нанокристаллов и рассеяний от аморфной фазы проведена оценка доли нанокристаллов в исследуемых сплавах.

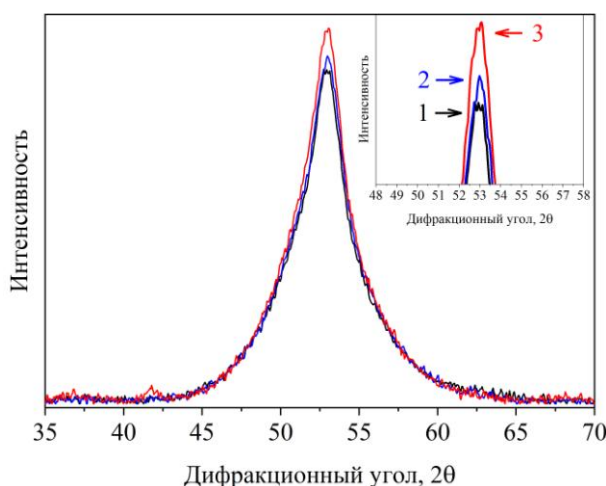


Рисунок 8. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (450°C , 1 час): 1 – исходный образец; 2 – деформированный (1%) образец; 3 – деформированный (20%) образец

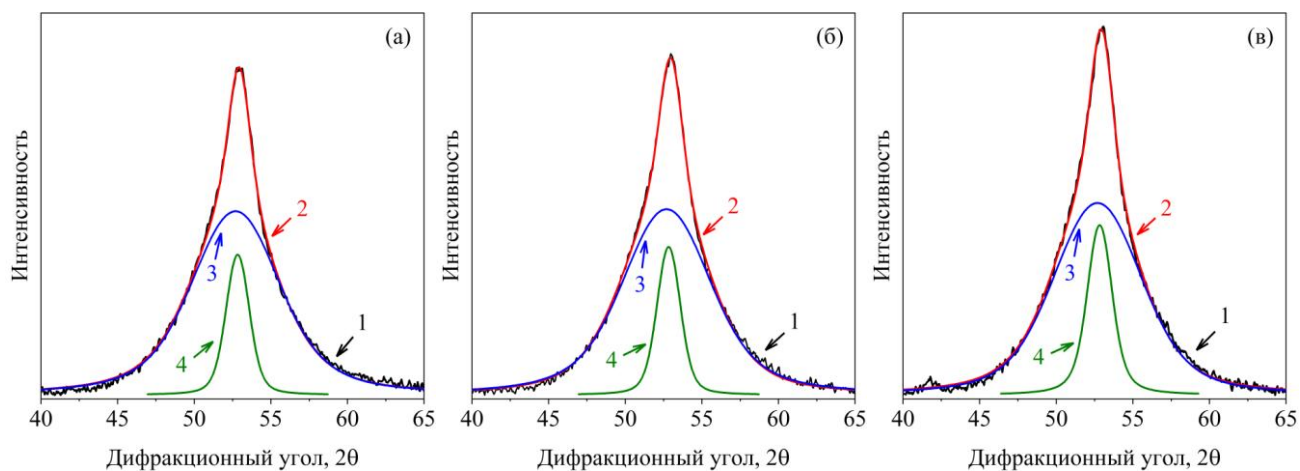


Рисунок 9. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (450°C , 1 час): а) – исходный образец; б) – деформированный (1%) образец; в) – деформированный (20%) образец (кривая 1 – экспериментальная кривая; кривая 2 – суммарная кривая; кривая 3 – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 – дифракционное отражение (110) от ОЦК кристаллов)

Оценка показала, что доля нанокристаллов в предварительно деформированном образце со степенью деформации 1% в 1.2 раза больше, чем в исходном. При анализе интегральных интенсивностей максимумов в предварительно деформированном образце с большей степенью деформации (20%) оказалось, что доля нанокристаллов стала заметно больше. В этом образце доля нанокристаллов в 1.4 раза больше, чем в исходном. Размер нанокристаллов, определенный по полуширине дифракционного отражения, в исходном образце и предварительно деформированном образце со степенью деформации 1% одинаковый и составляет 10 нм. В образце с большей степенью деформации размер нанокристаллов оказывается меньше – 8 нм.

На рисунке 10 представлены рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C , 1 час). На вставке показана вершина максимума (1 – исходный (недеформированный) образец; 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 5%). Оценка показала, что

доля нанокристаллов в предварительно деформированном образце несколько выше, чем в исходном, а размер нанокристаллов одинаков и составляет 7 нм.

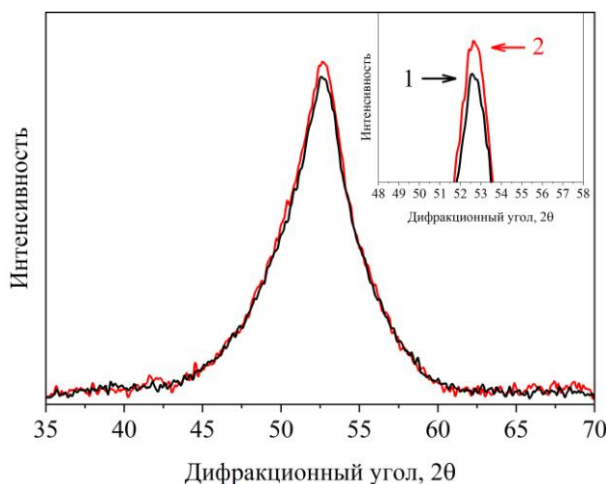


Рисунок 10. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C , 1 час): 1 – исходный образец; 2 – деформированный (5%) образец

Поскольку деформация сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ мала, для сохранения свободного объема на обе поверхности предварительно деформированного образца $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ наносилось покрытие из тантала. Исследования проводились на аморфном сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ со степенью деформации 5%. На рисунке 11 представлены рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C , 1 час): 1 – образец без покрытия; 2 – образец с покрытием.

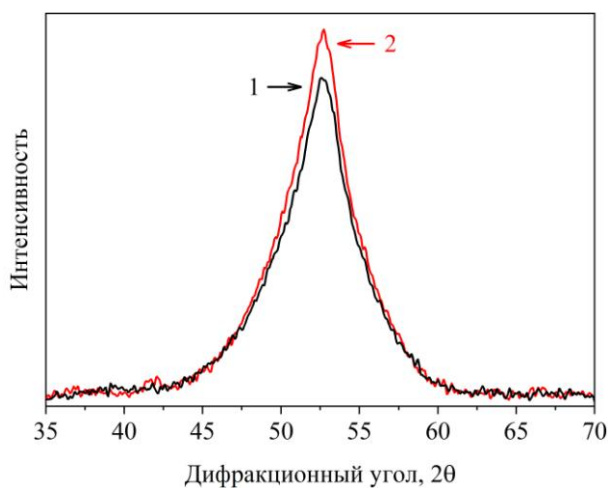


Рисунок 11. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C , 1 час): 1 – образец без покрытия; 2 – образец с покрытием

Анализ интегральных интенсивностей отражений от ОЦК нанокристаллов и рассеяний от аморфной фазы показал, что доля ОЦК нанокристаллов в образце с покрытием в 1.2 раза больше. Размер нанокристаллов в образце без покрытия составляет 7 нм, а в образце с покрытием из тантала он был несколько больше – 7.5 нм.

Аналогичные исследования были проведены на аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Кристаллизация этого сплава начинается с образования нанокристаллов алюминия с ГЦК решеткой. Для определения влияния предварительной деформации сплавы подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре, не приводящей к кристаллизации исходной аморфной фазы. Выбранная температура отжига, таким образом, составляла 155°C . На рисунке 12 показаны рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час): 1 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 40% без покрытия; 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 40% и с покрытием.

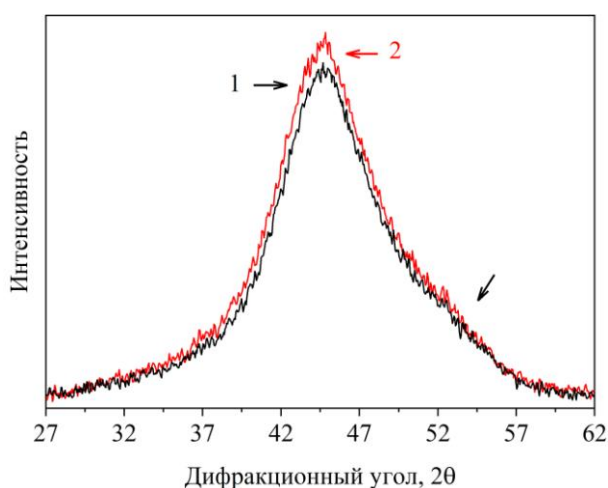


Рисунок 12. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час): 1 – деформированный (40%) образец без покрытия; 2 – деформированный (40%) образец с покрытием

После отжига предварительно деформированный образец без покрытия остался аморфным. Структура предварительно деформированного образца с покрытием после такого же отжига становится более сложной, и, помимо неоднородной аморфной фазы, содержит небольшое количество нанокристаллов алюминия. Размер нанокристаллов составляет около 5 нм, доля нанокристаллов алюминия невелика. С увеличением степени деформации доля нанокристаллов алюминия становится больше.

В разделе 4.2 приведены результаты исследования изменений структуры аморфных сплавов при ультразвуковой обработке. Исследования изменений структуры при ультразвуковой обработке проводились на аморфных сплавах на основе железа и алюминия. В этой части исследования покрытие наносилось не только на обработанные ультразвуком образцы, но и на исходные образцы. После нанесения покрытия образцы сохраняли аморфную структуру.

Исследования изменений структуры аморфного сплава на основе железа проводились на сплаве состава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Кристаллизация этого сплава начинается с образования нанокристаллов твердого раствора кремния в железе $\text{Fe}(\text{Si})$ с ОЦК решеткой [7]. Сплавы $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре 430°C . На рисунке 13 представлены рентгенограммы

отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}$ (480°C , 1 час): 1 – исходный образец без покрытия; 2 – образец с покрытием.

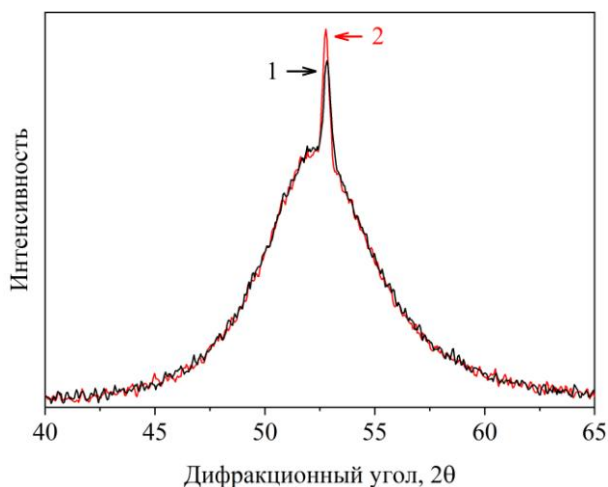


Рисунок 13. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (430°C , 1 час): 1 – образец без покрытия; 2 – образец с покрытием

Проведенные оценки показали, что доля кристаллов в образце с покрытием из тантала примерно в 1.5 раз больше, чем в образце без покрытия. Средний размер кристаллов одинаков и составляет около 55 нм.

После ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне в течение 1 часа и нанесения покрытия образцы оставались аморфными. На рисунке 14 представлены рентгенограммы отожженного (430°C , 1 час) сплава с покрытием: 1 – образец, не подвергавшийся ультразвуковой обработке; 2 – образец с предварительной ультразвуковой обработкой.

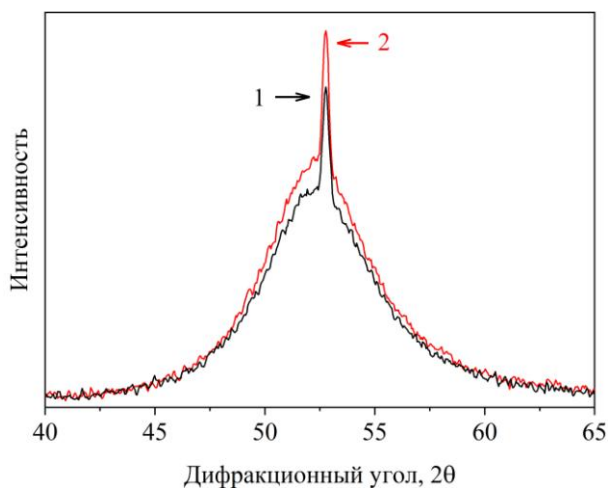


Рисунок 14. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с покрытием (430°C , 1 час): 1 – образец, не подвергавшийся УЗ-обработке; 2 – образец после УЗ-обработки

Анализ интегральных интенсивностей показал, что интенсивность пика, соответствующего дифракционному отражению от кристаллов $\text{Fe}(\text{Si})$, в образце, подвергавшемся предварительной ультразвуковой обработке, существенно выше, чем в образце без такой обработки. Сравнительный

анализ интенсивностей показал, что доля кристаллов в образце, подвергнувшись предварительной ультразвуковой обработке, примерно в 1.8 раз больше, чем в образце, не подвергнувшись такой обработке. Размер кристаллов примерно одинаковый.

Аналогичные исследования были проведены на аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Кристаллизация такого сплава также начинается с образования нанокристаллов алюминия с ГЦК решеткой. Образцы подвергались ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне в течение 2 и 4.5 часов. Поскольку после такой обработки в образцах наблюдались изменения структуры аморфной фазы, последующего нанесения покрытия и проведения отжигов не проводилось. На рисунке 15 представлены рентгенограммы аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$: 1 – исходный образец, не подвергнувшийся ультразвуковой обработке; 2 – образец, подвергнувшийся ультразвуковой обработке в течение 2 часов.

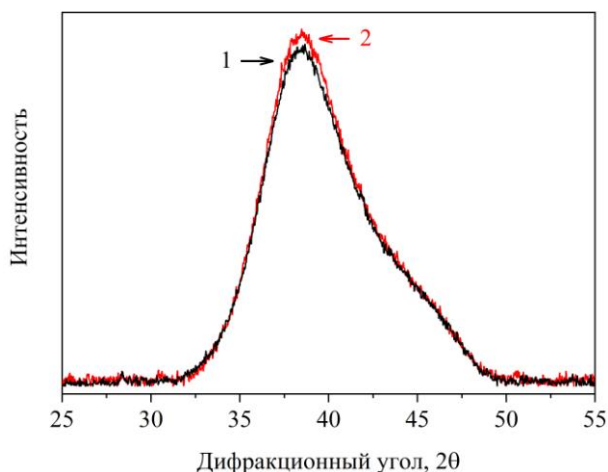


Рисунок 15. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$: 1 – исходный образец; 2 – образец после УЗ-обработки в течение 2 часов

Наблюдаемое различие в интенсивностях невелико, однако неоднократно повторенные измерения позволили сделать вывод о полной воспроизводимости результатов. На рентгенограмме образца после ультразвуковой обработки наблюдается небольшое увеличение интенсивности диффузного максимума. Рост интенсивности при совпадении фона рентгенограмм указывает на уменьшение полуширины диффузного максимума. Это означает, что максимум является суперпозицией кривых, соответствующих диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы.

На рисунке 16 представлены рентгенограммы исходного образца (рис. 16(а)) и образца после ультразвуковой обработки в течение 2 часов (рис. 16(б)) с разложением экспериментальной кривой на диффузную и дифракционную составляющие. Расчет интегральной интенсивности максимумов показал, что количество нанокристаллов, которые образуются в аморфной фазе в результате ультразвукового воздействия в течение 2 часов, невелико. Средний размер

нанокристаллов составляет 8 нм. При увеличении продолжительности ультразвукового воздействия до 4.5 часов средний размер нанокристаллов оказывается немного больше и составляет около 9 нм.

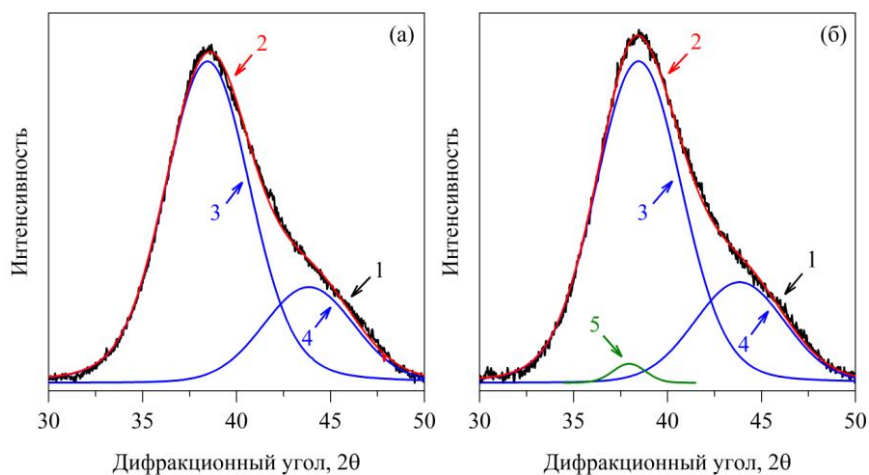


Рисунок 16. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$: а) – исходный образец; б) – образец после УЗ-обработки в течение 2 часов (1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3 и 4 – диффузное рассеяние от аморфных фаз; 5 – дифракционное отражение (111) от кристаллов алюминия)

Пластическая деформация аморфных сплавов протекает путем образования и распространения полос сдвига. Полосы сдвига являются областями более низкой плотности (повышенного содержания свободного объема). Изменение плотности в полосах сдвига может достигать 12% [8], а коэффициент диффузии в таких местах на 5-6 порядков больше, чем в окружающей аморфной матрице [9]. Исследуемые в работе аморфные сплавы подвергались деформации, что приводило к появлению областей измененной плотности, и соответственно, к образованию областей с заметно отличающейся скоростью диффузионного массопереноса. Увеличение коэффициента диффузии в местах с повышенным содержанием свободного объема способствует облегчению в них процессов кристаллизации, поэтому доля кристаллической фазы в предварительно деформированных сплавах, т.е. в сплавах, содержащих области повышенного содержания свободного объема, после одновременной термообработки становится больше, чем в исходных, недеформированных сплавах.

Поскольку появление областей измененной плотности и, соответственно, с измененными диффузионными характеристиками, зависит от степени деформации, то процессы кристаллизации в сплавах с большей степенью деформации могут протекать быстрее, что и наблюдается экспериментально. Так, в предварительно деформированных сплавах с большей степенью деформации после проведения термообработки доля нанокристаллов оказывается выше, чем в соответствующих деформированных сплавах с меньшей степенью деформации.

Следует ожидать, что в условиях сохранения областей повышенного содержания свободного объема процессы кристаллизации будут протекать иначе. Действительно, из

полученных результатов следует, что в случае сохранения в аморфной фазе областей повышенного содержания свободного объема, образование нанокристаллов существенно облегчается, и при тех же условиях термообработки доля нанокристаллов в деформированных сплавах с покрытием из тантала становится больше по сравнению с соответствующими сплавами без покрытия. Сохранение с помощью покрытия имеющегося в исходно аморфной фазе свободного объема также может облегчить процесс кристаллизации.

Таким образом, образование в деформированных сплавах большей доли нанокристаллов при одинаковом/меньшем размере нанокристаллов по сравнению с недеформированными сплавами указывает на облегчение зарождения нанокристаллов в сплавах, содержащих области пониженной атомной плотности, в которых повышены диффузионные характеристики.

В разделе 4.3 приводятся выводы по данной главе.

Диссертацию завершают заключение, благодарности и список литературы.

Заключение

Исследованы механизмы образования нанокристаллов в гетерогенной аморфной фазе, содержащей неоднородности химического состава и/или атомной плотности. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

Введение легирующих компонентов в аморфные сплавы на основе кобальта (базовый состав Co-Si-B) оказывает существенное влияние на формирование наноструктуры; параметры образующейся наноструктуры зависят от типа кристаллической решетки легирующего компонента, его концентрации, а также растворимости в основном металлическом компоненте сплава:

- легирующие компоненты с ОЦК решеткой (Fe, Nb) способствуют образованию ОЦК нанокристаллов за счет образования упорядоченных областей, являющихся потенциальными местами зарождения нанокристаллов со структурой, подобной структуре легирующих компонентов;

- размеры и количество ОЦК нанокристаллов зависят концентрации легирующих компонентов: чем выше концентрация ОЦК компонентов, тем больше в аморфной фазе областей, обогащенных ими, и тем больше мест потенциального зарождения ОЦК нанокристаллов;

- возможность образования нанокристаллов с ОЦК решеткой зависит от размера элементарной ячейки легирующего компонента: при легировании компонентами с большой элементарной ячейкой (Mn) образование кристалла затруднено;

- введение компонентов с неограниченной растворимостью в основном компоненте сплава (Ni) не оказывает влияния на структуру формирующихся нанокристаллов.

Предварительная деформация оказывает заметное влияние на формирование наноструктуры в аморфных сплавах при последующей термообработке (аморфные сплавы $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$):

- предварительная деформация способствует образованию большей доли нанокристаллов; образование при деформации областей пониженной атомной плотности с повышенными диффузионными характеристиками облегчает кристаллизацию и приводит к образованию структуры с большим количеством нанокристаллов;

- увеличение степени деформации приводит к увеличению доли нанокристаллов;

- нанесение покрытия с большей энергией образования вакансий по сравнению с энергией образования вакансий в исследованных аморфных сплавах ($\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$) способствует увеличению доли нанокристаллов благодаря сохранению областей пониженной атомной плотности.

Публикации автора по теме диссертации

1. Formation of bcc nanocrystals in Co-based amorphous alloys / G. E. Abrosimova, N. A. Volkov, E. A. Pershina, V. V. Chirkova, I. A. Sholin, A. S. Aronin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 565. – 120864.
10.1016/j.jnoncrysol.2021.120864
2. The effect of the type of component crystal lattice on nanocrystal formation in Co-based amorphous alloys / G. Abrosimova, N. Volkov, V. Chirkova, A. Aronin // Materials Letters. – 2021. – Vol. 297. – 129996.
10.1016/j.matlet.2021.129996
3. The effect of free volume on the crystallization of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ amorphous alloy / G. Abrosimova, V. Chirkova, E. Pershina, N. Volkov, I. Sholin, A. Aronin // Metals. – 2022. – Vol. 12, N 2. – 332.
10.3390/met12020332
4. Структура и магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов Co-Fe-B-(Nb, Ti) / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, И. А. Шолин, Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // Физика Твёрдого Тела. – 2022. – Т. 64, № 7. – С. 759-764.
10.21883/FTT.2022.07.52558.307
5. Influence of a protective coating on the crystallization of an amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alloy / G. Abrosimova, V. Chirkova, D. Matveev, E. Pershina, N. Volkov, A. Aronin // Metals. – 2023. – Vol. 13, N 6. – 1090.
10.3390/met13061090
6. The effect of a coating on the crystallization of multicomponent Co-based amorphous alloys / G. Abrosimova, V. Chirkova, N. Volkov, B. Straumal, A. Aronin // Coatings. – 2024. – Vol. 14, N 1. – 116.
10.3390/coatings14010116
7. Эволюция структуры аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при ультразвуковой обработке / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова // Физика Твёрдого Тела. – 2025. – Т. 67, № 1. – С. 56-62.
10.61011/FTT.2025.01.59769.310

Список литературы

1. Klement, W. Non-crystalline in solidified gold-silicon alloys / W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez // *Nature*. – 1960. – Vol. 187, N 4740. – P. 869-870.
2. Особенности кристаллизации аморфных сплавов TiNiCu с высоким содержанием меди / А. В. Шемяков, Н. Н. Ситников, И. А. Хабибуллина [и др.] // *Физика Твердого Тела*. – 2020. – Т. 62, № 6. – С. 829-833.
3. Структура и магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов Co-Fe-B-(Nb, Ti) / В. В. Чиркова, Н. А. Волков, И. А. Шолин [и др.] // *Физика Твердого Тела*. – 2022. – Т. 64, № 7. – С. 759-764.
4. Effect of Cr addition on magnetic properties and corrosion resistance of optimized Co and Fe-based amorphous alloys / J. Han, J. Hong, S. Kwon, H. Choi-Yim // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, N 2. – 304.
5. Suppression of annealing-induced embrittlement in bulk metallic glass by surface crystalline coating / Z. Q. Chen, L. Huang, F. Wang [et al.] // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 109. – P. 179-185.
6. Абросимова, Г. Е. Формирование нанокристаллов в аморфной фазе многокомпонентных систем / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. А. Волков // *Физика Твердого Тела*. – 2019. – Т. 61, № 7. – С. 1352-1357.
7. The influence of internal stress on the nanocrystal formation of amorphous $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$ microwires and ribbons / A. Fuks, G. Abrosimova, O. Aksenov [et al.] // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, N 10. – 1494.
8. Shear-band thickness and shear-band cavities in a Zr-based metallic glass / C. Liu, V. Roddatis, P. Kenesei, R. Maaß // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 140. – P. 206-216.
9. Aronin, A. S. On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy / A. S. Aronin, D. V. Louzguine-Luzgin // *Mechanics of Materials*. – 2017. – Vol. 113. – P. 19-23.