

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ
Ю. А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Абросимова Г. Е.

Черноголовка – 2025

Содержание

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Получение аморфных сплавов	14
1.2 Модели структуры аморфных сплавов.....	15
1.3 Исследование структуры аморфных сплавов	18
1.4 Свойства аморфных сплавов	19
1.5 Изменение структуры в пределах аморфного состояния	21
1.5.1 Изменение структуры при термообработке	22
1.5.2 Изменение структуры при деформации.....	27
1.6 Кристаллизация аморфных сплавов	31
1.6.1 Типы кристаллизации аморфных сплавов.....	31
1.6.2 Образование метастабильных фаз	33
1.6.3 Формирование нанокристаллической структуры	37
1.6.3.1 Формирование наноструктуры при термообработке	37
1.6.3.2 Формирование наноструктуры при деформации	42
1.7 Заключение по литературному обзору и постановка задачи	49
Глава 2. Материалы и методы исследования	52
2.1 Материалы и метод получения	52
2.2 Обработка образцов	54
2.2.1 Термическая обработка	54
2.2.2 Деформация образцов.....	54
2.2.3 Нанесение защитного покрытия.....	55
2.3 Методы исследования материалов	55
2.3.1 Исследование структуры методом рентгеноструктурного анализа	56

2.3.2 Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)	58
2.3.3 Подготовка образцов к просвечивающей электронной микроскопии .	59
2.3.4 Исследования поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	60
2.3.5 Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).....	62
Глава 3. Формирование нанокристаллической структуры в аморфной фазе с неоднородностями химического состава. Влияние легирующих компонентов	65
3.1 Влияние типа кристаллической решетки легирующего компонента	67
3.2 Влияние размера элементарной ячейки легирующего компонента	76
3.3 Влияние растворимости легирующего компонента	79
3.4 Выводы по главе.....	85
Глава 4. Формирование нанокристаллической структуры в аморфной фазе с неоднородностями атомной плотности. Влияние деформации	87
4.1 Изменение структуры при деформировании прокаткой.....	90
4.1.1 Аморфные сплавы на основе кобальта	90
4.1.2 Аморфный сплав на основе алюминия.....	99
4.2 Изменение структуры при ультразвуковой обработке	105
4.2.1 Аморфный сплав на основе железа.....	105
4.2.2 Аморфный сплав на основе алюминия.....	112
4.3 Выводы по главе.....	118
Заключение	120
Благодарности	122
Список литературы	123

Введение

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. Следующим шагом в развитии новых материалов стало создание 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. Так, например, 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, приводящие к формированию 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 могут образовывать 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 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, 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.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа содержит введение, 4 главы, заключение по проведенному исследованию и список использованных источников. Объем

диссертационной работы составляет 139 страниц машинописного текста, 55 рисунков, 1 таблица. В списке литературы представлено 160 наименований.

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 ней 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.

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

В третьей главе приведены результаты исследования 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 четвертой главе показаны результаты исследования формирования нанокристаллической структуры при термической обработке предварительно деформированных разными методами аморфных сплавов на основе кобальта, железа и алюминия, в том числе и с защитным покрытием из тантала.

В заключении представлены основные выводы по проведенным исследованиям.

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.

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.

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:

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

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Получение аморфных сплавов

Основным методом получения аморфных сплавов является скоростная закалка расплава [6]. Суть данного метода заключается в том, что при быстром охлаждении жидкости значительно падает подвижность атомов, и кристаллизация подавляется: получается твердое тело с атомной структурой, подобной структуре жидкости перед закалкой. Такое некристаллическое твердое тело, полученное непрерывным охлаждением из жидкого состояния, известно как стекло или аморфное твердое тело. Металлические стекла, полученные путем скоростной закалки из расплава, представляют собой твердые тела с «замороженной» структурой расплава (сохранившие структуру жидкого сплава). Большинство металлических стекол (аморфных сплавов) имеют состав, близкий к эвтектическому.

Метод скоростной закалки расплава имеет ряд вариаций (центробежная закалка, прокатка расплава, закалка на колесе и т.д.) (рис. 1.1). Во всех вариациях метода используется массивный приемник расплава, имеющий высокую теплопроводность и, таким образом, обеспечивающий быстрый отвод тепла. При контакте с холодной поверхностью расплав очень быстро охлаждается и превращается из струи в тонкие ленты.

В зависимости от метода закалки скорость охлаждения расплава может варьироваться в пределах 10^6 - 10^9 градусов в секунду. Использование таких

скоростей охлаждения дает возможность получать металлические материалы в некристаллическом, аморфном состоянии. Метод заковки расплава на быстровращающемся колесе позволяет получать протяженные образцы с однородными характеристиками (широкие и длинные аморфные ленты). Как следствие, преимуществом этого метода является хорошая воспроизводимость результатов исследования структуры и свойств аморфных сплавов, а также очевидная перспектива использования при создании приборов и устройств нового поколения.

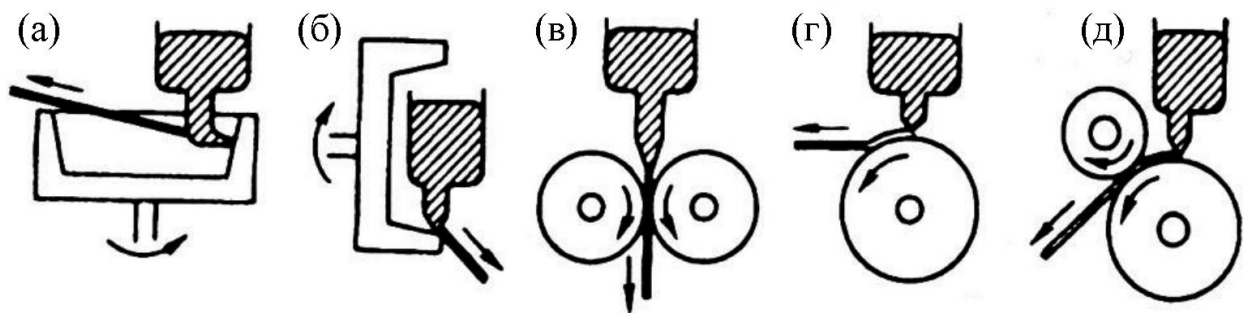


Рисунок 1.1. Разновидности метода скоростной заковки расплава: (а), (б) – центробежная заковка; (в) – прокатка расплава; (г) – заковка на колесе; (д) – планетарная заковка [6]

1.2 Модели структуры аморфных сплавов

В настоящий момент известны различные модели структуры аморфной фазы. Измерения плотности для многих металлических стекол показывают, что атомы в аморфной фазе довольно плотно упакованы. Эти наблюдения привели к появлению плотноупакованных моделей. Прототипом таких структурных моделей является случайная плотная упаковка жестких сфер (позднее – модель мягких сфер с более мягкими потенциалами взаимодействия) [7].

Эта модель основана на представлении о том, что атомы в аморфной структуре могут быть представлены в виде жестких сфер, которые упакованы в пространстве таким образом, чтобы образовать неупорядоченную структуру. Эта модель позволила хорошо описывать функции радиального распределения атомов

в аморфной фазе. Однако главная проблема данной модели заключается в необходимости получения столь же высокой плотности модели, что и фиксируемая в эксперименте плотность для реальных металлических стекол. Оказалось, что плотность упаковки атомов в модели структуры аморфной фазы заметно ниже реальной плотности металлических стекол: плотность упаковки в модели на 14% меньше плотности упаковки ГЦК и ГПУ кристаллов, а реальная плотность металлических стекол примерно на 5% ниже плотности соответствующих кристаллических материалов.

Следующим этапом в развитии моделей структуры металлических стекол была попытка построить модель атомной структуры аморфной фазы в предположении, что структурными единицами являются координационные многогранники (полиэдры Бернала или многогранники Франка-Каспера [8, 9]) (рис. 1.2). Бернал считал, что связи в модели случайной плотной упаковки можно представить в виде различных многогранников и предложил пять типов пор (дырок Бернала), в которые нельзя вместить еще один атом без корректировки положений соседних атомов [10]. К сожалению, данная модель также оказалась нереалистичной, поскольку в этом случае оказалось невозможным сплошное заполнение трехмерного пространства такими многогранниками.

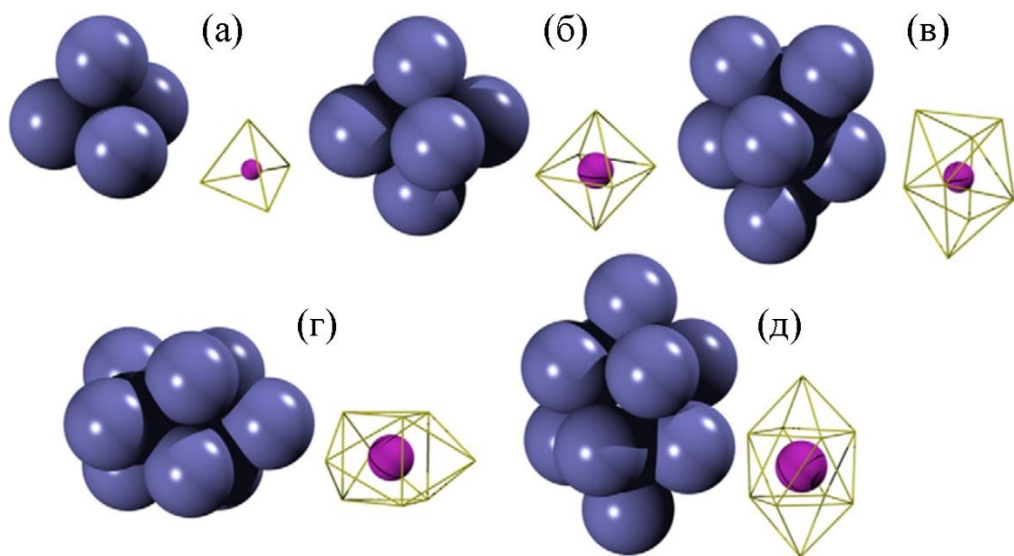


Рисунок 1.2. Канонические поры Бернала: (а) – тетраэдр; (б) – октаэдр; (в) – тетрагондодекаэдр; (г) – треугольная призма с тремя полуоктаэдрами; (д) – Архимедова антипризма с двумя полуоктаэдрами [10]

В отличие от описанных выше моделей были предложены другие модели структуры аморфной фазы, которые основаны либо на предположении, что в металлических стеклах сохраняются элементы кристаллической структуры (модель эффективной упаковки квазиэквивалентных кластеров), либо на том, что аморфная фаза представляет собой высоко дефектную кристаллическую фазу (микрорекристаллическая модель). Согласно модели эффективной упаковки квазиэквивалентных кластеров, в структуре могут присутствовать «кластеры» с различной структурой, характерной для данной кристаллической системы. В микрорекристаллической модели предполагается, что дальний порядок отсутствует из-за границ зерен и разориентаций между соседними микрорекристаллами. Однако необходимость вводить широкие «рыхлые» переходные зоны между разными кластерами или микрорекристаллами для сплошного заполнения пространства в таких моделях приводит к существенной разнице между действительной плотностью аморфной фазы и ее рассчитанными, согласно данной модели, значениями.

Одной из наиболее поздних моделей структуры аморфной фазы в металлических стеклах является модель фрактальной упаковки. В этой модели предполагается, что средний порядок в металлических стеклах можно описать с помощью концепции фракталов [11]. Работы по моделированию структуры металлических стекол с помощью фракталов продолжаются и в настоящее время.

Таким образом, структуру аморфной фазы в металлических стеклах пытались описать различными моделями. Несмотря на то, что в обзоре [10] достаточно подробно описаны различные модели структуры металлических стекол, начиная от простейших одноатомных систем и заканчивая многокомпонентными аморфными сплавами различного состава, в настоящее время не существует ни одной модели, которая адекватно описывала бы атомную структуру аморфных металлических сплавов. В принципе, относительно легко создать модель, которая обладала бы реально определенной в эксперименте плотностью, либо хорошо описывала функции радиального распределения атомов в аморфной фазе. В действительности оказалось, что создание модели, которая

одновременно удовлетворяла бы и первому, и второму условию, является непростой задачей. Важно отметить, что создание модели атомной структуры аморфных металлических сплавов упирается в невозможность описать изменение структуры аморфной фазы при различных внешних воздействиях.

1.3 Исследование структуры аморфных сплавов

Аморфные сплавы характеризуются отсутствием дальнего порядка при сохранении ближнего порядка (наличием таких корреляций на нескольких координационных сферах). К настоящему времени основные сведения о структуре аморфных металлических сплавов получены в дифракционных экспериментах, в частности, с помощью метода большеуглового рассеяния рентгеновского излучения [12]. В этом методе проводится анализ кривых рассеяния рентгеновского излучения аморфной фазой. Интенсивность, измеряемая экспериментально, определяется уравнением [13]

$$I(S) = NF^2(S)\left\{1 + \int_0^\infty 4\pi R^2[\rho(R) - \rho_0] ((\sin SR)/SR)dR\right\}, \quad (1.1)$$

где N – полное число атомов в единице объема, $F(S)$ – амплитуда рассеяния, $\rho(R)$ – число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома, ρ_0 – среднее число атомов в единице объема, S – волновой вектор ($S = 4\pi \sin \theta / \lambda$). Последовательность максимумов функции $I(S)$ определяется последовательностью максимумов функции $\sin(SR)/SR$. Эта функция имеет максимумы при значениях SR , равных 7.73, 14.06, 20.46 и т.д. Следовательно, $R_1 = 7.73/S_1 = 14.06/S_2 = 20.46/S_3 \dots$, или, другими словами, радиус первой координационной сферы (расстояние до ближайшего соседнего атома) может быть определен по значению волнового вектора, соответствующему любому максимуму кривой интенсивности рассеяния. Как правило, для этого используют первый, наиболее интенсивный максимум кривой рассеяния.

Из этой зависимости можно вывести уравнение Эренфеста (модифицированное уравнение Вульфа-Брэгга), позволяющее оценить радиус первой координационной сферы по экспериментальной кривой рассеяния [13]:

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (1.2)$$

где λ – длина волны используемого излучения, θ – дифракционный угол. Обычно при анализе структуры металлических стекол оценивают только радиус первой координационной сферы и его изменение при различного рода воздействиях.

1.4 Свойства аморфных сплавов

Аморфные сплавы благодаря своей необычной структуре обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от свойств традиционных кристаллических материалов [14]. Среди таких свойств можно выделить высокую коррозионную стойкость и износостойкость, высокие прочностные характеристики, более высокую твердость, превосходные магнитные и электрические свойства. В связи с этим было разработано множество аморфных сплавов (на основе Zr, Fe, Cu, Ti, Co, Al, Mg, Ni, La, Pd и др.), имеющих различную форму, начиная от тонких лент микронной толщины до стержней диаметром в несколько миллиметров.

Одними из первых свойств, побудивших исследователей к обширному изучению структуры аморфных сплавов, являются коррозионные свойства. Как известно, центрами облегченного возникновения коррозии в кристаллических материалах являются границы зерен и фазовые неоднородности. Поскольку в аморфной структуре отсутствуют дефекты, связанные с кристаллическим состоянием (границы зерен, дислокации и дефекты упаковки), а также дефекты, связанные с протеканием диффузии (частицы второй фазы, сегрегации), которые обычно образуются в твердом состоянии во время медленного охлаждения, большинство аморфных сплавов обладают высокой стойкостью к коррозии [15].

Поскольку аморфные сплавы не содержат дислокаций и плоскостей скольжения, которые играют важную роль в пластической деформации

кристаллических сплавов, они обладают очень высокой механической прочностью [16]. Хорошие механические свойства аморфных сплавов вызывают большой интерес в связи с применением их в качестве конструкционных материалов. В настоящее время внимание исследователей привлекают легкие и особо прочные аморфные сплавы (сплавы на основе Al, Mg [17, 18]). Эти сплавы в сочетании с низким удельным весом проявляют чрезвычайно высокую прочность, которая может отличаться в 2-3 раза по сравнению с их кристаллическими аналогами, что особенно важно в аэрокосмической промышленности [19].

Вследствие неупорядоченной структуры, модули Юнга аморфных сплавов примерно на 20-40% ниже, чем у соответствующих кристаллических материалов. В таблице 1.1 приведены значения модулей Юнга для аморфных сплавов на основе алюминия, железа, кобальта и циркония. Для сравнения приведены модули Юнга некоторых кристаллических материалов. Как и для кристаллических материалов, для аморфных сплавов хорошо прослеживается зависимость упругого модуля от химического состава, что определяет различное деформационное поведение сплавов различного состава.

Таблица 1.1. Модули Юнга, E, некоторых аморфных сплавов и кристаллических материалов

Материал	E, ГПа	Ссылки
Сплавы на основе Al	20-40	[20]
Сплавы на основе Fe	80-180	[21, 22]
Сплавы на основе Co	90-180	[6]
Сплавы на основе Zr	70-120	[23]
Кристаллический Al	72	[24]
Кристаллическое Fe	205	[24]
Кристаллический Co	206	[24]

В последнее время активно исследуются массивные аморфные сплавы (например, сплавы на основе Zr, Ti [15, 25]). Массивные аморфные сплавы, обладающие высокой прочностью, низким модулем Юнга, улучшенной

износостойкостью, отличной коррозионной стойкостью, рассматриваются в качестве потенциальных материалов для биомедицинского применения [23].

Хорошим комплексом магнитных свойств обладают аморфные сплавы на основе ферромагнитных элементов (Fe, Co). В зависимости от состава выделяют магнитомягкие и магнито жесткие сплавы. Особое внимание привлекают аморфные сплавы с хорошими магнитомягкими свойствами [26]. Ферромагнитные аморфные сплавы на основе железа обладают высокими значениями намагниченности насыщения, малой коэрцитивной силой, малыми потерями на перемагничивание, высокими значениями магнитострикции и магнитной проницаемости. Сплавы на основе кобальта характеризуются близкой к нулю магнитострикцией, высокой температурой Кюри и высокой магнитной проницаемостью [27]. Аморфные сплавы на основе ферромагнитных элементов находят широкое применение в области электроэнергетики, электроники и связи [28].

В настоящее время проводятся многочисленные исследования корреляции структуры и свойств различных аморфных сплавов [29].

1.5 Изменение структуры в пределах аморфного состояния

Известно, что структура аморфной фазы может быть как однородной, так и неоднородной (гетерогенной) [30, 31]. На данный момент в аморфной фазе обнаружены различные виды неоднородностей. Так, например, в аморфной фазе наблюдается появление упорядоченных областей (кластеров) с отличающимся от аморфной матрицы ближним порядком и/или химическим составом; фазовое расслоение однородной аморфной фазы с образованием нескольких аморфных фаз с разным химическим составом и/или типом ближнего порядка; возникновение неоднородностей атомной плотности и другое [32, 33]. Появление неоднородностей в аморфной фазе наблюдается не только в результате получения аморфных сплавов (после закалки), но и при разных внешних воздействиях (термической обработке, деформационном воздействии, облучении). Далее будут

рассмотрены основные изменения структуры аморфной фазы, происходящие в пределах аморфного состояния при термической и деформационной обработке (до начала протекания процессов кристаллизации аморфной фазы).

1.5.1 Изменение структуры при термообработке

Прежде чем перейти к рассмотрению изменений, происходящих в аморфной фазе при термической обработке, необходимо отметить один важный момент. Как было указано выше, аморфные металлические сплавы получают скоростной закалкой из расплава. При высоких скоростях охлаждения при комнатной температуре фиксируется структура расплава. Поскольку плотность расплава меньше плотности соответствующего кристаллического материала, то и плотность аморфной фазы оказывается ниже. Увеличенное расстояние между атомами принято называть свободным объемом [34]. Стоит отметить, что скорость охлаждения расплава во время закалки сильно влияет на конечное содержание свободного объема в аморфной фазе (чем выше скорость охлаждения, тем больше содержание свободного объема).

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 [35]. При обратимой релаксации происходит изменение химического ближнего порядка. При необратимой релаксации изменяется топологический (геометрический) ближний порядок. Одним из наиболее важных процессов, происходящих при структурной релаксации, является значительное уменьшение содержания свободного объема (повышение атомной плотности), что приводит к существенной потере пластичности аморфных сплавов (повышению хрупкости) и к изменению ряда других свойств.

Предполагается, что изменения параметров химического и топологического ближнего порядка в аморфной фазе являются процессами, предшествующими кристаллизации. Например, как показал Масумото [36], перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллические кластеры, что соответствует изменению параметров топологического ближнего порядка. Изменение параметров химического ближнего порядка приводит к процессу фазового расслоения, которое обнаружил Чен [37].

Согласно литературным данным, появление в аморфной фазе неоднородностей в виде кластеров или упорядоченных областей с разным химическим составом и/или типом ближнего порядка может наблюдаться как в исходных аморфных сплавах, так и в сплавах после термической обработки [38-42]. Появление кластеров (рис. 1.3) наблюдалось для ряда сплавов на основе железа [43], циркония [41, 44], палладия [45, 46] и других сплавов.

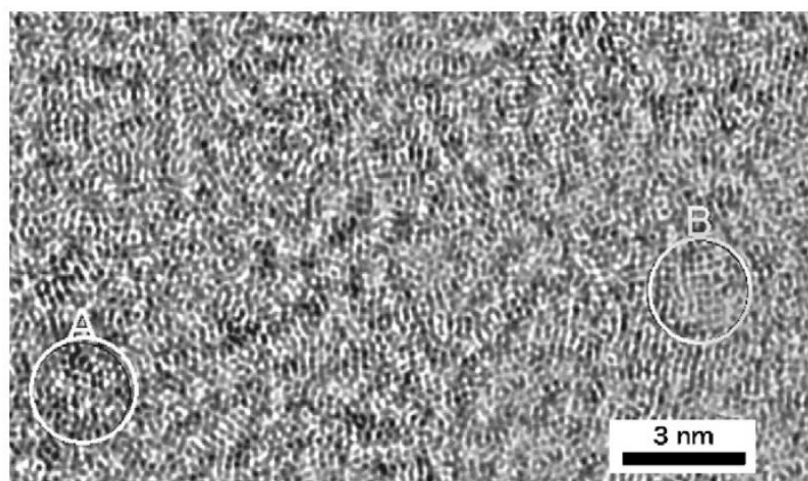


Рисунок 1.3. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение структуры аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, содержащей кластеры [46]

В работе [42] было обнаружено, что аморфные сплавы Fe-V содержат кластеры с разным типом ближнего порядка (ближний порядок типа тетрагональный и орторомбической фазы Fe_2V и $\alpha\text{-Fe}$). В работе [39] было показано, что в аморфном сплаве $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ появляются упорядоченные области размером 1-2 нм с ближним порядком типа $\alpha\text{-Fe}$ и/или тетрагональный фазы Fe_3V , а при низкотемпературном отжиге наблюдается появление неоднородностей

большого размера. При исследовании локальной структуры в аморфном сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ были обнаружены локально упорядоченные области размером 1-2 нм с ближним порядком типа ГЦК Pd, а также области со структурой типа сложного фосфида [47]. В работе [40] было обнаружено, что в аморфном сплаве $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ после отжига образуются кластеры размером 1-2 нм с икосаэдрической симметрией. Образование упорядоченных областей размером 2 нм наблюдалось при низкотемпературном отжиге аморфного сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ [48]. Развитие упорядоченных областей в масштабе 1 нм было обнаружено в массивном аморфном сплаве $\text{Zr}_{54.5}\text{Ti}_{7.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ при нагреве до температур, близких к температуре стеклования [41]. При нагреве аморфного сплава $(\text{Fe}_{0.71}\text{Dy}_{0.05}\text{B}_{0.24})_{96}\text{Nb}_4$ наблюдалось появление локально упорядоченных областей размером 2 нм, причем эти упорядоченные области обладали гексагональной симметрией [49].

Рассмотренные выше неоднородности в виде упорядоченных областей имеют размер, как правило, несколько нанометров (и меньше). Такие неоднородности экспериментально исследуются с помощью методов высокоразрешающей электронной микроскопии, нанолучевой дифракции, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и т.д. В аморфных сплавах при термообработке могут появляться неоднородности гораздо большего размера. При термообработке аморфных сплавов может происходить фазовое расслоение с образованием в пределах одного аморфного сплава нескольких аморфных фаз с разным химическим составом и/или типом ближнего порядка. Такие неоднородности могут быть как небольшого размера, так и иметь размер в десятки нанометров. Образование нескольких аморфных фаз было обнаружено в исходных аморфных сплавах [50-52] и в сплавах после термической обработки [53-55].

Образование гетерогенной аморфной структуры при фазовом расслоении можно наблюдать с помощью методов рентгеноструктурного анализа. При фазовом расслоении с образованием нескольких аморфных фаз картина рассеяния рентгеновских лучей является более сложной и представляет собой суперпозицию

кривых рассеяния от аморфных фаз с разным типом кратчайших расстояний (разными радиусами первой координационной сферы). На экспериментальной рентгенограмме это может проявляться в виде искажения формы диффузных максимумов, появлении плеча и даже разделения основного диффузного максимума на несколько пиков (рис. 1.4).

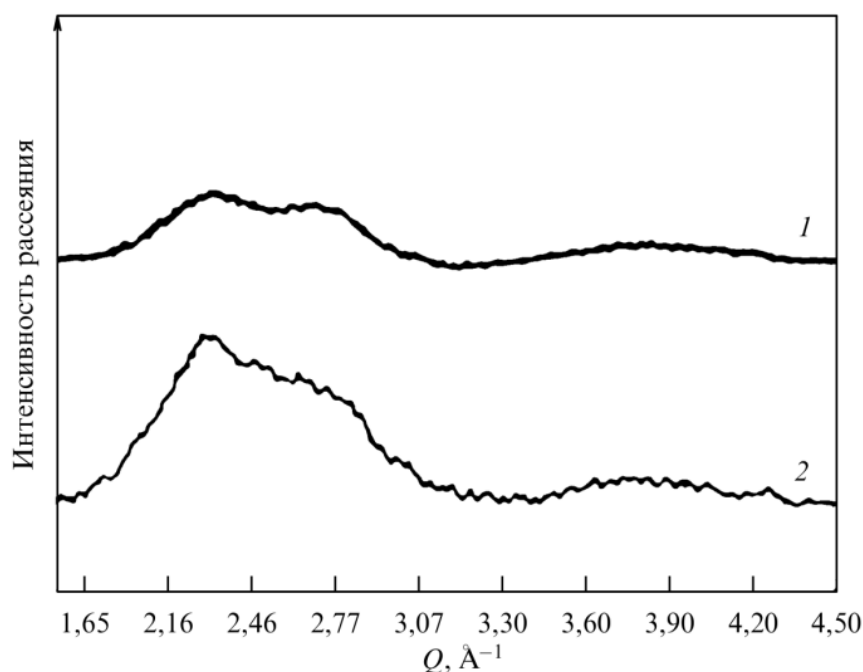


Рисунок 1.4. Рентгенограмма аморфного сплава $Pb_{60}Pd_{40}$ с расслоением (кривая 1 – $Cu\ K\alpha$ излучение; кривая 2 – $Mo\ K\alpha$ излучение) [56]

Искажение максимумов на рентгенограммах при появлении нескольких аморфных фаз с разными радиусами первой координационной сферы будет более выраженным в случае сплавов, содержащих два или более металла со сравнимой рассеивающей способностью (сплавы системы металл-металл $Pb-Pd$, $Zr-Fe$ и т.д.). В сплавах системы металл-металлоид, (например, сплавы системы $Fe-B$) искажение максимумов на рентгенограммах при появлении таких неоднородностей будет менее выраженным, поскольку рассеивающая способность атомов металлоида существенно слабее по сравнению с атомами металла. В таком случае расслоение наблюдают другими методами, например, методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, хотя и этот метод имеет ограничения.

Отсутствие каких-либо видимых искажений и симметричность рентгенограмм аморфных сплавов не является свидетельством того, что аморфная фаза однородна. Появление плеча или разделение диффузного максимума возникает тогда, когда кратчайшие расстояния между атомами в разных областях образца различаются. Если же области, даже различающиеся по химическому составу, характеризуются одинаковым типом кратчайшего расстояния (радиусом первой координационной сферы), никаких особенностей на рентгенограмме не будет.

Расслоение аморфной фазы с образованием нескольких аморфных фаз наблюдалось в сплавах разного состава (например, на основе железа [54], на основе никеля [57], на основе алюминия [55] и ряда других сплавов). 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 [53]. Появление плеча на основном диффузном максимуме свидетельствовало о фазовом расслоении на области с разным типом ближнего порядка и составом. Появление нескольких аморфных фаз при термообработке аморфного сплава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ было обнаружено в работе [54]. В сплаве $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$ [58] при отжиге выше температуры стеклования происходит расслоение в пределах аморфного состояния на области, обогащенные и обедненные молибденом и/или бором. В работе [57] было установлено, что при отжиге аморфного сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{P}_{20}$ между температурами стеклования и кристаллизации происходит фазовое расслоение в аморфной фазе, размер неоднородных областей составляет около 100 нм.

Таким образом, при термообработке аморфных сплавов уменьшается содержание свободного объема, 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 [59].

1.5.2 Изменение структуры при деформации

Пластическая деформация аморфных сплавов может быть однородной или неоднородной (локализованной). Переход от однородной к локализованной деформации в зависимости от условий деформации (величина приложенного напряжения, скорость деформации, температура) был проанализирован в работе [60]. Согласно этой работе, локализованная деформация наблюдается при низких температурах и высоких величинах приложенного напряжения. В результате локализованной деформации происходит формирование полос сдвига. Напротив, однородная деформация аморфных сплавов происходит при более высоких температурах и низких величинах напряжения. При однородной деформации каждый элемент объема образца вносит свой вклад в деформацию. В настоящее время особое внимание уделено исследованию локализованной деформации, поскольку в металлических стеклах полосы сдвига играют решающую роль в контроле пластичности и разрушении при комнатной температуре [61].

Образование полос сдвига и их морфология зависят от упругих характеристик материала и используемого метода деформирования (от температуры, скорости и продолжительности деформирования, модулей Юнга, сдвига и т.д.). При исследовании изменений структуры в процессе деформирования чаще всего используют два метода деформации: прокатку [62-64] и кручение под высоким давлением [64-66]. 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 близкие к краю участки образца (на периферии), а центральные участки образца остаются практически недеформированными. Вид поверхностей образца аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$ после различных методов деформации представлен на рисунке 1.5.

Еще одним способом воздействия на структуру аморфных сплавов является метод ультразвуковой обработки [67]. На сегодняшний день работ по исследованию структуры, сформированной в аморфных сплавах с использованием этого метода, немного. Из известных на сегодняшний день работ [68] ультразвуковая обработка применялась только к объемным аморфным сплавам, а данных о применении этого метода к аморфным лентам практически нет.

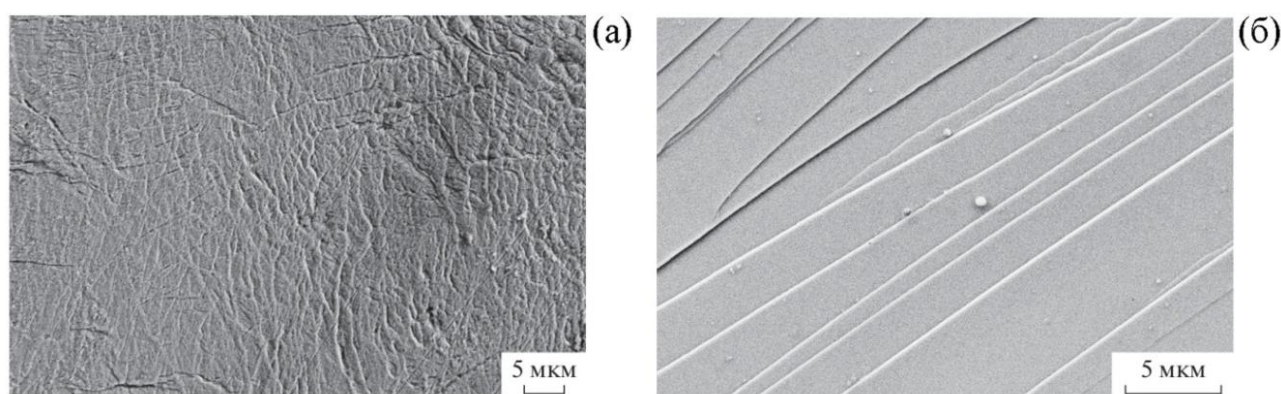


Рисунок 1.5. Примеры поверхности деформированного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$: (а) – кручение под высоким давлением; (б) – холодная многократная прокатка [64]

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 5-30 нм [69] до сотен нм (10-210 нм [70]). Было установлено, что полосы сдвига являются областями локализации пластической деформации, характеризующимися более рыхлой структурой [71].

На рисунке 1.6 показано электронно-микроскопическое изображение полосы сдвига. По сравнению с окружающей аморфной матрицей, полоса сдвига более светлая, что свидетельствует о меньшей плотности аморфной фазы в полосе сдвига (повышенном содержании свободного объема). Плотность аморфной фазы в полосе сдвига может уменьшаться на 1-12% [70].

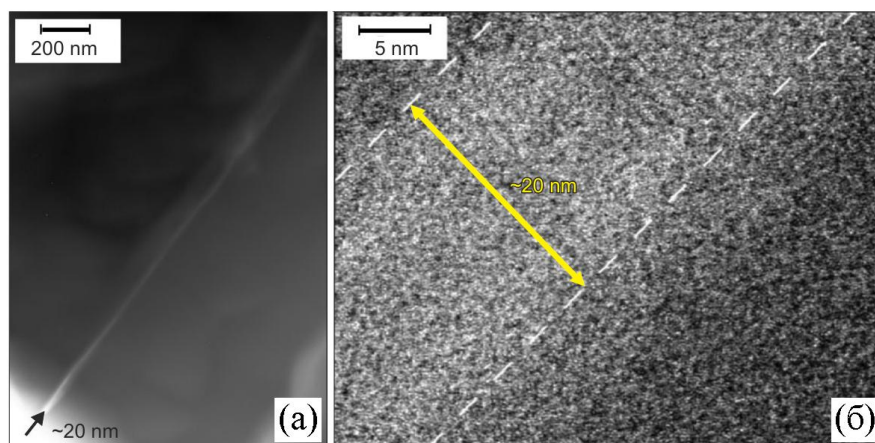


Рисунок 1.6. Вид полосы сдвига: (а) – светлопольное и (б) – высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение [72]

Изменение плотности в полосе сдвига также наблюдалось при определении состава сплава при сканировании поперек полос сдвига (рис. 1.7). Сканирование поперек полосы сдвига (рис. 1.7(а)) в деформированном аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ позволило получить распределение концентраций Al и Y в образце вдоль отмеченной линии сканирования. Из рисунка 1.7(б)) видно, что в полосе сдвига сигнал оказывается заметно меньше по сравнению с сигналом от окружающего аморфной матрицы. Ширина области падения сигнала, показанная на рисунке 1.7(б), находится в соответствии с шириной полосы сдвига (рисунок 1.7(а)) и составляет около 50 нм. Соотношение амплитуд сигналов Al и Y внутри и вне полосы сдвига остается постоянным. Следовательно, перераспределения концентраций при деформации и формировании полос сдвига не происходит.

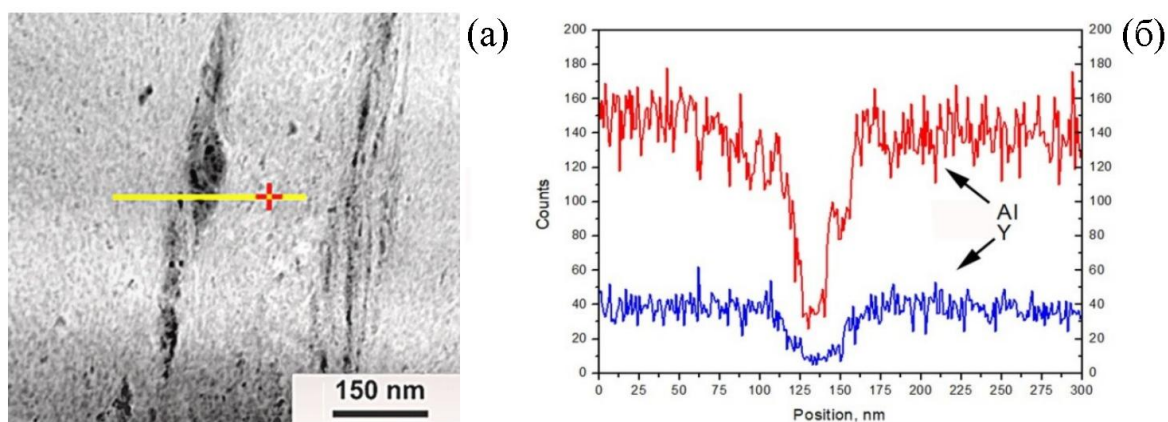


Рисунок 1.7. Состав в полосе сдвига в деформированном аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ [73]

Было установлено, что материал в полосах сдвига обладает более низким значением модуля Юнга. Известно также [74], что в областях аморфной матрицы размером более 100 мкм вокруг полосы сдвига меняются свойства (рис. 1.8), однако не ясно, связано ли это каким-то образом с неоднородностями аморфной матрицы (помимо полос сдвига), которые возникают при деформации. Причины изменений свойств к данному времени не установлены. При отжиге отличия между структурой полос сдвига и окружающей аморфной матрицей могут полностью или частично исчезать (рис. 1.8).

Использование больших степеней деформации аморфных сплавов приводит к образованию в аморфной фазе достаточно плотно расположенных полос сдвига, что существенно изменяет локальную структуру материала [75]. Применение методов интенсивной пластической деформации позволило получить также материалы совершенно нового типа, получивших название «наностекла» [76]. Такие материалы состоят из аморфных областей, различающихся по типу ближнего порядка, химическому составу и/или плотности.

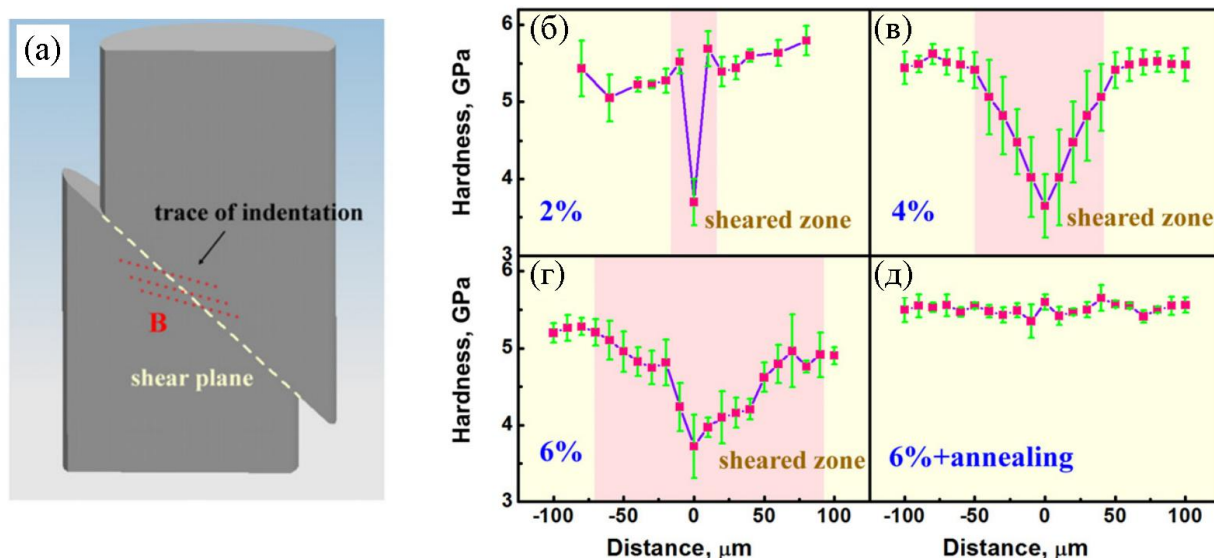


Рисунок 1.8. Изменение свойств в полосах сдвига: (а) – след наноиндетирования; (б), (в), (г) – профили твердости по полосе сдвига в образце со степенями деформации 2, 4 и 6%, соответственно; (д) – образец со степенью деформации 6% после отжига [74]

Рядом исследователей было обнаружено увеличение содержания свободного объема при прокатке, кручении под высоким давлением, и при других

деформационных воздействиях [64]. Как указывалось ранее, ультразвуковая обработка также представляет собой одним 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 [77-79], и это увеличение становится больше с ростом амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний [80]. 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, структура аморфной фазы заметно изменяется при деформационном воздействии. При деформации в аморфной фазе образуются области измененной плотности (повышенного содержания свободного объема) и такую аморфную фазу следует рассматривать как гетерогенную [70, 71]. Образование неоднородностей (по химическому составу, степени ближнего порядка, плотности) в аморфной фазе может происходить при различных внешних воздействиях, и, в частности, рассмотренных выше: термических и деформационных.

1.6 Кристаллизация аморфных сплавов

1.6.1 Типы кристаллизации аморфных сплавов

Выше были рассмотрены изменения структуры аморфной фазы при условиях термообработок, не приводящих к кристаллизации аморфной фазы: изменения структуры аморфной фазы наблюдались в пределах аморфного состояния. Дальнейшее повышение температуры приводит к ускорению процессов диффузионного массопереноса и к началу процесса кристаллизации аморфной фазы. Движущей силой процесса кристаллизации является различие в свободной энергии между аморфной и кристаллической фазой. Классической

диаграммой механизмов кристаллизации является схема, предложенная Кёстером [81]. На рисунке 1.9 показана гипотетическая диаграмма возможных фазовых переходов в зависимости от состава сплава. На рисунке 1.9: G , α , θ и M – кривые свободной энергии аморфной фазы, ограниченного твердого раствора, стабильной интерметаллической и метастабильной фаз, соответственно [82].

Касательная для равновесного состояния показана сплошной линией, возможное метастабильное равновесие обозначено пунктирной линией. В зависимости от концентрации, фазовый переход может осуществляться с помощью полиморфной (а), эвтектической (б) или первичной (в) реакции [81]. Кратко можно остановиться на их основных отличиях.

Полиморфная кристаллизация соответствует выделению из аморфной матрицы кристаллической фазы такого же состава (реакция без изменения химического состава). Такая реакция может происходить только в области концентраций, соответствующих чистым элементам или соединениям. Продуктом превращения может быть как фаза θ (1), так и фаза M (2) или пересыщенный твердый раствор (3). В двух последних случаях должен протекать последующий распад с образованием смеси равновесных фаз α и θ (2 и 3).

Эвтектическая кристаллизация имеет место, когда из аморфной матрицы одновременно выделяются две кристаллические фазы: α и θ (4) или α и M (5). Такая реакция характеризуется большой движущей силой и может происходить в широкой концентрационной области. На фронте реакции два компонента разделяются на две фазы, поэтому эта реакция продолжается более длительное время, чем полиморфная реакция, то есть реакция без разделения компонентов.

Первичная кристаллизация аморфной фазы реализуется при выделении из аморфной матрицы кристаллической фазы, отличающейся от нее по химическому составу: α -фаза. Растворенный компонент будет переходить из растущего кристалла в аморфную матрицу пока не будет достигнуто метастабильное равновесие α -фаза + аморфная фаза, при этом процесс кристаллизации прекращается. Полное превращение аморфной фазы в первичную α -фазу невозможно, остающаяся аморфная матрица, обогащенная одним из компонентов,

будет кристаллизоваться при более высоких температурах по одному из тех механизмов, которые описаны выше.

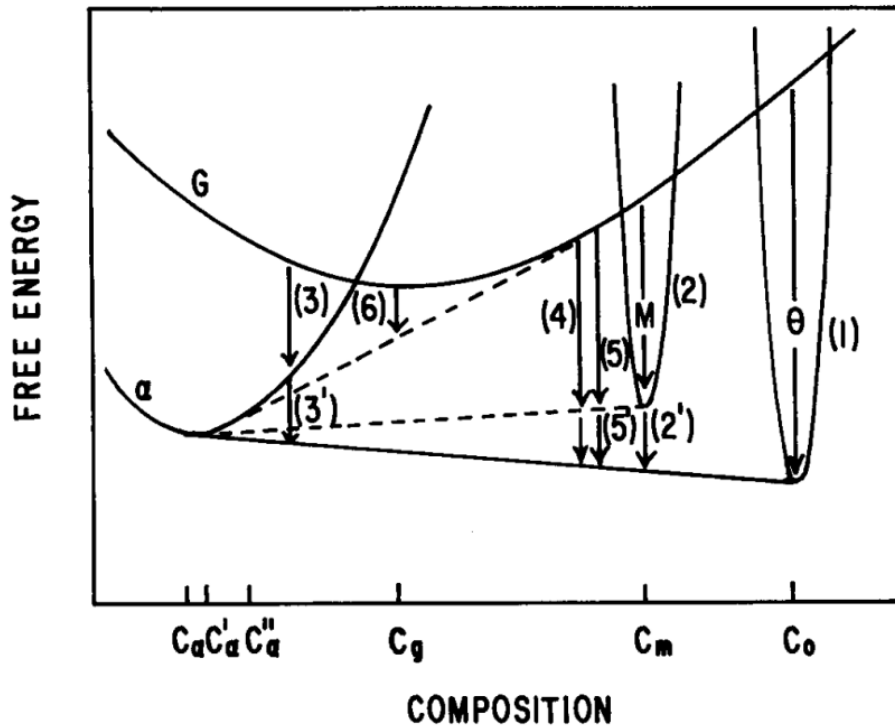


Рисунок 1.9. Гипотетическая диаграмма свободной энергии, иллюстрирующая кристаллизацию аморфного сплава [82]

Все аморфные сплавы кристаллизуются по одной из указанных выше реакций. Какая реакция реализуется в данном конкретном случае, зависит как от движущей силы, так и от активационного барьера, и, следовательно, кинетики протекания каждой из них.

1.6.2 Образование метастабильных фаз

В большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы начинается с образования метастабильных фаз, причем некоторые из них образуются только при кристаллизации аморфной фазы и не образуются ни при каких-либо других условиях. В качестве примера можно привести кристаллизацию наиболее подробно изученного аморфного сплава системы Fe-B [83]. В соответствии с фазовой диаграммой состояния системы Fe-B, при кристаллизации составов, близких к эвтектическому, должно происходить образование α -Fe и

тетрагонального борида Fe_2B . Однако при кристаллизации аморфной фазы помимо $\alpha\text{-Fe}$ происходит образование тетрагонального борида Fe_3B . Этот борид может иметь различную структуру (кристаллическую решетку разных пространственных групп), которая при дальнейшем повышении температуры претерпевает ряд изменений прежде, чем превращается в равновесную фазу Fe_2B [84]. Другим примером является кристаллизация аморфного сплава $\text{Zr}_{66}\text{Ni}_{34}$ [85]. Этот сплав относится к небольшой группе металлических стекол, которые в принципе могут кристаллизоваться по механизму полиморфной кристаллизации с образованием равновесной кристаллической фазы Zr_2Ni (тетрагональная решетка пространственной группы $I4/mcm$). Однако при кристаллизации фаза Zr_2Ni не наблюдалась, образовывалась метастабильная фаза с орторомбической решеткой. В отличие от равновесной фазы структура метастабильной фазы имеет более низкую симметрию.

Образование метастабильных фаз при кристаллизации аморфной фазы часто наблюдается для многокомпонентных систем [86-88]. Например, при кристаллизации аморфного сплава $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ наблюдается образование двух метастабильных фаз с последующим превращением в смесь трех стабильных фаз: гексагональную фазу $\alpha\text{-Zr}$ и фаз Zr_2Ni с кубической и тетрагональной решеткой [89]. Процесс кристаллизации аморфной фазы сильно зависит от химического состава сплавов. При уменьшении концентрации циркония структура, образующаяся при кристаллизации аморфной фазы, существенно изменяется: в аморфном сплаве $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{19}$ при кристаллизации наблюдается образование трех фаз [90]: (i) гексагональная фаза с решеткой типа Zr_6CoAl_2 и химическим составом $\text{Zr}_{47}\text{Ti}_{18}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{19}$, где позиции циркония заняты атомами Zr ($R_{\text{Zr}} = 1.60 \text{ \AA}$) и наиболее близкими по размерам атомами Ti ($R_{\text{Ti}} = 1.45 \text{ \AA}$), атомы меди ($R_{\text{Cu}} = 1.278 \text{ \AA}$) и никеля ($R_{\text{Ni}} = 1.245 \text{ \AA}$) занимают позиции атомов Al ($R_{\text{Al}} = 1.431 \text{ \AA}$) и Co ($R_{\text{Co}} = 1.253 \text{ \AA}$) в структурном типе Zr_6CoAl_2 ; (ii) гексагональная фаза с решеткой типа MgZn_2 с составом $\text{Zr}_{49}\text{Ti}_7\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{32}$; (iii) квазикристаллическая фаза с химическим составом $\text{Zr}_{65}\text{Ti}_4\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{21}$.

Изменение структуры при кристаллизации аморфной фазы и образование метастабильных фаз в сплавах разного состава наблюдалось во многих работах, однако в ряде случаев вопросы, касающиеся причин такого изменения, остаются спорными. Как указывалось выше, появление неоднородностей в аморфной фазе может существенным образом влиять на результат последующей кристаллизации аморфной фазы. Изменения могут происходить как в фазовом составе, так и в морфологии и размере структурных составляющих, формирующихся при последующей кристаллизации. В большинстве случаев на начальной стадии кристаллизации аморфных сплавов наблюдается образование кристаллических фаз, структура и состав которых подобны ближнему порядку и составу аморфной фазы перед началом кристаллизации. Иными словами, образующиеся на начальной стадии кристаллизации кристаллические фазы могут «наследовать» структуру аморфной фазы. Как уже рассматривалось выше, в [58] при отжиге аморфного сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$ выше температуры стеклования 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 оказалось, что каждая из фаз кристаллизуется независимо в «своей» области.

Кристаллические фазы, образующиеся на начальной стадии кристаллизации, как правило, имеют структуру, подобную структуре основного компонента сплава. Так, например, образование фазы $\alpha\text{-Pd}$ с ГЦК решеткой в качестве первичной фазы, появляющейся при кристаллизации аморфной фазы, наблюдается в аморфных сплавах Pd-Si эвтектического состава [91]. В сплавах такого типа (например, состава $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$) было обнаружено образование упорядоченных областей с ближним порядком типа ГЦК-Pd. Поэтому в сплаве $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ процесс образования фазы $\alpha\text{-Pd}$ с ГЦК решеткой может быть напрямую связан с образованием кластеров с ближним порядком типа ГЦК-Pd.

В работе [92] было обнаружено, что в сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ первичной фазой при кристаллизации является не $\alpha\text{-Pd}$ с ГЦК решеткой, а сложная, неизвестная

ранее фаза фосфида. Фаза α -Pd в этом сплаве появляется вместе с фазой Pd-Ni-P при более высоком температурном отжиге. Как уже рассматривалось выше, в аморфном сплаве $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ были обнаружены локально упорядоченные области не только с ближним порядком типа ГЦК Pd, но и упорядоченные области со структурой типа фосфида. Образование такой фазы при кристаллизации аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, по-видимому, связано с наличием упорядоченных областей по типу фосфида, которые могут быть центрами зарождения такой сложной и неизвестной ранее фазы.

Образующиеся первичные кристаллические фазы не всегда имеют структуру, подобную структуре основного компонента сплава. Так, например, при кристаллизации аморфного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$ наблюдалось образование метастабильной фазы с ОЦК решеткой [93]. Известно, что при кристаллизации сплавов системы Al-TM-RE (TM – переходный металл, RE – редкоземельный элемент) обычно наблюдается появление кристаллов чистого алюминия с ГЦК решеткой. Было обнаружено [93], что после первой стадии кристаллизации сплав $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$ был частично кристаллическим и состоял из кристаллов с ОЦК решеткой и небольшой доли аморфной фазы. Сравнение параметров ячеек метастабильной фазы и фазы ГЦК Al показал, что для метастабильной фазы эта величина примерно в 6 раз больше. На основании этих данных авторами было выдвинуто предположение, что образование такой метастабильной фазы наблюдается в условиях, при которых перераспределение концентрации компонентов аморфной фазы не успевает произойти. В результате образуется метастабильный твердый раствор компонентов сплава в решетке алюминия с решеткой гораздо большего размера. Эти результаты являются примером того, что изменения структуры аморфной фазы оказывают сильное влияние на последующую кристаллизацию. Образующиеся первичные фазы могут «наследовать» структуру аморфной фазы перед началом кристаллизации.

Образование неоднородностей и изменение аморфной структуры в пределах аморфного состояния, таким образом, играет важную роль при зарождении разных фаз в процессе кристаллизации аморфной фазы. При исследовании

процессов кристаллизации аморфной фазы необходимо учитывать изменения структуры аморфной фазы, предшествующие кристаллизации.

1.6.3 Формирование нанокристаллической структуры

1.6.3.1 Формирование наноструктуры при термообработке

Известно, что 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 [94]. Поэтому становится очевидным, что управление процессами образования кристаллов позволит изменять свойства сплавов. Для создания новых материалов необходимо понимать принципы формирования той или иной кристаллической структуры в аморфной фазе.

Кристаллизация большинства аморфных сплавов осуществляется путем зарождения и роста кристаллов. Соотношение скоростей зарождения и роста кристаллов является важным вопросом при формировании кристаллической структуры в аморфной фазе. 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 (особенно по механизму первичной кристаллизации) быстро прекращается из-за перекрытия диффузионных полей, в результате чего в материале будет формироваться 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 состав нанокристаллов, диффундируют от фронта реакции вглубь аморфной фазы. Аморфная матрица меняет свой состав, температура

кристаллизации такой аморфной 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. В качестве решения этой проблемы было предложено вводить специальные легирующие компоненты, способствующие формированию наноструктуры. Далее будет рассмотрен такой механизм нанокристаллизации аморфных сплавов: кристаллизация сплавов типа Finemet.

Механизм нанокристаллизации сплавов типа Finemet

К аморфным сплавам, в которых при термообработке происходит образование кристаллов большого размера, относится, в частности, группа сплавов типа Fe-B, Fe-Si-B, Co-Si-B и другие [95-97]. Для получения наноструктуры в этих сплавах в их состав 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 сплава был сплав Fe-Si-B, в который были добавлены Nb и Cu. 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. Такой механизм гетерогенного образования кристаллов в аморфной фазе схематически изображен на рисунке 1.10.

Нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}$ (Finemet), полученный термической обработкой [98], стал родоначальником большой группы

ферромагнитных нанокристаллических материалов. Аналогичным образом наноструктуры были получены в ряде аморфных сплавов [99].

При рассмотрении такого механизма кристаллизации необходимо учитывать важный момент. 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. Следовательно, зарождение кристаллов на кластерах меди отражает разницу в выигрыше энергии при гетерогенном зарождении по сравнению с гомогенным зарождением кристаллов в объеме аморфной матрицы.

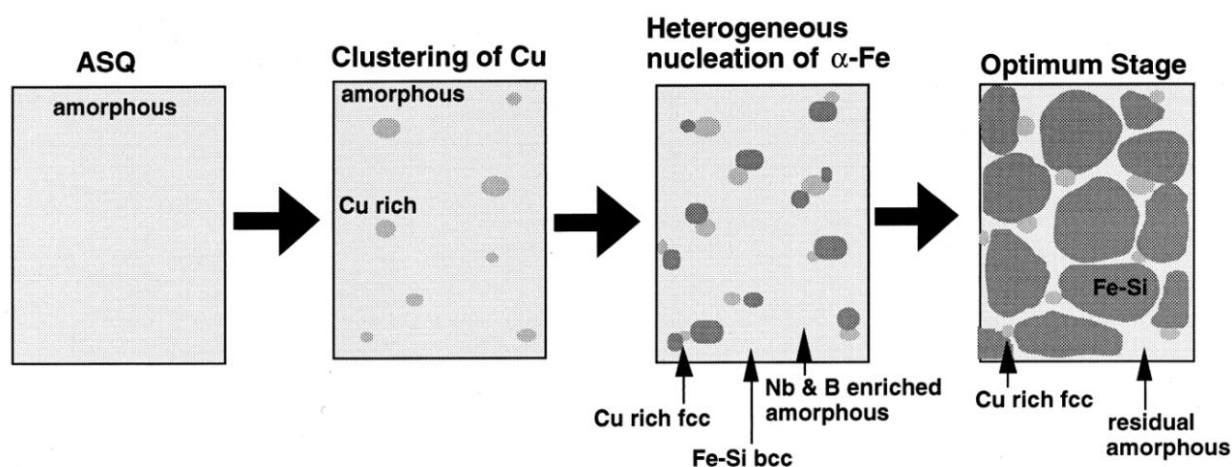


Рисунок 1.10. Схематическое изображение механизма образования нанокристаллов в сплавах типа Finemet [97]

Механизм образования нанокристаллов на упорядоченных областях

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 [100], 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. Образование ОЦК фазы в сплавах на основе кобальта наблюдалось ранее только при высоких концентрациях железа. Результаты работы [101] показывают, что ОЦК фаза образуется 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 [102]).

В работе [101] было обнаружено, что вероятность образования нанокристаллов с ОЦК решеткой растет при увеличении концентрации и ниобия, и железа. На рисунке 1.11 показаны рентгенограммы сплавов $(\text{Co}_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_9)_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y$ после окончания первой стадии кристаллизации. В сплаве без ниобия (кривая 1) наноструктура не образуется (образец является многофазным). При добавлении ниобия начинается образование нанокристаллов с ОЦК кристаллической решеткой (кривые 2-4). Образование ОЦК фазы не наблюдается ни при низком содержании железа, ни в отсутствие ниобия.

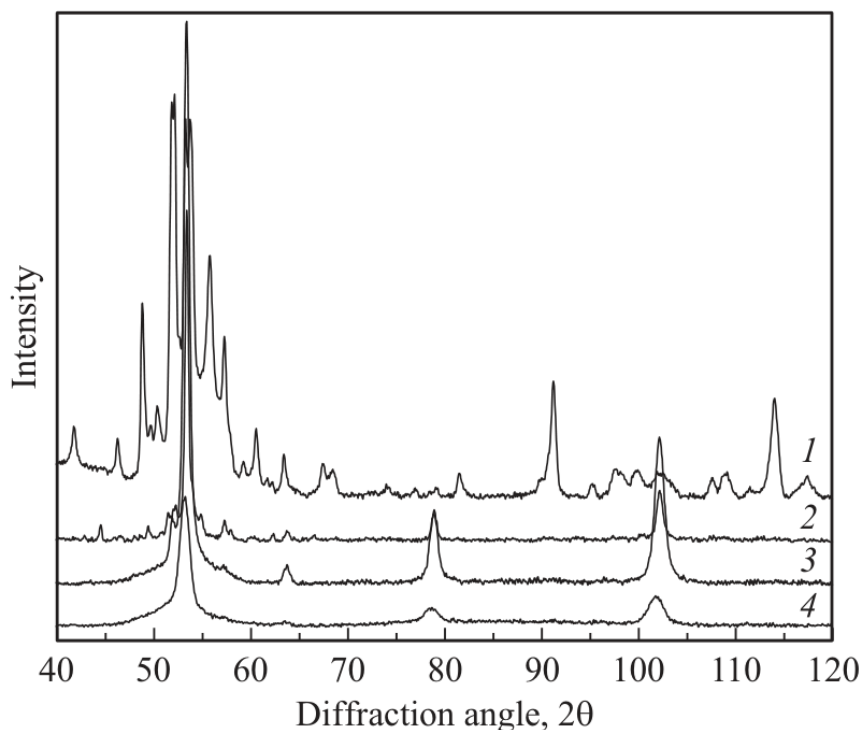


Рисунок 1.11. Рентгенограммы сплавов на основе кобальта после отжига при 550°C, 1 час: кривая 1 – 0% Nb; кривая 2 – 1 ат.% Nb; кривая 3 – 2 ат.% Nb; кривая 4 – 5 ат.% Nb [101]

Также было обнаружено, что и формирование ОЦК фазы, и параметры наноструктуры (размер нанокристаллов и их количество) зависят от концентрации легирующих компонентов с ОЦК решеткой. С увеличением концентрации ниобия (и железа) резко уменьшается размер нанокристаллов (рис. 1.12). Известно, что изменение концентрации легирующих компонентов или, например, замена одного легирующего компонента на другой может приводить к формированию совершенно иной структуры. Так, например, в сплавах на основе железа замена Fe на Ni приводит к увеличению среднего размера кристаллов [103], при частичной замене Nb на W или Mo размер нанокристаллов увеличивается [104]. Результаты работы [101] согласуются с известными литературными данными.

Таким образом, результаты работ [100, 101] показывают, что введение легирующих компонентов в сплавы на основе кобальта позволяет изменять процесс кристаллизации аморфной фазы. Добавление легирующих компонентов с ОЦК решеткой приводит к образованию метастабильной ОЦК фазы, а изменение концентрации легирующих компонентов приводит к изменению параметров образующейся нанокристаллической структуры. Однако причины образования фазы с ОЦК решеткой в сплавах на основе кобальта оставались невыясненными.

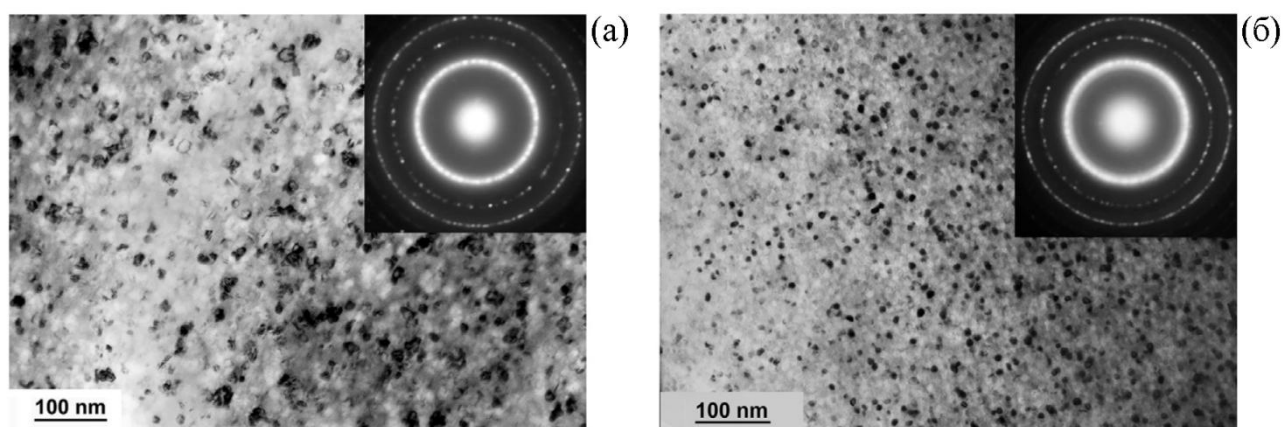


Рисунок 1.12. Микроструктура сплавов: (а) – $\text{Co}_{70}\text{Fe}_7\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Nb}_2$; (б) – $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ после отжига при 500 °С, 1 час [100]

1.6.3.2 Формирование наноструктуры при деформации

Кристаллизация деформированных аморфных сплавов

Как было показано выше, добавление легирующих компонентов может способствовать формированию в аморфной фазе нанокристаллической структуры. Однако известно, что добавление легирующих компонентов может привести к ухудшению свойств аморфных сплавов. Например, в хорошо известном сплаве Finemet присутствие ниобия и меди ухудшает магнитомягкие свойства сплавов на основе железа, снижая намагниченность насыщения. В связи с этим свое развитие в качестве другого способа получения наноструктуры в аморфных сплавах получили методы пластической деформации [105, 106].

В последние годы наноструктура в аморфной фазе была получена различными методами деформационного воздействия [107-109]. 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 [110-112].

Известно, что образование нанокристаллов в аморфных сплавах под действием деформации обычно начинается в полосах сдвига и их окрестностях (рис. 1.13).

При анализе зарождения нанокристаллов в полосах сдвига возникновение нанокристаллов в этих местах обычно связывают с двумя возможными причинами:

(i) локальным и сильным, но кратковременным (~ 30 пс) повышением температуры [113, 114];

(ii) уменьшением плотности материала (увеличением содержания свободного объема) в полосе сдвига [71, 115].

Как повышение температуры, так и увеличение содержания свободного объема приводят к значительному увеличению коэффициента диффузии, что неизбежно приводит к увеличению скоростей зарождения и роста кристаллов, т.е. к ускорению кристаллизации в этих областях.

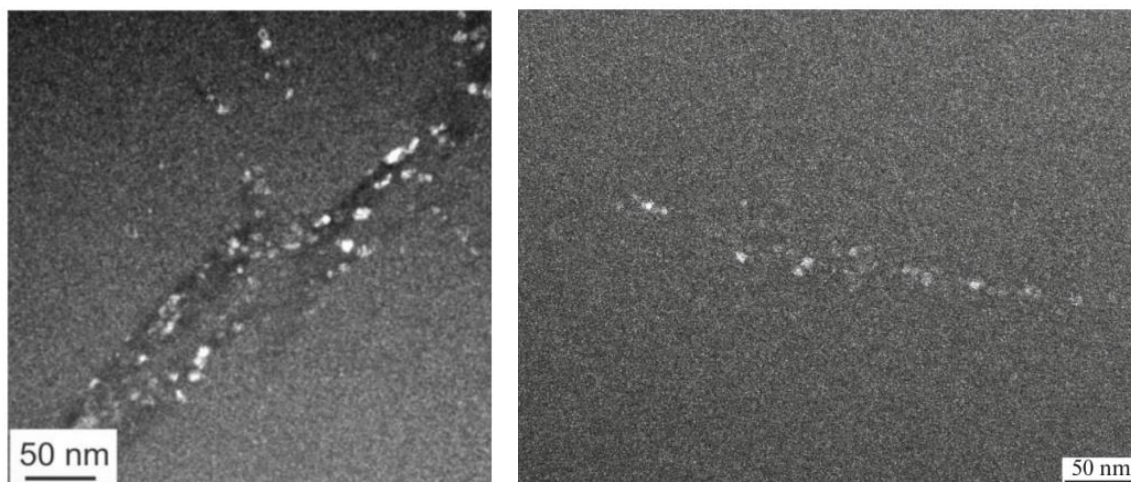


Рисунок 1.13. Примеры полос сдвига с нанокристаллами [110, 112]

Имеющиеся в литературе данные подтверждают как первую, так и вторую причину появления нанокристаллов в полосах сдвига. Так, в работе [113] 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 (рис. 1.14), что подтверждает увеличение температуры в полосах сдвига.

Скорость распространения полос сдвига может быть различной в различных материалах. По некоторым оценкам она порядка скорости звука, по другим данным составляет порядка 100 м/с или меньше [69]. В любом случае она высока, поэтому локализация энергии пластической деформации в полосах сдвига может приводить к кратковременному повышению в них температуры. Оценки повышения температуры в полосах сдвига были сделаны в нескольких работах [114, 116]. Согласно литературным данным, повышение температуры в полосах сдвига может достигать тысячи градусов [69].

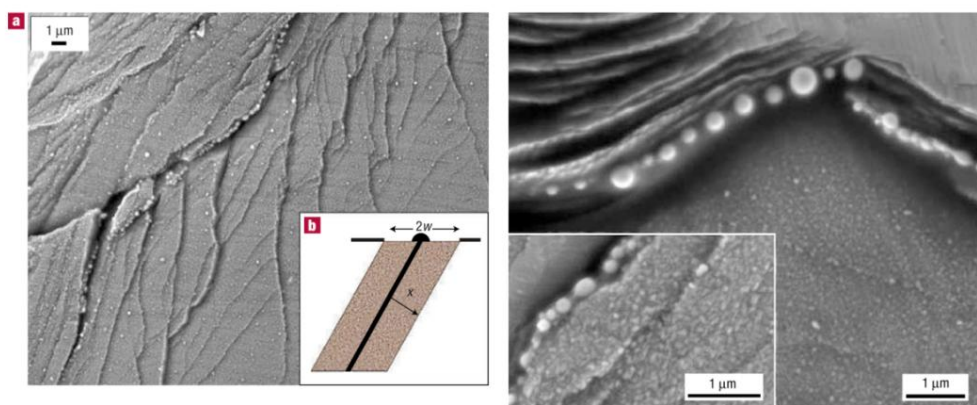


Рисунок 1.14. Плавление покрытия из олова на деформированном сплаве [113]

С другой стороны, в работе [117] 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 [118]. Было обнаружено, что образование нанокристаллов в полосах сдвига может происходить не только в процессе деформации, но и после окончания деформирования [119]. Полосы сдвига, в которых первоначально не наблюдалось образования нанокристаллов, после выдержки при комнатной температуре заполнялись нанокристаллами (рис. 1.15).

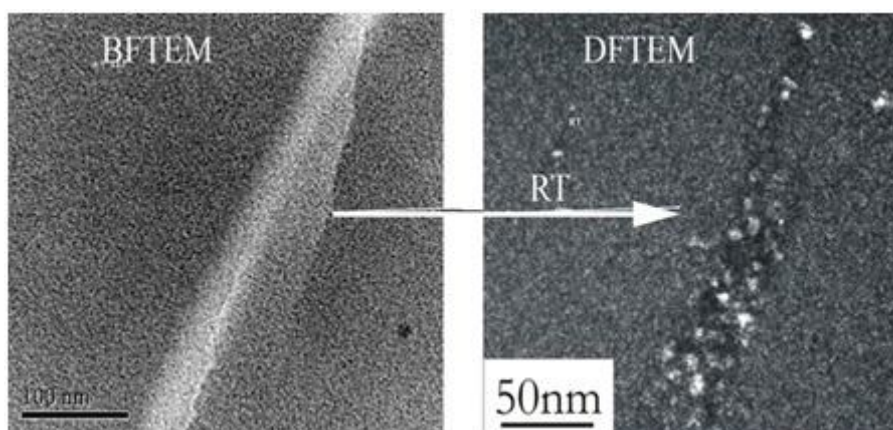


Рисунок 1.15. Заращение полосы сдвига нанокристаллами после деформации [119]

Поскольку нанокристаллы появлялись при комнатной температуре, образование нанокристаллов могло быть связано только с увеличением коэффициента диффузии в полосах сдвига, т.е. в областях с большим содержанием свободного объема. В этом случае образование нанокристаллов обусловлено не повышением температуры в полосах сдвига, а пониженной в них 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 [120, 121]. Было обнаружено, что деформация может приводить к образованию нанокристаллов меньшего размера по сравнению с термообработкой; доля нанокристаллов при этом может быть заметно больше (рис. 1.16).

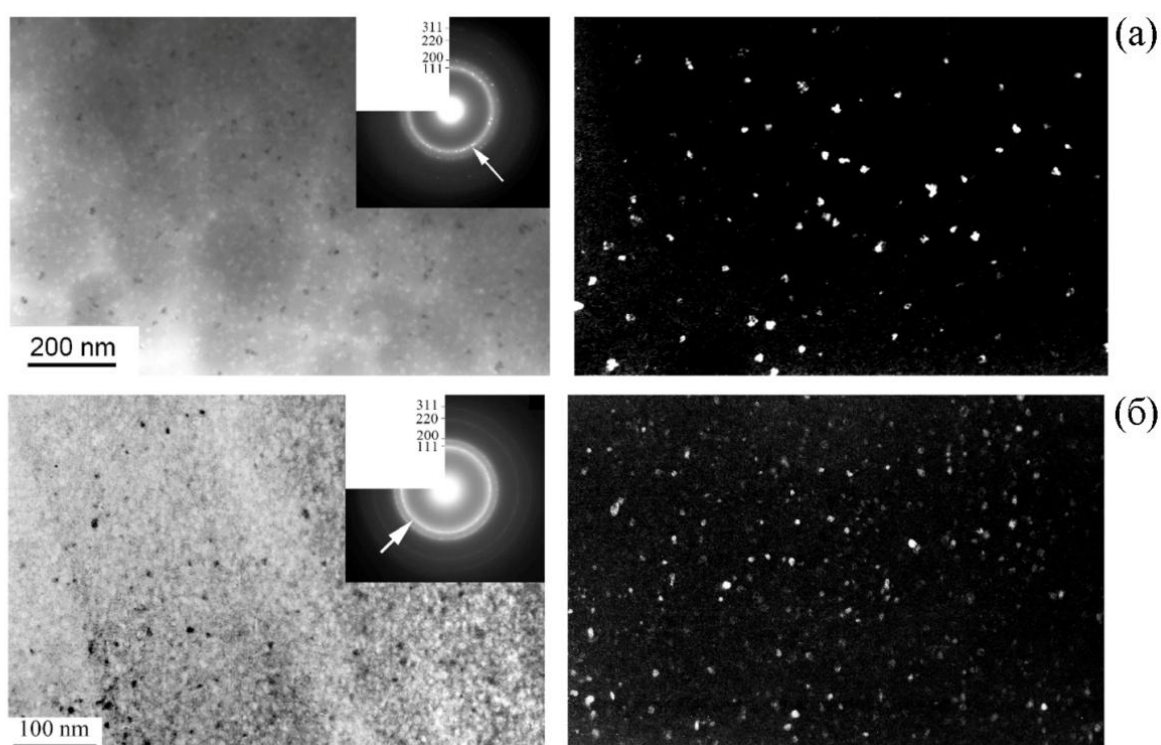


Рисунок 1.16. Микроструктура сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{Gd}_5$ после: (а) – термической; (б) – деформационной обработки [121]

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 [122]. Применение различных методов деформации также может способствовать образованию нанокристаллов с существенно разной локализацией в аморфной матрице [123-125].

Если процессы кристаллизации и образование нанокристаллов в аморфной фазе при прокатке, кручении и других методах пластической деформации активно исследуются, то работ, посвященных исследованию процессов, происходящих в

аморфной фазе при ультразвуковой обработке, практически нет. Известно много работ, посвященных влиянию ультразвуковой обработки на образование кристаллов в жидкости. Так, например, в работе [126] показано, что ультразвуковая обработка способствует кристаллизации жидкой фазы; существенную роль при этом играют процессы кавитации. В случае кристаллизации аморфной фазы ситуация не столь однозначна, литературные данные достаточно противоречивы. С одной стороны, известно, что ультразвуковая обработка может способствовать восстановлению аморфной структуры, так называемому «омоложению» (rejuvenation) [127, 128]. Согласно другим исследованиям, ультразвуковая обработка может приводить к кристаллизации аморфной фазы [129]. Столь разные результаты, очевидно, связаны с особенностями процессов кристаллизации аморфных сплавов:

- (i) кристаллизация аморфной фазы протекает при относительно низких температурах, т.е. в условиях более медленной диффузии, чем в расплаве;
- (ii) при кристаллизации аморфной фазы выделяющаяся теплота превращения разогревает окрестности растущего кристалла, процесс кристаллизации ускоряется, и при определенных условиях может носить взрывной характер; при образовании кристалла в расплаве процесс кристаллизации может прекратиться из-за выделения теплоты превращения;
- (iii) в аморфной фазе вокруг растущего кристалла возникают механические напряжения, поскольку плотность кристаллической фазы больше плотности расплава, и соответственно, аморфной фазы.

Эти и другие факторы, несомненно, играют важную роль при рассмотрении кристаллизации аморфных сплавов при различных внешних воздействиях, в том числе и при ультразвуковых. Исследования изменений структуры при ультразвуковой обработке являются актуальными на сегодняшний день [130].

Сохранение содержания свободного объема

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. На рисунке 1.17 показано изменение содержания свободного объема при термоциклировании (нагрев и охлаждение со скоростью 10°C/мин) 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%) [131]. Содержание свободного объема определялось методом рентгеноструктурного анализа.

При анализе изменения содержания свободного объема, авторы [131] сравнивали поведение кривых нагрева и охлаждения для сильно деформированного и исходного аморфного сплава. Авторами было обнаружено, что применение значительной деформации (90-97%) приводит к увеличению содержания свободного объема до величины, вдвое превышающей его значения в исходном сплаве. Повторное охлаждение и нагревание показывают только обратимое расширение и сжатие с тем же наклоном, что и при первом охлаждении. Такое поведение указывает на то, что аморфная фаза уплотнилась до полностью релаксированного состояния при нагревании до температуры стеклования, T_g . Более высокое содержание свободного объема в деформированных сплавах способствует более быстрой релаксации, что на рисунке отражается как изменение наклона зависимостей выше T_g .

Работа [131] является хорошим 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. Как показано на рисунке 1.18(а), в аморфном сплаве свободный объем (обозначен пунктирными кружками) при структурной релаксации может аннигилировать на поверхности.

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 [5] предложили использовать специальные защитные покрытия из кристаллических материалов (рис. 1.18(б)).

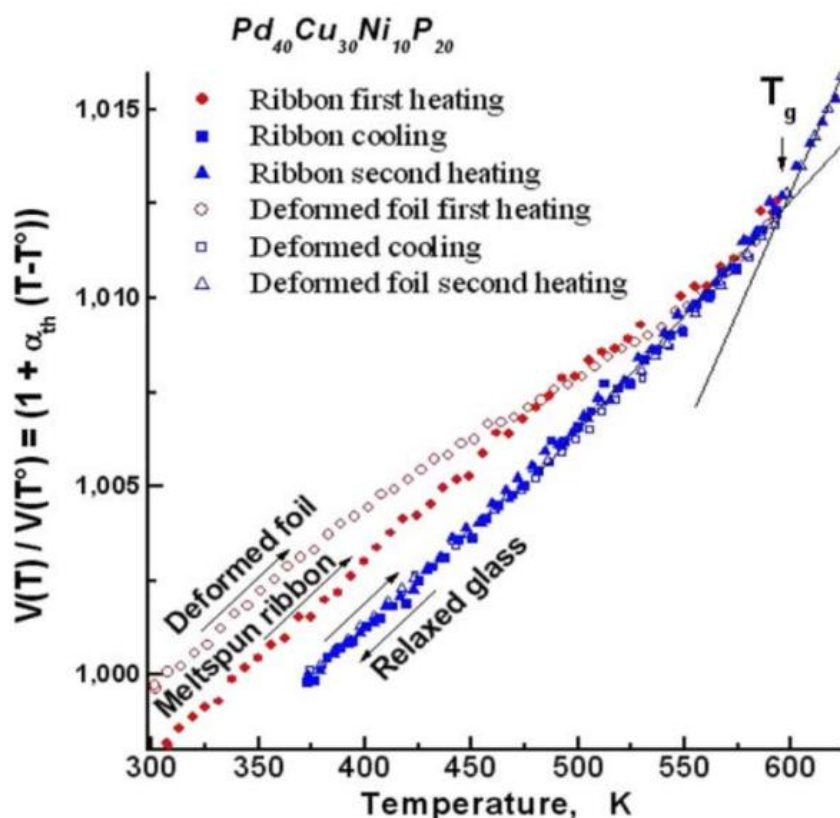


Рисунок 1.17. Изменение содержания свободного объема при внешнем воздействии [131]

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 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$. Авторы провели оценку энергий образования вакансий и показали, что для вольфрама эта величина существенно больше. Поэтому свободному объему оказывается невыгодно мигрировать в покрытие из вольфрама и он остается в аморфной фазе.

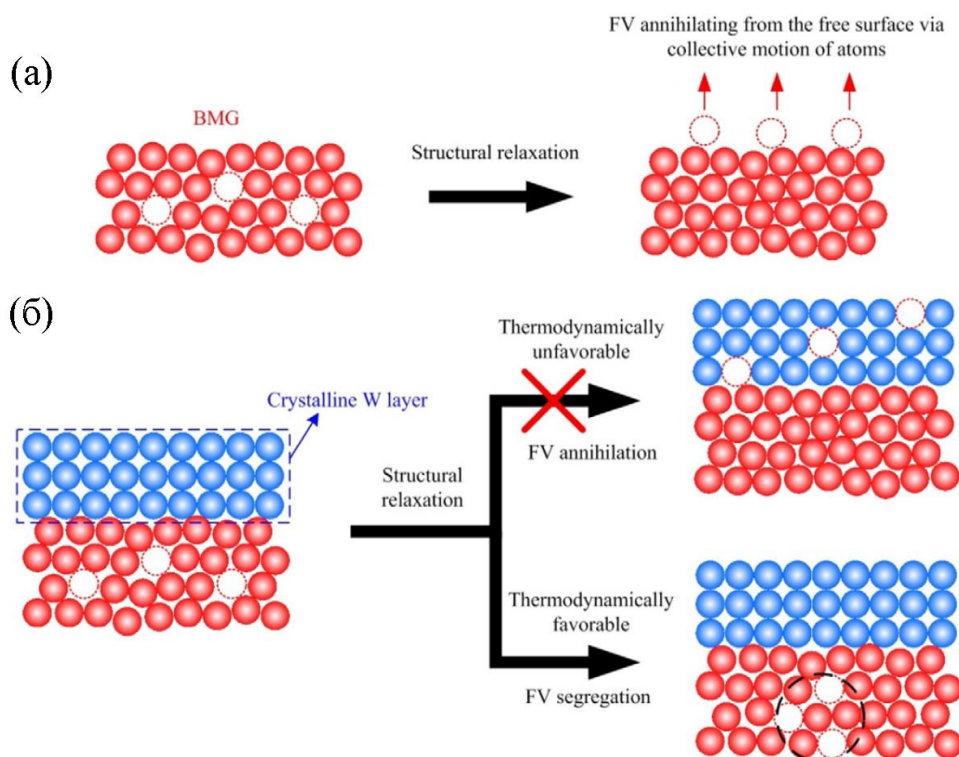


Рисунок 1.18. Сохранение свободного объема путем нанесения защитного покрытия: (а) – выход свободного объема из аморфной фазы при структурной релаксации; (б) – свободный объем в аморфных сплавах с разным типом защитных покрытий [5]

Таким образом, авторы [5] показали, что нанесение кристаллического покрытия из вольфрама на поверхность аморфного сплава $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ позволяет сохранить свободный объем в аморфной фазе.

1.7 Заключение по литературному обзору и постановка задачи

Как отмечалось выше, аморфные сплавы благодаря своей уникальной структуре (наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего порядка в расположении атомов) имеют превосходные физико-химические свойства. В зависимости от состава аморфные сплавы могут обладать хорошим комплексом магнитных свойств (аморфные сплавы на основе железа и кобальта) или высокими прочностными характеристиками (аморфные сплавы на основе алюминия). Поскольку большинство физических свойств материалов являются

структурно-чувствительными, ключевым моментом при получении материалов с хорошими физическими свойствами является исследование их структуры. При исследовании структуры аморфных сплавов было обнаружено, что аморфная фаза может быть как однородной, так и неоднородной (гетерогенной), причем неоднородности могут наблюдаться как в исходной аморфной фазе (после получения), так и появляться при различных внешних воздействиях (термообработке/деформации). Тип и характеристики неоднородности, их происхождение является весьма разнообразным. В аморфной фазе может наблюдаться образование упорядоченных областей (кластеров) с отличающимся от аморфной матрицы химическим составом и/или типом ближнего порядка, фазовое расслоение с образованием нескольких аморфных фаз разного состава, появление областей пониженной атомной плотности или повышенного содержания свободного объема (например, полосы сдвига) и т.д.

Хорошие физические свойства аморфных сплавов можно улучшить, если сформировать в аморфной фазе нанокристаллическую структуру. Литературные данные показывают, что нанокристаллическая структура, сформированная в однородной и неоднородной аморфной фазе, может существенно отличаться. Поэтому при исследовании формирования нанокристаллической структуры необходимо учитывать изменения, которые происходят в аморфной фазе до начала кристаллизации. Без этого становится невозможным понимание причин, приводящих к формированию той или иной структуры, и, как следствие, невозможно получение материалов с различными структурными параметрами и физическими свойствами.

Введение легирующих компонентов и последующая термообработка аморфных сплавов до температур, не превышающих температуру кристаллизации, может способствовать образованию упорядоченных областей или кластеров в аморфной фазе с отличным от нее химическим составом, а деформационная обработка приводит к появлению областей пониженной атомной плотности, в которых резко ускоряются процессы диффузионного массопереноса. Таким образом, исходя из проведенного анализа литературы, была поставлена

следующая **цель**: исследовать механизмы формирования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах с гетерогенной аморфной структурой, содержащей неоднородности химического состава и/или атомной плотности.

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 защитного покрытия.

Глава 2

Материалы и методы исследования

2.1 Материалы и метод получения

Объектами исследования являются аморфные сплавы на основе кобальта, железа и алюминия, полученные в виде лент. Исследованные группы сплавов различаются как по физическим свойствам, так и по механизмам кристаллизации. Как отмечалось в главе 1, ферромагнитные сплавы на основе железа и кобальта характеризуются высокими магнитными свойствами, аморфные и частично-кристаллические сплавы на основе алюминия относятся к высокопрочным материалам. Эти группы сплавов различаются также заметно разными упругими модулями, а также разной структурой базового компонента: ГЦК структура Al, ОЦК структура Fe и ГЦК или ГПУ структура Co.

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: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Химический состав исследуемых сплавов контролировался методом локального рентгеноспектрального микроанализа.

Аморфные сплавы в виде лент были получены методом скоростной закалки расплава на быстровращающееся колесо, схема получения показана на рисунке 2.1. Для получения аморфных лент вначале готовилась шихта требуемого состава

из высокочистых порошков (чистота $> 99.8\%$). Из полученной шихты выплавлялись слитки весом 20-50 г. Слитки готовились методом индукционной плавки во взвешенном состоянии. Слитки переплавлялись несколько раз в дуговой печи для повышения степени их однородности.

Аморфные ленты изготавливались на специальной установке с использованием кварцевой ампулы с щелевым отверстием. Ампула со слитком внутри помещалась в индуктор, где происходил разогрев и расплавление слитка. Расплав выдавливался из ампулы с помощью избыточного давления газа аргона (0.5 атмосферы) в результате чего формировалась струя расплава. Далее струя расплава попадала на вращающееся медное колесо. Струя расплава, попадая на подложку, охлаждалась со скоростью $\sim 10^6$ К/с. Ширина аморфных лент составляла ~ 1 см, толщина 20-50 мкм.

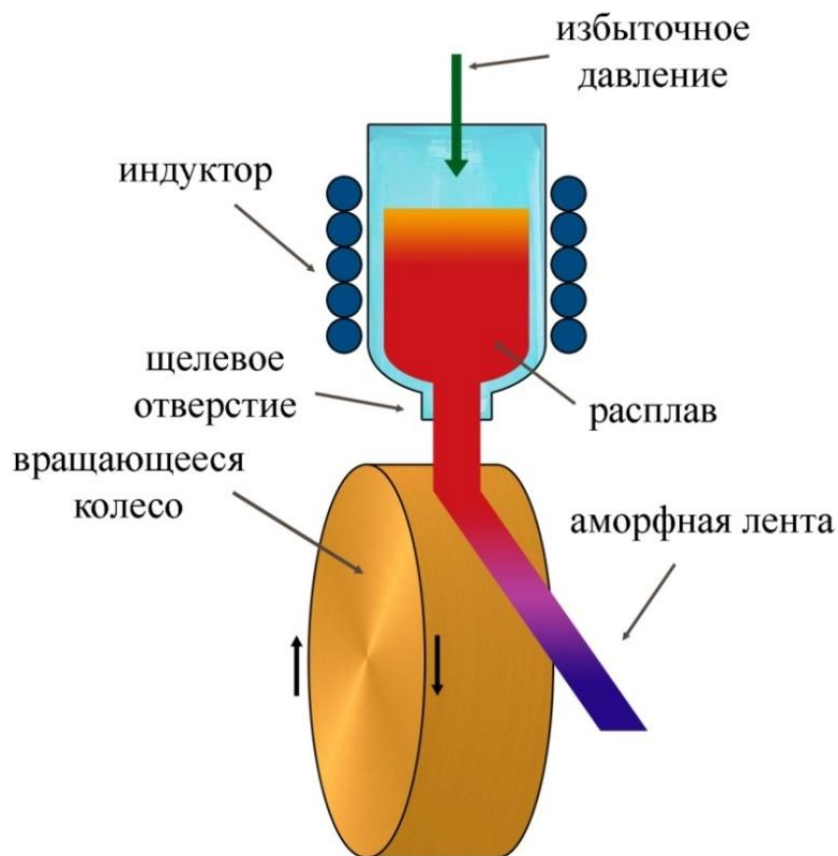


Рисунок 2.1. Схематическое изображение метода получения аморфных лент

2.2 Обработка образцов

2.2.1 Термическая обработка

Для термообработки образцов аморфных сплавов использовались изотермические отжиги и нагревы с постоянной скоростью.

Отжиги проводились в печи сопротивления СУОЛ. Для изотермического отжига образцы в кварцевой ампуле помещались в печь, предварительно разогретую до требуемой температуры. Для предотвращения окисления аморфных сплавов на основе кобальта и железа образцы в ампуле находились в специальном углеродном контейнере. Нагрев с постоянной скоростью проводился в дифференциальном сканирующем калориметре DSC-7 Perkin Elmer.

Продолжительность и температуры отжигов, а также температуры, до которых нагревались образцы в калориметре, зависели от состава сплавов и необходимой степени структурных превращений. Конкретные условия термообработок будут указаны далее при описании экспериментальных результатов.

2.2.2 Деформация образцов

Пластическая деформация образцов аморфных сплавов проводилась методами холодной многократной прокатки и ультразвуковой обработки.

Прокатка проводилась на четырехвалковом лабораторном прокатном стане VEB Schwermaschinenbau. Образцы аморфных лент многократно пропускались между валками, вследствие чего были получены образцы с разной степенью деформации. Число проходов составляло 30-150. Относительная степень деформации, рассчитывалась по формуле

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0}, \quad (2.1)$$

где h_0 , h_1 – толщины исходной и деформированной аморфной ленты.

Ультразвуковая обработка образцов аморфных лент проводилась в ультразвуковой ванне «Сапфир» (частота 40 кГц, мощность 100 Вт).

Конкретные условия деформации (прокатки и ультразвуковой обработки) будут указаны далее при описании экспериментальных результатов.

2.2.3 Нанесение защитного покрытия

В ряде случаев термообработка образцов проводилась после нанесения защитного покрытия. Защитное покрытие на образцы наносилось методом катодного распыления с помощью специально модернизированной установки на базе вакуумного универсального поста (ВУП). В качестве покрытия был выбран тантал. Защитное покрытие наносилось на обе стороны лент. Перед нанесением защитного покрытия поверхность лент очищалась от загрязнений. Очистка от загрязнений проводилась с помощью ультразвуковой ванны в течение 1 мин. Катодное распыление тантала проводилось ионами аргона при напряжении 4 кВ и токе 35 мА в течение 30 мин. Качество и толщина покрытия оценивалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 50VP.

2.3 Методы исследования материалов

Исследование структуры аморфных, кристаллических и частично-кристаллических образцов проводилось после каждого этапа обработки (получения, деформации, нанесения защитного покрытия, термообработки).

2.3.1 Исследование структуры методом рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурные исследования сплавов проводились на рентгеновских дифрактометрах SIEMENS D-500 и Rigaku SE SmartLab. Исследования проводились по известной схеме Брегга-Брентано (рис. 2.2).

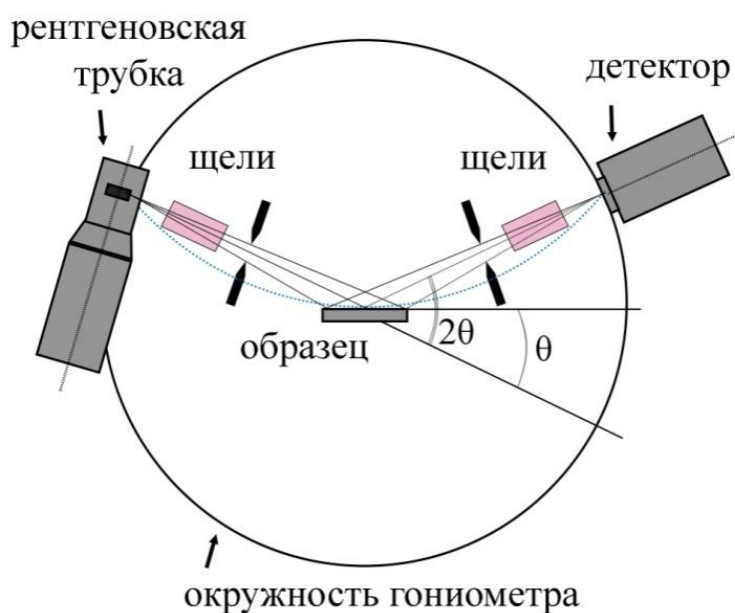


Рисунок 2.2. Фокусирующая схема Брегга-Брентано

При рентгеноструктурных исследованиях вместе с рассеянным рентгеновским излучением от исследуемого образца в детектор может попадать и рассеянное излучение от держателя. Поскольку интенсивность этого излучения может быть сопоставима с рассеянным излучением от аморфных и частично-кристаллических образцов, при рентгеноструктурных исследованиях использовались специальные подложки, которые не дают собственных отражений и не искажают кривые рассеяния [132].

Для исследований использовалось излучение с разной длиной волны: Co K α ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) и Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Использование излучений с разной длиной волны позволяет изучать изменения структуры по глубине образцов, что особенно

важно для образцов, деформированных методом многократной прокатки. Для обработки рентгенограмм и анализа экспериментальных кривых (сглаживание, вычитание фона, разложение перекрывающихся максимумов) использовался специализированный пакет программ. Для определения фазового состава использовалась база данных дифракционных спектров ICDD PDF-2.

Анализ структуры аморфной фазы проводился с использованием уравнения Эренфеста, которое позволяет по экспериментальной кривой рассеяния определить радиус первой координационной сферы R_1 (кратчайшего расстояния между атомами) [13]

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (2.2)$$

Обработка рентгенограмм частично-кристаллических образцов (содержащих и аморфную, и кристаллическую фазы) имеет свои особенности. Рентгенограммы таких образцов (экспериментальные кривые) представляют собой суперпозицию кривых, соответствующих диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы. Интенсивность кривых, соответствующих каждой фазе, зависит от ее объемной доли в образце. При анализе рентгенограмм от частично-кристаллических образцов проводилось разложение экспериментальных кривых на диффузную и дифракционные составляющие. При разложении использовались данные о положении и полуширине диффузного максимума исходной аморфной фазы.

Доля кристаллической фазы в частично-кристаллических образцах оценивалась с использованием подхода Хуанга. Подход Хуанга основан на сравнении интегральных интенсивностей кривых, соответствующих диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы

$$V_{cr} = \frac{I_{cr}}{(I_{cr} + \alpha I_a)}, \quad (2.3)$$

где I_{cr} и I_a – интегральные интенсивности кривых (площади под максимумами), соответствующие дифракционному отражению от кристаллической фазы и диффузному рассеянию от аморфной фазы, α – параметр Хуанга (константа).

Средний размер кристаллов определялся по ширине дифракционных линий на рентгенограммах с помощью формулы Селякова-Шеррера [133]

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}, \quad (2.4)$$

где $\Delta(2\theta)$ – ширина на половине высоты соответствующего дифракционного отражения (угловое размытие максимума).

Анализ рентгенограмм сплавов (после получения и различных обработок) проводился в области первого диффузного максимума, поскольку, как показано в работе [134], именно в этом угловом диапазоне ошибка расчета минимальна.

2.3.2 Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Для исследования структуры сплавов после получения и различных обработок использовался также метод просвечивающей электронной микроскопии. Исследование структуры образцов с помощью этого метода проводится в геометрии «на просвет» [135]. Для этого исследуемые образцы должны содержать места, «прозрачные» для электронов, т.е. должны иметь сравнительно небольшую толщину (менее 100 нм). По сравнению с методом рентгеноструктурного анализа, метод просвечивающей электронной микроскопии является более локальным. Этот метод позволяет одновременно визуализировать структуру образцов и получать в области визуализации структуры дифракционную картину.

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 CXII при ускоряющем напряжении 100 кВ. Длина волны формируемого пучка электронов составляет $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ (при напряжении 100 кВ).

Получение светлопольного и темнопольного изображений осуществлялось с помощью апертурной диафрагмы выделением либо прямого, либо дифрагированного пучка, соответственно [136]. Для перехода в режим

наблюдения дифракции электронов использовалась проекционная линза. Дифракция электронов, как и дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа-Бреггов. При малой рабочей длине волны, и, следовательно, малых углах θ , это уравнение можно переписать в виде:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda \cdot L}{r} = \frac{C}{r}, \quad (2.5)$$

где r – расстояние от рефлекса до следа первичного пучка, L – расстояние от образца до фотографической пластинки, а величина $C = \lambda \cdot L$ мм·Å является постоянной прибора при данной величине ускоряющего напряжения. Калибровка микроскопа сводится к определению C . Поскольку точно измерить λ и L трудно, то постоянная прибора определялась при помощи образца-эталоны (золото). Значение тока объективной линзы было фиксированным ($I = 3.1$ мА), так как постоянное значение тока обеспечивает неизменность расстояния L , и, следовательно, величины C .

Для аморфных материалов контраст изображения формируется в результате диффузного рассеяния электронов. В случае частично-кристаллической структуры кроме диффузного рассеяния наблюдаются дифракционные отражения. Средние размеры кристаллов определялись не только по рентгеноструктурным данным, но и также по данным электронной микроскопии. Для этого использовались светлопольные и темнопольные электронно-микроскопические изображения.

2.3.3 Подготовка образцов к просвечивающей электронной микроскопии

Перед исследованиями просвечивающей электронной микроскопии проводилось утонение образцов. Утонение проводилось методом ионной полировки на специально модернизированной установке на базе вакуумного универсального поста (ВУП) и на установке Gatan 600 Dual ion mill. При ионной полировке [137] образец утоняется в результате выбивания атомов образца

пучком ионизированных атомов аргона. Энергия пучка ионов аргона варьируется в пределах 1-10 кВ. Для предотвращения окисления приготовление образцов происходит в режиме высокого вакуума (остаточное давление в камере приготовления не превышало 10^{-4} Торр). Обе установки оснащены специальными азотными ловушками, которые охлаждаются жидким азотом для предотвращения перегрева образцов.

В установке на базе ВУПа ионный разряд падает на поверхность образца вертикально. При приготовлении исследуемых образцов энергия пучка ионов составляла 5-7 кВ, ток 25-30 мА. Установка на базе ВУПа оснащена только одной пушкой для формирования пучка ионов аргона, в результате чего утонение образца производится только с одной стороны. Фокусировка ионного пучка осуществлялась с помощью коаксиальных кварцевых цилиндров уменьшающейся длины, вставленных друг в друга. Основная задача данной установки заключается в получении образца с отверстием, имеющим клиновидные края. Приготовление такого края образца позволяет наблюдать и точнее анализировать структуру «на просвет».

Установка Gatan 600 Dual ion mill имеет две пушки. В данной установке утонение образца производится с обеих сторон (сверху и снизу). Установка Gatan использовалась после установки на базе ВУПа для окончательного утонения края образца, а также для удаления с поверхности образцов загрязнений, образовавшихся в результате приготовления. Энергия пучка ионов аргона при полировке поверхности образцов не превышала 3-5 кВ при токе 0.5-0.7 мА.

2.3.4 Исследования поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Для определения состояния поверхности образцов, оценки качества и толщины защитного покрытия использовался метод сканирующей электронной микроскопии. При взаимодействии пучка электронов (зонда) с поверхностью образцов [138] возникают ответные сигналы (рис. 2.3), которые применяются для

исследования топографии поверхности образца (например, вторичные электроны), для определения химического состава образца (характеристическое рентгеновское излучение) и т.д.

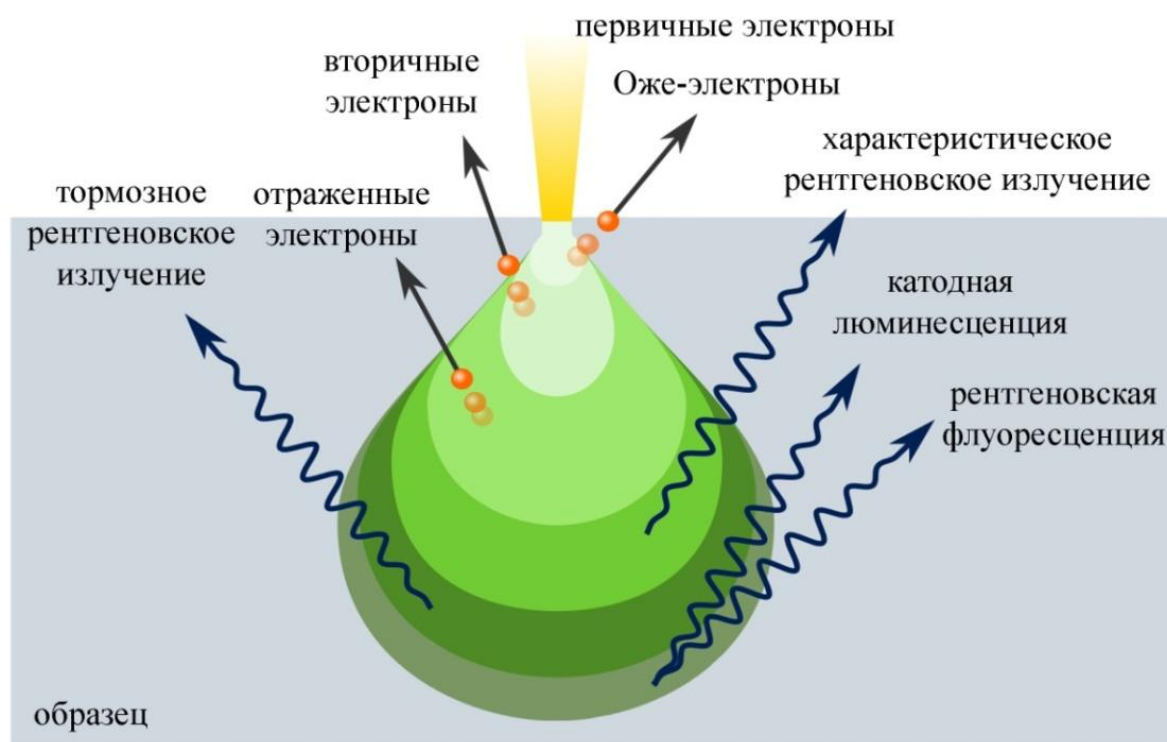


Рисунок 2.3. Область генерации сигналов в образце (взаимодействие электронов зонда с образцом)

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50 VP с приставкой локального рентгеноспектрального анализа INCA Energy + (Oxford). Ускоряющее напряжение данного микроскопа составляет 0.1-30 кВ, вакуумный режим 1-133 Па. Для анализа вторичных электронов данный микроскоп оснащен детектором Эверхарта-Торнли (SE), детектором вторичных электронов низкого вакуума (VPSE) для исследования непроводящих образцов и детектором вторичных электронов (In-lens), расположенным непосредственно в пушке микроскопа. In-lens детектор предназначен для регистрации вторичных электронов, которые не отклоняются от траектории падающего пучка при выходе из образца.

Для контроля химического состава исследуемых сплавов использовался метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). В рентгеноспектральном микроанализе анализируется характеристическое рентгеновское излучение,

возбуждаемое в облучаемом объеме образца. Возбуждение излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким пучком электронов. Поэтому основой для данного метода определения химического состава служит электронно-оптическая система сканирующего электронного микроскопа.

2.3.5 Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Для определения тепловых характеристик исследуемых сплавов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Метод ДСК заключается в регистрации различия тепловых потоков (энтальпий) от исследуемого образца и образца-эталоны при нагревании с постоянной скоростью [139]. Образец и эталон обеспечены индивидуальными нагревателями, что дает возможность поддерживать одинаковыми температуру ячейки образца и эталона путем непрерывного и автоматического регулирования силы нагревателя. В методе ДСК экспериментально получают кривые нагревания – термограммы, которые представляют собой изменение теплоты, подводимой к ячейке с образцом и к ячейке образца-эталоны, dH/dt , в зависимости от температуры нагреваемого образца, T (или от времени, t). Если при определенной температуре в образце происходит фазовый переход, то это отражается на кривой нагревания в виде появления максимумов (или минимумов).

Исследование проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-7 Perkin Elmer. Калориметр позволяет получать термограммы в широком интервале температур (98-998 K) с высокой точностью (0.1 мкал/с). Интервал скоростей нагревания 0.1-200°С/мин. Исследуемые сплавы помещались в держатель из алюминия и нагревались в атмосфере аргона с различной скоростью в необходимом температурном интервале.

Калориметр имеет набор программ, что позволяет автоматизировать процесс определения тепловых характеристик исследуемых образцов. По

характеру пиков на термограммах можно сделать вывод о протекании процессов фазовых превращений и определять различные кинетические характеристики реакций кристаллизации, происходящих в исследуемых сплавах.

Для точного определения тепловых характеристик исследуемых аморфных сплавов прописывалась «базовая линия». Базовая линия прописывается при повторном нагреве образца (после первого прохода и последующего охлаждения) и представляет собой линию, которая проходит в том же температурном интервале, но в предположении равенства нулю теплоты процесса. По полученным термограммам определялись характерные температуры фазовых переходов, происходящих в сплавах при нагреве. Температура фазовых переходов определялась в месте отклонения термограммы от постоянного значения. По данным калориметрии проводилась оценка энергии активации кристаллизации исследуемых аморфных сплавов. Энергия активации определялась по известному методу Киссенджера [140] с использованием уравнения

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (2.6)$$

где β – скорость нагрева, R – газовая постоянная, T – температура, при которой начинается кристаллизация при определенной скорости нагрева, E_a – искомая энергия активации кристаллизации.

Энергия активации, E_a , рассчитывалась по графикам $\ln(T_{кр}^2/\beta)$ от $1000/T_{кр}$, которые дают приблизительно прямые линии. Наклон графиков указывает на значение E_a/R . Для подтверждения результатов, полученных с помощью метода Киссенджера, использовались два других родственных метода определения энергии активации: метод Озавы [141] и метод Огиса-Беннета [142], соответствующие уравнениям

$$\ln\left(\frac{1}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (2.7)$$

$$\ln\left(\frac{T}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (2.8)$$

В этом случае энергия активации также рассчитывалась из наклона графиков $\ln(1/\beta)-1000/T_{кр}$ и $\ln(T_{кр}/\beta)-1000/T_{кр}$. Для оценки энергии активации

кристаллизации аморфных сплавов с помощью указанных выше методов необходимо получить термограммы для разных скоростей нагрева. Для аморфных сплавов температуры фазовых переходов зависят от скорости нагрева: с увеличением скорости нагрева температура начала кристаллизации сдвигается в область больших температур. Определение температур начала кристаллизации при разных скоростях нагрева позволяет определить энергию активации, E_a . При определении энергии активации кристаллизации использовались следующие скорости нагрева: 5, 10, 20 °C/мин.

Глава 3

Формирование нанокристаллической структуры в аморфной фазе с неоднородностями химического состава.

Влияние легирующих компонентов

В главе 1 отмечалось, что образование кристаллов в аморфной фазе чаще всего происходит по механизму зарождения и роста. Нанокристаллы обычно образуются путем первичной кристаллизации, когда состав образующихся кристаллов отличается от состава окружающей аморфной фазы. Для формирования наноструктуры необходимо обеспечить большое количество мест зарождения кристаллов и низкую скорость их роста. Для обеспечения таких условий в сплавы базового состава можно вводить компоненты, характеризующиеся низким коэффициентом диффузии (способствующим уменьшению скорости роста), и компоненты, склонные к образованию сегрегаций в основном компоненте сплава (места облегченного зародышеобразования). Классическим примером является известный сплав Finemet, в состав которого входят 3 ат.% ниобия и 1 ат.% меди: в нем атомы меди образуют кластеры, которые служат местами зарождения кристаллов, а ниобий, характеризующийся низким коэффициентом диффузии, способствует медленному отводу атомов от фронта кристаллизации, обеспечивая низкую скорость роста кристаллов. Образующиеся кристаллы имеют ОЦК структуру – тип решетки основного

компонента сплава (Fe) и никак структурно не связаны с медными кластерами. Такой механизм образования нанокристаллов характерен для многих сплавов. Однако имеется ряд известных фактов, которые не согласуются с таким механизмом:

1. Ближний порядок в аморфной фазе может меняться с изменением температуры и не соответствовать ближнему порядку в структуре основного компонента сплава [143, 144].
2. В аморфной фазе могут присутствовать упорядоченные области, ближний порядок которых распространяется на несколько координационных сфер [145, 146].
3. Аморфная фаза может быть гетерогенной: в ней может происходить расслоение на области разного химического состава, имеющие, соответственно, разный тип ближнего порядка [147, 148].
4. В гетерогенной аморфной структуре кристаллизация аморфных областей с разным типом ближнего порядка может происходить независимо друг от друга [149, 150].
5. На начальной стадии кристаллизации может происходить образование метастабильных фаз, ближний порядок которых близок к ближнему порядку аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации, что не всегда соответствует структуре основного компонента сплава [151, 152].

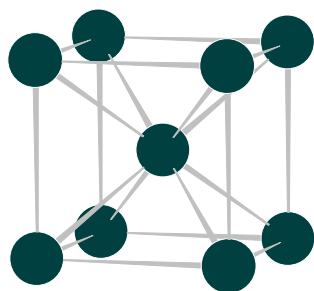
Эти и другие факты указывают на возможность образования нанокристаллов на упорядоченных областях в гетерогенной аморфной структуре, ближний порядок в которых может не соответствовать ближнему порядку основного компонента сплава. Ранее было установлено [100], что в сплавах на основе кобальта, легированных компонентами с ОЦК решеткой, возможно образование нанокристаллов с такой же решеткой, а не ГЦК или ГПУ структурой кобальта. Настоящая глава представляет собой развитие такого исследования, и посвящена изучению влияния типа кристаллической решетки легирующего компонента, размера элементарной ячейки и растворимости компонентов на образование нанокристаллов с ОЦК решеткой в сплавах на основе кобальта.

3.1 Влияние типа кристаллической решетки легирующего компонента

Ранее было показано, что формирование нанокристаллов в сплавах на основе кобальта при термообработке происходит только при добавлении определенных легирующих компонентов и существенно зависит от их концентрации [101]. Базовым составом в исследовании являлся аморфный сплав Co-Si-B, в который добавляли железо и ниобий. Эти элементы имеют ОЦК кристаллическую решетку, и добавление их в небольшом количестве в сплавы на основе кобальта приводило к образованию нанокристаллов ОЦК фазы, нехарактерной для сплавов на основе кобальта. Результаты работы [101] показывают, что нанокристаллы ОЦК фазы образуются только при определенной концентрации легирующих компонентов с определенной кристаллической решеткой, а именно – ОЦК.

Для оценки влияния типа кристаллической решетки легирующего компонента были проведены исследования [153] 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 $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$. Структура решеток ниобия, железа и титана представлена на рисунке 3.1.

(a)



(б)

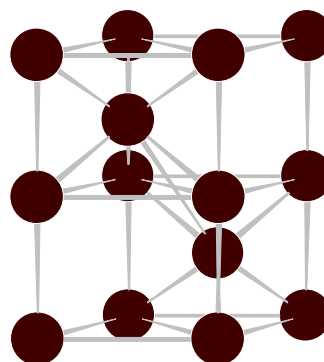


Рисунок 3.1. Структура кристаллических решеток легирующих компонентов: (a) – ОЦК Nb ($a = 3.301 \text{ \AA}$) и ОЦК Fe ($a = 2.866 \text{ \AA}$); (б) – ГПУ Ti ($a = 2.953 \text{ \AA}$, $c = 4.729 \text{ \AA}$)

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 изотермическому отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа. Такие условия отжига соответствуют начальным стадиям кристаллизации исследуемых аморфных сплавов на основе кобальта. Рентгенограммы отожженных сплавов $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ представлены на рисунке 3.2.

Структура, формирующаяся при кристаллизации аморфной фазы, зависит от химического состава сплава. В сплаве с ниобием (рис. 3.2(а)) после отжига наблюдается образование двух кристаллических фаз: фазы с ОЦК решеткой (пространственная группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) и высокотемпературной модификации кобальта с ГЦК решеткой (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). На рисунке 3.2(а) отражения от ОЦК фазы помечены стрелочками, от фазы ГЦК Co – ромбиками. На рентгенограмме присутствует также небольшое количество очень слабых отражений, указывающих на наличие незначительной доли других кристаллических фаз.

Угловые положения отражений, соответствующих наблюдаемой ОЦК фазе, отличаются от положений отражений для ОЦК фазы, представленной в базе данных ICDD PDF-2. В базе данных PDF-2 ОЦК фазе с параметром решетки $2.849 \text{ \AA}$ соответствует фаза с химической формулой CoFe . Параметр решетки ОЦК фазы в исследуемом сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ составляет $2.835 \text{ \AA}$. Такое значение параметра решетки ОЦК фазы может быть обусловлено образованием твердого раствора компонентов сплава в решетке ОЦК фазы. Уменьшение параметра решетки ОЦК фазы может быть связано с наличием в составе фазы бора, который имеет маленький атомный радиус относительно радиусов атомов других компонентов сплава (радиусы атомов составляют $1.253 \text{ \AA}$, $1.241 \text{ \AA}$ и $1.429 \text{ \AA}$ для кобальта, железа и ниобия, соответственно).

На рентгенограмме сплава с титаном (рис. 3.2(б)) наблюдается большое количество кристаллических отражений, что свидетельствует об образовании в нем многофазной кристаллической структуры.

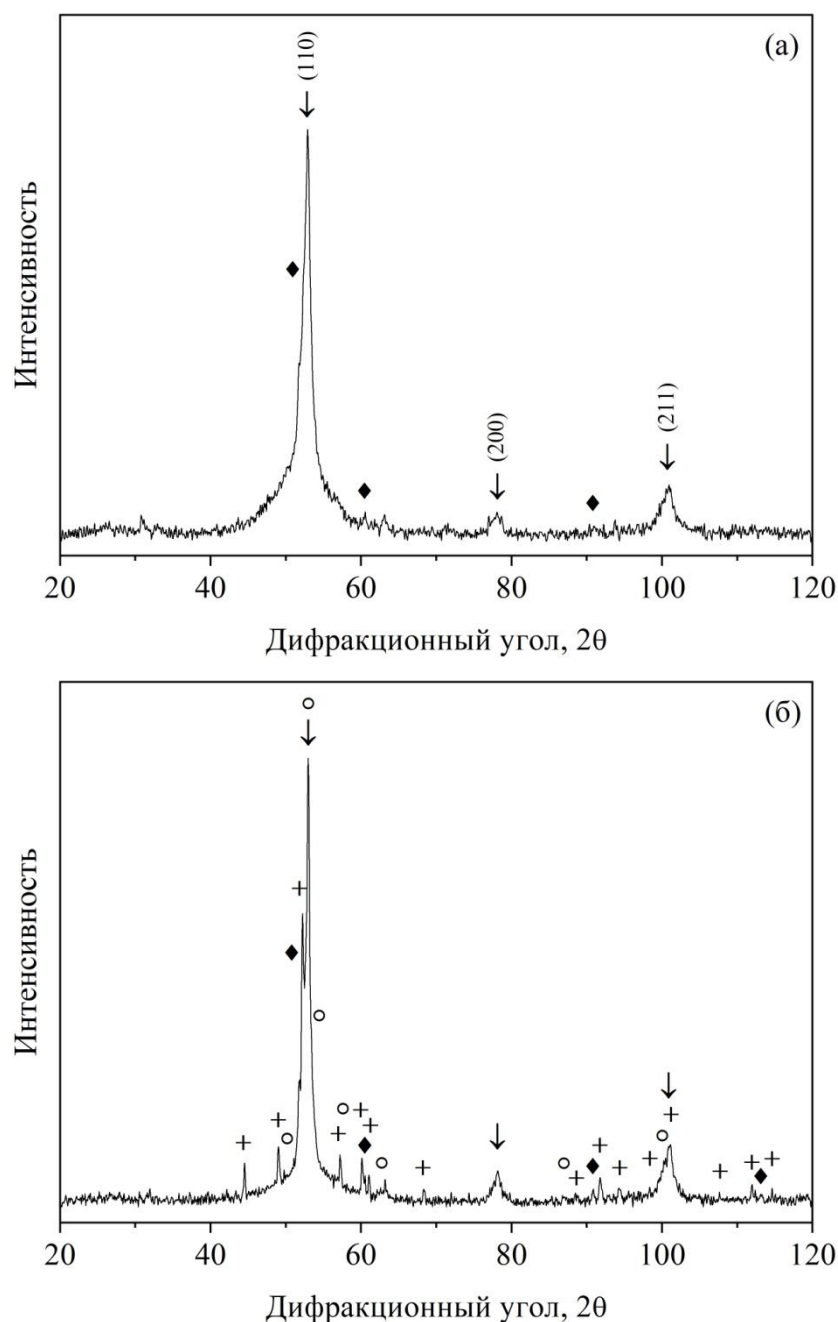


Рисунок 3.2. Рентгенограмма отожженных сплавов (550°C , 1 час): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (стрелочки – ОЦК фаза; ромбики – ГЦК Co; крестики – Co_{23}B_6 ; кружки – Co_3V)

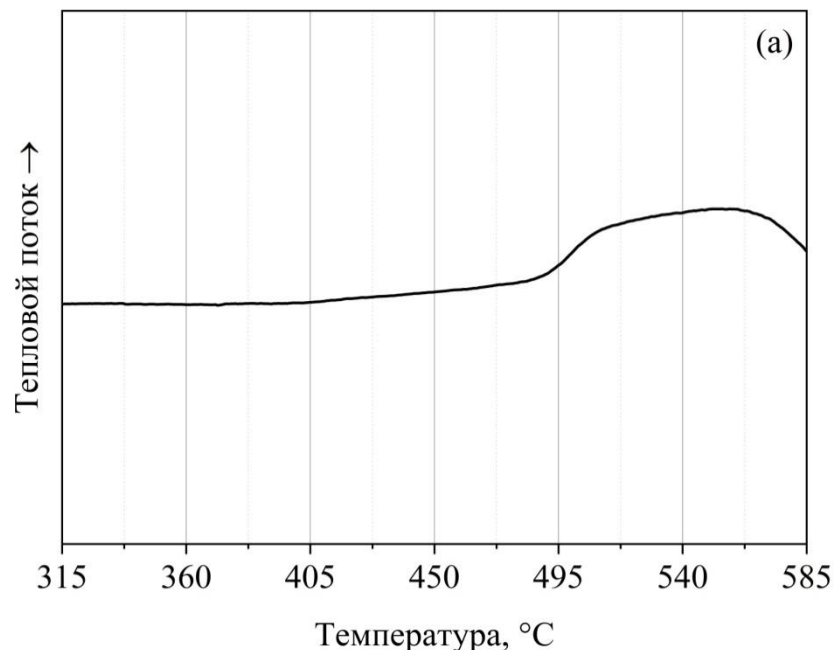
В сплаве с титаном после отжига также наблюдается образование ОЦК фазы (параметр решетки $a = 2.829 \text{ \AA}$) и фазы ГЦК-Co. Помимо указанных фаз присутствуют отражения еще двух фаз: Co_{23}B_6 с ГЦК решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и фазы Co_3V с орторомбической решеткой (пространственная группа $Rnma$). На рисунке 3.2(б) отражения от ОЦК фазы также помечены стрелочками, от ГЦК Co – ромбиками, от фазы Co_{23}B_6 – крестиками, от Co_3V – кружками. Важно отметить, что на рентгенограмме некоторые отражения

перекрывают друг друга, однако анализ по интенсивностям и полуширинам дифракционных отражений свидетельствует о наличии в сплаве всех указанных фаз.

После использованного отжига в обоих сплавах наблюдалось присутствие ОЦК фазы (рис. 3.2), однако фазовый состав существенно различался: в сплаве с титаном образуется большее число фаз. Возникает естественный вопрос: наблюдается ли в обоих случаях начало кристаллизации, или в сплаве с титаном структура после такого отжига соответствует уже не начальной стадии кристаллизации.

Для ответа на этот вопрос следует исследовать ранние стадии кристаллизации аморфных сплавов. На рисунке 3.3 показаны термограммы сплавов после нагрева со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 585°C , соответствующей окончанию первой стадии кристаллизации. Исследована только первая стадия кристаллизации (на кривых ДСК виден один пик), при которой происходит образование нанокристаллов.

Температура начала кристаллизации определялась в месте отклонения термограммы от постоянного значения. Температура начала кристаллизации аморфной фазы составляет 490°C и 460°C в сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (рис. 3.3(a)) и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (рис. 3.3(б)), соответственно.



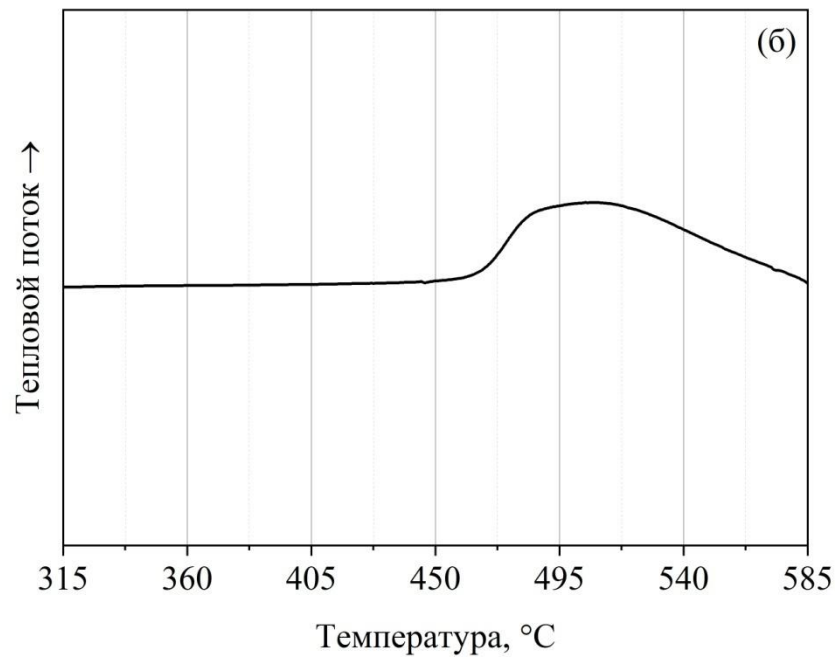
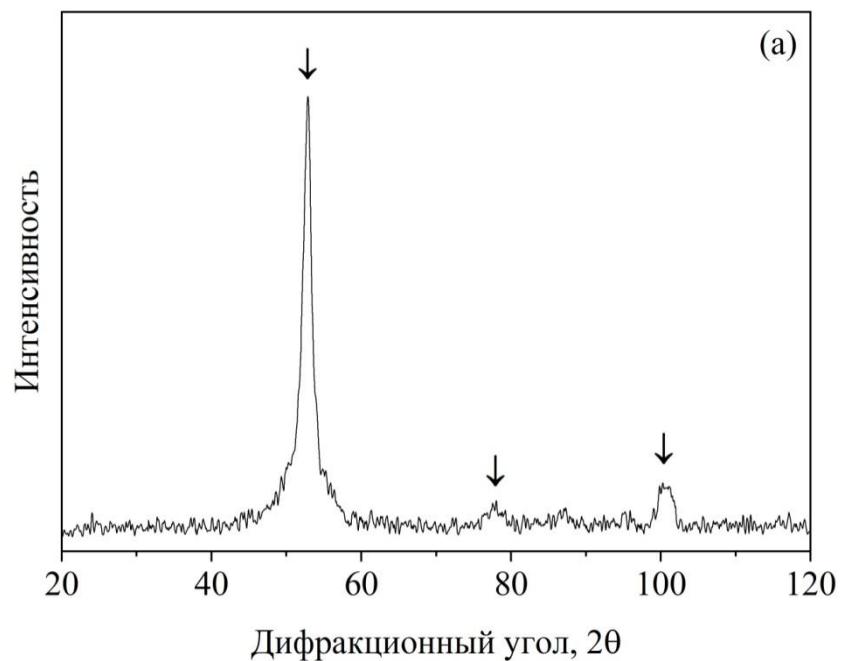


Рисунок 3.3. Термограммы сплавов: (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (область первого максимума)

Термограммы обоих сплавов выглядят очень похожими. Однако структура, сформированная на первой стадии кристаллизации, заметно отличается. На рисунке 3.4(а) представлена рентгенограмма сплава с ниобием после нагрева в калориметре до температуры 585 °С. В сплаве с ниобием образуется только одна кристаллическая ОЦК фаза (параметр решетки $a = 2.838 \text{ \AA}$).



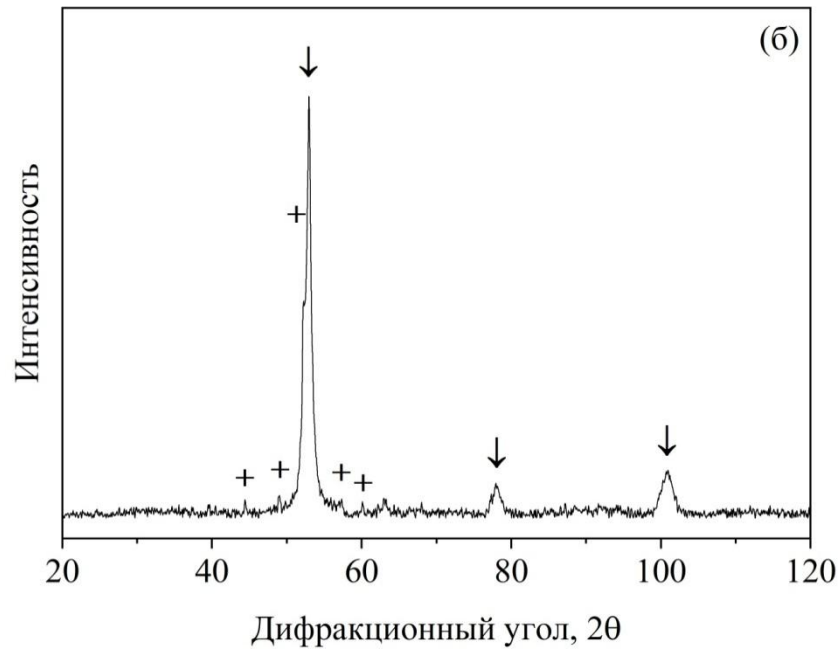


Рисунок 3.4. Рентгенограммы сплавов после нагрева в калориметре ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до температуры 585°C : (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$; (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (стрелочки – ОЦК фаза; крестики – Co_{23}B_6)

На рисунке 3.4(б) показана рентгенограмма сплава с титаном после такого же нагрева в калориметре. В сплаве с титаном отчетливо наблюдается образование двух кристаллических фаз: ОЦК фазы (параметр решетки $a = 2.834 \text{ \AA}$) и фазы Co_{23}B_6 . Как в сплаве с ниобием, в сплаве с титаном после такой же обработки наблюдается образование ОЦК фазы, однако при этом наблюдается выделение и фазы Co_{23}B_6 .

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 (больше на $\sim 5^{\circ}\text{C}$). 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 позволяет более корректно сравнивать структуру сплавов. Вид рентгенограмм сплавов после такой термообработки представлен на рисунке 3.5.

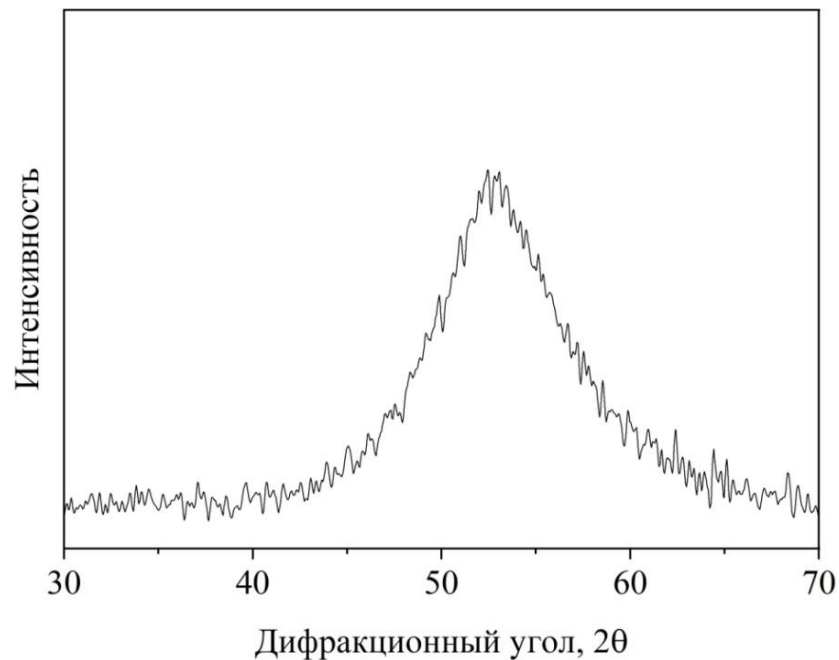


Рисунок 3.5. Вид рентгенограммы сплавов после нагрева в калориметре до температуры, немного превышающей температуру начала кристаллизации

В сплавах не наблюдается образования ярко выраженных пиков, характерных для кристаллических фаз. Однако анализ рентгенограмм, в частности, заострение вершины диффузного пика, свидетельствует об образовании небольшой доли кристаллов очень маленького размера.

Исследования просвечивающей электронной микроскопии показали, что в обоих сплавах, действительно, образуются нанокристаллы (рис. 3.6). В сплаве с ниобием (рис. 3.6(а)) наблюдается гораздо большее количество нанокристаллов, чем в сплаве с титаном (рис. 3.7(б)).

Важно отметить следующее. Рентгенограммы сплава с титаном, полученные после нагрева в калориметре до температуры окончания первой стадии кристаллизации и после изотермического отжига в печи, выглядят похожими. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что после окончания первой стадии кристаллизации образцы являются многофазными. Однако результаты электронно-микроскопических исследований структуры сплавов, полученных после нагрева в калориметре до температур, соответствующих

самому началу кристаллизации, свидетельствуют о наличии только ОЦК фазы. Очевидно, что кристаллизация двух фаз начинается не одновременно, и максимум на термограмме (рис. 3.3(б)) представляет собой суперпозицию двух близко расположенных пиков. В этом случае процесс кристаллизации представляет собой кажущееся одновременным образование нескольких кристаллических фаз, которые на самом деле начинают формироваться не одновременно.

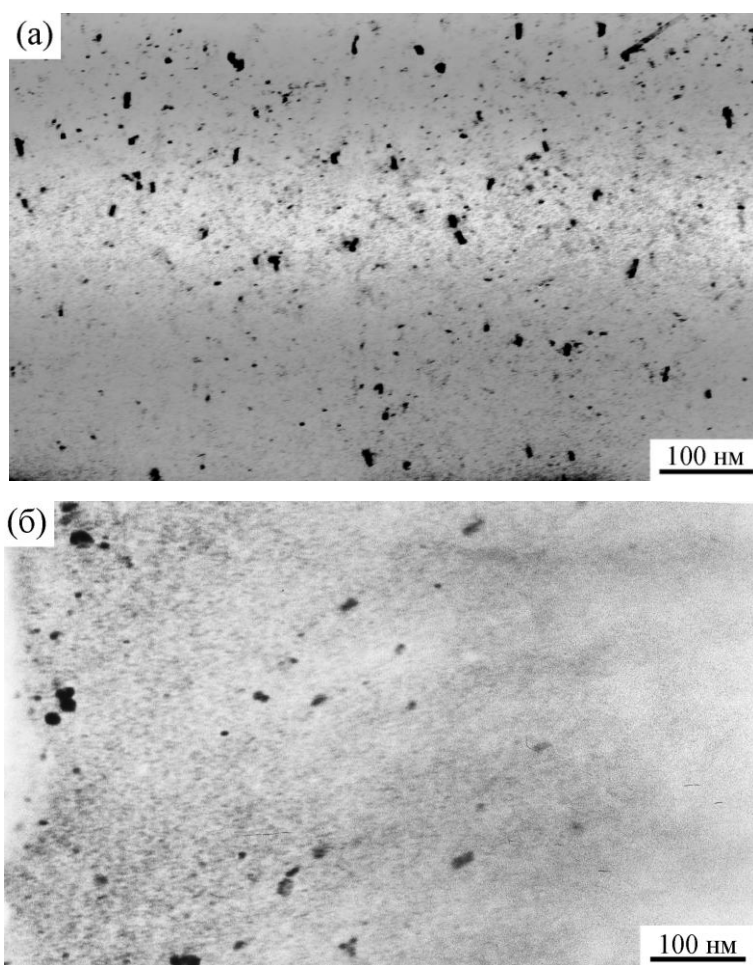


Рисунок 3.6. Электронно-микроскопические изображения структуры сплавов после нагрева в калориметре (20°С/мин): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (до температуры 495°С); (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (до температуры 465°С)

По электронно-микроскопическим изображениям были построены распределения нанокристаллов по размерам (гистограммы), представленные на рисунке 3.7. 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 3.7(б)), в сплаве с ниобием (рис. 3.7(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.

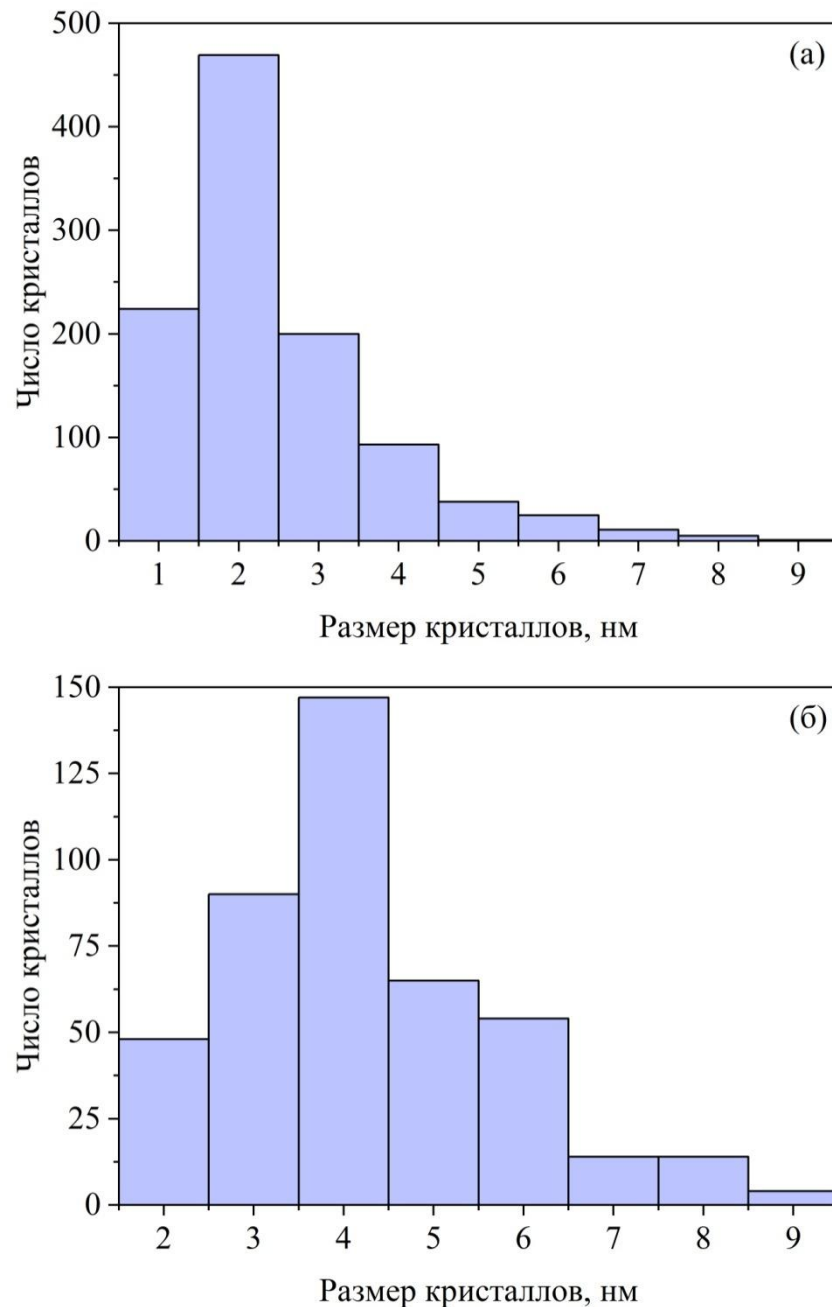


Рисунок 3.7. Распределение нанокристаллов по размерам в сплавах после нагрева в калориметре (20°С/мин): (а) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (до температуры 495°С); (б) – $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$ (до температуры 465°С)

Таким образом, тип кристаллической решетки легирующего компонента действительно оказывает влияние на кристаллизацию аморфных сплавов. В

сплаве с легирующим компонентом титан ($\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_8$) количество нанокристаллов меньше, а их размер больше по сравнению со сплавом с легирующим компонентом ниобий ($\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$). Образование некоторого количества нанокристаллов ОЦК фазы в сплаве с титаном, по-видимому, обусловлено достаточно высокой концентрацией железа, как легирующего компонента с ОЦК решеткой.

3.2 Влияние размера элементарной ячейки легирующего компонента

Приведенные выше результаты показывают, что при образовании нанокристаллов в аморфных сплавах на основе кобальта существенным фактором является тип кристаллической решетки легирующего компонента. Другим фактором может быть размер элементарной ячейки легирующего компонента. Для того чтобы проверить, оказывает ли влияние размер элементарной ячейки легирующего компонента, исследовались сплавы, в которых в качестве легирующего компонента использовался марганец [154]. Марганец также имеет ОЦК структуру, но элементарную ячейку гораздо большего размера. Вид элементарной ячейки марганца представлен на рисунке 3.8(а). Рядом для сравнения представлена элементарная ячейка ниобия (рис. 3.8(б)).

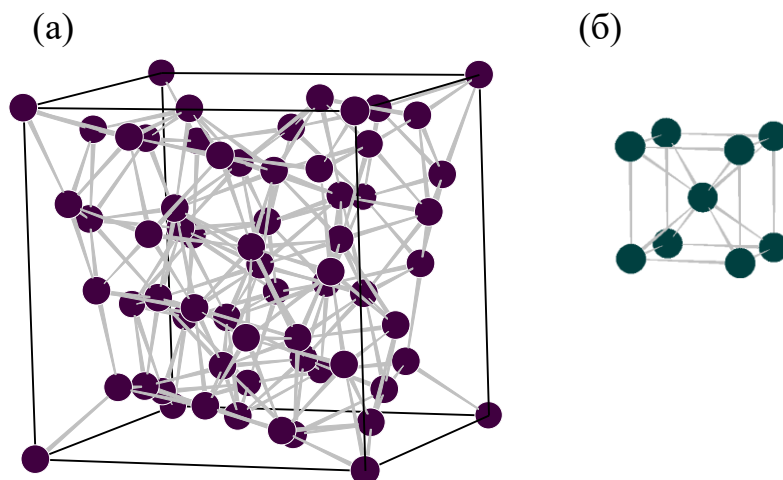


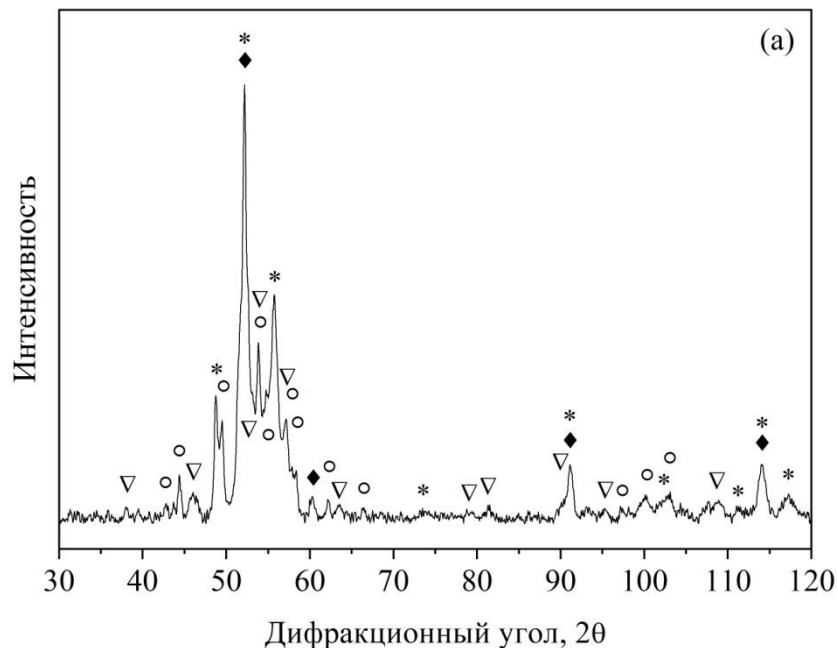
Рисунок 3.8. Кристаллическая ОЦК решетка легирующих компонентов: (а) – Mn ($a = 8.890 \text{ \AA}$);

(б) – Nb ($a = 3.301 \text{ \AA}$)

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 изотермическому отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа.

На рисунке 3.9(а) приведена рентгенограмма отожженного сплава $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$. Образования ОЦК фазы в данном сплаве не обнаружено. В сплаве $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$ после отжига наблюдается образование многофазной кристаллической структуры, состоящей из кристаллов двух модификаций кобальта: высокотемпературной фазы с ГЦК решеткой и низкотемпературной фазы с ГПУ решеткой (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$), а также силицида Co_2Si и борида Co_3B кобальта с орторомбическими решетками (пространственная группа $Rnma$). На рисунке 3.9(а) отражения от фазы ГЦК Co помечены ромбиками, от фазы ГПУ Co – звездочками, от фазы Co_3B – кружками и от фазы Co_2Si – треугольниками.



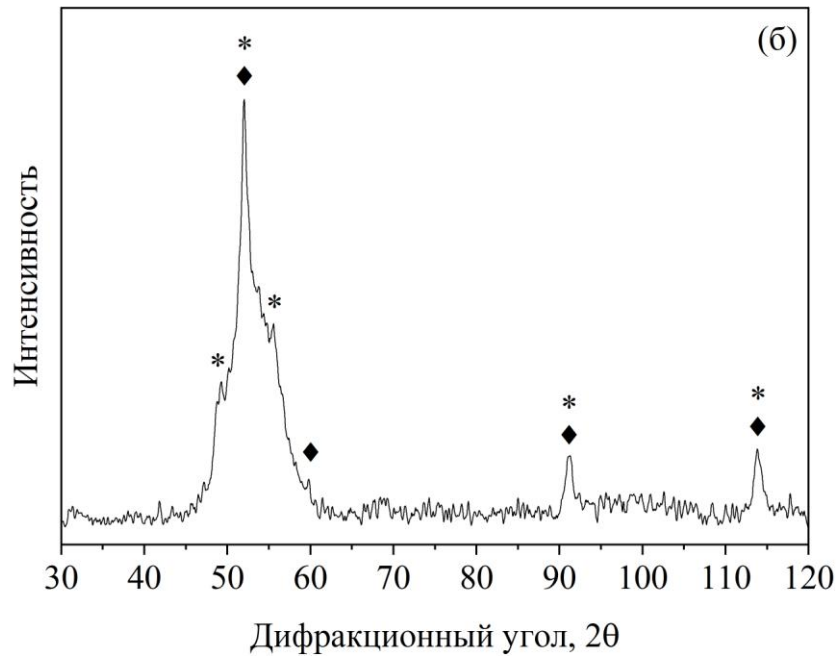


Рисунок 3.9. Рентгенограммы отожженных сплавов (550 °C, 1 час): (а) – $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$; (б) – $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$ (ромбики – ГЦК Co; звездочки – ГПУ Co; кружки – Co_3B ; треугольники – Co_2Si)

В отожженном сплаве $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$ также не наблюдается образования ОЦК фазы. Рентгенограмма данного сплава представлена на рисунке 3.9(б). В сплаве $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$ наблюдается образование только кристаллов двух модификаций кобальта: фаз ГЦК Co и ГПУ Co. На рисунке 3.9(б) отражения от фаз ГЦК Co и ГПУ Co также помечены ромбиками и звездочками, соответственно. Образование кристаллов только двух модификаций кобальта (при данных условиях отжига) в аморфном сплаве $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$, вероятно, связано с присутствием ниобия.

Таким образом, размер элементарной ячейки легирующего компонента действительно оказывает влияние на кристаллизацию аморфных сплавов. В исследованных сплавах с легирующим компонентом марганец ($\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$ и $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$) образования нанокристаллов ОЦК фазы не происходит.

3.3 Влияние растворимости легирующего компонента

Еще одним важным фактором при исследовании кристаллизации аморфных сплавов является взаимная растворимость компонентов сплава. Примером могут служить сплавы на основе железа: поскольку медь не растворяется в железе, она может образовывать кластеры, которые будут служить местами гетерогенного зарождения нанокристаллов. Поэтому при исследовании кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта в качестве еще одного легирующего компонента был выбран никель [154]. Поскольку никель имеет ГЦК решетку (рис. 3.10), образования ОЦК фазы в сплавах, содержащих никель, маловероятно. Возможно, в сплавах, содержащих никель, будут образовываться кристаллы фазы с подобной никелю кристаллической решеткой. Для проверки 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 $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$.

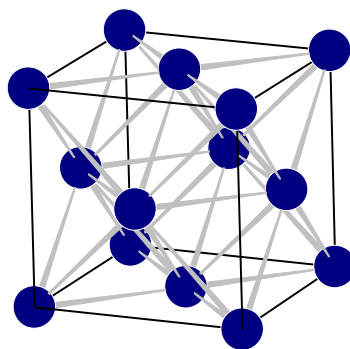


Рисунок 3.10. Кристаллическая ГЦК решетка легирующего компонента Ni ($a = 3.524 \text{ \AA}$)

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 изотермическому отжигу при температуре 550°C в течение 1 часа. На рисунке 3.11(а) приведена рентгенограмма отожженного сплава $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$. В этом сплаве наблюдается образование кристаллов двух модификаций кобальта: фаз ГЦК Co и ГПУ Co. На рисунке 3.11(а) отражения от фаз ГЦК Co и ГПУ Co помечены ромбиками и звездочками, соответственно. Отражения от Co_3B могут

также присутствовать в области сложного широкого максимума в диапазоне 45-60°, представляющего собой суперпозицию нескольких дифракционных пиков.

Рентгенограмма отожженного сплава $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ представлена на рисунке 3.11(б). Примечательно, что в этом сплаве при использованных условиях отжига наблюдается образование только кристаллов ОЦК фазы (параметр решетки $a = 2.837 \text{ \AA}$). На рисунке 3.11(б) отражения от ОЦК фазы помечены стрелочками.

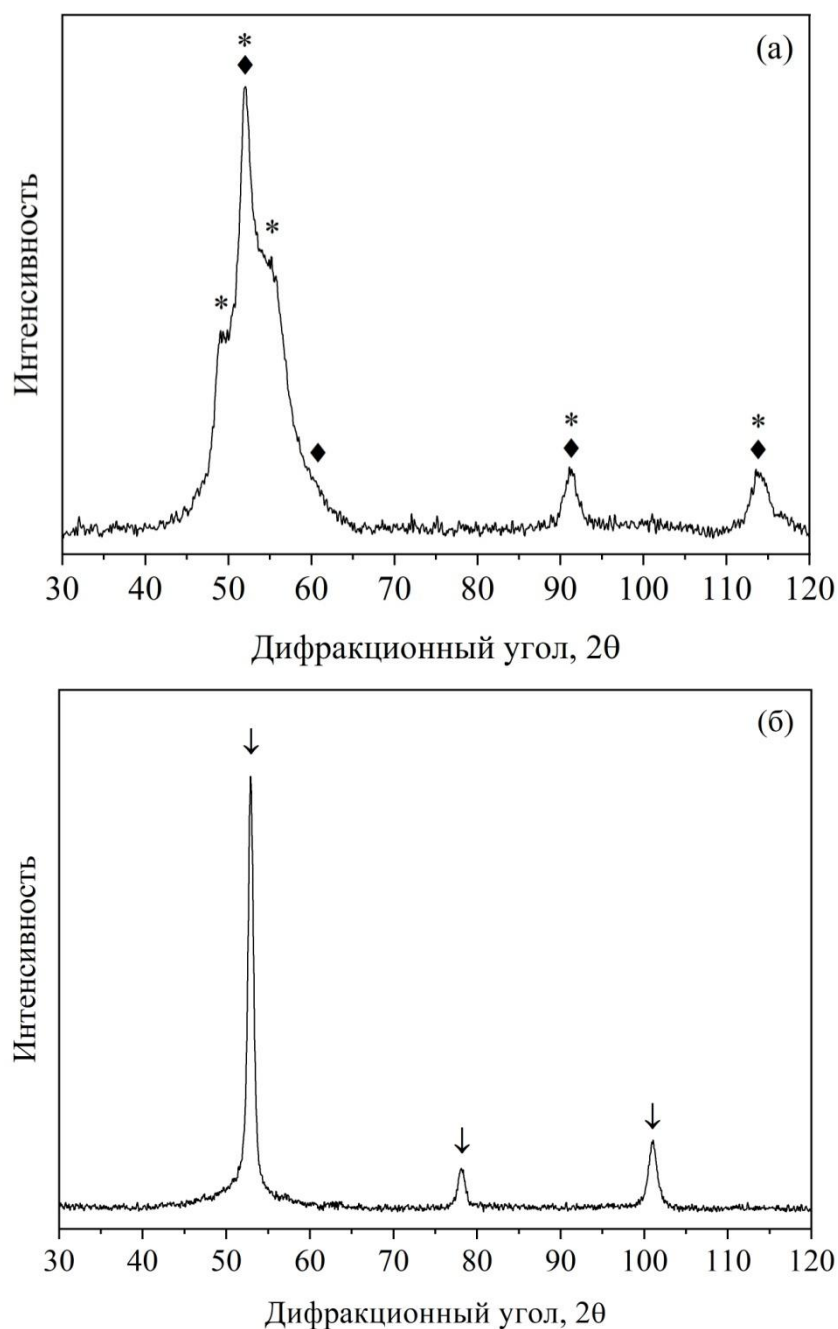


Рисунок. 3.11. Рентгенограммы отожженных сплавов (550 °C, 1 час): (а) – $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$; (б) – $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ (ромбики – ГЦК Co; звездочки – ГПУ Co; стрелочки – ОЦК фаза)

Таким образом, образование кристаллов ОЦК фазы наблюдается только в сплаве $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$, что, очевидно, связано с присутствием железа. Поскольку никель неограниченно растворяется в кобальте, ожидать появления кластеров никеля, на которых предположительно могли бы образовываться кристаллы с подобной решеткой, не следует.

Ранее [101] 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 расстояний 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 ($d_{(310)\text{Nb}} = 1.045 \text{ \AA} = d_{(220)\text{оцк}}$). 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. В свете вышеизложенного ясна и зависимость образования ОЦК фазы от концентрации компонентов с ОЦК решеткой. Чем выше содержание этих компонентов, тем больше в аморфной фазе областей, обогащенных ими, и,

следовательно, тем больше мест потенциального зарождения нанокристаллов с такой же решеткой.

В отличие от железа и ниобия, 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 $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Ti_8$, очевидно, 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. Поэтому закономерно, что при замещении ниобия на титан (в присутствии железа) количество нанокристаллов ОЦК фазы существенно уменьшается (рис. 3.6 и 3.7). Эти результаты подтверждают предположение о зарождении нанокристаллов на «подготовленных» упорядоченных областях.

Если рассмотренный выше механизм зарождения кристаллов верен, то в сплаве $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Nb_8$ должно быть больше потенциальных мест зарождения кристаллов из-за более высокой концентрации ОЦК компонентов (8 ат.% Nb + 16 ат.% Fe = 24 ат.% ОЦК). Соответственно, в сплаве $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Ti_8$ таких мест должно быть меньше (16 ат.% Fe). Сравнение микроструктуры сплавов $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Nb_8$ и $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Ti_8$, нагретых до температур, соответствующих одной и той же степени фазовых превращений, показывает, что в сплаве $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Nb_8$ размер нанокристаллов меньше, чем в сплаве $Co_{56}B_{20}Fe_{16}Ti_8$. Средний размер нанокристаллов составляет 2 нм в сплаве с ниобием и 4 нм в сплаве с титаном. Нетрудно посчитать, что при таких средних размерах нанокристаллов и одинаковой доле кристаллической фазы, число зародышей (оно соответствует числу кристаллов) в сплаве с ниобием должно быть в 8 раз больше, чем в сплаве с титаном, что и наблюдается экспериментально. При увеличении количества мест зарождения образуется структура с меньшим размером нанокристаллов, так как доля кристаллической фазы определяется диаграммой фазового равновесия (при первичной кристаллизации). В работе [149] показано, что доля нанокристаллов, образующихся в неоднородной, гетерогенной, аморфной структуре, выше, чем

доля нанокристаллов, образующихся в однородной аморфной фазе. Это также свидетельствует о большем количестве потенциальных мест зарождения в аморфной структуре, содержащей кластеры.

Поскольку марганец так же, как ниобий и железо, имеет ОЦК решетку, можно было бы ожидать образования фазы с такой же решеткой. Однако ОЦК решетка марганца существенно отличается от структуры многих других элементов с ОЦК решеткой. Структура кристаллической решетки марганца сложная (пространственная группа $I43m$, параметр решетки $a = 8.890 \text{ \AA}$). Объем элементарной ячейки марганца ($707.82 \text{ \AA}^3$) достаточно велик по сравнению с размерами элементарных ячеек железа или ниобия ($23.54 \text{ \AA}^3$ и $36.15 \text{ \AA}^3$, соответственно). Как уже упоминалось, фазовый переход обычно происходит по механизму зарождения и роста, поэтому 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. Понятно, что 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 ($Im3m$). Хотя в сплавах с марганцем присутствуют компоненты с ОЦК решеткой, их концентрации недостаточно для образования ОЦК фазы.

Несмотря на то, что кристаллические решетки всех легирующих компонентов (ниобия, железа и марганца) являются объемно-центрированными, ближний порядок в них различается. Ближний порядок в решетках ниобия и железа такой же, как и в образующейся ОЦК фазе. Как было показано выше, они имеют близкие и совпадающие межплоскостные расстояния. Ближний порядок в

решетке марганца и в образующейся фазе различен, близкие значения межплоскостных расстояний между решетками отсутствуют. Это также объясняет многофазную кристаллизацию аморфного сплава $\text{Co}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Mn}_3\text{Fe}_1$ и отсутствие ОЦК фазы при кристаллизации аморфного сплава $\text{Co}_{70}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}\text{Mn}_4\text{Nb}_3$.

Примечательно, что в сплаве, содержащем никель ($\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$), который неограниченно растворяется в кобальте, образование ОЦК фазы все-таки происходит. Ранее уже отмечалось, что 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. В сплаве $\text{Co}_{57}\text{Si}_{11}\text{B}_{17}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5$ присутствуют железо и кремний, которые обычно образуют твердый раствор $\text{Fe}(\text{Si})$ с ОЦК решеткой (например, образование $\text{Fe}(\text{Si})$ в сплавах типа Finemet). Полученные результаты указывают на то, что в этом сплаве местами потенциального зарождения ОЦК нанокристаллов могут быть области, упорядоченные по типу $\text{Fe}(\text{Si})$. Параметры решетки твердого раствора $\text{Fe}(\text{Si})$ близки к параметру решетки наблюдаемой фазы. Если в гетерогенной аморфной фазе присутствуют области, упорядоченные по типу $\text{Fe}(\text{Si})$, то они могут быть потенциальными местами зарождения нанокристаллов с такой решеткой. Поскольку в сплаве $\text{Co}_{65}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Ni}_{10}\text{Nb}_4$ отсутствует железо и, вероятно, отсутствует возможность образования упорядоченных областей по типу $\text{Fe}(\text{Si})$, в нем не происходит образования ОЦК фазы. По-видимому, той концентрации ОЦК компонентов, которая присутствует в этом сплаве, не хватает для образования фазы с такой решеткой.

Следует отметить, что ниобий может быть не только компонентом, способствующим увеличению потенциальных мест зарождения нанокристаллов, но и элементом, способствующим небольшой скорости роста кристаллов, аналогично его влиянию на кристаллизацию в сплаве Finemet. С одной стороны, кластеры ниобия являются местами облегченного зарождения, на которых образуются нанокристаллы с соответствующими соотношениями межплоскостных расстояний решеток. С другой стороны, образование

нанокристаллов происходит по механизму первичной кристаллизации, при котором химический состав нанокристаллов отличается от состава аморфной матрицы. Это означает, что при росте кристалла ниобий должен удаляться от фронта реакции, и он, естественно, при низком коэффициенте диффузии должен замедлять процесс роста кристалла.

Сравнение процессов образования нанокристаллов в сплавах типа Finemet и в исследованных сплавах показывает, что в сплавах типа Finemet кластеры меди являются лишь областями облегченного зарождения, они структурно не связаны с зарождающимися кристаллами. Зарождение кристаллов на кластерах меди отражает выигрыш энергии при гетерогенном зарождении кристаллов на некотором кластере (неоднородности) по сравнению с гомогенным зарождением кристаллов в объеме аморфной матрицы. В исследованных выше сплавах зарождение нанокристаллов также происходит гетерогенно. Однако наличие определенных соотношений межплоскостных расстояний между решеткой легирующего компонента и решеткой образующейся кристаллической фазы (зарождение нанокристаллов на структурно-связанных упорядоченных областях) облегчает зарождение нанокристаллов.

Таким образом, 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. При этом наличие областей с родственной структурой является причиной образования ОЦК фазы.

3.4 Выводы по главе

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) позволили установить следующее:

- введение компонентов с ОЦК решеткой способствует образованию ОЦК нанокристаллов в сплавах на основе кобальта;
- размеры и количество нанокристаллов зависят от типа кристаллической решетки легирующего компонента и его концентрации;
- возможность образования нанокристаллов с ОЦК решеткой зависит от размера элементарной ячейки легирующего компонента и уменьшается при увеличении объема ячейки;
- введение компонентов с неограниченной растворимостью в основном компоненте сплава не влияет на структуру формирующихся нанокристаллов.

Полученные результаты свидетельствуют о реализации механизма образования нанокристаллов на упорядоченных областях в гетерогенной аморфной фазе исследованных многокомпонентных аморфных сплавов. Наличие структурно-связанных упорядоченных областей обеспечивает большое количество мест потенциального зарождения нанокристаллов и облегчает процесс нанокристаллизации. Параметры образующейся наноструктуры зависят от типа кристаллической решетки легирующего компонента, его концентрации, а также растворимости в основном металлическом компоненте сплава.

Глава 4

Формирование нанокристаллической структуры в аморфной фазе с неоднородностями атомной плотности.

Влияние деформации

В предыдущей главе были представлены результаты исследования кристаллизации аморфной фазы при термообработке. 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. В данном случае местами облегченного зарождения нанокристаллов являются неоднородности химического состава аморфной фазы. Как отмечалось в главе 1, 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 деформационных воздействий. Известно [108], что в деформированных аморфных сплавах кристаллизация начинается в полосах сдвига и их окрестностях.

В главе 1 было отмечено, что в результате деформации в аморфной фазе формируются полосы сдвига, являющиеся областями пониженной атомной плотности или, иными словами, местами с повышенным содержанием

свободного объема. Скорость диффузии в этих областях на несколько порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [118]. Таким образом, деформированный аморфный сплав является неоднородным и содержит области с отличающимися от основной аморфной матрицы плотностью и параметрами диффузионного массопереноса. Если при термообработке содержание свободного объема, обусловленного быстрой закалкой расплава и «сохранением» плотности расплава в аморфной фазе, уменьшается, то при деформировании содержание свободного объема растет. Доля свободного объема, естественно, сказывается на процессах кристаллизации, поэтому в этой части работы исследовалась кристаллизация аморфных сплавов, подвергнутых деформации.

Исследования проводились на группе аморфных сплавов разного химического состава (сплавы на основе кобальта, железа и алюминия), отличающихся упругими характеристиками (см. главу 2). Для деформирования сплавов использовались два разных метода: холодная многократная прокатка и ультразвуковая обработка. Для сохранения свободного объема в деформированных образцах использовалось защитное покрытие ([5], главы 1, 2). На рисунке 4.1 показана схема использованных обработок.

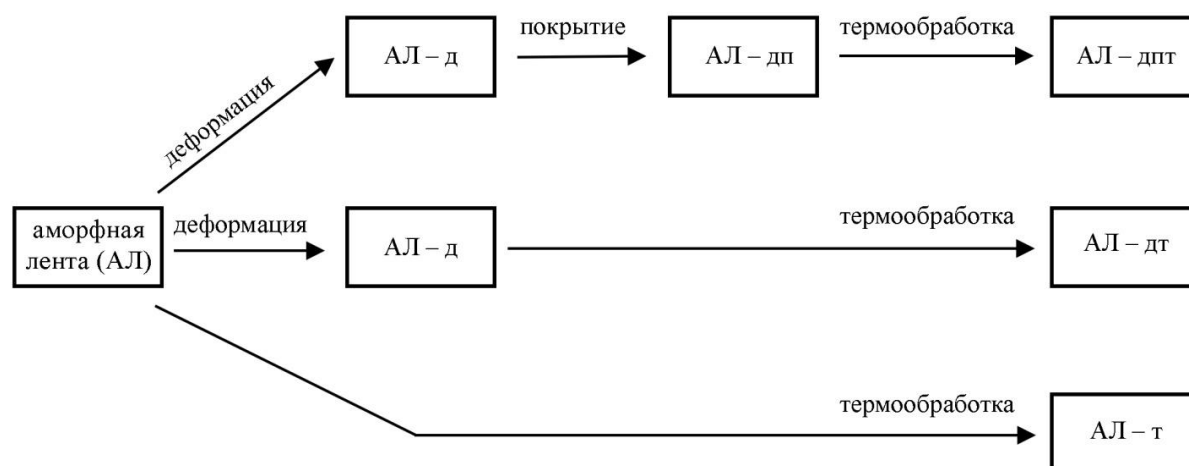


Рисунок 4.1. Схема обработок аморфных сплавов

Сначала исходные аморфные ленты подвергались деформации, затем часть деформированных лент отрезалась для последующего нанесения защитного

покрытия. Защитное покрытие (Ta) 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 защитного покрытия представлен на рисунке 4.2. Толщина защитного покрытия из тантала составляет около 100 нм.

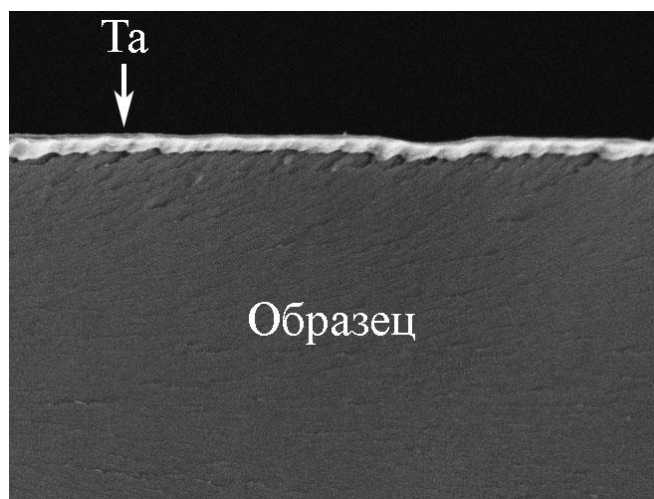


Рисунок 4.2. Электронно-микроскопическое изображение образца с защитным покрытием (часть образца)

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 средневзвешенная энергия образования вакансий для исследуемых сплавов заметно меньше, чем для тантала (например, E_{v-f} для сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ составляет 1.7 эВ, для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ – 1.4 эВ, для $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ – 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 защитным покрытием.

После нанесения на поверхность образцов защитного покрытия из тантала все исследуемые образцы (деформированные с защитным покрытием,

деформированные без покрытия и исходные) одновременно подвергались изотермическому отжигу.

После всех обработок структура образцов исследовалась методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Поскольку информация, полученная с помощью методов электронной микроскопии, носит локальный характер, основное внимание уделялось анализу результатов, полученных методом рентгеноструктурного анализа.

4.1 Изменение структуры при деформировании прокаткой

Изменение структуры при прокатке проводились на сплавах на основе кобальта и алюминия. Сплавы на основе кобальта относятся к группе сплавов, исследованных при термообработке (глава 3), сплавы на основе алюминия заметно отличаются по упругим параметрам (модули Юнга сплавов на основе алюминия заметно ниже, чем сплавов на основе кобальта и могут отличаться примерно в 3-7 раз [6, 20]).

4.1.1 Аморфные сплавы на основе кобальта

Исследования [155] проводились на аморфных 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. Структура сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$, формирующаяся на начальной стадии кристаллизации, представлена на рисунке 4.3.

Видно, что структура состоит из нанокристаллов ОЦК фазы и оставшейся аморфной фазы. На электронно-микроскопическом изображении присутствуют нанокристаллы, имеющие равноосную форму. Нанокристаллы равномерно распределены в аморфной матрице. Структура сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, формирующаяся на первой стадии кристаллизации, была представлена ранее в главе 3 на рисунках 3.4(а) и 3.6(б).

Образцы аморфных сплавов $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ подвергались обработкам по схеме, представленной на рисунке 4.1. Образцы подвергались деформации методом холодной многократной прокатки, были получены образцы с разной степенью деформации. Как после деформации, так и после нанесения защитного покрытия образцы оставались аморфными. Условия изотермических отжигов образцов подбирались на основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

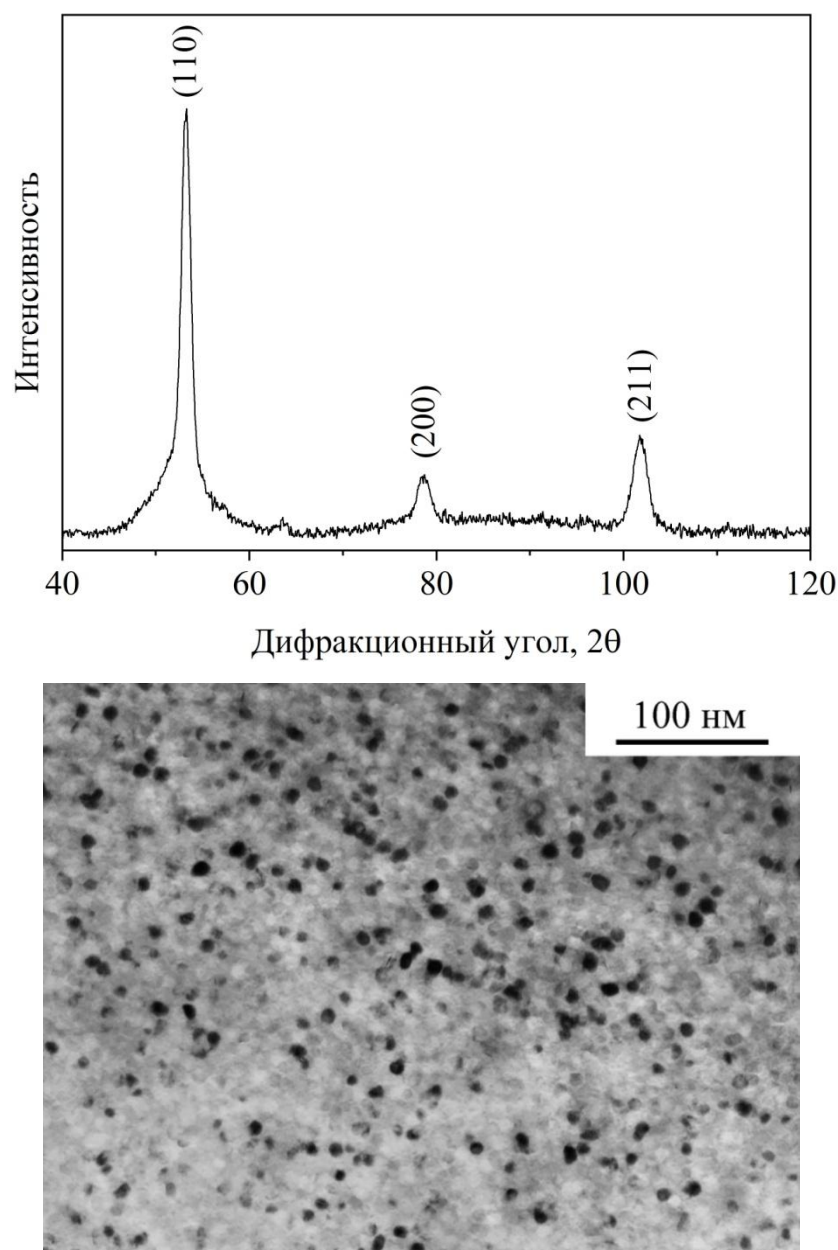


Рисунок 4.3. Рентгенограмма сплава и электронно-микроскопическое изображение структуры сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ на первой стадии кристаллизации

На рисунке 4.4 представлена термограмма аморфного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (температурная область первой стадии кристаллизации). Температура начала кристаллизации этого сплава составляет 455°C (при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$). Термограмма аморфного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ была представлена ранее (глава 3, рис. 3.3(а)). Температура начала кристаллизации этого сплава составляет 490°C (при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Оценка энергии активации первой стадии кристаллизации по методу Киссенджера, Озавы и Огиса-Беннета [140-142] показала, что для сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ эта величина составляет 385, 397 и 381 кДж/моль , соответственно. Для сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ энергия активации первой стадии кристаллизации, оцененная по этим же методам, составляет 425, 438 и 432 кДж/моль , соответственно. Энергия активации, определенная методами Киссенджера, Озавы и Огиса-Беннета, немного отличается. Наблюдаемое изменение энергии активации при изменении используемого метода определения находится в хорошем соответствии с литературными данными [156].

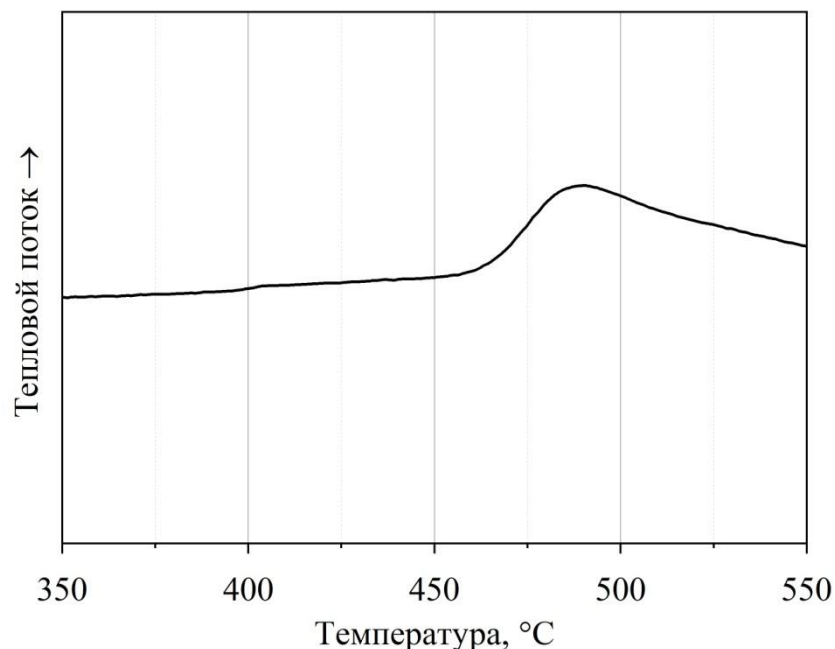


Рисунок 4.4. Термограмма сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (область первого максимума)

Температуры изотермических отжигов выбирались в соответствии с определенными температурами начала кристаллизации (при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$). Для аморфного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ температура изотермического

отжига составляет 450°C , для аморфного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ – 485°C , время отжига – 1 час. Выбранные температуры отжига соответствуют началу кристаллизации аморфной фазы. На начальной стадии кристаллизации при небольшой доле кристаллической фазы основные изменения рентгенограмм наблюдаются в области основного диффузного максимума, поэтому далее на рисунках показаны именно эти области рентгенограмм.

На рисунке 4.5 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, цифрами обозначено следующее: 1 – исходный (недеформированный) образец (черная кривая); 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 1% (синяя кривая); 3 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 20% (красная кривая). Деформация величиной 1% – усредненная величина, определенная по многим участкам образца с помощью метода СЭМ.

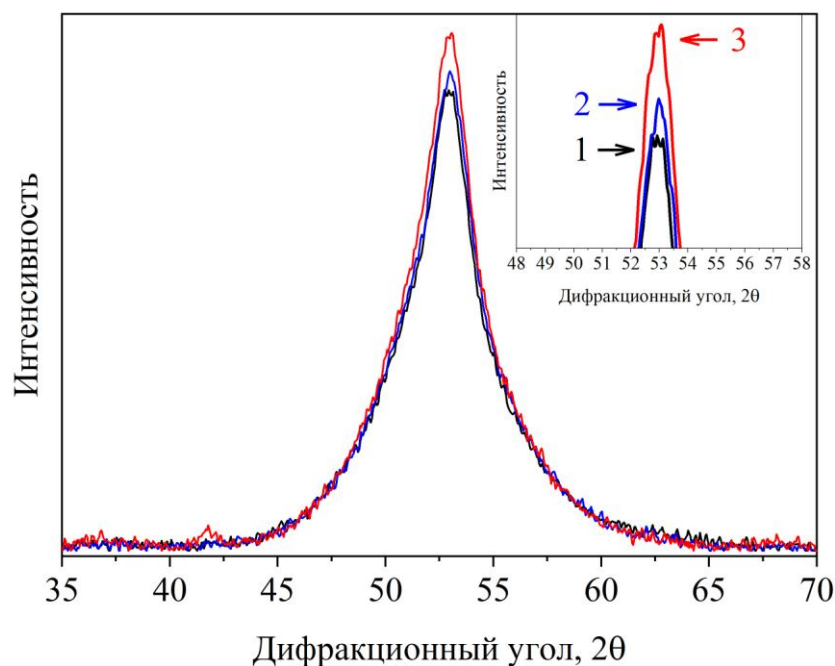


Рисунок 4.5. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (450°C , 1 час): 1 – исходный образец (черная кривая); 2 – деформированный (1%) образец (синяя кривая); 3 – деформированный (20%) образец (красная кривая)

Сужение диффузного максимума на рентгенограммах свидетельствует о появлении кристаллов в аморфной матрице. В этом случае наблюдаемый

максимум является суперпозицией кривых, соответствующих диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы. Таким образом, после окончания первой стадии кристаллизации структура образцов состоит из аморфной и кристаллической фаз.

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. 4.5, кривые 1-3) с разделенными максимумами представлены на рисунке 4.6. Рисунок 4.6(а) соответствует рентгенограмме исходного (недеформированного) образца (кривая 1 на рис. 4.5); рисунок 4.6(б) – рентгенограмма предварительно деформированного образца со степенью деформации 1% (кривая 2 на рис. 4.5); рисунок 4.6(в) – рентгенограмма предварительно деформированного образца со степенью деформации 20% (кривая 3 на рис. 4.5). На рисунке 4.6 цифрами обозначено следующее: кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная расчетная кривая (сумма кривых 3 и 4); кривая 3 (синяя) – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 (зеленая) – дифракционное отражение (110), соответствующее ОЦК нанокристаллам.

Видно, что интенсивность пика, соответствующего дифракционному отражению (110) от ОЦК нанокристаллов (рисунок 4.6(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 сплаве 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.

Оценка показала, что доля нанокристаллов в предварительно деформированном образце со степенью деформации 1% в 1.2 раза больше, чем в исходном.

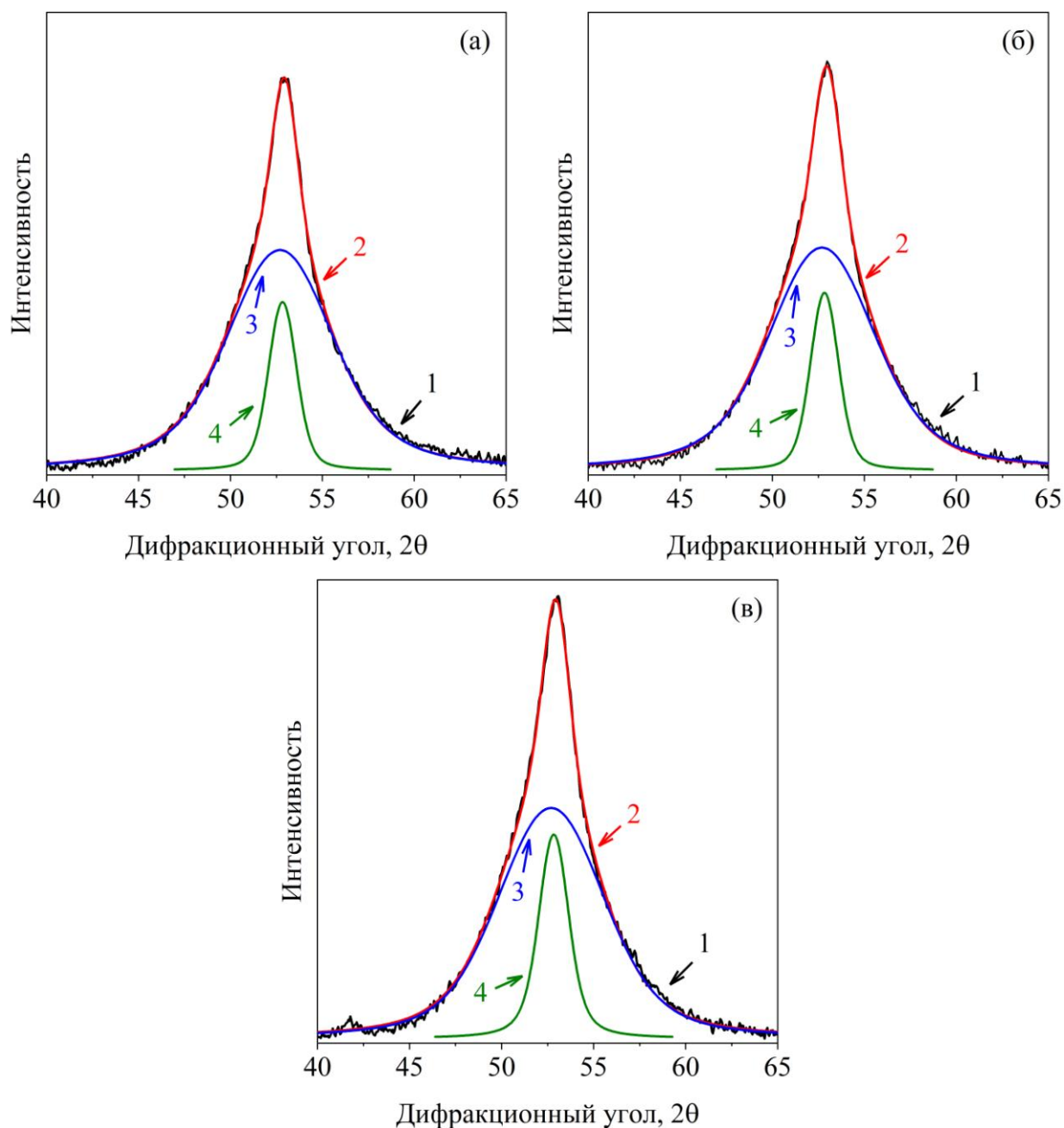


Рисунок 4.6. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ (450°C , 1 час): а) – исходный образец; б) – деформированный (1%) образец; в) – деформированный (20%) образец (кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная кривая; кривая 3 (синяя) – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 (зеленая) – дифракционное отражение (110) от ОЦК кристаллов)

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. Параметр решетки нанокристаллов ОЦК фазы составляет 2.833 Å и не менялся с изменением степени деформации.

Аморфный сплав $\text{Co}_{56}\text{V}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ подвергался деформации 5%. На рисунке 4.7 представлены рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{V}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, (485°C, 1 час). На вставке показана вершина максимума, цифрами обозначено следующее: 1 – исходный (недеформированный) образец; 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 5%.

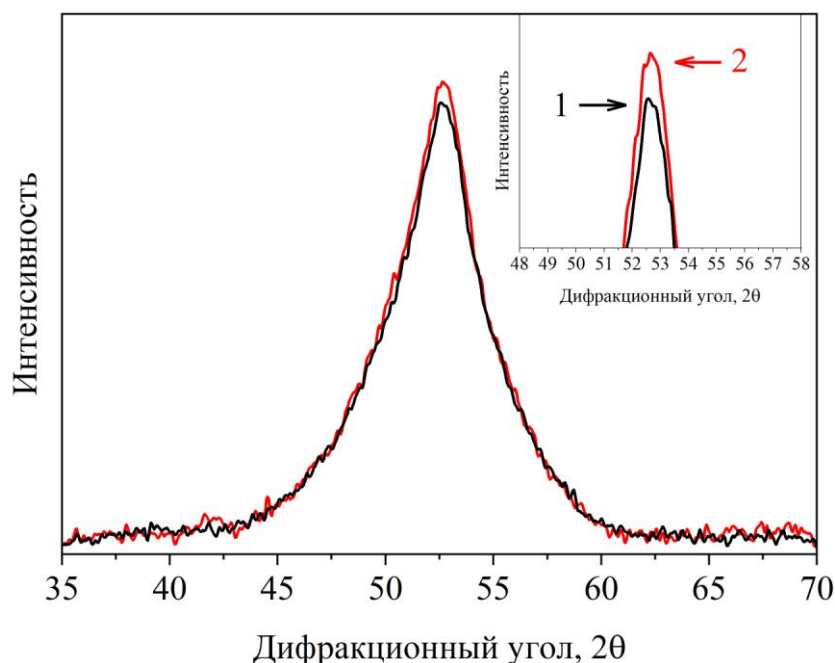


Рисунок 4.7. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{V}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C, 1 час): 1 – исходный образец (черная кривая); 2 – деформированный (5%) образец (красная кривая)

Также видно, что в предварительно деформированном образце интенсивность больше (рис. 4.7, кривая 2), что свидетельствует о небольшом увеличении доли нанокристаллов ОЦК фазы. Оценка показала, что доля нанокристаллов в предварительно деформированном образце несколько выше, чем в исходном, а размер нанокристаллов одинаков и составляет 7 нм. Параметр

решетки ОЦК нанокристаллов составляет 2.845 Å и с изменением степени деформации также не менялся.

Наблюдаемый эффект (изменение доли и размера нанокристаллов) в аморфном сплаве $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ был значительно больше, чем в $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, что, очевидно, связано с разной степенью деформации.

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 защитное покрытие из тантала. Исследования проводились на аморфном сплаве $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ со степенью деформации 5%. Предварительно деформированные образцы с покрытием и без покрытия подвергались изотермическому отжигу (485°C, 1 час). На рисунке 4.8 представлены рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ после отжига (485°C, 1 час). На рисунке 4.8 цифрами обозначено следующее: 1 – образец без защитного покрытия (черная кривая); 2 – образец с защитным покрытием из тантала (красная кривая).

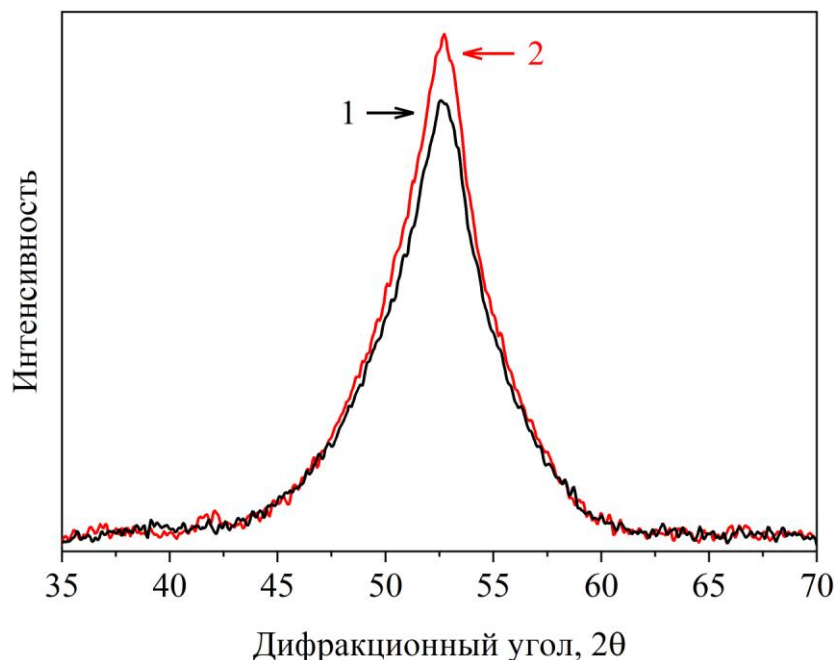


Рисунок 4.8. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C, 1 час): 1 – образец без покрытия (черная кривая); 2 – образец с покрытием (красная кривая)

Как и в предыдущих случаях, проводилось разделение экспериментальных кривых на составляющие (рис. 4.9(а-б)): диффузное рассеяние от аморфной фазы

(кривые 3 на рис. 4.9(а-б)) и дифракционное отражение (110) от ОЦК нанокристаллов (кривые 4 на рис. 4.9(а-б)).

Из полученных рентгенограмм видно, что интенсивность пика, соответствующего отражению от ОЦК нанокристаллов, в образце с защитным покрытием из тантала существенно выше, чем в образце без покрытия. Анализ интегральных интенсивностей отражений от ОЦК нанокристаллов и рассеяний от аморфной фазы показал, что доля ОЦК нанокристаллов в образце с защитным покрытием в 1.2 раза больше. Размер нанокристаллов в образце без защитного покрытия составляет 7 нм, а в образце с защитным покрытием из тантала он был несколько больше – 7.5 нм. Параметр решетки ОЦК фазы в образцах одинаковый и составляет 2.845 Å.

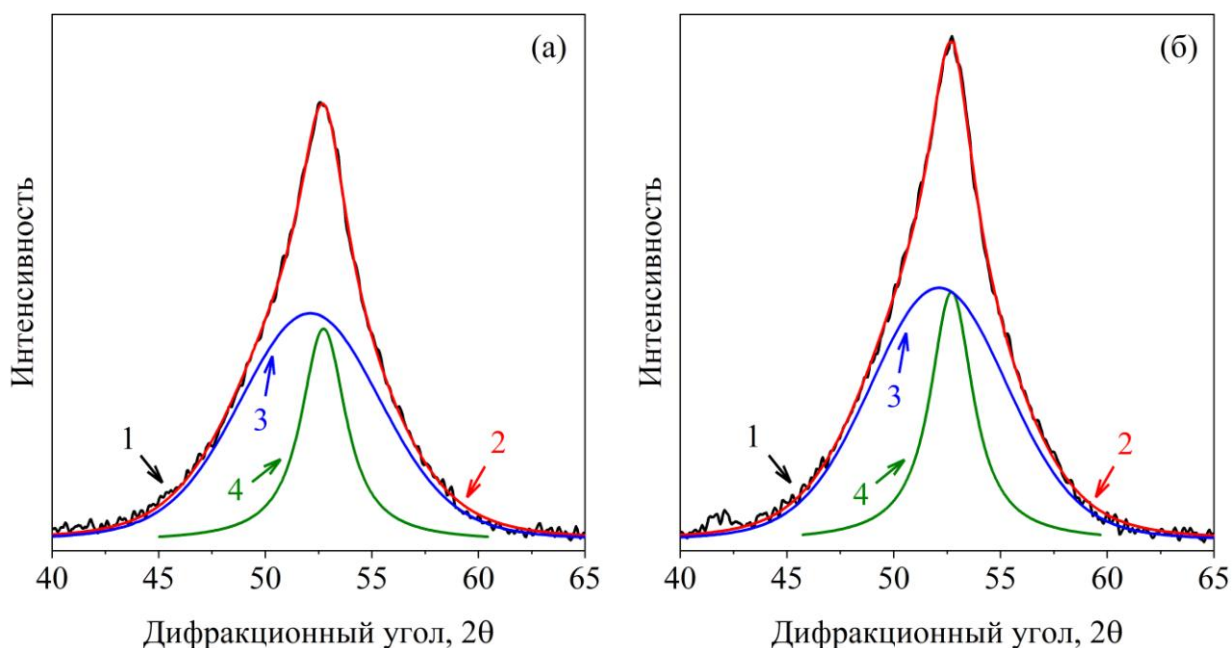


Рисунок 4.9. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$ (485°C, 1 час): а) – образец без покрытия; б) – образец с покрытием (кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная кривая; кривая 3 (синяя) – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 (зеленая) – дифракционное отражение (110) от ОЦК кристаллов)

Таким образом, предварительная деформация способствует образованию большей доли нанокристаллов аморфных сплавах $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ и $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$. С увеличением степени деформации доля нанокристаллов становится больше. Доля нанокристаллов в сплаве с защитным покрытием оказывается выше, чем в соответствующем сплаве без покрытия.

4.1.2 Аморфный сплав на основе алюминия

Для исследования был выбран аморфный сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ [157], являющийся типичным представителем аморфных сплавов системы Al-TM-RE (TM – переходный металл, RE – редкоземельный металл).

Образцы подвергались деформации методом холодной многократной прокатки, было получено несколько образцов с разной степенью деформации. После деформации и нанесения защитного покрытия образцы оставались аморфными. Условия изотермических отжигов подбирались в соответствие с проведенными исследованиями дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рисунке 4.10 представлена термограмма сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (температурная область первой стадии кристаллизации). Температура начала первой стадии кристаллизации составляет 185°C (при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$). Для определения влияния предварительной деформации образцы отжигались при температуре, не приводящей к кристаллизации исходной аморфной фазы. Выбранная температура изотермического отжига, таким образом, составляет 155°C .

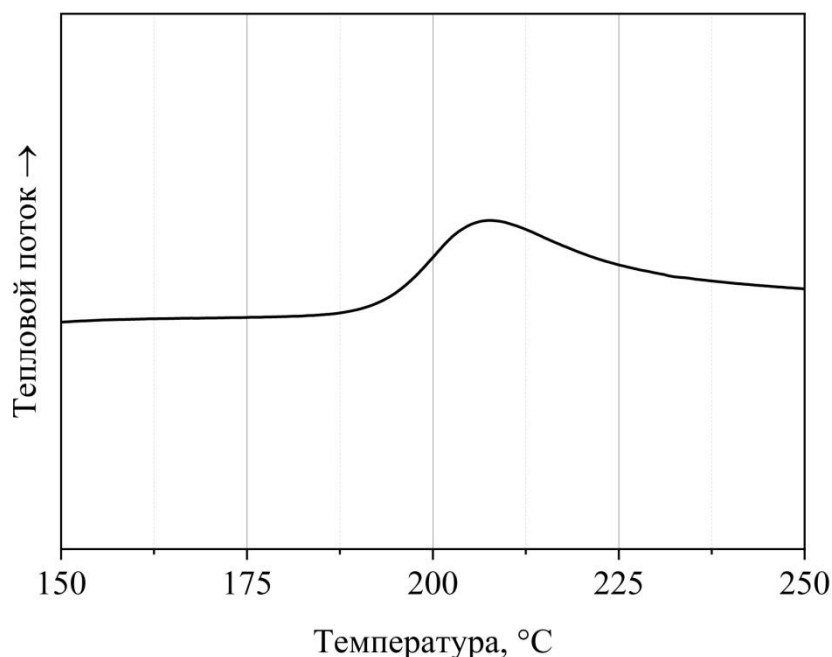


Рисунок 4.10. Термограмма сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (область первого максимума)

На рисунке 4.11 представлена структура сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, формирующаяся на первой стадии кристаллизации.

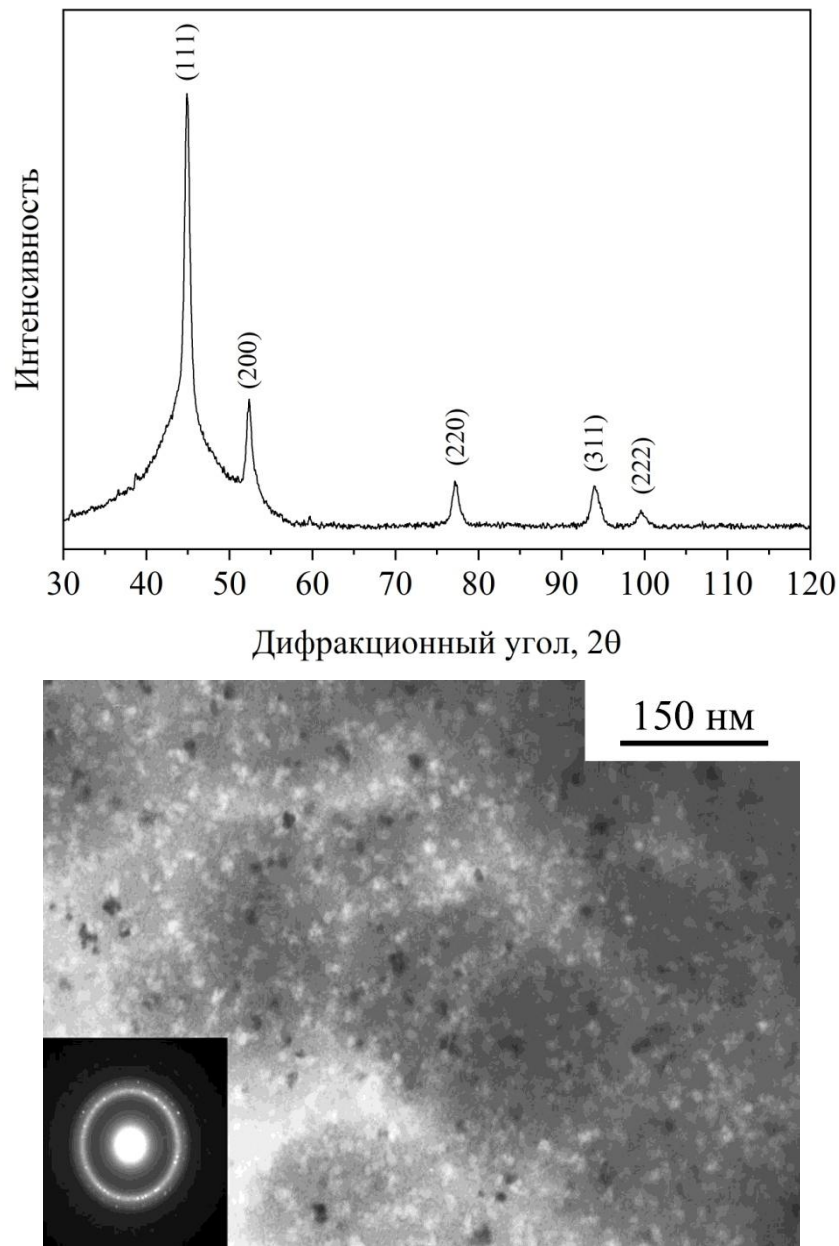


Рисунок 4.11. Рентгенограмма сплава и электронно-микроскопическое изображение структуры сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ на первой стадии кристаллизации

Видно, что на первой стадии кристаллизации в аморфной фазе выделяются кристаллы алюминия с ГЦК кристаллической решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 4.047 \text{ \AA}$). Положение рефлексов (111) и (200) на рентгенограмме в точности соответствует положению рефлексов от ГЦК Al. Поскольку ни никель, ни гадолиний не растворяются в решетке алюминия, образование кристаллов алюминия закономерно; эти кристаллы являются

однокомпонентными. Другими словами, на первой стадии кристаллизации происходит выделение кристаллов чистого алюминия.

Структура сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ после окончания первой стадии кристаллизации состоит из нанокристаллов алюминия и оставшейся аморфной матрицы измененного состава. На электронно-микроскопическом изображении видны равномерно распределенные нанокристаллы алюминия, имеющие равноосную форму. Соответствующая электронограмма показана на вставке. На электронограмме видны многочисленные рефлексy от кристаллов алюминия, а также диффузное гало от аморфной матрицы. Такая структура является типичной для большинства сплавов системы Al-TM-RE. Следует отметить, что отличие состава образующихся кристаллов от состава аморфной фазы на данной стадии кристаллизации является важным моментом, поскольку свидетельствует о диффузионном характере фазового перехода.

На рисунке 4.12 показаны рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час).

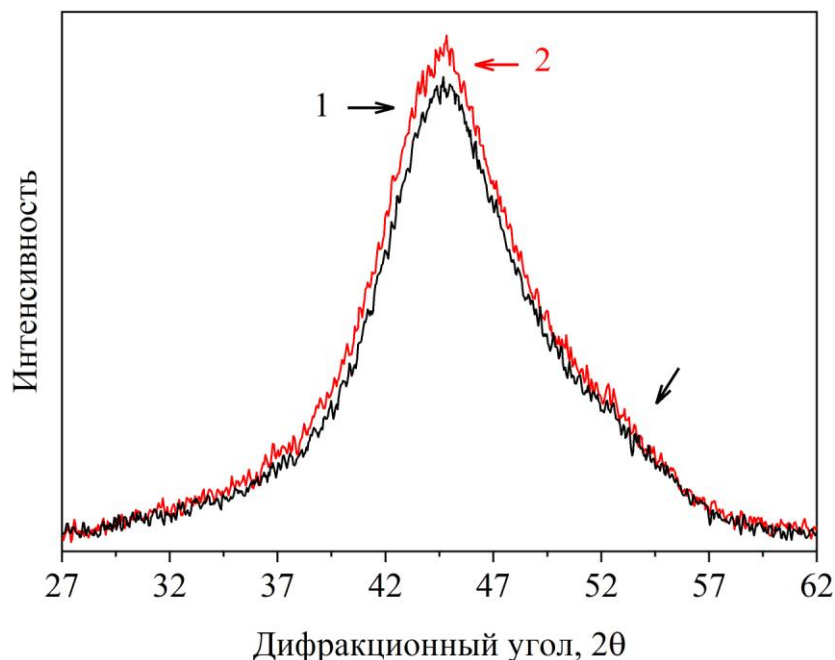


Рисунок 4.12. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час): 1 – деформированный (40%) образец без покрытия (черная кривая); 2 – деформированный (40%) образец с покрытием (красная кривая)

На рисунке 4.12 цифрами обозначены: 1 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 40% без защитного покрытия; 2 – предварительно деформированный образец со степенью деформации 40% и с защитным покрытием из тантала.

На рентгенограмме образца с защитным покрытием наблюдается небольшое увеличение интенсивности и заострение вершины основного диффузного максимума, что указывает на начало образования кристаллической фазы. Таким образом, на начальной стадии кристаллизации структура образца содержит и аморфную, и кристаллическую фазу.

Появление дополнительного плеча на диффузном максимуме со стороны больших углов 2θ (отмечено стрелочкой) указывает на изменение структуры аморфной фазы. Наблюдаемое изменение диффузного максимума свидетельствует о расслоении однородной аморфной фазы с образованием двух аморфных фаз, имеющих разный радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами).

Для определения доли и размера образующихся кристаллов перекрывающиеся максимумы разделялись на кристаллическую и аморфную составляющие. На рисунке 4.13 показаны рентгенограммы с разложением экспериментальной кривой на составляющие. На рисунке 4.13 цифрами обозначено: кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная расчетная кривая (сумма кривых 3, 4); кривые 3 и 4 (синие) – диффузные рассеяния от аморфных фаз; кривые 5 и 6 (зеленые) – дифракционные отражения от кристаллов алюминия (111) и (200), соответственно).

Появление двух аморфных фаз в процессе термической или деформационной обработки (или в результате получения аморфного сплава) часто наблюдается в аморфных сплавах системы Al-TM-RE [31]. По угловым положениям диффузных максимумов (кривые 3 и 4 на рис. 4.13) и уравнению Эренфеста можно определить радиус первой координационной сферы. Аморфная фаза, описываемая диффузным максимумом на меньших углах 2θ (кривая 3), характеризуется большим радиусом первой координационной сферы (2.90 Å).

Аморфная фаза, описываемая диффузным максимумом на больших углах 2θ (кривая 4) характеризуется меньшим радиусом первой координационной сферы ($2.55 \text{ \AA}$). Различие угловых положений может быть обусловлено как присутствием областей с разной плотностью, так и неоднородным распределением компонентов. Исследуемый в настоящей работе сплав состоит из алюминия, никеля и гадолиния; их атомные радиусы составляют 1.43 , 1.24 и $1.80 \text{ \AA}$, соответственно. Наибольшим по радиусу атомом в данном сплаве является гадолиний, следовательно, концентрация этого компонента больше в аморфной фазе с большим радиусом первой координационной сферы (обогащена гадолинием). Соответственно, аморфная фаза с меньшим радиусом первой координационной сферы содержит меньшее количество гадолиния (обеднена гадолинием) и обогащена никелем.

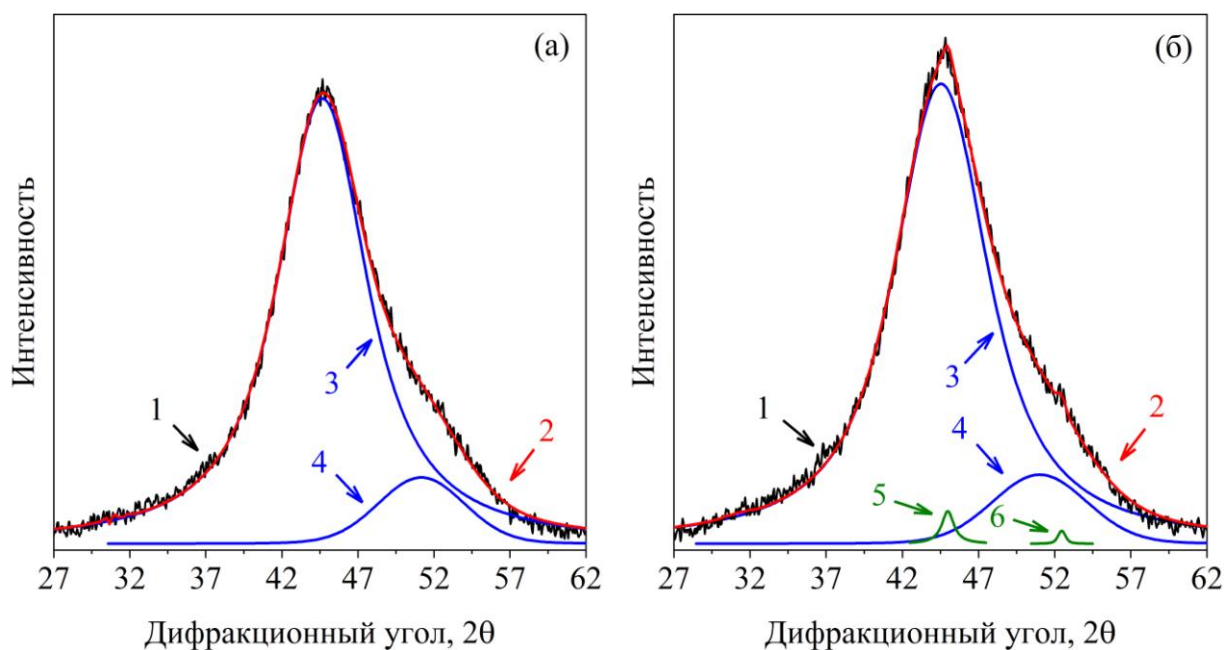


Рисунок. 4.13. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час): (а) – деформированный (40%) образец без покрытия; (б) – деформированный (40%) образец с покрытием (кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная кривая; кривые 3 и 4 (синие) – диффузное рассеяние от аморфных фаз; кривые 5 и 6 (зеленые) – дифракционные отражения (111) и (200) от кристаллов алюминия, соответственно)

После отжига предварительно деформированный образец без защитного покрытия остался аморфным (рис. 4.13(а)). Структура предварительно деформированного образца с защитным покрытием из тантала после такого же

отжига становится более сложной, и, помимо неоднородной аморфной фазы, содержит небольшое количество нанокристаллов алюминия (рис. 4.13(б)). Размер нанокристаллов составляет около 5 нм, доля нанокристаллов алюминия невелика.

С увеличением степени деформации доля нанокристаллов алюминия становится больше. На рисунке 4.14 представлены рентгенограммы отожженных (155°C , 1 час) образцов, деформация которых составила 50%. Помимо диффузного рассеяния от аморфных фаз (кривые 3 и 4) на рентгенограмме предварительно деформированного образца без защитного покрытия присутствует отражение (111) от нанокристаллов алюминия (кривая 5 на рис. 4.14(а)). В предварительно деформированном образце с защитным покрытием доля нанокристаллов оказывается больше (рис. 4.14(б)). Анализ интегральных интенсивностей показал, что доля нанокристаллов в образце с защитным примерно в 1.6 раз больше, тогда как размер нанокристаллов одинаков и составляет ~ 7 нм.

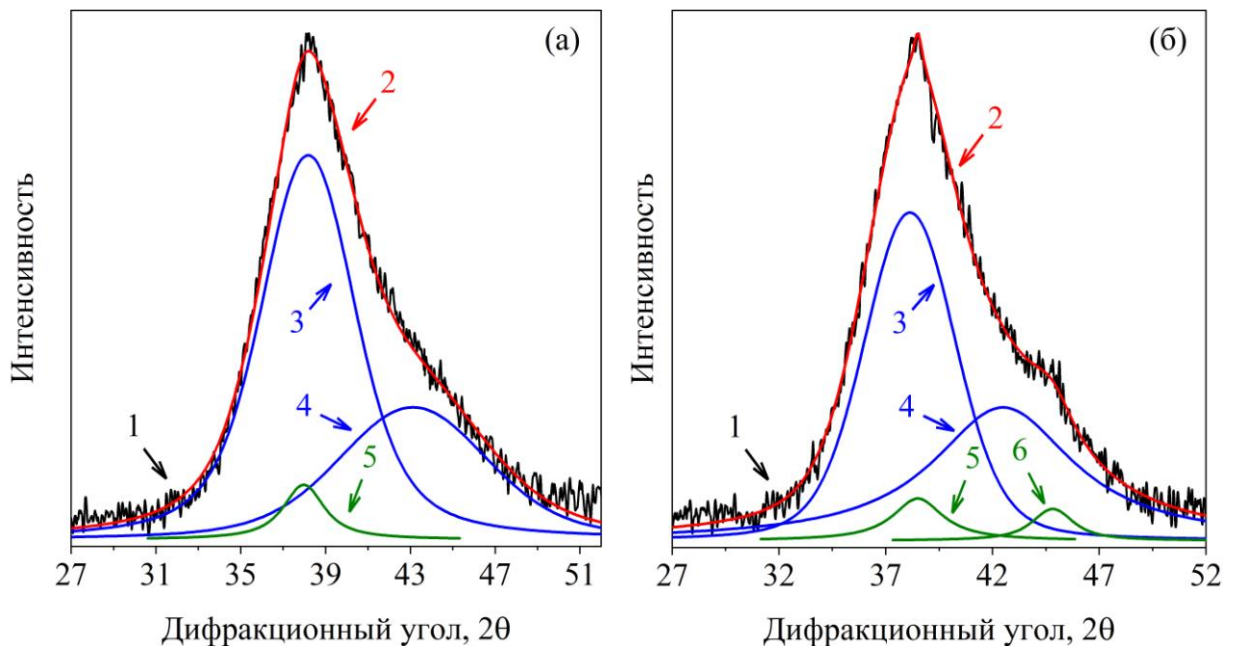


Рисунок 4.14. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (155°C , 1 час): (а) – деформированный (50%) образец без покрытия; (б) – деформированный образец (50%) с покрытием (кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная кривая; кривые 3 и 4 (синие) – диффузное рассеяние от аморфных фаз; кривые 5 и 6 (зеленые) – дифракционные отражения (111) и (200) от кристаллов алюминия, соответственно)

Таким образом, доля нанокристаллов в предварительно деформированном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с покрытием больше, чем в соответствующем сплаве без покрытия. С увеличением степени деформации доля нанокристаллов становится больше.

4.2 Изменение структуры при ультразвуковой обработке

Исследования изменений структуры при ультразвуковой обработке проводились на аморфных сплавах на основе железа и алюминия.

4.2.1 Аморфный сплав на основе железа

Для исследования изменений структуры при ультразвуковой обработке был выбран аморфный сплав $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ [158], обладающий высокими магнитными свойствами и являющийся базовым сплавом для сплавов группы Finemet.

Образцы подвергались обработке в ультразвуковой ванне в течение 1 часа. После такой обработки образцы оставались аморфными. В этой части исследования защитное покрытие наносилось не только на обработанные ультразвуком образцы, но и на исходные образцы. После нанесения защитного покрытия образцы сохраняли аморфную структуру. Условия изотермических отжигов подбирались в соответствии с проведенными исследованиями методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рисунке 4.15 представлена термограмма сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (температурная область первой стадии кристаллизации). Температура начала кристаллизации составляет 480°C (при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$).

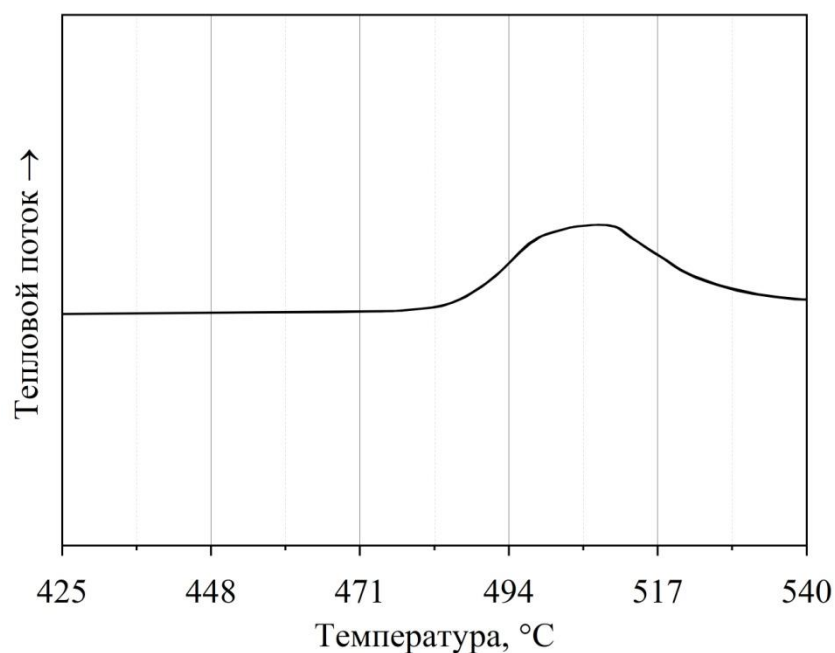


Рисунок 4.15. Термограмма аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (область первого максимума)

Структура сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, формирующаяся на первой стадии кристаллизации, представлена на рисунке 4.16. Кристаллизация аморфных сплавов на основе железа обычно начинается с выделения кристаллов чистого железа с ОЦК решеткой (параметр решетки $a = 2.866 \text{ \AA}$). На рентгенограммах видно, что положение отражения (110) от кристаллической фазы находится не в центре диффузного максимума. Анализ полученных рентгеноструктурных данных показал, что положение наблюдаемых отражений не соответствует положениям дифракционных отражений от кристаллов чистого железа. Это значит, что в образцах выделяются кристаллы не чистого железа, а твердого раствора кремния в железе с ОЦК решеткой (параметр решетки $a = 2.844 \text{ \AA}$), образование которого часто наблюдается в сплавах системы Fe-Si-B [159].

На электронно-микроскопическом изображении видны кристаллы ярко выраженной дендритной формы. Размер дендритов составляет 50-200 нм. Дендриты состоят из нескольких частей размером 20-70 нм. Имеются также отдельные кристаллы размером 20-50 нм. Ориентация кристаллов случайная. Соответствующая электронограмма показана на вставке. На электронограмме видны рефлексы от кристаллов фазы Fe(Si) с ОЦК решеткой, а также диффузное гало от аморфной матрицы.

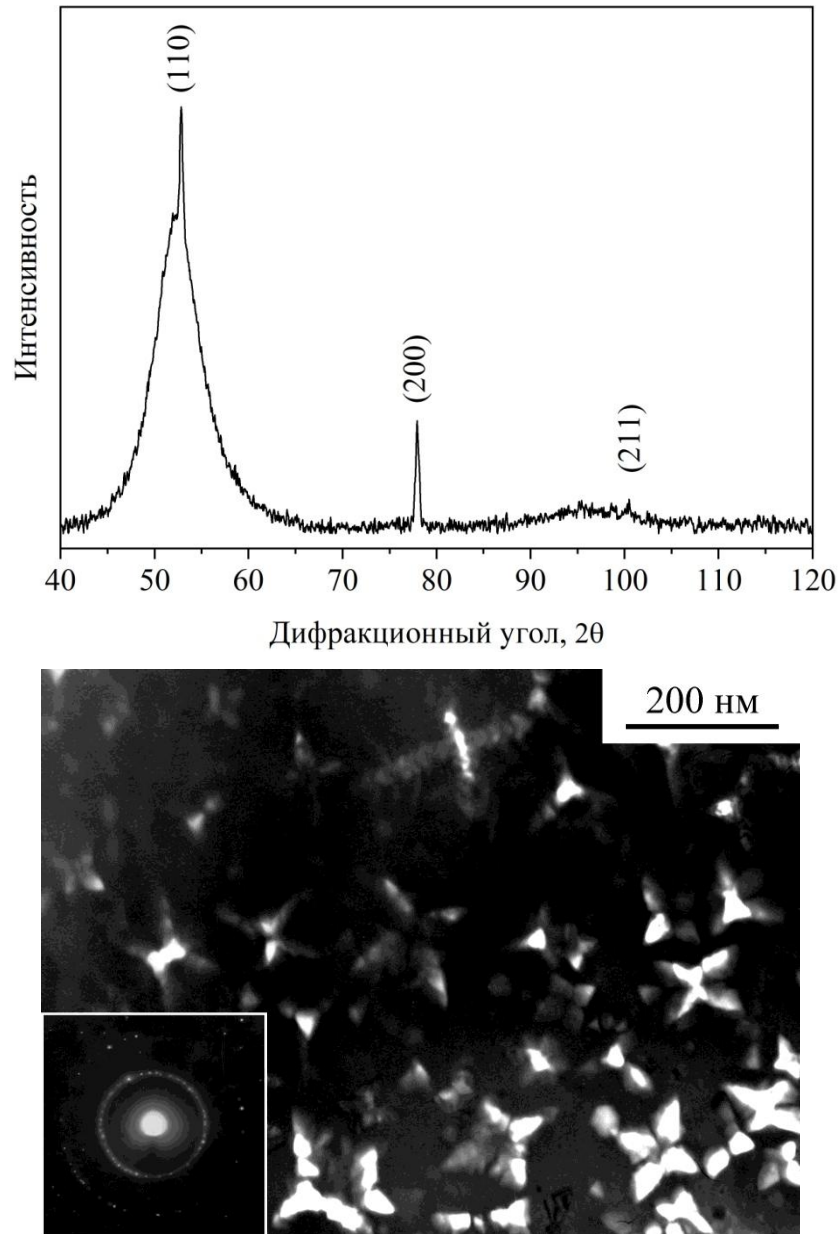


Рисунок 4.16. Рентгенограмма сплава и электронно-микроскопическое изображение структуры сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ на первой стадии кристаллизации

Изотермический отжиг проводился при температуре 430°C в течение 1 часа. На рисунке 4.17 представлена рентгенограмма образцов после такого изотермического отжига. На рисунке 4.17 цифрами обозначено: 1 – исходный образец без защитного покрытия; 2 – образец с защитным покрытием. На рентгенограммах отчетливо наблюдается появление пика, соответствующего дифракционному отражению (110) от ОЦК фазы.

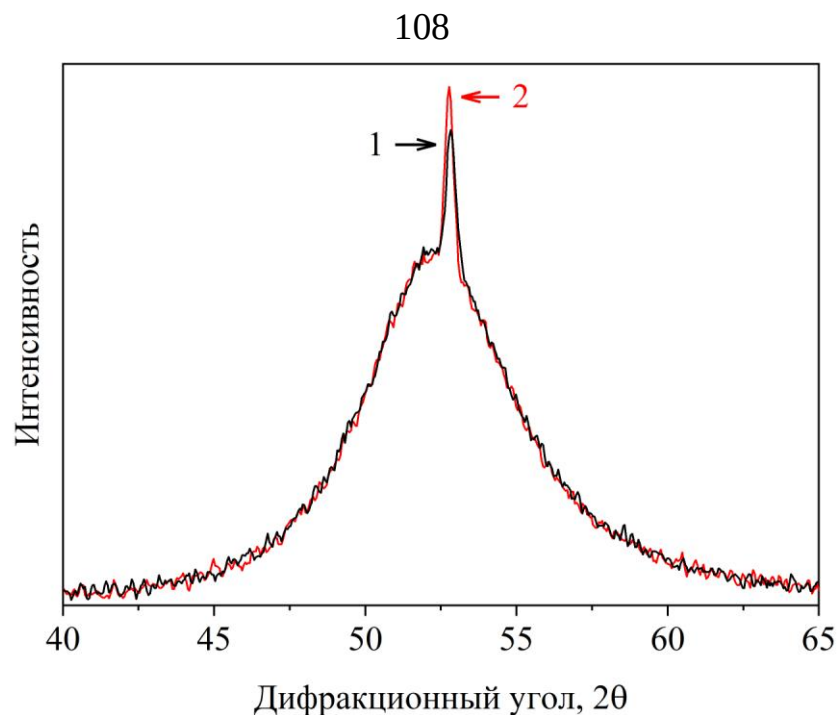


Рисунок 4.17. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (430°C , 1 час): 1 – образец без покрытия (черная кривая); 2 – образец с покрытием (красная кривая)

На рисунке 4.18 показано электронно-микроскопическое изображение микроструктуры отожженного образца (430°C , 1 час) с защитным покрытием. Соответствующая электронограмма показана на вставке.

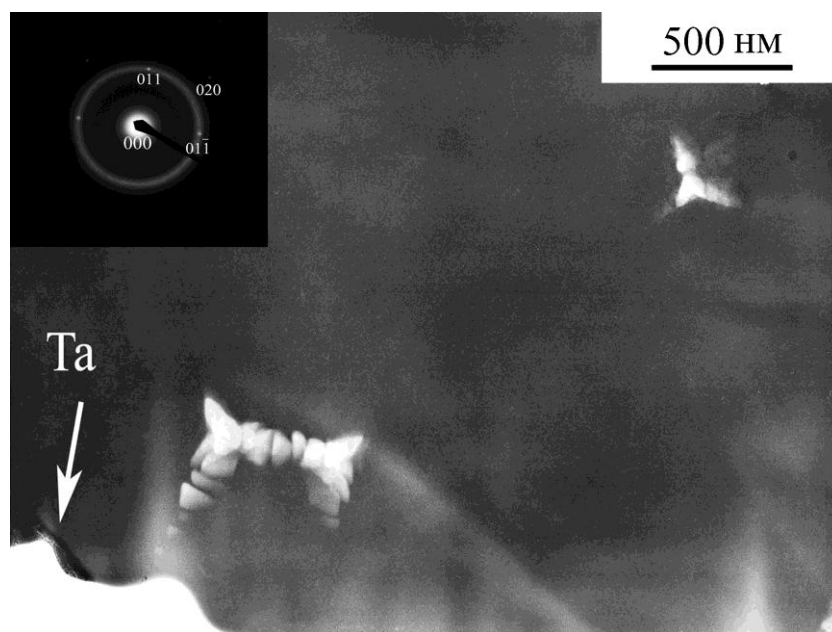


Рисунок 4.18. Структура сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием после отжига (430°C , 1 час)

На электронограмме наблюдается диффузное гало от аморфной матрицы и отражения от кристаллической фазы. Эти рефлексy соответствуют кристаллам фазы $\text{Fe}(\text{Si})$ с ОЦК решеткой. Образец был приготовлен на установке с

использованием сфокусированного ионного пучка. Приповерхностные области образца с остатками покрытия из тантала расположены в нижней части образца (указаны стрелкой). Основная часть покрытия тантала была удалена полировкой при приготовлении образца для электронной микроскопии. Видно, что образование кристаллов начинается равномерно по образцу. Влияния защитного покрытия на преимущественное образование кристаллов не обнаружено.

Как было отмечено выше, при анализе рентгенограмм образцов, содержащих аморфную и кристаллическую фазы, экспериментальные кривые раскладывались на составляющие. На рисунке 4.19 показаны рентгенограммы образцов после отжига (430°C , 1 час) с разложением.

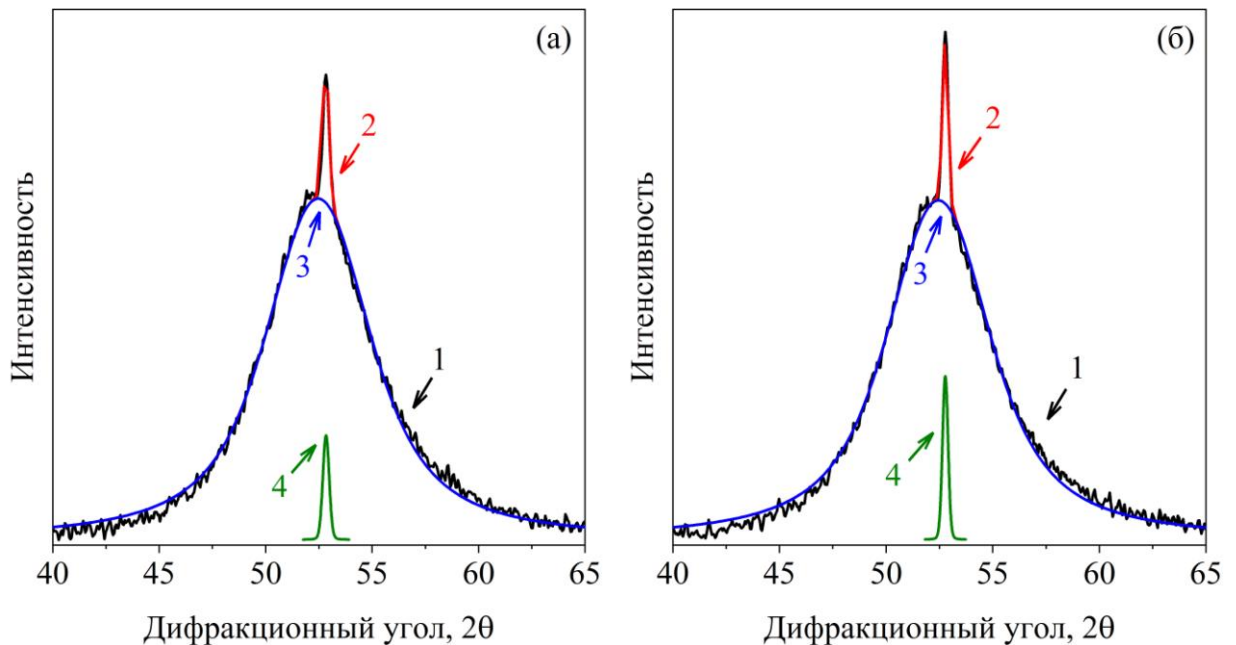


Рисунок 4.19. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (430°C , 1 час): а) – образец без покрытия; б) – образец с покрытием (кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная кривая; кривая 3 (синяя) – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 (зеленая) – дифракционное отражение (110) от кристаллов $\text{Fe}(\text{Si})$)

Рисунок 4.19(а) – рентгенограмма исходного образца без защитного покрытия (кривая 1 на рис. 14). Рисунок 4.19(б) – рентгенограмма исходного образца с защитным покрытием (кривая 2 на рис. 4.17). На рисунке 4.19 цифрами обозначены: кривая 1 (черная) – экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная расчетная кривая (сумма кривых 3 и 4); кривая 3 (синяя) – диффузное рассеяние от аморфной фазы; кривая 4 – дифракционное отражение (110) от

кристаллов Fe(Si). Практически во всем угловом диапазоне (за исключением области дифракционного отражения) кривые 2 и 3 совпадают.

Видно, что интенсивность пика, соответствующего дифракционному отражению (110) от кристаллов Fe(Si), в образце с защитным покрытием заметно больше, чем в соответствующем образце без защитного покрытия. Наблюдаемое различие интенсивностей свидетельствует об образовании большей доли кристаллов в образце с защитным покрытием. Проведенные оценки показали, что доля кристаллов в образце с защитным покрытием из тантала примерно в 1.5 раз больше, чем в образце без покрытия. Средний размер кристаллов одинаков и составляет около 55 нм. Как уже упоминалось выше, кристаллизация сплава начинается с выделения ОЦК твердого раствора кремния в железе. Поскольку состав образующихся кристаллов отличается от состава аморфного сплава, то на этой стадии решающую роль в скорости кристаллизации аморфного сплава играют параметры диффузионного массопереноса.

На рисунках 4.17 и 4.19 представлены рентгенограммы образцов, которые не подвергались предварительной ультразвуковой обработке. На рисунке 4.20 показаны рентгенограммы образцов после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 часа. На рисунке 4.20 цифрами обозначено: 1 – образец, не подвергавшийся предварительной ультразвуковой обработке (черная кривая); 2 – образец после предварительной ультразвуковой обработки (красная кривая).

Видно, что интенсивность пика, соответствующего отражению от кристаллов Fe(Si), для образца после предварительной ультразвуковой обработки немного больше, чем для образца, не подвергавшегося такой обработке. Это означает, что доля кристаллов, образовавшейся в предварительно обработанном ультразвуком образце, немного больше доли кристаллов, образовавшейся в образце без предварительной ультразвуковой обработки.

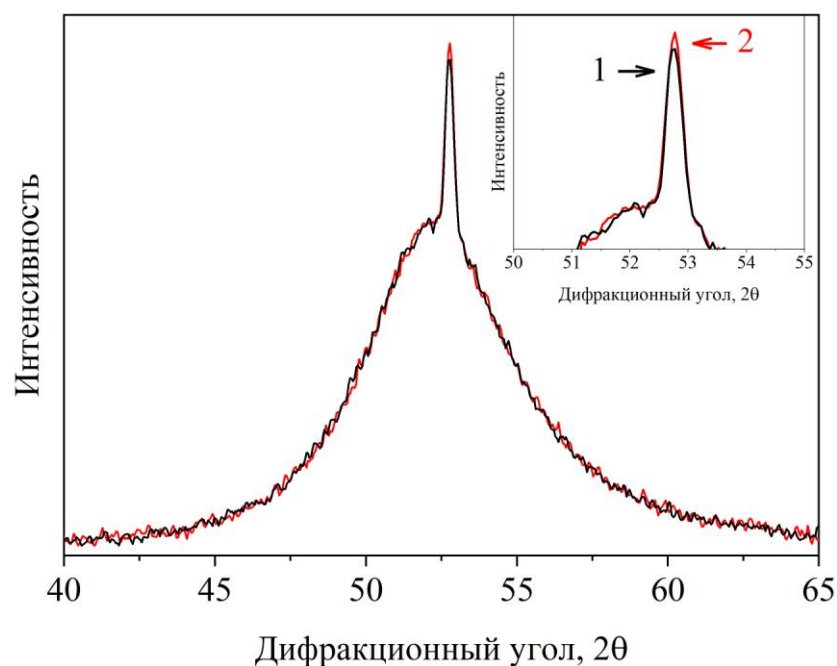


Рисунок 4.20. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (430°C , 1 час): 1 – образец, не подвергавшийся УЗ-обработке (черная кривая); 2 – образец после УЗ-обработки (красная кривая)

Наблюдаемая разница невелика, поэтому для усиления эффекта сразу после ультразвуковой обработки на обе стороны образца наносилось защитное покрытие из тантала. Затем образцы (с предварительной ультразвуковой обработкой и без нее) с покрытием подвергались одновременному изотермическому отжигу (430°C , 1 час). На рисунке 4.21 представлены рентгенограммы сплавов с защитным покрытием из тантала после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 часа. На рисунке 4.21 цифрами обозначено: 1 – образец, не подвергавшийся ультразвуковой обработке; 2 – образец с предварительной ультразвуковой обработкой. Как и в предыдущих случаях, на рентгенограмме присутствуют диффузная и дифракционная составляющие, характерные для аморфной и кристаллической фаз. 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, подвергавшемся предварительной

ультразвуковой обработке, примерно в 1.8 раз больше, чем в образце, не подвергавшемся такой обработке. Размер кристаллов примерно одинаковый.

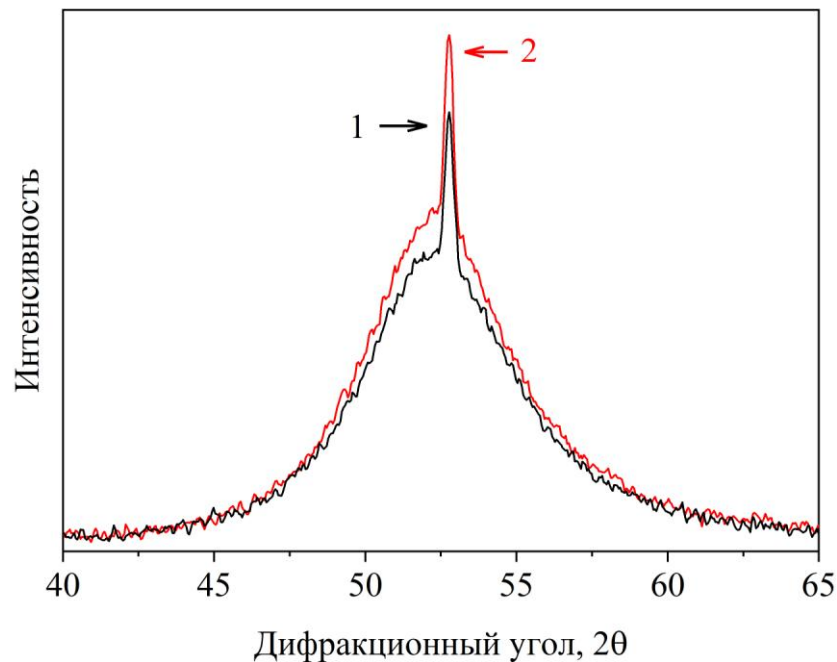


Рисунок 4.21. Рентгенограммы отожженного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием (430°C , 1 час): 1 – образец, не подвергавшийся УЗ-обработке (черная кривая); 2 – образец после УЗ-обработки (красная кривая)

Таким образом, доля кристаллов в сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием оказывается больше, чем в соответствующем сплаве без защитного покрытия. Доля кристаллов увеличивается, если сплавы предварительно подвергались ультразвуковой обработке.

4.2.2 Аморфный сплав на основе алюминия

Аналогичные исследования [160] были проведены на аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. 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 защитного покрытия и проведения изотермических отжигов не проводилось.

На рисунке 4.22 представлены рентгенограммы аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{18}\text{Y}_5$: 1 – исходный образец, не подвергавшийся ультразвуковой обработке; 2 – образец, подвергавшийся ультразвуковой обработке в течение двух часов.

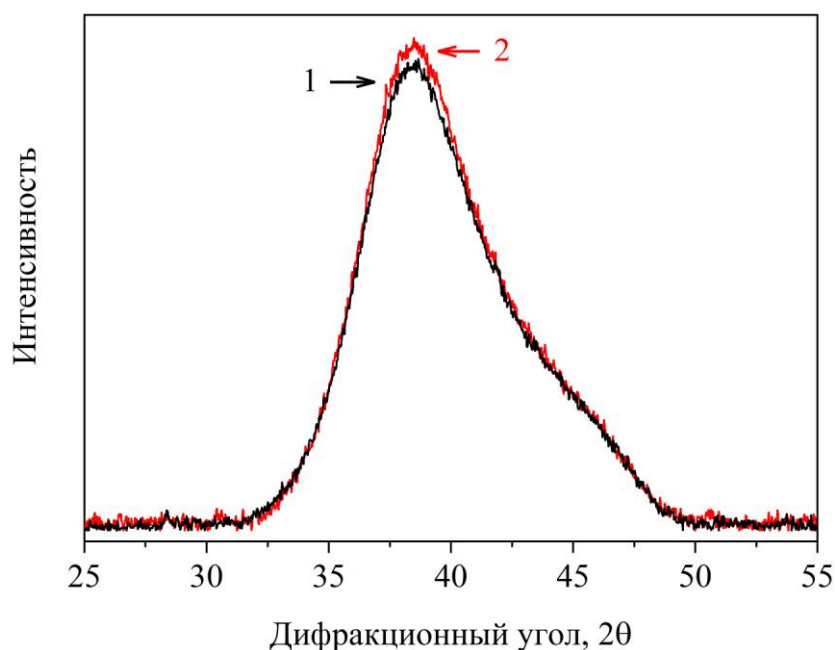


Рисунок 4.22. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{18}\text{Y}_5$: 1 – исходный образец; 2 – образец после УЗ-обработки в течение 2 часов

На рентгенограмме образца после ультразвуковой обработки наблюдается небольшое увеличение интенсивности диффузного максимума. Рост интенсивности при совпадении фона рентгенограмм указывает на уменьшение полуширины диффузного максимума. Как и в предыдущих случаях, это означает, что максимум является суперпозицией кривых, соответствующих диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы. Таким образом, увеличение интенсивности максимума и уменьшение его полуширины является свидетельством начала процесса кристаллизации в результате ультразвуковой обработки.

Наблюдаемое различие в интенсивностях невелико, однако неоднократно повторенные измерения позволили сделать вывод о полной воспроизводимости данных. Следует также отметить, что обе рентгенограммы несимметричны: со стороны больших углов 2θ наблюдается дополнительное плечо. Наличие дополнительного плеча на рентгенограммах является признаком расслоения первоначально однородной аморфной фазы.

Как и ранее, проводилось разделение перекрывающихся максимумов на составляющие, соответствующие диффузному рассеянию от аморфной фазы и дифракционному отражению от кристаллической фазы. На рисунке 4.23 представлены рентгенограммы исходного образца (рис. 4.23(а)) и образца после ультразвуковой обработки в течение 2 часов (рис. 4.23(б)) с разложением экспериментальной кривой на диффузную и дифракционную составляющие. На рисунке 4.23 цифрами обозначены: кривая 1 (черная) – полученная экспериментальная кривая; кривая 2 (красная) – суммарная расчетная кривая (сумма кривых 3, 4); кривые 3 и 4 (синие) – диффузное рассеяние от двух аморфных фаз; кривая 5 (зеленая) – отражение (111) от кристаллов алюминия.

Аналогично прокатанному сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (раздел 4.1.2), в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ аморфная фаза с большим радиусом первой координационной сферы (кривая 3) обогащена элементом с большим атомным радиусом – иттрием. Аморфная фаза с меньшим радиусом первой координационной сферы (кривая 4), соответственно, обеднена иттрием. В исходном образце, не подвергавшемся ультразвуковой обработке, радиусы первой координационной сферы двух аморфных фаз составляют 2.87 Å (кривая 3) и 2.54 Å (кривая 4). Изменение радиуса первой координационной сферы обеих аморфных фаз (кривые 3 и 4) в образцах после ультразвуковой обработки по сравнению с исходным образцом находится в пределах точности эксперимента.

Расчет интегральной интенсивности максимумов показал, что количество нанокристаллов, которые образуются в аморфной фазе в результате ультразвукового воздействия в течение двух часов, невелико. Средний размер нанокристаллов составляет 8 нм. При увеличении продолжительности ультразвукового воздействия до 4.5 часов средний размер нанокристаллов практически не меняется (изменение находится в пределах ошибки) и составляет около 9 нм.

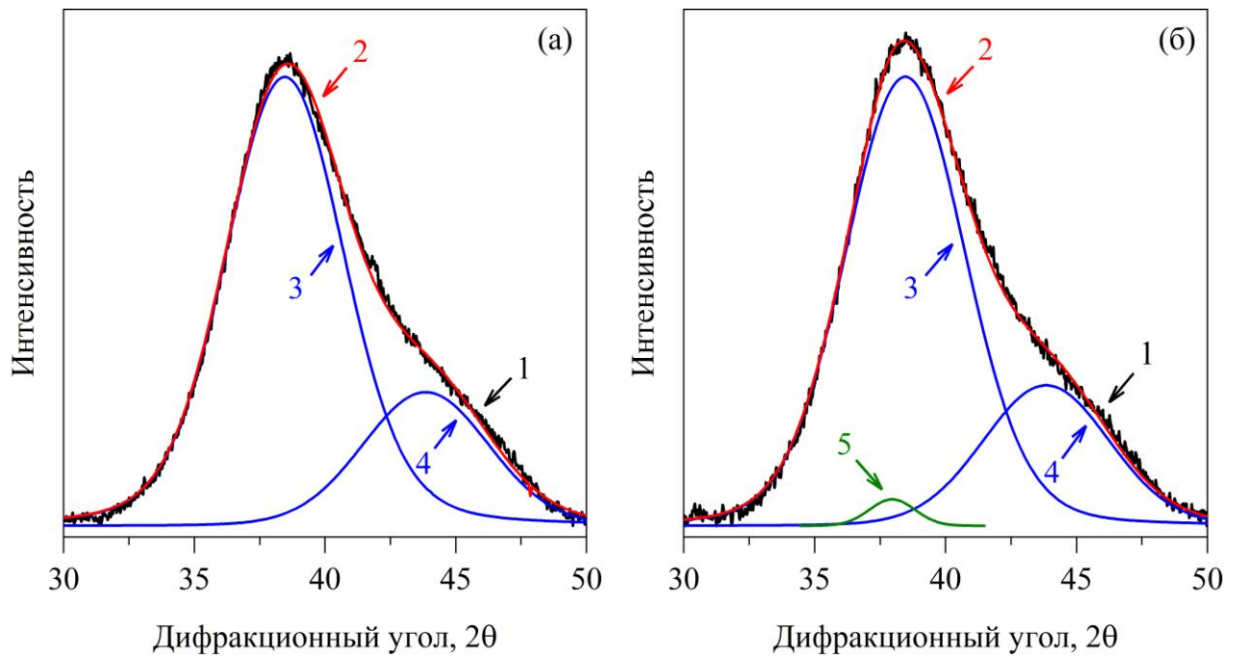


Рисунок 4.23. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$: а) – исходный образец; б) – образец после УЗ-обработки в течение 2 часов (1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3 и 4 – диффузное рассеяние от аморфных фа; 5 – дифракционное отражение (111) от кристаллов алюминия)

Таким образом, ультразвуковая обработка способствует образованию небольшой доли нанокристаллов в аморфной фазе сплавов на основе алюминия.

Как уже обсуждалось, образование гетерогенной аморфной структуры происходит не только в результате термической обработки, но и в результате применения деформационных воздействий. Пластическая деформация аморфных сплавов протекает путем образования и распространения полос сдвига. Поскольку полосы сдвига являются областями более низкой плотности (повышенного содержания свободного объема), в которых среднее межатомное расстояние несколько больше, чем в исходной аморфной матрице, структуру деформированных аморфных сплавов с образовавшимися полосами сдвига можно также считать неоднородной. Изменение плотности в полосах сдвига может достигать 12% [70], а коэффициент диффузии в таких местах на 5-6 порядков больше, чем в окружающей, практически недеформированной аморфной матрице [118]. 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 ($\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$, $\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$), после одновременной термообработки становится больше, чем в исходных, недеформированных сплавах.

Как известно, характер деформации и, следовательно, появление областей повышенного содержания свободного объема зависит от используемого метода деформирования, а также от степени деформации. В работе [64] проводились исследования морфологии поверхности деформированных различными методами аморфных сплавов различного состава и было показано, что количество полос сдвига растет с увеличением степени деформации. Другими словами, увеличивается количество областей облегченной кристаллизации. Поскольку появление областей измененной плотности и, соответственно, с измененными диффузионными характеристиками, зависит от степени деформации, то процессы кристаллизации в образцах с большей степенью деформации могут протекать быстрее, что и наблюдается экспериментально. Так, в предварительно деформированных сплавах ($\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$) с большей степенью деформации после проведения термообработки доля нанокристаллов оказывается выше, чем в соответствующих деформированных сплавах с меньшей степенью деформации.

Применение внешних воздействий к аморфным сплавам может приводить не только к появлению неоднородностей в аморфной фазе, но и к их уменьшению. Как известно, полосы сдвига, или, области неоднородности атомной плотности в гетерогенной аморфной фазе, которые образуются в результате пластической деформации аморфных сплавов, при последующей термообработке могут полностью исчезнуть [74]. Соответственно, при термообработке могут исчезать области облегченной кристаллизации, что связано с уходом свободного объема из

аморфной фазы. 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 ($\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{B}_{20}\text{Nb}_8$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$).

Полученные результаты показывают, что свободный объем играет большую роль в процессе кристаллизации аморфной фазы. Поскольку аморфные сплавы получают скоростной закалкой расплава, их плотность оказывается ниже плотности соответствующего кристаллического материала. Сохранение этого имеющегося в аморфной фазе свободного объема может облегчить процесс кристаллизации. Результаты показывают, что в исходном сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием из тантала после термообработки доля кристаллической фазы оказывается заметно больше, чем в исходном сплаве без покрытия, что подтверждает влияние свободного объема на образование кристаллической структуры в аморфной фазе.

Увеличение общего содержания свободного объема наблюдается не только при применении методов пластической деформации, но и при ультразвуковой обработке аморфных сплавов [79]. Согласно литературным данным, ультразвуковая обработка может и увеличивать, и перераспределять свободный объем в аморфной фазе, приводя к появлению мест с повышенным содержанием свободного объема, а значит, и областей облегченной кристаллизации. В сплаве $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, предварительно подвергавшемся ультразвуковой обработке, доля кристаллической фазы после одновременной термообработки становится немного больше, а в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ образование кристаллической фазы наблюдается сразу после проведения ультразвуковой обработки. Облегченный процесс кристаллизации аморфной фазы при ультразвуковой обработке аморфных сплавов может быть связан именно с повышением содержания свободного объема в

аморфной фазе. Это подтверждается и результатами исследования образования кристаллической структуры при термообработке аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с защитным покрытием из тантала, который предварительно подвергался ультразвуковой обработке. В этом сплаве доля кристаллической фазы оказывается заметно больше, чем в соответствующем сплаве, на который также наносилось защитное покрытие, но который не подвергался предварительной ультразвуковой обработке. В сплавах с защитным покрытием возможность миграции свободного объема к поверхности сплавов становится крайне ограниченной, т.е. содержание свободного объема оказывается выше. Поэтому доля кристаллической фазы оказывается самой высокой в предварительно деформированных сплавах с защитным покрытием.

Полученные результаты образования большей доли нанокристаллической фазы в деформированных аморфных сплавах согласуются с известными литературными данными. 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. Следует также иметь в виду, что ускорение кристаллизации в деформированных сплавах может быть связано и с большими движущими силами процесса, обусловленными предварительной деформацией и повышением при этом свободной энергии аморфной фазы. В настоящем исследовании этот вопрос не рассматривался.

4.3 Выводы по главе

Исследования образования нанокристаллов в деформированных аморфных сплавах на основе кобальта, железа и алюминия ($\text{Co}_{56}\text{B}_{20}\text{Fe}_{16}\text{Nb}_8$, $\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$) с защитным покрытием из тантала и без защитного покрытия позволили установить следующее:

- в предварительно прокатанных образцах доля нанокристаллов, образующихся при термообработке, больше, чем в недеформированных;
- доля нанокристаллов растет с увеличением степени предварительной деформации;
- увеличение доли нанокристаллов, образующихся при термообработке, наблюдается и при предварительной прокатке, и при ультразвуковой обработке;
- применение покрытия позволяет увеличить долю нанокристаллов.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном облегчении процессов образования нанокристаллов в деформированных аморфных сплавах с гетерогенной аморфной структурой, состоящей из областей разной плотности. Использование защитного покрытия с большей энергией образования вакансий по сравнению с энергией образования вакансий в исследуемых аморфных сплавах позволяет сохранить области повышенного содержания свободного объема, что приводит к заметному ускорению кристаллизации и образованию большей доли нанокристаллической фазы.

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 большей доли 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.

Благодарности

Хочу выразить искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю Галине Евгеньевне Абросимовой за всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особая благодарность Никите Андреевичу Волкову и Елене Андреевне Першиной за ценные советы, рекомендации и помощь в экспериментальной работе. Огромное спасибо Александру Семеновичу Аронину за помощь и консультации при проведении электронно-микроскопических исследований, за обсуждение и анализ полученных результатов. Также хочу выразить признательность всем сотрудникам Лаборатории структурных исследований за их всестороннюю поддержку, внимательное отношение и ценную помощь на протяжении выполнения данной работы.

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. Шеляков, Н. Н. Ситников, И. А. Хабибуллина [и др.] // *Физика Твёрдого 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 Твёрдого 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. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
7. Ichikawa, T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron / T. Ichikawa // *Physica Status Solidi (a)*. – 1975. – Vol. 29, N 1. – P. 293-302.
8. Bernal, J. D. The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids / J. D. Bernal // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1964. – Vol. 280, N 1382. – P. 299-322.
9. Wang, R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys / R. Wang // *Nature*. – 1979. – Vol. 278, N 5706. – P. 700-704.

10. Cheng, Y. Q. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng, E. Ma // *Progress in Materials Science*. – 2011. – Vol. 56, N 4. – P. 379-473.
11. Ma, D. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses / D. Ma, A. D. Stoica, X. - L. Wang // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8, N 1. – P. 30-34.
12. Аморфные металлические сплавы / В. В. Немошkalенко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1987. – 248 с.
13. Скрышевский, А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. – М.: Высш. школа, 1980. – 328 с.
14. Progress, applications, and challenges of amorphous alloys: A critical review / Z. Feng, H. Geng, Y. Zhuang, P. Li // *Inorganics*. – 2024. – Vol. 12, N 9. – 232.
15. Mechanical properties and failure mechanisms of Zr-based amorphous alloys with various element compositions under different strain rates / T. - H. Chen, I - H. Wang, C. - H. Hsieh [et al.] // *Materials Research Express*. – 2023. – Vol. 10, N 5. – 054001.
16. Formation and ultrahigh mechanical strength of multicomponent Co-based bulk glassy alloys / F. Wang, A. Inoue, F. Kong [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 26. – P. 1050-1061.
17. Glass-forming ability, thermal stability, mechanical and electrochemical behavior of Al-Ce-TM (TM = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) amorphous alloys / J. Zhang, P. Shi, A. Chang [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids: X*. – 2019. – Vol. 1. – 100005.
18. Surface microstructure and corrosion resistance characterization of Mg-based amorphous alloys / P. Wang, Y. Mao, X. Zhou [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2024. – Vol. 59, N 42. – P. 20050-20067.
19. Sahu, A. Advances in synthesis and characterization of aluminum-based amorphous alloys: A review / A. Sahu, R. S. Maurya, T. Laha // *Advanced Engineering Materials*. – 2024. – Vol. 26, N 1. – 2301150.

20. Влияние структурирования аморфных металлических сплавов $\text{Al}_{87}\text{Y}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_{8-y}$ ($x = 0, 1, 5$; $y = 0, 4$) на их механические свойства / Л. Бойчишин, М. Ковбуз, О. Герцик [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 209-212.
21. Глезер, А. М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина. – М.: Физматлит, 2013. – 452 с.
22. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure / X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet, M. Widom // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, N 1. – P. 88-94.
23. Li, H. F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications / H. F. Li, Y. F. Zheng // *Acta Biomaterialia*. – 2016. – Vol. 36. – P. 1-20.
24. Физические величины. Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
25. Centimeter-sized Ti-rich bulk metallic glasses with superior specific strength and corrosion resistance / J. Gu, X. Yang, A. Zhang [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 512. – P. 206-210.
26. Soft magnetic Co-based Co-Fe-B-Si-P bulk metallic glasses with high saturation magnetic flux density of over 1.2 T / D. Huang, Y. Li, Y. Yang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 843. – 154862.
27. Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, N 3. – P. 718-734.
28. A review of Fe-based amorphous and nanocrystalline alloys: preparations, applications, and effects of alloying elements / X. Qi, J. You, J. Zhou [et al.] // *Physica Status Solidi A*. – 2023. – Vol. 220, N 14. – 2300079.
29. Manufacturing of metallic glass components: Processes, structures and properties / S. Sohrabi, J. Fu, L. Li [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2024. – Vol. 144. – 101283.
30. Ductile aluminium-base amorphous alloys with two separate phases / A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura, T. Masumoto // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987. – Vol. 6, N 2. – 194-196.

31. Абросимова, Г. Е. Двухфазный аморфный сплав системы Al-Ni-Y / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2015. – № 2. – С. 28-33.
32. Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass / D. V. Louzguine-Luzgin, J. Jiang, A. I. Bazlov [et al.] // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 167. – P. 31-36.
33. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys / J. C. Qiao, Q. Wang, J. M. Pelletier [et al.] // Progress in Materials Science. – 2019. – Vol. 104. – P. 250-329.
34. Cohen, M. H. Molecular transport in liquids and glasses / M. H. Cohen, D. Turnbull // The Journal of Chemical Physics. – 1959. – Vol. 31, N 5. – P. 1164-1169.
35. Egami, T. Structural relaxation in amorphous alloys – compositional short range ordering / T. Egami // Materials Research Bulletin. – 1978. – Vol. 13, N 6. – P. 557-562.
36. Masumoto, T. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals / T. Masumoto, R. Maddin // Materials Science and Engineering. – 1975. – Vol. 19, N 1. – P. 1-24.
37. Chen, H. S. Glassy metals / H. S. Chen // Rep. Prog. Phys. – 1980. – Vol. 43, N 4. – P. 353-433.
38. Покатилов, В. С. ЯМР-исследование атомной структуры аморфных Fe-B сплавов / В. С. Покатилов // ДАН СССР. – 1984. – Т. 275. – С. 79-83.
39. Neutron and X-ray small-angle scattering with Fe-based metallic glasses / P. Lamparter, S. Steeb, D. M. Kroeger, S. Spooner // Materials Science and Engineering. – 1988. – Vol. 97. – P. 227-230.
40. Local structure of amorphous $Zr_{70}Pd_{30}$ alloy studied by electron diffraction / T. Takagi, T. Ohkubo, Y. Hirotsu [et al.] // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, N 4. – P. 485-487.

41. Evolution of spatial heterogeneity in a Zr-based metallic glass / H. Hermann, N. Mattern, U. Kühn [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 317, N 1-2. – P. 91-96.
42. Покатилов, В. С. Ближний порядок в аморфных ферромагнитных сплавах Fe-B / В. С. Покатилов, Т. Г. Дмитриева // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2009. – Т. 73, № 8. – С. 1159-1163.
43. Покатилов, В. С. Локальная структура аморфных и микрокристаллических сплавов Fe-B / В. С. Покатилов, В. В. Покатилов, Н. Б. Дьяконова // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2007. – Т. 71, № 11. – С. 1630-1632.
44. Local atomic structure analysis of Zr-Ni and Zr-Cu metallic glasses using electron diffraction / A. Hirata, T. Morino, Y. Hirotsu [et al.] // *Materials Transactions*. – 2007. – Vol. 48, N 6. – P. 1299-1303.
45. Local atomic structure of Pd-Ni-P bulk metallic glass examined by high-resolution electron microscopy and electron diffraction / A. Hirata, Y. Hirotsu, T. Ohkubo [et al.] // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14, N 8-9. – P. 903-907.
46. Direct imaging of local atomic ordering in a Pd-Ni-P bulk metallic glass using C_5 -corrected transmission electron microscopy / A. Hirata, Y. Hirotsu, T. G. Nieh [et al.] // *Ultramicroscopy*. – 2007. – Vol. 107, N 2-3. – P. 116-123.
47. Local atomic ordering and nanoscale phase separation in a Pd-Ni-P bulk metallic glass / Y. Hirotsu, T. G. Nieh, A. Hirata [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, N 1. – 012205.
48. Local structure changes on annealing in an Fe-Si-B-P bulk metallic glass / A. Hirata, N. Kawahara, Y. Hirotsu, A. Makino // *Intermetallics*. – 2009. – Vol. 17, N 4. – P. 186-189.
49. Evolution of medium-range order and its correlation with magnetic nanodomains in Fe-Dy-B-Nb bulk metallic glasses / J. Ge, Y. Gu, Z. Yao [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Vol. 176. – P. 224-235.

50. Chen, H. S. Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses / H. S. Chen // *Materials Science and Engineering*. – 1976. – Vol. 23, N 2-3. – P. 151-154.
51. Tanner, L. E. Phase separation in Zr-Ti-Be metallic glasses / L. E. Tanner, R. Ray // *Scripta Metallurgica*. – 1980. – Vol. 14, N 6. – P. 657-662.
52. Mak, A. Evidence for two distinct amorphous phases in $(Zr_{0.667}Ni_{0.333})_{1-x}B_x$ alloys / A. Mak, K. Samwer, W. L. Johnson // *Physics Letters*. – 1983. – Vol. 98A, N 7. – P. 353-356.
53. Chen, H. S. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses / H. S. Chen, D. Turnbull // *Acta Metallurgica*. – 1969. – Vol. 17, N 8. – P. 1021-1031.
54. Nagarajan, T. Amorphous phase separation in METGLAS 2605CO / T. Nagarajan, U. Chindambaram Asari, S. Srinivasan [et al.] // *Hyperfine Interactions*. – 1987. – Vol. 34, N 1-4. – P. 491-494.
55. G. Abrosimova, G. Amorphous phase decomposition in Al-Ni-RE system alloys / G. Abrosimova, A. Aronin, A. Budchenko // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 139. – P. 194-196.
56. Yavari, A. R. On the structure of metallic glasses with double diffraction halos / A. R. Yavari // *Acta Metallurgica*. – 1988. – Vol. 36, N 7. – P. 1863-1872.
57. Phase decomposition and nanocrystallization in amorphous $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ alloy / G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, E. Yu. Ignat'eva, V. V. Molokanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 203, N 1-3. – P. 169-171.
58. Абросимова, Г. Е. Механизм кристаллизации сплава $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ выше температуры стеклования / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Е. Ю. Игнатьева // *Физика Твёрдого Тела*. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 523-528.
59. Design and characterization of novel Zr-Al-Fe-Y metallic glasses with nanoscale phase separation / D. Singh, P. Ramasamy, A. S. Jelinek [et al.] // *Materialia*. – 2024. – Vol. 34. – 102104.

60. Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // *Acta Metallurgica*. – 1977. – Vol. 25, N 4. – P. 407-415.
61. Shear transformation zone and its correlation with fracture characteristics for Fe-based amorphous ribbons in different structural state / W. Dong, M. Dong, D. Qian [et al.] // *Metals*. – 2023. – Vol. 13, N 4. – 757.
62. Quantitative characteristics of shear bands formed upon deformation in bulk amorphous Zr-based alloy / A. M. Glezer, I. A. Khriplivets, R. V. Sundeev [et al.] // *Materials Letters*. – 2020. – Vol. 281. – 128659.
63. Shear band evolution and mechanical behavior of cold-rolled Zr-based amorphous alloy sheets: An in-situ study / C. Y. Zhang, Z. W. Zhu, S. T. Li [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Vol. 181. – P. 115-127.
64. Изменение радиуса первой координационной сферы в аморфных сплавах при деформировании / Г. Е. Абросимова, В. В. Астанин, Н. А. Волков [и др.] // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2023. – Т. 124, № 7. – С. 622-634.
65. Glezer, A. M. General view of severe plastic deformation in solid state / A. M. Glezer, R. V. Sundeev // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 139. – P. 455-457.
66. Influence of high-pressure torsion and accumulative high-pressure torsion on microstructure and properties of Zr-based bulk metallic glass Vit105 / D. Gunderov, V. Astanin, A. Churakova [et al.] // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, N 11. – 1433.
67. Enhanced formability of a Zr-based bulk metallic glass in a supercooled liquid state by vibrational loading / N. Li, X. Xu, Z. Zheng, L. Liu // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 65. – P. 400-411.
68. Structural rejuvenation and toughening of bulk metallic glass via ultrasound excitation technique / W. Zhai, X. D. Hui, Y. Xiao [et al.] // *Science China Technological Sciences*. – 2020. – Vol. 63, N 11. – P. 2395-2402.
69. Greer, A. L. Shear bands in metallic glasses / A. L. Greer, Y. Q. Cheng, E. Ma // *Materials Science and Engineering R*. – 2013. – Vol. 74, N 4. – P. 71-132.
70. 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.

71. High density of shear bands and enhanced free volume induced in $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$ metallic glass by high-energy ball milling / H. Shao, Y. Xu, B. Shi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 548. – P. 77-81.
72. Park, E. S. Understanding of the shear bands in amorphous metals / E. S. Park // Applied Microscopy. – 2015. – Vol. 45, N 2. – P. 63-73.
73. Structure of deformed Al-based amorphous alloys / D. Matveev, E. Pershina, E. Postnova [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 672. – 012017.
74. Softening and dilatation in a single shear band / J. Pan, Q. Chen, L. Liu, Y. Li // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59, N 13. – P. 5146-5158.
75. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass / F. Meng, K. Tsuchiya, S. Il, Y. Yokoyama // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, N 12. – 121914.
76. Structural investigation and mechanical properties of a representative of a new class of materials: nanograined metallic glasses / N. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, G. Q. Xie [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24, N 4. – 045610.
77. Fast rejuvenation in bulk metallic glass induced by ultrasonic vibration precompression / Y. Lou, X. Liu, X. Yang [et al.] // Intermetallics. – 2020. – Vol. 118. – 106687.
78. Lingyun, Y. Effect of intermittent ultrasonic vibration-assisted compression on the mechanical properties of Zr-based amorphous alloys / Y. Lingyun, X. Shenpeng, L. Yan // Frontiers in Materials. – 2021. – Vol. 8. – 801991.
79. Fast increase in ductility and strength of Zr-based bulk amorphous alloys induced by intermittent high-frequency vibration loading / Y. Lou, L. Yang, S. Xv, J. Ma // Intermetallics. – 2022. – Vol. 142. – 107467.
80. Rejuvenation of Zr-based bulk metallic glasses by ultrasonic vibration-assisted elastic deformation / Y. Lou, S. Xv, Z. Liu, J. Ma // Materials. 2020. – Vol. 13, N 19. – 4397.

81. Herold, U. in Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched metals / U. Herold, U. Koster; ed. by B. Cantor. – London : Brighton, Metals Society, 1978. – Vol. 1. – 281 p.
82. Luborsky, F. Amorphous metallic alloys / F. Luborsky. – London.: Butterwoths, 1983. – 496 p.
83. Khan, Y. Dynamic temperature X-Ray diffraction analysis of the amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy / Y. Khan, M. Sostarich // International Journal of Materials Research. – 1981. – Vol. 72, N 4. – P. 266-269.
84. Inal, O. T. High-temperature crystallization behavior of amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ / O. T. Inal, L. Keller, F. G. Yost // Journal of Materials Science. – 1980. – Vol. 15, N 8. – P. 1947-1961.
85. Изменение электросопротивления аморфного сплава Ni-Zr на начальных стадиях кристаллизации / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, В. Ф. Гантмахер [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 1988. – Т. 30, № 5. – С. 1424-1430.
86. In situ crystallization of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk glass forming from the glassy and undercooled liquid states using synchrotron radiation / A. R. Yavari, A. Le Moulec, W. J. Botta F [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 247, N 1-3. – P. 31-34.
87. Metastable phases in Zr-based bulk glass-forming alloys detected using a synchrotron beam in transmission / A. R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2001. – Vol. 304-306. – P. 34-38.
88. Devitrification of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass under heating and HPT deformation / G. Abrosimova, B. Gnesin, D. Gunderov [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, N 10. – 1329.
89. Frankwicz, P. S. Enhanced microhardness in $\text{Zr}_{65.0}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous rods on coprecipitation of nanocrystallites through supersaturated intermediate solid phase particles / P. S. Frankwicz, S. Ram, H. J. Fecht // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 68, N 20. – P. 2825-2827.

90. Образование и структура нанокристаллов в массивном металлическом стекле $Zr_{50}Ti_{16}Cu_{15}Ni_{19}$ / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Д. В. Матвеев, В. В. Молоканов // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т. 46, № 12. – С. 2119-2123.
91. Ohkubo, T. Electron diffraction and high-resolution electron microscopy study of an amorphous $Pd_{82}Si_{18}$ alloy with nanoscale phase separation / T. Ohkubo, Y. Hirotsu // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, N 9. – 094201.
92. Local structural fluctuation in Pd-Ni-P bulk metallic glasses examined using nanobeam electron diffraction / A. Hirata, Y. Hirotsu, S. Kuboya, T. G. Nieh // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 483, N 1-2. – P. 64-69.
93. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-RE / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, И. И. Зверькова, Ю. В. Кирьянов // Физика Металлов и Металловедение. – 2002. – Т. 94, № 1. – С. 1-6.
94. Kim, Y. - H. Increase in mechanical strength of Al-Y-Ni amorphous alloys by dispersion of nanoscale fcc-Al particles / Y. - H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto // Materials Transactions. – 1991. – Vol. 32, N 4. – P. 331-338.
95. Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64, N 10. – P. 6044-6046.
96. Nanocrystalline Fe-(Co,Ni)-Si-B: The mechanical crystallization of amorphous alloys and the effects on electrocatalytic reactions / M. L. Trudeau, J. Y. Huot, R. Schulz [et al.] // Physical Review B. – 1992. – V. 45, N 9. – P. 4626-4636.
97. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ amorphous alloy / K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera // Acta Materialia. – 1999. – V. 47, N 3. – P. 997-1006.
98. Yoshizawa, Y. Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M = Cr, V, Mo, Nb, Ta, W) alloys / Y. Yoshizawa, K. Yamauchi // Materials Science and Engineering A. – 1991. – Vol. 133. – P. 176-179.

99. Optimization of the giant magnetoimpedance effect of Finemet-type microwires through the nanocrystallization / A. Talaat, V. Zhukova, M. Ipatov [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115, N 17. – 17A313.
100. BCC nanocrystal formation in an amorphous Co-Si-B-Fe-Nb alloy on heating / G. Abrosimova, N. Volkov, N. Orlova, A. Aronin // Materials Letters. – 2018. – Vol. 219. – P. 97-99.
101. Абросимова, Г. Е. Формирование нанокристаллов в аморфной фазе многокомпонентных систем / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. А. Волков // Физика Твёрдого Тела. – 2019. – Т. 61, № 7. – С. 1352-1357.
102. Effect of Co addition on crystallization and magnetic properties of FeSiBPCu alloy / R. Xiang, S. Zhou, B. Dong [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – Vol. 24, N 6. – P. 649-654.
103. Agudo, P. Influence of Ni on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{73.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($0 \leq x \leq 25$) alloys / P. Agudo, M Vázquez // Journal Of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97, N 2. – 023901.
104. Microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{M}_2\text{V}_2\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (M = Nb, Mo, (NbMo), (MoW)) nanocrystalline alloys / W. Lu, J. Fan, Y. Wang, B. Yan // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322, N 19. – P. 2935-2937.
105. Synthesis routes for controlling the microstructure in nanostructured $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloys / N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 434-435. – P. 252-254.
106. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys / R. V. Sundeev, A. M. Glezer, A. P. Menushenkov [et al.] // Materials and Design. – 2017. – Vol. 135. – P. 77-83.
107. Crystallization during bending of a Pd-based metallic glass detected by X-Ray microscopy / A. R. Yavari, K. Georgarakis, J. Antonowicz [et al.] // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 109, N 8. – 085501.

108. Deformation-driven catalysis of nanocrystallization in amorphous Al alloys / R. J. Hebert, J. H. Perepezko, H. Rösner, G. Wilde // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 7. – P. 1428-1433.
109. Glezer, A.M. Phase transformations «amorphization ↔ crystallization» in metallic materials induced by severe plastic deformation / A. M. Glezer, R. V. Sundeev, A. V. Shalimova // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2018. – Vol. 54, N 1. – P. 93-105.
110. Hebert, R. J. Effect of intense rolling and folding on the phase stability of amorphous Al-Y-Fe alloys / R. J. Hebert, J. H. Perepezko // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – Vol. 39, N 8. – P. 1804-1811.
111. Wilde, G. Nanocrystallization in a shear band: An in situ investigation / G. Wilde, H. Rösner // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, N 25. – 251904.
112. Аронин, А. С. Полосы сдвига в аморфных сплавах и их роль в образовании нанокристаллов / А. С. Аронин, Н. А. Волков, Е. А. Першина // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования*. – 2024. – № 1. – С. 33-40.
113. Lewandowski, J. J. Temperature rise at shear bands in metallic glasses / J. J. Lewandowski, A. L. Greer // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5. – P. 15-18.
114. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses / K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93, N 3. – 031907.
115. The influence of high-pressure torsion on the free volume and shear-band formation during the indentation of Vit105 metallic glass / V. Astanin, D. Gunderov, V. Titov, R. Asfandiyarov // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, N 8. – 1278.
116. Asadi Khanouki, M.T. Temperature rise in shear bands and its effect on crystallization behavior in bulk metallic glasses / M.T. Asadi Khanouki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 936. – 168198.
117. Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloy / R. J. Hebert, N. Boucharat, J. H. Perepezko [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 434-435. – P. 18-21.

118. 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.
119. Nanocrystallization of amorphous $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloy induced by plastic deformation / N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, N 7. – P. 823-828.
120. Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys / G. Abrosimova, D. Matveev, E. Pershina, A. Aronin // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 183. – P. 131-134.
121. Structure of AlNiGd nanocomposites with enhanced ductility produced by high pressure torsion processing / S. V. Vasiliev, A. I. Limanovskii, V. M. Tkachenko [et al.] // *Materials Science & Engineering A*. – 2022. – Vol. 850. – 143420.
122. Nanocrystal formation in light metallic glasses at heating and deformation / A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev [et al.] // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2016. – Vol. 46, N 1. – P. 53-69.
123. Severe plastic deformation induced nanocrystallization of melt-spun $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ amorphous alloy / P. Henits, Á. Révész, A.P. Zhilyaev, Zs. Kovács // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 461, N 1-2. – P. 195-199.
124. Surface morphology and formation of nanocrystals in an amorphous $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ alloy under high-pressure torsion / G. Abrosimova, O. Aksenov, N. Volkov [et al.] // *Metals*. – 2024. – Vol. 14, N 7. – 771.
125. Образование градиентной структуры при кристаллизации деформированного аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ / П. А. Ужакин, В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования*. – 2024. – № 10. – С. 106-111.
126. Kim, H. N. The effects of ultrasound on crystals: sonocrystallization and sonofragmentation / H. N. Kim, K. S. Suslick // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8, N 7. – 280.

127. Improving plasticity of the $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ bulk metallic glass via thermal rejuvenation / W. Song, X. Meng, Y. Wu [et al.] // *Science Bulletin*. – 2018. – Vol. 63, N 13. – P. 840-844.
128. Amorphous structure rejuvenation under cryogenic treatment of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys / G. Abrosimova, N. Volkov, E. Pershina [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – Vol. 528. – 119751.
129. Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses / T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95, N 24. – 245501.
130. Manipulating defects in metallic glasses via ultrasonic treatment / W. Li, C. Wang, L. Y. Li [et al.] // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2025. – Vol. 287. – 109960.
131. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction / A. R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue [et al.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, N 6. – P. 1611-1619.
132. Абросимова, Г. Е. Использование монокристаллических кювет со свойствами оптического затвора на рентгеновских дифрактометрах / Г. Е. Абросимова, И. М. Шмытько // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2018. – Т. 84, № 6. – С. 34-37.
133. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
134. Абросимова, Г. Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстинина // *Физика Твёрдого Тела*. – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 417-423.
135. ZhiLi, D. Fundamentals of crystallography, powder X-ray diffraction, and transmission electron microscopy for materials scientists / D. ZhiLi – Boca Raton, FL: CRC Press, 2022. – 287 p.
136. Flewitt, P. E. Physical methods for materials characterisation / P. E. J. Flewitt, R. K. Wild. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2017. – 750 p.

137. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон [и др.]. – М.: Мир, 1968. – 575 с.
138. Суворов, Э. В. Материаловедение. Методы исследования структуры и состава материалов / Э. В. Суворов. – М.: Юрайт, 2018. – 181 с.
139. Höhne, G. Differential scanning calorimetry / G. Höhne, W. Hemminger, H. -J. Flammersheim. – Heidelberg: Springer Berlin, 1996. – 233 p.
140. Kissinger H. E. / Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1956. – Vol. 57, N 4. – P. 217-221.
141. Ozawa T. / A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1965. – Vol. 38, N 11. – P. 1881-1886.
142. Augis, J. A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method / J. A. Augis, J. E. Bennett // Journal of Thermal Analysis. – 1978. – Vol. 13, N 2. – P. 283–292.
143. Mehra, M. Structural studies and relaxation behaviour of $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ metallic glasses / M. Mehra, R. Schulz, W. L. Johnson // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 61-62. – P. 859-864.
144. Abrosimova, G. E. / Reversible structural changes on heat treatment of amorphous Fe-B alloys / G. E. Abrosimova, A. S. Aronin // International Journal of Rapid Solidification. – 1991. – Vol. 6, N 1. – P. 29-40.
145. Абросимова, Г. Е. Эволюция структуры аморфных сплавов Co-Fe-Si-B и Fe-B при нагреве ниже температуры кристаллизации / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, В. Е. Асадчиков // Физика Металлов и Металловедение. – 1986. – Т. 62, № 3 – С. 496-502.
146. Direct observation of local atomic order in a metallic glass / A. Hirata, P. Guan, T. Fujita [et al.] // Nature Materials. – 2010. – Vol. 10. – P. 28-33.
147. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure / A.A. Kündig, M. Ohnuma, D.H. Ping [et al.] // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52, N 8. – P. 2441-2448.

148. Microstructure and thermal behavior of two-phase amorphous Ni-Nb-Y alloy / N. Mattern, U. Kühn, A. Gebert [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, N 3. – P. 271-274.
149. Abrosimova, G. Decomposition of amorphous phase in $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$ alloy above glass transition temperature / G. Abrosimova, A. Aronin, E. Ignatieva // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 449-451. – P. 485-488.
150. Phase separation in $\text{Zr}_{56-x}\text{Gd}_x\text{Co}_{28}\text{Al}_{16}$ metallic glasses ($0 \leq x \leq 20$) / J. H. Han, N. Mattern, U. Vainio [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 66. – P. 262-272.
151. Crystallization and mechanical behaviour of bulk Zr-Ti-Ni-Cu-Be metallic glasses / S. Spriano, C. Antonione, R. Doglione [et al.] // *Philosophical Magazine Part B*. – 1997. – Vol. 76, N 4. – P. 529-540.
152. High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr-Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys / L.Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, L. Schultz // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74, N 5. – P. 664-666.
153. Formation of bcc nanocrystals in Co-based amorphous alloys / G. E. Abrosimova, N. A. Volkov, E. A. Pershina [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 565. – 120864.
154. 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.
155. The effect of a coating on the crystallization of multicomponent Co-based amorphous alloys / G. Abrosimova, V. Chirkova, N. Volkov [et al.] // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, N 1. – 116.
156. Non-isothermal and isothermal crystallization kinetics and their effect on microstructure of sintered and crystallized TiNbZrTaSi bulk alloys / Y. H. Li, C. Yang, L. M. Kang [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 432. – P. 440-452.
157. 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 [et al.] // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, N 2. – 332.

158. 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 [et al.] // Metals. – 2023. – Vol. 13, N 6. – 1090.
159. 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.
160. Чиркова, В. В. 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.