## **УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Эволюция структуры аморфных сплавов

## Г.Е. Абросимова

В обзоре представлено современное состояние исследований эволюции структуры аморфных сплавов, или металлических стёкол, от исходного аморфного состояния до полностью кристаллического. Рассмотрены изменения структуры, происходящие при нагреве, деформации, облучении. Особое внимание уделено процессам, предшествующим кристаллизации. Описано расслоение однородной аморфной фазы и образование в ней областей с разным типом ближнего порядка и/или с разным составом. Проанализирована возможность управления структурой полностью или частично закристаллизованных образцов (однофазных, многофазных, нанокристаллических, с отличающейся от объёма поверхностью) с целью создания новых материалов с требуемым комплексом физических свойств.

PACS numbers: 61.05.-a, 61.46.-w, 64.70.P-, 64.75.-g

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112b.1265

## Содержание

- 1. Введение (1265).
- 2. Получение аморфных сплавов (1266).
- 3. Структурная релаксация (1267).
- 4. Методы исследования структуры (1268).
- 5. Изменения структуры аморфной фазы при внешних воздействиях (1269).

5.1. Изменения структуры при термообработке. 5.2. Изменения структуры при деформации. 5.3. Изменения структуры и свойств при облучении. 5.4. Изменения структуры при термомагнитной обработке.

- Неоднородности, возникшие в процессе получения аморфной фазы (1275).
- Эволюция структуры аморфной фазы в процессе кристаллизации (1275).
- 8. Расслоение аморфной фазы при внешних воздействиях (1277).
- Изменения свойств в процессе эволюции аморфной фазы (1278).
  9.1. Изменение температуры Кюри. 9.2. Изменения пластичности.
- 10. Управление структурой кристаллизующихся образцов (1278).
- 11. Заключение (1280).

Список литературы (1280).

## 1. Введение

Металлические сплавы впервые были получены в аморфном состоянии в 1960 г. группой под руководством профессора Дювеза [1]. Само по себе существование металлического сплава в странном, некристаллическом, состоянии было воспринято как некий курьёз, и в автор-

Г.Е. Абросимова. Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна 2, 142432 Черноголовка, Московская обл. Российская Федерация Тел. (496) 522-46-85. Факс (496) 522-81-60 E-mail: gea@issp.ac.ru

Статья поступила 7 апреля 2011 г., после доработки 10 июня 2011 г.

ском составе первой публикации Дювез выставил вперёд своих студентов, "спрятавшись" за ними. Работа [1] считается первой публикацией, в которой упоминаются аморфные металлические сплавы, или металлические стёкла. На самом деле ещё в 1959 г. в Днепропетровске Мирошниченко и Салли [2] продемонстрировали возможность получения металлических сплавов в некристаллическом состоянии. Как бы то ни было, появление работы [1] спровоцировало бурный рост публикаций, касающихся как развития многочисленных методов аморфизации, так и исследования структуры и свойств столь необычных объектов. Большой интерес к металлическим стёклам в значительной степени сохраняется до настоящего времени и связан как с необычной структурой и, в ряде случаев, уникальными свойствами, так и с возможностью получения из аморфных сплавов популярных ныне нанокристаллических материалов.

Свойства аморфных сплавов отличаются от свойств кристаллических материалов того же состава [3]. Так, например, аморфные сплавы на основе железа обладают высокой прочностью. В сплавах на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твёрдость (HV) может достигать значений > 1000, а предел прочности — выше 4,0 ГН м<sup>-2</sup>. Эти значения больше, чем максимальные значения прочности и твёрдости используемых в настоящее время металлических материалов. Прочность проволоки из некоторых аморфных сплавов на основе железа примерно на 1,0 ГН м<sup>-2</sup> выше прочности так называемой рояльной проволоки. Значения отношения предела текучести к модулю Юнга,  $\sigma/E$ , для аморфных сплавов равны 0,02-0,03, что составляет почти половину от значения  $\sigma/E = 0.05$ , отвечающего теоретической прочности. Это существенно выше, чем для наиболее прочных из используемых ныне металлических материалов, для которых  $\sigma/E$  составляет всего лишь  $10^{-5} - 10^{-2}$ . Среди аморфных сплавов есть магнитожёсткие и магнитомягкие, коррозионно-стойкие и другие материалы.

С точки зрения промышленного использования наибольший интерес вызывают магнитные свойства

аморфных сплавов. Было установлено, например, что сплавы на основе железа обладают очень хорошими магнитными свойствами: малой коэрцитивной силой  $(0,5-1 \text{ A m}^{-1})$  и высокой намагниченностью насыщения, превышающей 1,4 Тл. Ещё более высокие характеристики были получены на сплавах Со<sub>70</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> [4] и сплавах системы Со-Fe-P-В [5], обладающих практически нулевой магнитострикцией. Магнитомягкие свойства аморфных сплавов могут быть улучшены путём релаксационных отжигов, отжигов в магнитном поле. В целом основными характеристиками магнитомягких аморфных сплавов на основе железа, кобальта и никеля являются: высокие значения остаточной индукции и низкие потери на перемагничивание; высокие значения магнитной проницаемости при высокой (большое содержание железа) или близкой к нулю (большое содержание кобальта) магнитострикции. Магнитные свойства могут быть также повышены при введении легирующих элементов, при этом значения магнитной проницаемости могут достигать 120000 [6].

Аморфные металлические сплавы могут использоваться в качестве основы для создания нанокристаллических материалов. Благодаря экстремально малым размерам зерна структура нанокристаллических материалов характеризуется большой объёмной долей границ зёрен и межфазных границ, которые могут в значительной степени определять разнообразные физические и химические свойства материала. Было установлено, что многие свойства нанокристаллических материалов кардинально отличаются и от свойств обычных поликристаллов, и от свойств аморфных сплавов [7]. Например, нанокристаллические материалы могут иметь высокую прочность и твёрдость, хорошую пластичность и вязкость, пониженные упругие модули, более высокие коэффициенты диффузии, большие теплоёмкость и коэффициент термического расширения, а также лучшие магнитные свойства по сравнению с обычными материалами. Нанокристаллические сплавы не только обладают гистерезисными магнитными свойствами на уровне лучших кристаллических (типа пермаллоев) и аморфных (сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией) сплавов, но одновременно имеют высокую индукцию насыщения, сравнимую с индукцией насыщения высококремнистых электротехнических сталей. Материалы другой группы – лёгкие нанокристаллические сплавы на основе алюминия — относятся к высокопрочным [8-11], значения предела текучести в сплавах на основе алюминия, содержащих 6-15 % переходного металла (Fe или Ni) и несколько процентов редкоземельного металла, достигают 1,6 ГПа [12] при достаточно хорошей пластичности. Следует также отметить, что хотя эти значения прочности сопоставимы с прочностью инструментальной стали, удельный вес сплавов на основе алюминия примерно втрое меньше.

Таким образом, получение аморфных сплавов оказалось важным шагом как в исследовании неравновесных процессов, происходящих в твёрдых телах, так и в создании новых материалов — и аморфных, и нанокристаллических. Фазовые превращения, происходящие, например, при нагреве аморфных сплавов, имеют ряд особенностей. В качестве одной из них можно привести обычную кристаллизацию аморфной фазы. При затвердевании переход из жидкой фазы (расплава) в кристаллическую сопровождается выделением тепла, которое разогревает образец и при недостаточно быстром теплоотводе может остановить процесс кристаллизации. Тепло выделяется и при кристаллизации аморфной фазы (являющейся замороженной жидкостью), однако в этом случае разогрев окружающего образовавшийся кристаллик материала ускорит процесс кристаллизации и, при достаточно медленном теплоотводе, может сделать эту реакцию самоускоряющейся (взрывная кристаллизация). Управление параметрами кристаллизации в ряде случаев позволяет создавать структуры с большим или малым размером зерна, равноосной или существенно неравноосной формой кристаллов, содержащей стабильные или метастабильные фазы. Такие структуры, естественно, будут обладать разными свойствами. Однако для создания структуры, обеспечивающей требуемый комплекс физических свойств, необходимо понимание процессов, происходящих в аморфных материалах при различного рода воздействиях. Эволюции структуры аморфных сплавов при нагреве, деформации и т.д. и посвящён настоящий обзор.

## 2. Получение аморфных сплавов

Наиболее широко распространённым способом получения металлических стёкол является скоростная закалка расплава на движущуюся подложку, когда однородный металлический расплав охлаждается (в зависимости от метода закалки) со скоростью  $10^6 - 10^9$  К с<sup>-1</sup>. Охлаждение с такими скоростями приводит к тому, что при комнатной температуре фиксируется (замораживается) структура жидкости и образец является некристаллическим.

При обычном медленном охлаждении до температуры затвердевания T<sub>m</sub> жидкость кристаллизуется. Однако известно, что при быстром охлаждении зарождение и рост кристаллов подавляются и кристаллизации не происходит даже ниже T<sub>m</sub>: образуется переохлаждённая жидкость. Кроме того, при понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает (соответственно увеличивается вязкость и уменьшается коэффициент диффузии) и, в конце концов, движение атомов прекращается. В этом случае протекание кристаллизации и образование периодических атомных конфигураций невозможно — возникает твёрдое тело с таким же расположением атомов, как в переохлаждённой жидкости. Такое неравновесное твёрдое состояние называют состоянием стекла, а температуру, при которой происходит затвердевание, — температурой стеклования T<sub>g</sub>. Температуру стеклования часто определяют как температуру, при которой вязкость переохлаждённой жидкости достигает значения  $\eta = 10^{12} \text{ Пз с.}$ 

Структура аморфной фазы зависит от температуры расплава перед закалкой, поскольку замораживается именно та структура жидкости, которая характерна для данной температуры. Не касаясь подробно особенностей изменения структуры расплава с температурой, следует отметить главное: структура металлического стекла аморфная, в ней отсутствуют какие-либо признаки дальнего порядка.

Далеко не все сплавы могут быть получены в аморфном состоянии. Обычно рассматривают три критерия, обусловливающих бездиффузионное затвердевание (без разделения компонентов) [13]: • термодинамический критерий, основанный на представлении о температуре  $T_0$ , зависящей от состава, при которой твёрдая и жидкая фаза одного и того же состава имеют одинаковую свободную энергию;

• морфологический критерий, определяющий, при каких скорости поверхности раздела и термических градиентах поверхность раздела является морфологически стабильной, т.е. не образуется ячеек или дендритов и происходит бездиффузионное затвердевание;

• тепловой критерий, в соответствии с которым требуется сверхпереохлаждение, соответствующее степени переохлаждения жидкости перед началом зарождения твёрдой фазы, достаточной для затвердевания всего расплава даже при отсутствии дальнейшего отвода тепла, без выделения скрытой теплоты, вызывающей разогрев образца до равновесной температуры плавления.

Ещё одним важным моментом при формировании аморфной структуры являются условия, необходимые для подавления кристаллизации, а именно кинетический и структурный критерии стеклообразования. Первый связан со скоростью охлаждения, необходимой для предотвращения образования любых кристаллических зародышей по чисто кинетическим соображениям. Главным условием образования аморфной фазы является невозможность образования кристаллов в процессе быстрого охлаждения. Был проведён ряд расчётов [14, 15], и стандартным критерием образования аморфной фазы принято считать тот факт, что после охлаждения объёмная доля кристаллической фазы не должна превышать 10<sup>-6</sup>. Кинетический критерий по-разному работает в разных системах и зависит, в частности, от скорости диффузии компонентов сплава. Структурный критерий определяется целой группой факторов, таких как соотношение размеров атомов компонентов, энтальпия образования пар, электронная концентрация (критерий Нагеля – Таука [16]), величина свободного объёма и, наконец, тип ближнего порядка в системе.

Структуру аморфной фазы в металлических стёклах пытались описать различными моделями. Первой моделью была модель хаотической плотной упаковки жёстких сфер [17], с помощью которой удавалось достаточно успешно описывать функции распределения атомов в аморфной структуре. Позже эта модель была усовершенствована путём введения межатомных потенциалов (модель мягких сфер), что позволило строить парные функции распределения атомов [18] с более реалистическими значениями положения и интенсивности основной части и плеча второго максимума функции распределения. Помимо моделей хаотической упаковки сфер и микрокристаллической модели, предполагавшей, что структура состоит из экстремально мелких кристаллов, обсуждался целый ряд промежуточных или комбинированных вариантов. Все эти модели объединяло предположение об однородности структуры. В действительности ситуация оказалась более сложной, и ни одна из предложенных моделей не позволяла описать эволюцию аморфной структуры при различных воздействиях.

В последующие годы исследования структуры металлических стёкол велись довольно активно как прямыми способами (методами рентгенографии, нейтронографии, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии), так и косвенными — на основе изучения ранних стадий кристаллизации аморфной фазы после различного рода воздействий. Необходимо отметить,

что второй подход оказался весьма плодотворным и позволил выявить ряд особенностей, связанных со структурными превращениями в аморфной фазе.

## 3. Структурная релаксация

Важно отметить, что структура аморфной фазы непосредственно после закалки расплава является существенно неравновесной. В исходном состоянии она не является метастабильной и обычно релаксирует к состоянию с локальным минимумом свободной энергии (метастабильному). Различают обратимую и необратимую структурную релаксацию. Обратимая релаксация является начальным быстро протекающим процессом, за которым следует более медленная необратимая релаксация. Обратимую структурную релаксацию связывают с изменением химического ближнего порядка, необратимую — с изменением топологического ближнего порядка. Необратимым образом при релаксации меняются объём, вязкость, диффузионная подвижность, охрупчивание, обратимо может изменяться наведённая магнитная анизотропия, а такие характеристики, как модуль Юнга, теплоёмкость, коэрцитивная сила, температура Кюри, внутреннее трение в зависимости от состава сплава могут меняться и обратимо, и необратимо [19]. Скорость релаксации зависит, в частности, и от свободного объёма: чем меньше свободный объём, тем медленнее идут любые структурные перегруппировки. Процессы структурной релаксации исследовались на примере сплава Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> [20, 21] и др.

Поскольку аморфные сплавы получают закалкой расплава со скоростями  $10^6 - 10^9$  К с<sup>-1</sup>, структура такой "замороженной жидкости" является неравновесной. При комнатной температуре в зависимости от скорости охлаждения закалённые фазы находятся в разном структурном состоянии.

Из рисунка 1 видно, что возникающие в ходе быстрого и замедленного охлаждения соответственно аморфные фазы G<sub>f</sub> и G<sub>s</sub> различаются по структуре. Первая имеет высокую температуру стеклования и больший объём, вторая — низкую температуру стеклования и меньший объём. При увеличении скорости закалки температура стеклования повышается. Выше этой температуры вещество находится в жидком состоянии (переохлаждённая жидкость). Таким образом, температура стеклования соответствует превращению стекло -> жидкость. При нагреве происходит изменение фазы G<sub>f</sub> так, как показано на рис. 1. Вначале при температуре  $T_{\rm R}$  структура из состояния G<sub>f</sub> переходит в более стабильное состояние G<sub>s</sub>. Этот переход и носит название структурной релаксации. При этом нестабильные атомные конфигурации, возникающие в момент аморфизации при закалке, переходят в стабильные конфигурации посредством небольших атомных смещений, в результате чего уменьшается свободный объём и, следовательно, также уменьшается и общий объём. Следует отметить, что смещения атомов в процессе структурной релаксации меньше межатомных расстояний и происходят они в локальных областях.

Кроме того, при достаточно высокотемпературном нагреве появляется возможность для перемещения атомов на бо́льшие расстояния (диффузия) и начинается процесс кристаллизации. На рисунке 1 начало кристаллизации соответствует температуре  $T_x$ . Видно, что при этом удельный объём резко уменьшается. В большинстве



**Рис. 1.** Изменение объёма при нагреве аморфной фазы: *1* — быстро охлаждённая фаза, *2* — медленно охлаждённая фаза, *3* — кристаллическая фаза, *4* — переохлаждённая жидкость; *5* — жидкость.

аморфных сплавов кристаллизация начинается ниже  $T_{\rm g}$  (линия  $H_{\rm a}$ ), но аморфное состояние ещё стабильно, так как кристаллизация заканчивается выше температуры  $T_{\rm g}$  (линия  $H_{\rm b}$ ).

Превращения, происходящие при нагреве аморфных сплавов, можно грубо разделить на два типа: структурную релаксацию и кристаллизацию. Однако в реальных сплавах структурные изменения при нагреве весьма разнообразны и их нельзя свести к этим двум типам превращений. Эгами [22], рассматривая структурную релаксацию, предложил учитывать следующие три типа структурных изменений в аморфной фазе.

1. Значительное уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объёма).

2. Изменение параметров геометрического (топологического) ближнего порядка.

3. Изменение параметров химического ближнего порядка.

Изменения, соответствующие типу 1, являются одним из процессов структурной релаксации. Полагают, что структурные изменения 2 и 3 предшествуют кристаллизации. Например, как показал Масумото [23], перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллические кластеры, соответствующие процессу типа 2, а фазовое расслоение, обнаруженное Ченом [24], как полагают, соответствует процессу типа 3.

Таким образом, поскольку процессы, происходящие при нагреве, могут сложным образом накладываться друг на друга, разделить их довольно трудно. Важно, однако, что в результате структурной релаксации исходная аморфная структура изменяется. При использовании различных воздействий структуру аморфной фазы можно сделать существенно неоднородной. В качестве воздействий можно использовать нагрев, деформацию, облучение, магнитную обработку.

## 4. Методы исследования структуры

Прежде чем перейти к примерам изменения структуры при внешних воздействиях, следует остановиться на

наиболее часто используемых методиках регистрации структурных изменений. В первую очередь к ним относятся рентгенография и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов.

Одним из наиболее информативных, хотя и достаточно трудоёмких методов исследования аморфной структуры является метод рентгенографии. На рисунке 2 показаны рентгенограммы серии аморфных сплавов системы Ni – Mo – В (область первого диффузного гало). Видно, что положение диффузного максимума зависит от химического состава сплава и связано с радиусом первой координационной сферы  $R_1$  соотношением Эренфеста [25]

$$2R_1\sin\theta = 1,23\,\lambda\,,\tag{1}$$

где  $\lambda$  — длина волны используемого излучения,  $\theta$  — дифракционный угол.

Положения максимумов интенсивности рассеяния определяют радиус первой координационной сферы *R*<sub>1</sub>, причём

$$R_1 = \frac{7,73}{S_{1\,\text{max}}} = \frac{14,06}{S_{2\,\text{max}}} = \frac{20,46}{S_{3\,\text{max}}} \dots,$$
(2)

где  $S_{1 \max} = 4\pi (\sin \theta / \lambda)$  — волновой вектор, соответствующий первому (второму, третьему, ...) максимуму кривой интенсивности,  $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны используемого излучения [20]. Поскольку для металлических стёкол первый максимум значительно интенсивнее всех последующих, радиус первой координационной сферы обычно определяют по его положению.

Изменение положения диффузного максимума при каких-либо воздействиях свидетельствует об изменении радиуса первой координационной сферы, т.е. состава аморфной фазы. В тех случаях, когда аморфная фаза расслаивается на две (или более) аморфные фазы (области с разным компонентным составом и/или разным ближним порядком), форма диффузного максимума будет искажаться, от появления плеча до разделения на два (или более) максимума [26].

Определённые трудности возникают в том случае, когда исследуемые образцы содержат и аморфную, и



Рис. 2. Дифрактограммы исходных аморфных сплавов:  $l = (Ni_{70}Mo_{30})_{95}B_5$ ,  $2 = (Ni_{70}Mo_{30})_{90}B_{10}$ ,  $3 = (Ni_{65}Mo_{35})_{90}B_{10}$ ,  $4 = Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ .

кристаллическую фазу и исследователю необходимо выделить информацию, связанную с одной из них. Для многофазных образцов, содержащих разные кристаллические фазы, можно использовать ряд компьютерных программ (например, PCW23 [27]), основанных на сравнении экспериментальной и расчётной дифракционной картины. Для вычисления интенсивности рассеяния рентгеновских лучей используется известная формула [28]

$$I = I_0 A(\mu, \theta) L(\theta) P(\theta) F^2(\text{hkl}) \exp(-2M) pV, \qquad (3)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка,  $A(\mu, \theta)$  фактор поглощения,  $L(\theta) P(\theta)$  — комбинированный угловой фактор,  $\exp(-2M)$  — температурный фактор, p — фактор повторяемости плоскостей, V — облучаемый объём образца и, наконец,  $F^2(hkl)$  — структурный фактор, зависящий от положения атомов в кристаллической решётке. При использовании этого метода, естественно, необходимо знать положения атомов в той или иной структуре. В кристаллической структуре положения атомов в решётке обычно известны, поэтому подобные программы используются довольно широко.

Такой подход неприемлем для исследования аморфных материалов, поскольку положения атомов в структуре неизвестны. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой определяется формулой [25]

$$I(S) = NF^{2}(S) \left\{ 1 + \int_{0}^{\infty} 4\pi R^{2} \left[ \rho(R) - \rho_{0} \right] \frac{\sin(SR)}{SR} \, \mathrm{d}R \right\},$$
(4)

где N — полное число атомов в единице объёма, F(S) амплитуда рассеяния,  $\rho(R)$  — число атомов в единице объёма, находящихся на расстоянии R от выбранного атома,  $\rho_0$  — среднее число атомов в единице объёма, S волновой вектор. Как отмечалось выше, до настоящего времени не существует модели, которая адекватно описывала бы положения атомов в аморфной структуре. Поэтому возникают серьёзные трудности при моделировании кривой рассеяния аморфной структуры.

При анализе дифрактограмм образцов, содержащих и аморфную, и кристаллическую фазу, чаще всего используется подход, предложенный S. Huang [29] и основанный на сравнении интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз. В этом случае объёмная доля кристаллической фазы, V<sub>c</sub>, может быть определена из простого соотношения:

$$V_{\rm c} = \frac{I_{\rm c}}{I_{\rm c} + \alpha I_{\rm am}} \,, \tag{5}$$

где  $I_c$  и  $I_{am}$  — интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы соответственно,  $\alpha$  константа. Конечно, необходимо учитывать, что в случае аморфно-кристаллических образцов происходит неизбежное сравнение рассеяния от аморфной фазы с дифракцией от фазы кристаллической и параметр  $\alpha$  заметно различается в разных системах [30, 31], но при сопоставимой доле аморфной и кристаллической фаз этот подход является достаточно корректным [32].

Ещё одним активно используемым методом исследования является метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность изучения неоднородностей в структуре разупорядоченных систем, какими и являются металлические стёкла. В абсолютно однородной среде малоугловое рассеяние отсутствует и картина рассеяния заметно меняется при появлении в структуре каких-либо неоднородностей электронной плотности. Исследования эволюции картины малоуглового рассеяния позволяют установить как появление неоднородностей в структуре, так и их изменение (количество, размер, возможное распределение по размерам, относительное изменение электронной плотности по сравнению с матрицей и т.д.).

Как известно [33], интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в малоугловом диапазоне определяется формулой Гинье,

$$I(q) = I_0 \exp\left(\frac{q^2 r_g^2}{3}\right),\tag{6}$$

где  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  — волновой вектор рассеяния,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\theta$  — угол рассеяния излучения,  $r_{\rm g}$  — радиус инерции. Путём построения графика Гинье — зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$  — по тангенсу угла наклона прямой  $r_{\rm g}^2 \sim \ln(q)/q^2$  можно определить размер и форму рассеивающей частицы. При анализе кривых малоуглового рассеяния используется анализ инвариантов, в частности, так называемый инвариант Порода,

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) \, \mathrm{d}q = 2\pi^2 \int_V \rho^2(\mathbf{r}) \, \mathrm{d}\mathbf{r} \,, \tag{7}$$

который пропорционален квадрату контраста частицы  $\pi(\mathbf{r})$  относительно матрицы (разнице в электронной плотности). При условии однородности распределения частиц можно также определить и занимаемый ими объём. Поэтому применение метода малоуглового рассеяния даёт возможность анализа структуры аморфных фаз.

Таким образом, исследуя изменения кривых рентгеновского рассеяния, можно проследить за эволюцией структуры аморфной фазы.

И, несомненно, важным методом исследования эволюции структуры аморфных сплавов является просвечивающая электронная микроскопия, и особенно высокоразрешающая электронная микроскопия.

# 5. Изменения структуры аморфной фазы при внешних воздействиях

В связи с вышесказанным, можно рассмотреть различные случаи изменения структуры аморфного сплава в пределах аморфного состояния.

## 5.1. Изменения структуры при термообработке

При нагреве аморфные сплавы кристаллизуются, однако нередко кристаллизации предшествует расслоение аморфной фазы на области разного химического состава и с разным ближним порядком — образование двух и более аморфных фаз. Эти фазы, как правило, не имеют чёткой границы раздела, и при превращении могут проявляться особенности спинодального распада [34]. При исследовании структуры сплавов системы Pd – Au – Si [35] было показано, что расслоение зависит от химического состава и в исследованной системе тенденция к расслоению возрастает при увеличении концентрации золота. Авторы установили, что в сплаве состава Pd<sub>0,8</sub>Au<sub>0,035</sub>Si<sub>0,165</sub> происходит расслоение аморфной фазы по механизму зарождения и роста, позже при кристаллизации образуется ГЦК (гранецентрированная кубическая) фаза, распределённая в аморфной фазе (первичная кристаллизация). Состав Pd<sub>0,74</sub>Au<sub>0,08</sub>Si<sub>0,18</sub> после расслоения кристаллизуется с образованием двух кристаллических фаз, которые формируются друг за другом,

стекло  $\to T_{\rm g} \to$  расплав  $\to$  однородный ГЦК твёрдый раствор;

стекло  $\rightarrow T_g \rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  фазовое расслоение  $\rightarrow$  кристаллическая фаза + расплав  $\rightarrow$  вторая кристаллическая фаза;

стекло —  $T_g$  — расплав — фазовое расслоение — две жидкие фазы — две кристаллические фазы.

Авторы также заключили, что, по меньшей мере на ранних стадиях, распад является спинодальным с длиной концентрационной волны около 20 нм.

В качестве примеров наблюдения изменений структуры при термообработке аморфной фазы следует указать ряд работ. Так, например, в сплаве Pd-Au-Si исходная аморфная фаза была однородной, однако после отжига при 400 °С наблюдалось фазовое разделение на области с разным элементным составом [35]. В сплаве  $(Mo_{0,6}Ru_{0,4})_{100-x}B_x$  [36] было обнаружено, что до начала кристаллизации происходит формирование химических сегрегаций, а на примере сплава Fe<sub>67</sub>Co<sub>18</sub>B<sub>14</sub>Si было показано, что исходная аморфная фаза однородна, но после нагрева до температур 400-600 К образуются области, обогащённые бором, и области состава Fe-Co [37], т.е. области с разным типом ближнего порядка. Ближний порядок в аморфной фазе, естественно, зависит от химического состава, и его изменения с составом исследовались рядом авторов. Например, в работе [38] были исследованы изменения структуры аморфного сплава ( $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ )<sub>1-x</sub> $B_x$  при изменении содержания бора от 0 до 25 ат. % и было показано, что при  $x \approx 0.05$ происходит изменение типа ближнего порядка.

Эволюция структуры аморфной фазы зависит от температуры. Нагрев и отжиг металлических стёкол могут осуществляться в двух разных температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования. Выше температуры стеклования аморфная фаза находится в состоянии переохлаждённой жидкости, ниже — в собственно аморфном состоянии. Известно, что при переходе через температуру стеклования  $T_g$  резко меняются свойства материала (вязкость, энтальпия, теплоёмкость, удельный объём и др.) [6], что приводит к существенным различиям в процессах диффузионного массопереноса в этих температурных интервалах и, в свою очередь, к изменениям в структуре.

Поэтому наибольший интерес, на наш взгляд, представляет сравнение изменений структуры в одном и том же сплаве, происходящих выше и ниже температуры стеклования. Для сравнения рассмотрим сплавы на основе никеля: Ni-Mo-P и Ni-Mo-B.

**5.1.1. Аморфный сплав** Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. Температура стеклования ( $T_g = 430$  °C при скорости нагрева образца 20 К мин<sup>-1</sup>) этого сплава ниже температуры кристаллизации ( $T_x = 457$  °C) [38], что позволяет исследовать изменения структуры как в состоянии переохлаждённой жидкости (выше  $T_g$ ), так и в аморфном состоянии (ниже  $T_g$ ).

Нагрев выше температуры стеклования приводит к заметному изменению структуры аморфной фазы. На



Рис. 3. Структура исходного аморфного образца Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub>.



Рис. 4. Структура образца  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , отожжённого выше  $T_g$ .

рисунках 3 и 4 приведены электронно-микроскопические изображения структуры исходного (см. рис. 3) и отожжённого выше  $T_g$  (см. рис. 4) образцов [39]. При электронно-микроскопических исследованиях фольг, приготовленных в одинаковых условиях, в отожжённом образце, в отличие от исходного, наблюдается ярко выраженный пятнистый контраст.

На рисунке 5 показаны рентгенограммы исходного и отожжённого выше Tg образцов. Положение диффузного максимума исходного аморфного образца соответствует d = 0,205 нм (S = 4,88 нм<sup>-1</sup>). После отжига форма диффузного максимума искажается. Анализ дифракционной картины показал, что наблюдаемый максимум может быть описан двумя гауссианами, хотя, конечно, наблюдаемая дифракционная картина лучше описывается бо́льшим количеством гауссианов, т.е. структура образца может быть охарактеризована целым набором первых координационных сфер с непрерывно меняющимся радиусом. При анализе структуры аморфного сплава методом микромикродифракции было установлено, что вектор рассеяния, соответствующий максимуму интенсивности диффузного гало от аморфной фазы, меняется от одной области образца к другой. Максимальное изменение вектора рассеяния S ( $S = 2 \sin \theta / \lambda$ , где  $\theta$  угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны) составляло 0,1 нм<sup>-1</sup>.

Таким образом, наблюдаемые области пятнистого контраста и матрица описываются разными векторами рассеяния, что свидетельствует о различии ближнего порядка в светлых и тёмных областях.

При дальнейшем нагреве кристаллизация начинается в местах, которые выглядят на микрофотографиях более



**Рис. 5.** Рентгенограммы исходного (1) и отожжённого выше  $T_g$  (2) образцов сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub>.

светлыми. В этих местах образуются кристаллы ГЦК твёрдого раствора Мо в Ni размером 20–30 нм, причём кристаллы часто непосредственно контактируют друг с другом (рис. 6).

Если термообработка проводится ниже температуры стеклования, то изменений в структуре аморфной фазы не наблюдается. Структура образца, отожжённого при 400 °C в течение 1 ч (ниже температуры стеклования), содержит аморфную фазу и кристаллические эвтектические колонии, состоящие из двух фаз (рис. 7). Как видно на рис. 7, аморфная матрица на микрофотографии имеет равномерный контраст без каких-либо особенностей. При кристаллизации, как было сказано, образуются эвтектические колонии и структура коренным образом отличается от наблюдаемой выше температуры стеклования.

Таким образом, выше температуры стеклования в аморфной фазе происходят процессы, приводящие к возникновению областей размером около 100 нм, имеющих разный контраст на электронно-микроскопических изображениях. Состав "светлых" областей соответствует твёрдому раствору Мо в Ni, и, хотя здесь образуется несколько кристаллов, межзёренных областей аморфной матрицы нет и нанокристаллы граничат непосред-



**Рис. 6.** Структура образца  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , закристаллизованного выше  $T_{g}$ .



**Рис. 7.** Структура образца  $\mathrm{Ni}_{70}\mathrm{Mo}_{10}\mathrm{P}_{20},$  закристаллизованного ниже  $T_\mathrm{g}.$ 

ственно друг с другом. Очевидно, эти области кристаллизуются по полиморфному механизму, т.е. без изменения химического состава. Проведённые оценки состава твёрдого раствора по величине параметра решётки ГЦКфазы в рамках закона Вегарда позволили установить, что содержание молибдена в твёрдом растворе составляет ~ 12 ат.%. Это значение соответствует равновесной растворимости Мо в Ni при температуре отжига.

При кристаллизации ниже температуры стеклования механизм кристаллизации иной: происходит эвтектическая кристаллизация с образованием колоний. В этом случае перераспределение компонентов перед началом кристаллизации незначительно или вообще не происходит.

Таким образом, выше и ниже температуры стеклования структура аморфной фазы при нагреве меняется поразному, что приводит к образованию разной кристаллической структуры и, естественно, к разным физическим свойствам.

**5.1.2.** Аморфный сплав Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>B<sub>20</sub> [40]. В этом сплаве температура стеклования тоже ниже температуры кристаллизации. При нагреве аморфного сплава выше температуры стеклования происходит увеличение полуширины диффузного максимума на дифрактограммах. Это изменение дифракционной картины аналогично описанному выше изменению дифракционной картины аморфного сплава Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. В сплаве с фосфором процесс фазового расслоения проявлялся в увеличении полуширины диффузного максимума, который по мере протекания процесса искажался, что было обусловлено образованием аморфных областей с разной концентрацией компонентов, кристаллизовавшихся впоследствии с образованием разных фаз.

В сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  изменение дифракционной картины также обусловлено появлением областей разного химического состава. В этом случае наблюдаемый диффузный максимум представляет собой суперпозицию близко расположенных диффузных пиков. В этом сплаве происходит концентрационное перераспределение компонентов с образованием областей, обогащённых и обеднённых молибденом (перераспределение бора не может вызвать столь заметного изменения полуширины пика). Таким образом, перед началом кристаллизации аморфная фаза неоднородна и состоит из областей с повышенной и пониженной концентрацией молибдена (и, возможно, бора).



**Рис. 8.** Дифрактограмма сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  после отжига при 500 °C.

Кристаллизация сплава выше температуры стеклования приводит к образованию одновременно трёх кристаллических фаз: двух гранецентрированных кристаллических фаз с параметрами решётки 0,3597 и 0,3541 нм, а также орторомбической фазы Ni<sub>3</sub>B (рис. 8). ГЦК-фазами являются Ni и твёрдый раствор молибдена в никеле Ni(Mo). Согласно результатам анализа методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) в геометрии на просвет, состав твёрдого раствора соответствует Ni<sub>85</sub>Mo<sub>15</sub>. По мере протекания процесса кристаллизации параметр решётки этой фазы немного уменьшается, что связано с уменьшением концентрации молибдена в решётке никеля.

При кристаллизации все три фазы образуются практически одновременно. Размер кристаллов не превышает 50 нм. На рисунках 9, 10 показаны изображения нанокристаллов Ni и твёрдого раствора молибдена в никеле Ni(Mo), образующихся выше температуры стеклования.

Видно, что каждый нанокристалл окружён аморфной матрицей. Исследования структуры методами просвечивающей высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что образование всех трёх фаз идёт независимо друг от друга. Естественно предположить, что образование каждой из кристаллических фаз происходит в "своей"



**Рис. 9.** Изображение нанокристалла Ni, образующегося в сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  выше температуры стеклования.



Рис. 10. Изображение нанокристалла твёрдого раствора молибдена в никеле Ni(Mo), образующегося в сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  выше температуры стеклования.



Рис. 11. Электронно-микроскопическое изображение структуры образца аморфного сплава  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$  после двухчасового отжига при температуре 733 К (ниже  $T_g$ ).

концентрационной области, т.е. образование кристаллических фаз в каждой из концентрационных областей может происходить по полиморфному механизму без изменения химического состава. Такой характер кристаллизации обусловлен изменениями структуры аморфной фазы, предшествующими кристаллизации и обеспечивающими формирование аморфных областей с "нужным" композиционным упорядочением.

Ниже температуры стеклования, предшествующего кристаллизации, фазового расслоения не наблюдается, кристаллизация носит ярко выраженный эвтектический характер. На рисунке 11 показана структура, образующаяся при кристаллизации ниже температуры стеклования.

Таким образом, в сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}B_{20}$ , как и в сплаве  $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ , структуры, образовавшиеся выше и ниже температуры стеклования, заметно различаются.

Результаты, свидетельствующие о развитии неоднородности в аморфной матрице, были получены и при исследовании аморфных сплавов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. В аморфном сплаве Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> при отжиге наблюдался рост интенсивности малоуглового рассеяния, в процессе отжига при температуре 653 К в течение 10 мин размер областей неоднородности увеличивался от 6 до 12 Å [41]. В этом сплаве заметное увеличение интенсивности малоуглового рассеяния при нагреве до наступления кристаллизации было обнаружено также в [42, 43]. Рост интенсивности малоуглового рассеяния в пределах аморфного состояния наблюдали в сплавах Fe-P-C, Fe-B, Pd-Au-Si [44] и других, а, например, в аморфных сплавах систем Си-Ті и Ni-Y малоугловое рассеяние в пределах аморфного состояния обнаруживалось на составах, которые не соответствовали имеющимся на диаграммах состояния кристаллическим фазам. Малоугловое рассеяние отсутствовало в тех случаях, когда состав аморфной фазы соответствовал составу выделяющихся кристаллических фаз [45]. Интенсивность малоуглового рассеяния растёт с увеличением температуры или времени отжига. Во всех случаях рост интенсивности был обусловлен образованием областей неоднородности электронной плотности, т.е. областей с отличным от матрицы химическим составом и/или ближним порядком (областей аморфной фазы другого состава).

Использование только одного метода малоуглового рассеяния не позволяет определить природу областей неоднородности электронной плотности, однако иногда это удаётся сделать с привлечением метода высокоразрешающей электронной микроскопии. Так, при одновременном использовании этих двух методов для исследования аморфного сплава системы Fe-B было показано, что появление малоуглового рассеяния связано с формированием в аморфной структуре областей с отличным от матрицы типом ближнего порядка, являющихся зародышами фазы Fe<sub>3</sub>B, образующейся при последующей кристаллизации [46].

Изменения структуры аморфной фазы при термообработке не обязательно носят характер расслоения. При определённых условиях с изменением температуры может меняться тип ближнего порядка [47, 48]. Так, например, в аморфных сплавах системы Fe – B в зависимости от температуры ближний порядок аморфной фазы может меняться от упаковки типа орторомбического борида Fe<sub>3</sub>B пространственной группы Pnma до упаковки типа тетрагонального борида Fe<sub>3</sub>B пространственной группы P4<sub>2</sub>/n. При последующей кристаллизации образуется борид того типа, ближний порядок которого имела аморфная фаза перед началом кристаллизации.

### 5.2. Изменения структуры при деформации

Структура аморфной фазы может заметно меняться не только при нагреве, но и при деформационном воздействии. Вопрос о возможном изменении структуры под действием деформации возник практически в самом начале исследований аморфных сплавов. В качестве примера можно привести обзор К. Пампилло [49], в котором рассматривались деформация путём гомогенного и негомогенного течения, процессы разрушения, влияние на них температуры и состава аморфных металлических сплавов. Так, например, при исследовании прокатанных лент сплава Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> наблюдалось смещение положения первого пика структурного фактора в сторону меньших углов [23]. Однако в то время специальных исследований изменения структуры не проводилось. Тем не менее следует отметить важный факт, установленный практически сразу при изучении механических свойств аморфных сплавов: пластическая деформация аморфных сплавов при низких температурах и умеренных нагрузках

В последние годы появилась группа интересных работ, посвящённых изучению эволюции структуры непосредственно в процессе деформации аморфных сплавов на основе циркония. Исследования структуры проводились на синхротронном источнике под действием растяжения in situ, что позволило обнаружить изменения структуры, происходящие при упругой деформации [50-52]. Авторы работ показали, что в отсутствие пластической деформации растяжение приводит к изменению расстояния между атомами в аморфной структуре, причём эти изменения зависят от ориентации приложенного напряжения. Аморфные сплавы на основе циркония хрупкие и практически не претерпевают пластической деформации, поэтому в работах рассматривалась только область упругой деформации. В то же время интересно было бы установить, могут ли обнаруженные ими изменения структуры сохраняться при снятии напряжения и существуют ли они при пластической деформации. Такие исследования были проведены нами на аморфном сплаве Pd40Ni40P20. В качестве метода деформирования использовалась многократная прокатка, а исследования структуры деформированного образца проводились вдоль и поперёк направления прокатки [53].

В результате проведённых исследований было обнаружено, что, в отличие от исходных аморфных образцов, после деформации структура образца становится анизотропной. На рисунке 12 показана дифрактограмма образца после прокатки со степенью деформации 38 %. Помимо диффузных кривых рассеяния от аморфного образца, на рентгенограмме присутствует пик от подложки ( $2\theta = 33,15^{\circ}$ ; подложка Si, отражение (111)), который при анализе удобно использовать в качестве репера. Одинаковые положения репера в обоих случаях указывают на одинаковое положение образцов во время съёмки (отсутствие смещения из центра фокусировки). Видно, что диффузные максимумы от образца, полученные для различной взаимной ориентации рентгеновского пучка и образца, смещены относительно друг друга. По этим рентгенограммам были определены кратчайшие расстояния между атомами и установлено, что после деформации расстояние между атомами вдоль направления прокатки увеличивается, в то время как в перпендикулярном направлении практически не меняется. Наблюдаемый эффект уменьшается со временем. Таким образом, в процессе деформирования структура аморфной фазы меняется.

Как было отмечено выше, влияние упругой деформации растяжения на структуру металлических стёкол изучалось на группе сплавов на основе циркония [50– 52]. В этих работах наблюдали различие в положении первого диффузного максимума в направлении вдоль и поперёк направления растяжения. Исследования проводились *in situ* в процессе деформации в области упругих напряжений; полученные результаты однозначно свидетельствовали об эллиптическом характере первой координационной сферы.

Таким образом, обнаруженное в сплаве Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> различие в рассеянии рентгеновских лучей деформированными образцами вдоль и поперёк направления дефор-



Рис. 12. Дифрактограмма аморфного сплава Рd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> после прокатки: (а) полный угловой интервал, (б) область первого максимума.

мации, как и в случае [50-52], обусловлено разным средним расстоянием между атомами вдоль и поперёк направления прокатки в деформированном образце, т.е. эллипсоидальной формой первой координационной сферы. Однако в проведённых нами исследованиях, в отличие от [50-52], образцы деформировались не упруго, а пластически, и анизотропия структуры сохранялась после снятия нагрузки, поэтому причины, вызывающие изменение расстояний между атомами, могут быть более сложными.

Как известно, в соответствии с законом Гука, при упругой деформации удлинение линейно зависит от напряжения. При более высоких нагрузках эта зависимость отклоняется от линейного закона, в том числе и для аморфных сплавов. Если при снятии нагрузки форма образца полностью не восстанавливается, т.е. возникает так называемая петля механического гистерезиса, то это свидетельствует уже о неупругой деформации материала. Энергия, соответствующая площади этой петли, расходуется на смещение атомов, находящихся в неустойчивых положениях. Величина таких смещений в аморфных сплавах, как правило, примерно на порядок больше, чем в кристаллических. Считается, что неупругость аморфных сплавов связана со свободным объёмом в их структуре: если свободный объём мал, то мала и неупругая деформация. Поэтому неупругость связана и со степенью релаксации структуры, при которой происходит уменьшение свободного объёма. Неупругая деформация уменьшается после отжига, при котором происходит структурная релаксация [6].

Дальнейшая пластическая деформация аморфных сплавов осуществляется путём образования и распространения полос сдвига. Полосы сдвига и ступени скольжения наблюдались для ряда аморфных сплавов. Согласно литературным данным [54], полосы сдвига ориентированы под углом  $55 \pm 5^{\circ}$  к направлению деформации. Ещё одной особенностью пластической деформации аморфных сплавов является увеличение концентрации свободного объёма в полосах, т.е. увеличение среднего расстояния между атомами. При отжиге различия в структуре полос сдвига и окружающей матрицы могут полностью или частично исчезать.

Помимо деформации путём образования и распространения полос сдвига аморфная фаза деформируется и однородно (неупруго). Неупругая деформация при прокатке приводит к анизотропному увеличению расстояния между атомами и, следовательно, к изменению формы первой координационной сферы аморфной фазы. Проведённый анализ показал, что наблюдаемый эффект смещения диффузных пиков при съёмке деформированных образцов вдоль направления прокатки связан с неупругой деформацией основной части образца. В полном соответствии с высказанными положениями о неупругой деформации как причине наблюдаемого эффекта находится и тот результат, что при вылёживании деформированного образца (при котором проходит релаксация) искажение первой координационной сферы уменьшается.

На основании исследований, проведённых с использованием рентгеновского излучения с различной длиной волны [53], было также установлено, что изменения структуры более явно выражены в приповерхностной области образца, подвергнутой максимальной деформации.

Изменения структуры в процессе деформации были отмечены и при использовании метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Так, например, в сплаве  $Pd_{80}Si_{20}$  деформация в 20% приводила к заметному увеличению интенсивности малоуглового рассеяния [55], а в сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  [56] имеющиеся неоднородности размером 32 Å после двухчасового отжига при 100 °C вырастали до 35 Å.

## 5.3. Изменения структуры и свойств при облучении

Облучение нейтронами или электронами приводит к изменению свойств аморфных сплавов [57–60]. Одним из наиболее интересных эффектов является восстановление пластичности аморфной фазы, которое связывают с разбиением областей неоднородности, образовавшихся при термообработке и вызвавших охрупчивание. Общим для всех исследованных сплавов является увеличение электросопротивления с дозой облучения. После облучения тепловыми нейтронами в аморфной фазе могут возникать области повышенной и пониженной плотности (неоднородности электронной плотности). В некоторых системах облучение нейтронами приводит к распуханию аморфной фазы. Облучение аморфных сплавов вообще приводит к многочисленным изменениям в структуре аморфной фазы: образованию дефектов, локальным изменениям плотности и химического состава и др.

Таким образом, облучение аморфных сплавов может приводить как к образованию неоднородностей, так и к их уменьшению. Существенным является тот факт, что облучение меняет структуру аморфной фазы.

## 5.4. Изменения структуры при термомагнитной обработке

Известно, что применение термомагнитной обработки может значительно изменять свойства аморфных сплавов. Так, например, зависимость коэрцитивной силы аморфных сплавов на основе кобальта от температуры отжига носит немонотонный характер, а константа наведённой магнитной анизотропии при отжиге в магнитном поле уменьшается [61]. Подобное изменение свойств должно быть обусловлено структурными изменениями. Применение метода малоуглового рассеяния нейтронов позволяет исследовать изменение структуры также под действием магнитного поля. Примером такого исследования может служить работа [62], авторы которой наблюдали неоднородности в аморфном сплаве Fe<sub>78</sub>B<sub>12</sub>Si<sub>10</sub>. Эти неоднородности имели размеры 10<sup>6</sup> Å и в работе не были идентифицированы, ими могли быть флуктуации плотности, химического состава, плотности спинов и т.д. Перпендикулярно плоскости ленты все неоднородности были распределены изотропно и имели примерно одинаковый размер. После выдержки в течение 60 ч в магнитном поле напряжённостью 780 Гс неоднородности вытягивались вдоль поля.

## 6. Неоднородности, возникшие в процессе получения аморфной фазы

Непосредственно после получения аморфный сплав может быть неоднофазным и состоять из двух или более аморфных фаз. Данные по расслоению аморфных фаз были получены для сплавов Pd<sub>74</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>18</sub> [34], Pd<sub>40,5</sub>Ni<sub>40,5</sub>P<sub>19</sub> [63], Be<sub>40</sub>Ti<sub>24</sub>Zr<sub>36</sub> [64] и многих других. Можно перечислить несколько примеров.

В сплавах систем Al-Si-X и Al-Ge-X(X = Ti, Zr, V,W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Nb, Mo) [65] двойное гало на рентгенограммах наблюдалось сразу после получения сплавов, причём в Al<sub>70</sub>Si<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub> векторы рассеяния для двух пиков составляли  $0,269 \pm 0,003$  и  $0,322 \pm 0,003$  нм<sup>-1</sup>. Данные рентгенографии полностью совпадали с данными электронографии. Из анализа волновых векторов двух пиков авторы заключили, что пик на меньших углах обусловлен преимущественными соседями Al-Al для меньших углов, а пик на бо́льших углах — соседями Si-(Al, X) или Ga-(Al, X). Согласно данным высокоразрешающей электронной микроскопии, в структуре наблюдается неоднородное распределение атомов на масштабе около 10 Å, что авторы связали с нерастворимостью кремния и германия в алюминии. Сплавы системы (Au-Pb-Pt)-(Pb-Sb) [26] уже после получения в аморфной фазе содержали неоднородности размером около 10 Å, находящиеся на расстоянии около 50 Å друг от друга (в закристаллизованных участках размер кристаллов составлял около 200 Å). Наконец, фазовое расслоение наблюдалось в аморфной фазе системы Pd-Si-Sb [66]. В ряде сплавов системы наблюдалось расслоение в пределах аморфного состояния. При последующем

нагреве две образующиеся аморфные фазы кристаллизуются независимо друг от друга. Скорость кристаллизации одной из фаз контролируется движением поверхности раздела.

Многочисленные примеры, приведённые выше, свидетельствуют о том, что при различного рода воздействиях на однородную аморфную структуру в ней могут происходить диффузионные процессы, ведущие к формированию областей с разным элементным составом и (или) ближним порядком, что при последующей кристаллизации может оказывать решающее влияние на образующуюся кристаллическую структуру и, естественно, на свойства.

## 7. Эволюция структуры аморфной фазы в процессе кристаллизации

Концентрационное перераспределение компонентов в аморфной фазе может происходить не только до начала кристаллизации, но и в процессе первичной кристаллизации, когда состав образующихся кристаллов отличается от состава матрицы и процесс зарождения и роста кристаллов сопровождается диффузией компонентов от фронта растущего кристалла в глубь аморфной фазы. Было установлено, что при первичной кристаллизации, когда из аморфной фазы происходит выделение первичных кристаллов, в аморфной фазе может не просто монотонно меняться состав по мере выделения кристаллов одного из компонентов, но идут и более сложные процессы фазового расслоения.

В качестве примера рассмотрим сплавы системы Al-Ni-Y. Исследованию нанокристаллизации аморфных сплавов на основе алюминия, содержащих 10-15 ат.% переходного металла и 3-15 ат.% редкоземельного металла, посвящено довольно много работ, поскольку эти лёгкие сплавы обладают довольно высокой прочностью. Однако процессы, происходящие в аморфной фазе и предшествующие или сопровождающие нанокристаллизацию, изучались сравнительно мало. Между тем, именно от них зависит морфология нанокристаллов, доля нанокристаллической фазы, совершенство структуры нанокристаллов, что, в конечном итоге, и определяет прочностные свойства материала.

Рассмотрим два сплава, содержащих одинаковое количество алюминия, но имеющих разное соотношение никеля и иттрия:  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  (сплав 1) и  $Al_{88}Ni_6Y_6$  (сплав 2) [67].

Для исследования влияния элементного состава на процессы нанокристаллизации была изучена структура образцов, находящихся в одинаковом структурном состоянии — нагретых до температуры, когда процессы первичной кристаллизации завершены. После окончания первой стадии кристаллизации образцы состоят из выделений нанокристаллов Al и оставшейся аморфной матрицы (рис. 13). Нанокристаллы являются однокомпонентными и представляют собой выделения чистого алюминия, что согласуется с диаграммами фазового равновесия, поскольку ни никель, ни иттрий в алюминии не растворяются [68].

На рисунке 14а, б показано разложение начальной части спектров после вычитания фона. При разложении пиков на составляющие учитывались параметры диффузных максимумов исходных аморфных образцов. Значения положения диффузного пика и его полуши-

концентрацией иттрия (рис. 14б) наряду с основным максимумом на рентгенограммах появляется дополнительный диффузный максимум со стороны меньших углов. При этом основной максимум немного смещается в область бо́льших углов. Это указывает на появление в аморфной фазе областей иного (изменённого) химического состава, т.е. происходит образование смеси двух аморфных фаз. Поскольку дополнительный диффузный максимум находится на кривой со стороны меньших углов, это означает, что появившиеся области новой аморфной фазы характеризуются бо́льшим радиусом первой координационной сферы.

Как уже отмечалось, изменение положения диффузного максимума на дифрактограммах отражает изменение радиуса первой координационной сферы. Естественно, радиус первой координационной сферы зависит от размера атомов, входящих в состав сплава. В исследуемой системе наибольший размер имеют атомы иттрия (радиус атома  $R_{\rm Y} = 0,181$  нм), наименьший атомы никеля ( $R_{\rm Ni} = 0,124$  нм) и средний — атомы алюминия ( $R_{\rm Al} = 0,143$  нм). Сдвиг гало на рентгенограммах в сторону бо́льших углов в сплаве  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  (с бо́льшим содержанием никеля) означает уменьшение радиуса первой координационной сферы. Такое изменение может быть связано с обогащением аморфной фазы никелем (и/или обеднением иттрием) при выделении в процессе кристаллизации нанокристаллов алюминия.

В случае сплава, содержащего по 6 ат.% Ni и Y, после окончания первичной кристаллизации наблюдается появление дополнительного диффузного максимума со стороны меньших углов. Образование дополнительного гало со стороны меньших углов указывает на появление второй аморфной фазы с большим радиусом первой координационной сферы. При этом, как отмечалось выше, основной максимум немного смещается в область бо́льших углов. Радиусы координационных сфер для этих двух аморфных фаз составляют 0,286 и 0,297 нм соответственно. Очевидно, что аморфная фаза с большим радиусом первой координационной сферы обогащена иттрием. Для сплава с меньшим содержанием иттрия радиус первой координационной сферы исходной аморфной фазы составляет 0,287 нм. Это значение немного меньше радиуса первой координационной



**Рис. 14.** Начальные участки рентгенограмм для сплавов  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  (а) и  $Al_{88}Ni_6Y_6$  (б), представленных на рис. 13: экспериментальные спектры (I) и разложение начальной части спектров (2—суммарная кривая, 3, 4—отражения от ГЦК-Аl, 5 (6)— рассеяние аморфной фазой (фазами)).



**Рис. 13.** Дифрактограммы аморфных сплавов  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  (*I*) и  $Al_{88}Ni_6Y_6$  (*2*) после окончания первой стадии кристаллизации.

рины, полученные для каждого из сплавов при аппроксимации кривых исходных аморфных образцов, использовались при разложении соответствующих пиков на рентгенограммах отожжённых образцов, представленных на рис. 14.

Результаты проведённого разложения показывают, что при внешнем сходстве экспериментальных кривых вклад в них дифракционных и диффузных составляющих (дифракция от нанокристаллической фазы и рассеяние аморфной фазой соответственно) оказывается существенно различным. В сплаве с меньшим содержанием иттрия (и бо́льшим содержанием никеля) (рис. 14а) диффузное гало от аморфной фазы смещается в область бо́льших углов по сравнению с положением гало исходной аморфной фазы.

Наблюдаемое смещение диффузного гало на рентгенограммах сплава  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  в сторону бо́льших углов указывает на уменьшение радиуса первой координационной сферы аморфной фазы в процессе образования и роста нанокристаллов. В сплаве  $Al_{88}Ni_6Y_6$  с большей сферы сплава 1, что связано с разной концентрацией иттрия. После окончания первичной кристаллизации радиус первой координационной сферы аморфной фазы уменьшается до 0,267 нм, что указывает на более высокое содержание никеля в аморфной фазе после окончания первой стадии кристаллизации.

Таким образом, сравнительно небольшое изменение концентрации редкоземельного металла может приводить к значительному изменению поведения аморфной фазы до начала второй стадии кристаллизации. До некоторого "критического" значения концентрации редкоземельного металла первичная кристаллизация приводит просто к изменению состава исходной аморфной матрицы. Как уже отмечалось, доля нанокристаллической фазы после первой стадии кристаллизации обычно не превышает 25 %. Проведённые оценки показали, что состав аморфной фазы в сплаве с 2 ат. % иттрия меняется от  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  до  $Al_{84}Ni_{13,3}Y_{2,7}$ . Такое изменение состава аморфного сплава приводит к появлению нескольких аморфных фаз с близкими значениями радиуса первой координационной сферы, причём средний радиус первой координационной сферы уменьшается. При увеличении концентрации редкоземельного компонента выше критической происходит явно выраженное расслоение аморфной фазы. В сплаве Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> при выделении нанокристаллов алюминия по первичной реакции можно было бы ожидать изменения состава аморфной фазы от Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> к Al<sub>84</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>8</sub>. По-видимому, аморфная фаза такого состава нестабильна, что и приводит к её расслоению.

Как отмечалось выше, подобное расслоение на несколько аморфных фаз часто наблюдается в аморфных сплавах на стадиях, предшествующих кристаллизации [69–71]. Характерной особенностью таких сплавов является их сложный состав и присутствие на диаграмме фазового равновесия нескольких фаз в данной концентрационной области.

Следует отметить, что два исследованных сплава сильно отличаются по соотношению атомных концентраций Ni:Y (1:1 в сплаве  $Al_{88}Ni_6Y_6$  и 5:1 в сплаве  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ ). Равновесная фазовая диаграмма Ni-Y очень богата интерметаллическими соединениями, начиная от Ni<sub>17</sub>Y<sub>2</sub> и заканчивая NiY<sub>3</sub> [68], поэтому в расплаве перед закалкой (и соответственно в аморфном сплаве после закалки) возможно присутствие кластеров различного состава и с разным ближним порядком, что может способствовать расслоению.

Результаты исследований, полученные в [67], позволили сделать вывод, что нанокристаллы в этих сплавах действительно зарождаются по гетерогенному механизму, причём зарождение начинается в местах, обеднённых редкоземельным компонентом. Эти результаты вносят важный вклад в исследование процессов формирования наноструктур с целью создания новых материалов с требуемыми физическими свойствами.

# 8. Расслоение аморфной фазы при внешних воздействиях

Таким образом, изменения в структуре аморфной фазы могут происходить при нагреве, деформации, облучении и других воздействиях.

Деформация. Как уже обсуждалось, деформация аморфной фазы приводит к изменению её структуры —

образованию полос сдвига или областей пониженной плотности, изменению расстояния между атомами как в полосах сдвига, так и в свободной от полос части образца. В этом случае образец становится "двухфазным" и состоит из двух аморфных фаз разной плотности. В зависимости от типа деформационного воздействия и упругих характеристик материала эти изменения могут происходить в разной степени, быть обратимыми или необратимыми.

Термообработка. Изменения структуры аморфной фазы существенно зависят от температурного интервала — выше или ниже температуры стеклования. В этих температурных областях сильно различаются физические характеристики материала, выше температуры стеклования заметно падает вязкость и вклад упругих напряжений становится незначительным, при этом существенно возрастает подвижность атомов и, естественно, облегчаются процессы диффузионного массопереноса. Выше температуры стеклования диффузионные процессы протекают быстрее и расслоение происходит в большей степени.

Облучение нейтронами. Облучение также может приводить к различным изменениям структуры. В зависимости от параметров облучения и состояния материала перед облучением наблюдается как появление неоднородностей, так и их разрушение.

Почему же происходит расслоение аморфной фазы? Как было сказано выше, аморфные металлические стёкла образуются при быстром охлаждении расплава. Как известно, структура жидкой фазы не является абсолютно однородной. Многочисленные исследования, проводимые при изучении как простых жидкостей, так и металлических расплавов, показали, что структура расплавов не является однородной и зависит от температуры. Вблизи температуры плавления в расплавах присутствуют области с определённым типом ближнего порядка (кластеры). Эти кластеры могут быть различного типа, их количество зависит как от числа компонентов сплава, так и от сложности фазовой диаграммы, т.е. от количества кристаллических фаз, которые могут быть сформированы в данной системе. Это особенно касается области эвтектики, в которой даже при обычном медленном затвердевании одновременно формируются две и более кристаллические фазы. Известно также [72], что для данного состава при изменении температуры расплава кластерная структура жидкости может изменяться. При быстром охлаждении, когда при комнатной температуре фиксируется структура расплава, аморфная фаза тоже может содержать кластеры различного типа. О зависимости структуры аморфной фазы от температуры (и, следовательно, структуры) жидкой фазы перед охлаждением свидетельствует, например, зависимость фазовых превращений при кристаллизации от температуры закалки [73]. О наличии кластеров разного типа в аморфной фазе могут свидетельствовать два значения температуры Кюри, обнаруженные в сплаве на основе Fe [74], наблюдения одновременного присутствия областей с разным типом ближнего порядка [47], а также изменения типа ближнего порядка с температурой в пределах аморфного состояния, которые могут быть и обратимыми [48]. Меняется ближний порядок и при изменении состава [38]: например, в аморфной фазе состава  $(Zr_{0.667}Ni_{0.333})_{1-x}B_x \ (0 \le x \le 0.25)$  ближний порядок меняется при  $x \approx 0.05$ .

Распад аморфной фазы может происходить по разным механизмам. Одним из них может быть спинодальный распад. Такая возможность обсуждалась, например, при изучении кристаллизации сплавов Ag-Cu [75]. Но процессы спинодального распада могут происходить и до начала кристаллизации. Исследования эволюции структуры аморфной фазы сплава Pd-Au-Si и, в частности, анализ электронограмм, снятых при температуре выше температуры стеклования, показал, что в этом сплаве спинодальный распад аморфной фазы происходит до начала кристаллизации [35].

Таким образом, уже после получения в аморфной фазе могут существовать области с разным типом ближнего порядка и/или составом. Для того чтобы в аморфной фазе пошло расслоение, эти области должны начать меняться. Это может происходить в том случае, если свободная энергия аморфной фазы, содержащей кластеры двух типов, окажется меньше свободной энергии однородной аморфной фазы. Как известно, способность к образованию аморфной фазы связана с глубокими эвтектиками на диаграммах фазового равновесия, указывающими на большую отрицательную теплоту смешения [76]. Однако существуют системы, обнаруживающие, по крайней мере в малых областях концентраций, другое поведение, т.е. положительную теплоту смешения [77-79]. Следовательно, должна существовать область концентраций, в которой свободная энергия смеси двух аморфных фаз меньше, чем одной аморфной фазы. В этой области концентраций аморфная фаза может распадаться на две аморфные фазы. Процесс распада аморфной фазы (переход в более равновесное состояние) может быть стимулирован разными внешними воздействиями.

## 9. Изменения свойств в процессе эволюции аморфной фазы

Физические свойства аморфных сплавов являются структурно чувствительными и зависят от внешних воздействий. Аморфные сплавы не являются термически стабильными, поэтому последующий отжиг, не приводящий к кристаллизации, вызывает изменения структуры, что проявляется в увеличении плотности, модуля Юнга, охрупчивании, уменьшении внутреннего трения, изменении магнитных свойств и т.д. Естественно, что и процессы фазового расслоения могут приводить к заметному изменению свойств аморфных сплавов. Рассмотрим несколько примеров в дополнение к обсуждавшимся ранее.

## 9.1. Изменение температуры Кюри

В работе [80] при исследовании аморфного сплава  $Fe_{27}Ni_{63}P_{14}B_6$  было обнаружено, что при нагреве в температурном интервале ниже температуры начала кристаллизации температура Кюри повышается. Позже такие изменения наблюдались и в ряде других сплавов. При исследовании сплавов на основе железа было также обнаружено появление двух температур Кюри, что свидетельствовало о сосуществовании двух аморфных фаз [74].

## 9.2. Изменения пластичности

Пластичность аморфных сплавов при нагреве уменьшается, причём это уменьшение в зависимости от химического состава может начинаться при достаточно низких температурах по сравнению с температурой кристаллизации. Явление охрупчивания аморфных сплавов впервые было обнаружено на сплаве Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>, и считалось, что оно вызвано наличием фосфора, так как было найдено, что поверхность разрушения обогащена фосфором [81]. Однако Масумото и др. [82] показали, что сплавы Fe-Si-B, не содержащие фосфора, также хрупкие. Охрупчивание является отличительным свойством аморфных сплавов на основе железа. Чен и др. [83, 84], изучая зависимость охрупчивания от содержания неметаллических элементов в таких сплавах, обнаружили, что явление охрупчивания свойственно сплавам на основе железа, легированным как одним, так и двумя металлоидами. Можно предположить, что охрупчивание сплавов на основе железа, содержащих металлоиды двух сортов, обусловливается тем, что при нагреве этих сплавов легко происходит фазовое расслоение.

# 10. Управление структурой кристаллизующихся образцов

Важным следствием процессов фазового расслоения в пределах аморфного состояния является возможность управления формирующейся при кристаллизации структурой. Выше уже отмечалось, что в зависимости от условий кристаллизации в закристаллизованном из аморфного состояния образце может быть разный фазовый состав [48]. Было также показано, что совершенно разные кристаллические структуры возникают при кристаллизации аморфных сплавов систем Ni-Mo-P, Ni-Mo-В при термообработке выше или ниже температуры стеклования, что связано с разной структурой аморфной фазы в этих температурных интервалах. При проведении кристаллизации в условиях, когда ей предшествует расслоение аморфной фазы, можно сформировать нанокристаллическую структуру, которая не будет образована при обычном отжиге (например, в системе Ni-Mo-B [40]). В качестве ещё одного примера можно привести ферромагнитный сплав Fe72Al5P10Ga2C6B4Si с хорошими магнитными свойствами, в котором нанокристаллическая структура образуется только выше температуры стеклования [85, 86]. К таким структурам следует отнести и так называемую SS-фазу, обнаруженную при кристаллизации ряда аморфных сплавов на основе железа, кобальта, никеля, палладия в 1976 г. [87], когда термина "наноструктуры" ещё не существовало.

Локальное изменение состава сплава и образование областей с разным составом и, следовательно, с разным ближним порядком может быть инициировано с помощью различных обработок. Формируя в аморфной фазе области, разные по составу и структуре, можно получать кристаллические образцы с разным фазовым составом и морфологией кристаллических фаз. Например, отжиг аморфных сплавов в вакууме или специальной атмосфере может способствовать изменению элементного состава приповерхностного слоя. Такие исследования проводились в аморфном сплаве Pd40Ni40P20, который обычно кристаллизуется при нагреве с образованием нескольких метастабильных кристаллических фаз [88] с размером кристаллов ~ 200 нм, т.е. с образованием обычной кристаллической, а не нанокристаллической структуры. Типичная структура закристаллизованного образца показана на рис. 15.



Рис. 15. Микроструктура закристаллизованного сплава  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ .



Рис. 16. Слоистая микроструктура приповерхностной области сплава Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>.

Проведённые автором [89] исследования показали, что в приповерхностной области контактной стороны ленты (стороны ленты, контактирующей с подложкой при закалке) на ранних стадиях кристаллизации может образовываться слоистая структура, состоящая из кристаллических и аморфных областей (рис. 16). Образование такой структуры обусловлено разным химическим составом этих областей и, следовательно, их разной термической стабильностью. Полученные результаты указывают на возможный путь управления структурой - изменение состава таким образом, чтобы механизм кристаллизации изменился от эвтектического к первичному, поскольку при нагреве аморфной фазы первичная кристаллизация начинается при более низких температурах, чем эвтектическая [90]. Для усиления изменения состава приповерхностной области образцы сплава длительное время выдерживались при повышенной температуре (583 К) в условиях динамического вакуума. Методами оже-спектроскопии было показано, что приповерхностный слой обедняется фосфором вследствие его испарения с поверхности и недостаточно высокой скорости диффузионного подвода фосфора из глубины образца. Глубина обеднённой фосфором области составила около 50 нм. Поскольку концентрация фосфора в приповерхностных слоях при вакуумном отжиге понижалась вплоть до 8 % и состав становился доэвтектическим, кристаллизация аморфной фазы этого изменённого состава происходила по первичному механизму.



**Рис.** 17. Микроструктура приповерхностной области сплава Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> после отжига в вакууме.

Таким образом, автору [89] удалось сформировать в приповерхностном слое нанокристаллическую структуру (рис. 17), состоящую из аморфной фазы и нанокристаллов никеля. Как уже отмечалось, это изменение структуры было достигнуто за счёт того, что при изменении концентрации фосфора состав аморфной фазы в приповерхностной области из эвтектического стал доэвтектическим, что естественным образом привело к изменению механизма кристаллизации.

Яркой иллюстрацией такого подхода может быть работа [91], где была показана возможность управления не только аморфной структурой, но и кристаллической, возникающей при кристаллизации. В этой работе при исследовании аморфного сплава системы Fe-B-P было показано, что, изменяя условия термообработки, можно получить аморфный сплав с кристаллической поверхностью, а можно — кристаллический сплав с аморфной поверхностью. Выбор сплава системы Fe-B-P был связан с повышенной склонностью фосфора к образованию сегрегаций, что открывало возможность создания структуры, существенно зависящей от условий обработки. Использование различных термообработок позволило провести процесс кристаллизации, который начинался не с поверхности, как это чаще всего бывает, а из глубины образца, при этом приповерхностная область осталась аморфной. На рисунках 18, 19 приведены структуры образцов, полученные в [91] при разных



**Рис. 18.** Микроструктура частично закристаллизованного *in situ* образца сплава  $Fe_{83}B_{10}P_7$ .



Рис. 19. Микроструктура частично закристаллизованного in situ предварительно отожжённого образца Fe<sub>83</sub>B<sub>10</sub>P<sub>7</sub>.

условиях термообработки. Естественно, такие образцы будут обладать разными свойствами.

Последний сплав является ещё одним примером того, как стимулирование внешним воздействием расслоения аморфной фазы на области с разным составом и ближним порядком позволяет создавать структуры разного типа. Проведение термообработок в вакууме индуцировало изменение состава в приповерхностном слое, т.е. возникновение различия в структуре аморфной фазы в приповерхностной зоне и в объёме, вследствие чего кристаллизация этих областей протекала по-разному.

## 11. Заключение

Результаты исследований эволюции структуры аморфных сплавов позволили сделать важный шаг как в понимании собственно структуры металлических стёкол, так и в управлении структурой кристаллических материалов, образующихся при распаде аморфной фазы. Установлено, что структура аморфной фазы может меняться в пределах аморфного состояния до начала кристаллизации при нагреве, деформации, облучении. Многочисленные примеры, приведённые в обзоре, свидетельствуют о том, что различные воздействия на однородную аморфную структуру могут индуцировать диффузионные процессы, ведущие к формированию областей с разным элементным составом и/или ближним порядком, что при последующей кристаллизации может оказывать решающее влияние на образующуюся структуру и, естественно, на свойства. Наиболее существенно эти процессы различаются в двух температурных интервалах: выше и ниже температуры стеклования. Механизм кристаллизации, фазовый состав, морфология и размер кристаллов существенно зависят от условий обработки и, в частности, от возможности образования нескольких аморфных фаз, каждая из которых может затем кристаллизоваться независимо друг от друга. В сплавах на основе никеля, железа, палладия и др. фазовое расслоение может приводить к последующему формированию нанокристаллической структуры. Все эти результаты вносят важный вклад в исследование процессов формирования наноструктур с целью создания новых материалов с требуемыми физическими свойствами.

#### Список литературы

- Duwez P, Willens R H, Klement W J. Appl. Phys. 31 1136 (1960) 1
- 2 Мирошниченко И С, Салли И В Зав. лабор. (11) 1398 (1959) [Miroshnichenko I S, Salli I V Ind. Lab. 25 1463 (1959)]
- 3. Yamamoto R, Matsuoka H, Doyama M Phys. Lett. A 64 457 (1978)
- Koizumi H, Ninomiya T J. Phys. Soc. Jpn. 44 898 (1978) 4.
- 5. Fukunaga T, Ichikawa T, Suzuki K, in Amorphous Magnetism II
- (Eds R A Levy, R Hasegawa) (New York: Plenum Press, 1977) p. 52 6. Судзуки К, Фудзимори Х, Хасимото К Аморфные металлы (М.: Металлургия, 1987)
- 7. He Y, Poon S J, Shiflet G J Science 241 1640 (1988)
- Gleiter H Prog. Mater. Sci. 33 223 (1989) 8.
- 9. Birringer R Mater. Sci. Eng. A 117 33 (1989)
- 10. Abrosimova G E et al. Nanostructured Mater. 12 617 (1999)
- Inoue A et al. Mater. Sci. Eng. A 179-180 649 (1994) 11.
- 12. Kim Y-H, Inoue A, Masumoto T Mater. Trans. JIM 32 331 (1991)
- Cahn R W, Haasen P (Eds) Physical Metallurgy Vol. 2 (Amsterdam: 13 North-Holland, 1983) [Кан Р У, Хаазен П (Ред.) Физическое металловедение Т. 2 (М.: Металлургия, 1987)]
- 14. Uhlmann D R J. Non-Cryst. Solids 7 337 (1972)
- 15. Davies H A Phys. Chem. Glasses 17 159 (1976)
- Nagel S R, Tauc J Solid State Commun. 22 129 (1977) 16.
- Ichikawa T Phys. Status Solidi A 29 293 (1975) 17.
- Yamamoto R, Matsuoka H, Doyama M J. Phys. F7 L243 (1977) 18.
- 19 Egami T, Vitek V, Srolovitz D, in Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981 (Eds T Masumoto, K Suzuki) (Sendai: Institute of Metals Japan, 1982) p. 2
- 20. Shiga M J. Phys. Soc. Jpn. 50 2573 (1981)
- Hiroyoshi H, Fukamichi K J. Appl. Phys. 53 2226 (1982) 21.
- Egami T Mater. Res. Bull. 13 557 (1978) 22.
- 23. Masumoto T, Maddin R Mater. Sci. Eng. 19 1 (1975)
- 24. Chen H S Rep. Prog. Phys. 43 353 (1980)
- Скрышевский А Ф Структурный анализ жидкостей и аморф-25 ных тел (М.: Высшая школа, 1980)
- 26. Yavari A R Acta Metallurg. 36 1863 (1988)
- Kraus W, Nolze G J. Appl. Cryst. 29 301 (1996) 27
- 28. Guinier A Théorie et technique de la radiocristallographie (Paris: Dunod, 1956)
- 29. Huang S Structure and Structure Analysis of Amorphous Materials (Oxford: Claredon Press, 1984)
- 30. Zhang X Y et al. J. Appl. Phys. 84 1918 (1998)
- 31. Gloriant T et al. Mater. Sci. Forum 343-346 365 (2000)
- Абросимова Г Е, Аронин А С, Холстинина Н Н $\Phi TT$ 52 417 32. (2010) [Abrosimova G E, Aronin A S, Kholstinina N N Phys. Solid State 52 445 (2010)]
- Свергун Д И, Фейгин Л А Рентгеновское и нейтронное мало-33. угловое рассеяние (М.: Наука, 1986) [Svergun D I, Feigin L A Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering (New York: Plenum Press, 1987)]
- Chou C-P P, Turnbull D J. Non-Cryst. Solids 17 169 (1975) 34
- Chen H S, Turnbull D Acta Metallurg. 17 1021 (1969) 35.
- Mehra M, Schulz R, Johnson W L J. Non-Cryst. Solids 61-62 859 36 (1984)
- 37 Nagarajan T et al. Hyperfine Interact. 34 491 (1987)
- Mak A, Samwer K, Johnson W L Phys. Lett. A 98 353 (1983) 38.
- 39. Abrosimova G E et al. J. Magn. Magn. Mater. 203 169 (1999)
- 40. Abrosimova G, Aronin A, Ignatieva E Mater. Sci. Eng. A 449-451 485 (2007)
- Terauchi H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 52 3454 (1983) 41
- Osamura K, Ochiai S, Takayama S J. Mater. Sci. 19 1917 (1984) 42.
- 43. Абросимова Г Е, Аронин А С  $\Phi TT$  40 1769 (1998) [Abrosimo-
- va G E, Aronin A S Phys. Solid State 40 1603 (1998)] 44. Osamura K et al. Colloid. Polymer Sci. 259 677 (1981)
  - 45.
  - Naudon A, Flank A M J. Non-Cryst. Solids 61-62 355 (1984) 46. Абросимова Г Е и др. ФММ 62 496 (1986)
  - Покатилов В С ДАН СССР 275 79 (1984) [Pokatilov V S Sov. 47 Phys. Dokl. 29 234 (1984)]
  - Abrosimova G E, Aronin A S Int. J. Rapid Solidificat. 6 29 (1991) 48
  - 49. Pampillo C A J. Mater. Sci. 10 1194 (1975)
- Wang X D et al. Appl. Phys. Lett. 91 081913 (2007) 50.
- 51. Stoica M et al. J. Appl. Phys. 104 013522 (2008)
- 52. Wang X D et al. Appl. Phys. Lett. 94 011911 (2009)

- Абросимова Г Е и др. *ΦTT* **52** 1763 (2010) [Abrosimova G E et al. *Phys. Solid. State* **52** 1892 (2010)]
- Herman H (Ed.) Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys (Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 20) (New York: Academic Press, 1981) [Герман Г (Ред.) Сверхбыстрая закалка жидких сплавов (М.: Металлургия, 1986)]
- 55. Suzuki C K, Doi K, Kohra K Jpn. J. Appl. Phys. 20 L271 (1981)
- 56. Walter J L, Legrand D G, Luborsky F E *Mater. Sci. Eng.* **29** 161 (1977)
- 57. Doi K, Ayano T, Kawamura K J. Non-Cryst. Solids 34 405 (1979)
- 58. Gerling R, Wagner R Scripta Metallurg. 16 963 (1982)
- 59. Gerling R, Wagner R J. Nucl. Mater. 107 311 (1982)
- 60. Doi K, Kayano H, Masumoto T J. Appl. Cryst. 11 605 (1978)
- 61. Fujimori H et al., in *Rapidly Quenched Metals III* Vol. 2 (Ed. B Cantor) (London: Metals Society, 1978) p. 232
- 62. Tomimitsu H et al. J. Non-Cryst. Solids 88 388 (1986)
- 63. Chen H S Mater Sci. Eng. 23 151 (1976)
- 64. Tanner L E, Ray R Scripta Metallurg. 14 657 (1980)
- 65. Inoue A et al. J. Mater. Sci. Lett. 6 94 (1987)
- 66. Marcus M A J. Non-Cryst. Solids 30 317 (1979)
- Αбросимова Γ Ε, Аронин A C ΦTT 51 1665 (2009) [Abrosimova G E, Aronin A S Phys. Status Solidi 51 1765 (2009)]
- Elliot R P (Ed.) Constitution of Binary Alloys. First Supplement (New York: McGraw-Hill, 1965) p. 472
- 69. Yavari A R et al. Phys. Rev. B 37 7759 (1988)
- 70. Inoue A et al. J. Mater. Sci. Lett. 6 194 (1987)
- Абросимова Г Е, Аронин А С, Воропаева Л В Металлофизика 11 (3) 102 (1989)
- 72. Popel P S, Sidorov V E Mater. Sci. Eng. A 226 237 (1997)
- 73. Abrosimova G E et al. Scripta Metallurg. 14 967 (1980)
- Абросимова Γ Е, Серебряков А В, Соколовская Ж Д, в сб. *IV Всесоюз. семинар по аморфному магнетизму, Владивосток,*

10-13 октября 1986 г. Тезисы докладов (Красноярск: Ин-т физики им. Л.В. Киренского СО АН СССР, 1986) с. 134

- 75. Stoering R, Conrad H Acta Metallurg. 17 933 (1969)
- 76. Marcus M, Turnbull D Mater Sci. Eng. 23 211 (1976)
- Köster U, Herold U, in *Glassy Metals* Vol. 1 *Ionic Structure*, *Electronic Transport, and Crystallization* (Eds H-J Güntherodt, H Beck) (NY: Springer-Verlag, 1982) p. 376
- 78. Oh J C et al. Scripta Mater. 53 165 (2005)
- 79. Tian N et al. Trans. JIM 46 2880 (2006)
- 80. Liebermann H H et al. IEEE Trans. Magn. 13 1541 (1977)
- 81. Walter J L, Bacon F, Luborsky F E Mater. Sci. Eng. 24 239 (1976)
- Waseda Y, Okazaki H, Masumoto T, in *The Structure of Non-Crystalline Materials* (Ed. P H Gaskell) (London: Taylor and Francis, 1977) p. 95
- 83. Chen H S Mater. Sci. Eng. 26 79 (1976)
- Naka M, Masumoto T, Chen H S J. Physique Colloques 41 C8-839 (1980)
- Абросимова Г Е и др. *ΦTT* 46 858 (2004) [Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* 46 885 (2004)]
- Абросимова Г Е и др. *ФТТ* 46 2158 (2004) [Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* 46 2232 (2004)]
- 87. Masumoto T et al., Sci. Rep. RITU No. 26 (1976) p. 26
- 88. Aronin A et al. J. Non-Cryst. Solids 208 139 (1996)
- 89. Aronin A Nanostruct. Mater. 8 171 (1997)
- Luborsky F E (Ed.) Amorphous Metallic Alloys (London: Butterworth-Heinemann, 1983) [Люборский Ф Е (Ред.) Аморфные металлические сплавы (М.: Металлургия, 1987)]
- Аронин A C, Иванов C A, Якшин A E ФТТ 33 2527 (1991) [Aronin A S, Ivanov S A, Yakshin A E Phys. Solid State 33 1427 (1991)]

## Structure evolution of amorphous alloys

### G.E. Abrosimova

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osip'yana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation Tel. + 7 (496) 522 46 85. Fax + 7 (496) 522 81 60 E-mail: gea@issp.ac.ru

This review addresses the current state of research on how amorphous alloys or metal glasses evolve structurally from the initial amorphous to the final completely crystalline state. Structure transformations under heating, deformation, or irradiation conditions are considered. Particular attention is given to pre-crystallization processes. The stratification of a uniform amorphous phase into regions different in composition and/or in the type of short range order is described. The possibility is examined whether completely or partially crystallized samples (single-phase, multi-phase, nanocrystalline, or those with surface-to-bulk difference) may have their structures modified to produce required physical properties.

PACS numbers: 61.05.-a, 61.46.-w, 64.70.P-, 64.75.-g

Bibliography - 91 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 181 (12) 1265-1281 (2011)

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112b.1265

Received 7 April 2011, revised 10 June 2011

Physics-Uspekhi 54 (12) (2011)