# <u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

#### ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Формирование наноструктур в гомогенной и гетерогенной аморфной фазе

Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин

Описано современное состояние исследований образования нанокристаллической структуры в аморфных сплавах при термических и деформационных воздействиях. Рассмотрены процессы формирования нанокристаллов в гомогенной и гетерогенной аморфной структуре (наностекле). Анализируются изменения магнитных и механических свойств при образовании композитной аморфно-нанокристаллической структуры с разными структурными параметрами. Показана возможность восстановления аморфной фазы из частично кристаллической структуры под действием криотермоциклирования.

Ключевые слова: нанокристаллы, металлические стёкла, гетерогенная аморфная структура, наностекло, кристаллизация, фазовые превращения

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

Содержание

#### 1. Введение (247).

- 2. Процессы затвердевания и кристаллизации (247).
  - 2.1. Образование нанокристаллов в гомогенной аморфной фазе.2.2. Образование нанокристаллов в гетерогенной аморфной фазе.2.3. Образование нанокристаллов при спинодальном распаде.
- 3. Возможность восстановления аморфной структуры (256).
- Образование гетерогенной структуры и формирование нанокристаллов при деформации (258).
- Структура и свойства наноматериалов, образовавшихся при термообработке и деформации (260).
- 6. Сравнение структур наноматериалов, формирующихся при термообработке и деформации (263).
- 7. Заключение (263).

Список литературы (264).

### 1. Введение

Наноструктуры относятся к одним из наиболее широко исследуемых объектов, поскольку являются основой для создания новых материалов, обладающих комплексом замечательных и, в ряде случаев, уникальных физических свойств. Наноструктуры могут быть получены разными способами: напылением, низкоэнергетическим размолом [1], спеканием порошков, а также термообработкой

Г.Е. Абросимова <sup>(a)</sup>, Д.В. Матвеев <sup>(b)</sup>, А.С. Аронин <sup>(c)</sup> Институт физики твёрдого тела РАН, ул. Академика Осипьяна 2, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация E-mail: <sup>(a)</sup>gea@issp.ac.ru, <sup>(b)</sup>matveev@issp.ac.ru, <sup>(c)</sup>aronin@issp.ac.ru

Статья поступила 3 ноября 2020 г., после доработки 15 марта 2021 г. или деформацией аморфной фазы (прокаткой [2, 3], деформацией на изгиб [4] и др.). Наибольшее распространение получили методы создания наноструктуры из аморфной фазы с помощью термообработки [5-13] и интенсивной пластической деформации (кручения под высоким давлением) [14-19]. Исследования показали, что параметры образующейся наноструктуры существенно зависят от химического состава и условий внешних воздействий (температуры, длительности нагрева или отжига, скорости деформации, её величины и др.) [20-22]. Изменение структуры, естественно, сказывается на свойствах материала. В настоящем обзоре рассмотрены закономерности получения металлических наноструктур, зависимость их параметров от условий внешних воздействий, корреляция структуры со свойствами материала.

## 2. Процессы затвердевания и кристаллизации

Говоря о структуре твёрдых тел, обычно рассматривают несколько групп: монокристаллы, поликристаллы, квазикристаллы, нанокристаллы, аморфные материалы и наностёкла. Первые две группы известны уже не одно столетие, квазикристаллы были впервые обнаружены в 1984 г. при исследовании сплавов Al-Mn [23], а позже наблюдались во многих системах [24-28]. В отличие от кристаллов, квазикристаллы являются неравновесными структурами. Аморфные сплавы (или металлические стёкла) и наностёкла (гетерогенные металлические стёкла) также относятся к неравновесным структурам и их, так же как и квазикристаллы, получают скоростной закалкой расплава на быстро движущуюся подложку. Металлические стёкла впервые были получены в 1960 г. [29], а осознание того факта, что они могут быть гетерогенными, пришло много позже. Хотя неоднородную структуру аморфных сплавов наблюдало множество

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974

исследователей [30-36], термин "наностёкла" появился лишь в 2013 г. в работе Гляйтера [37]. Интересно отметить, что и природные, и "искусственные" твёрдые тела формируются, в общем, одинаково: кристаллические при относительно медленных процессах, аморфные при быстрых воздействиях. Простые примеры: медленно образующиеся сталактиты (хемогенные натёчные образования кальцитов в карстовых пещерах) и сталагмиты (натёчные минеральные образования) являются кристаллическими, а фульгуриты (спёкшийся от удара молнии песок SiO<sub>2</sub>) — аморфными [38]. Как и металлические стёкла, образующиеся при охлаждении расплава со скоростью около 10<sup>6</sup> К с<sup>-1</sup>, фульгурит формируется под действием давления паров мгновенно вскипающей влаги между песчинками и быстрого последующего охлаждения.

Наноструктуры, полученные кристаллизацией аморфной фазы, по сути, являются композитными аморфнокристаллическими материалами и состоят из кристаллов нанометровых размеров, отделённых друг от друга аморфной прослойкой. Такая структура формируется в процессе кристаллизации аморфной фазы и, естественно, существенно зависит от условий кристаллизации. Процессы кристаллизации аморфной фазы исследовались на различных системах, при этом наблюдалось гомогенное зарождение кристаллов в аморфной фазе [39], гетерогенное зарождение [40, 41] или спинодальный распад [36, 42–44]. Нанокристаллические структуры при нагреве обычно формируются в результате первичной реакции кристаллизации.

# 2.1. Образование нанокристаллов в гомогенной аморфной фазе

Кристаллизация аморфной фазы (как и кристаллизация расплава) обычно осуществляется путём зарождения и роста кристаллов. Движущей силой процесса кристаллизации является различие свободной энергии между жидкой или стеклообразной и кристаллической фазой  $\Delta G$ . Величина  $\Delta G$  может быть рассчитана из энтальпии плавления  $\Delta H$  и переохлаждения  $\Delta T = T - T_m (T_m -$ тем-пература плавления). Выражение для  $\Delta G$  можно с некоторым приближением записать в следующем виде [45]:

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_{\rm m}} \frac{2T}{T_{\rm m} + T} \,. \tag{1}$$

В зависимости от состава, кристаллизация происходит в результате первичной (или преимущественной), полиморфной или эвтектической реакции [46–49]: при полиморфном превращении образуется одна кристаллическая фаза, имеющая тот же состав, что и аморфная фаза (или расплав); при первичной кристаллизации — тоже одна фаза, но её состав отличается от состава аморфной фазы; эвтектическая кристаллизация приводит к одновременному формированию двух фаз, которые могут образовывать колонии с определёнными ориентационными соотношениями между решётками кристаллизующихся фаз.

При зарождении сферического кристалла в аморфной фазе изменение свободной энергии описывается уравнением

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^{3} \frac{\Delta G_{0}}{V_{\rm m}} + 4\pi r^{2}\gamma, \qquad (2)$$

где  $\Delta G_0$  — выигрыш в свободной энергии на один моль для превращения стекло-кристалл, r — радиус зародыша,  $V_{\rm m}$  — молярный объём,  $\gamma$  — межфазная энергия.

Оценка критического радиуса  $r^*$  проводится по положению максимума кривой  $\Delta G$ :

$$r^* = \frac{2\gamma V_{\rm m}}{\Delta G_0} \,. \tag{3}$$

Величина барьера свободной энергии, связанная с образованием зародыша критического размера, может быть получена из следующего уравнения:

$$\Delta G_{\rm c} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_0^2} V_{\rm m} \,. \tag{4}$$

В теории зародышеобразования обычно принимают, что стационарная концентрация зародышей или кластеров существует всегда. Однако в самом начале должен быть конечный период времени, в течение которого устанавливается стационарное распределение зародышей [50]. Существует определённый отрезок времени, в течение которого достигается стационарное распределение кластеров, соответствующее классической теории. Зависимая от времени скорость образования центров кристаллизации I(t) определяется уравнением [51]

$$I(t) = I_{\rm st} \left[ 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \left( -1 \right)^n \exp\left( -n^2 \frac{t}{\tau} \right) \right],\tag{5}$$

где  $\tau$  — инкубационный период, который резко увеличивается с понижением температуры,  $I_{st}$  — скорость зарождения в стационарных условиях, которая, в свою очередь, описывается уравнением [49]

$$I_{\rm st} = I_0 \exp\left(-\frac{L\Delta G_{\rm c}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_N}{RT}\right),\tag{6}$$

L— число Лошмидта,  $Q_N$ — энергия активации процесса перехода атома через поверхность фронта кристаллизации,  $\Delta G_c$ — свободная энергия, необходимая для образования зародыша.

Предэкспоненциальный множитель обычно изменяется от 10<sup>30</sup> до 10<sup>35</sup> зародышей см<sup>-3</sup> и зависит от специфики использованной теории [49].

Зарождение кристаллов может происходить по гомогенному или гетерогенному механизму. Гомогенное зарождение происходит путём флуктуационного образования зародыша с радиусом, большим критического. Гомогенное зародышеобразование часто сочетается с гетерогенным, например, на "вмороженных" центрах кристаллизации (закалённых кластерах, имеющихся в расплаве непосредственно перед охлаждением). Ниже температуры стеклования гомогенное зародышеобразование требует слишком много времени, и для кристаллизации наибольшее значение имеет зародышеобразование, обусловленное "вмороженными" центрами кристаллизации.

Скорость роста кристаллических зародышей зависит от скорости, с которой атомы осаждаются на поверхности стабильных зародышей. Скорость роста кристаллов *и* равна разности между вероятностью найти атом с достаточной энергией, который может покинуть аморфную фазу и соединиться с кристаллом (статистика Больцма-



**Рис. 1.** Гистограммы распределения зёрен по размерам для гомогенного (а, б) и гетерогенного (в – д) зародышеобразования; (б, г, д) случаи неустановившегося зародышеобразования.  $\Delta N_i$  — количество кристаллов данного размера,  $N_0$  — полное количество кристаллов.

на), и вероятностью того, что атом перейдёт обратно из кристалла в аморфную фазу [52]:

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{RT}\right)\right],\tag{7}$$

где предэкспоненциальный множитель *u*<sub>0</sub> определяется соотношением

$$u_0 = a_0 v_0 ,$$
 (8)

 $a_0$  — атомный диаметр,  $v_0$  — частота атомных перескоков. Известно, что значение  $u_0$  приблизительно равно  $10^3$  м с<sup>-1</sup>. Энергия активации  $Q_g$  имеет порядок энергии активации диффузии границы зерна.

При кристаллизации металлических стёкол ситуация, когда температура намного ниже температуры плавления  $T_{\rm m}$ , представляет особый интерес. В этом случае  $\Delta g \gg RT$  и значение  $\exp(-\Delta g/RT)$  мало. Следовательно, для большого переохлаждения скорость роста будет подчиняться уравнению аррениусовского типа:

$$u \approx u_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right).$$
 (9)

В соответствии с этим механизмом зёрна будут расти до тех пор, пока не начнут контактировать друг с другом.

Рост кристаллов зависит от типа превращения и может происходить линейно или параболически [53]. Распределение кристаллов по размеру для различных законов роста представлено на рис. 1 [53].

Распределения (а, б) соответствуют гомогенному зарождению, остальные — гетерогенному. Распределения б, г, д отвечают случаю неустановившегося зародышеобразования. Известно, что линейный рост характерен для

2 УФН, т. 192, № 3

превращений, которые идут без изменения состава (полиморфные реакции) или совместных превращений, когда средний состав кристаллической области соответствует составу матрицы (эвтектические реакции). Параболический рост в основном характерен для реакций, контролируемых объёмной диффузией, т.е. для реакций первичной кристаллизации [51]. При этом следует учитывать, что изменение концентраций компонентов в окружающей матрице должно быть незначительным, т.е. параболический рост характерен для начальных стадий кристаллизации.

Во время первичной кристаллизации, когда рост кристалла контролируется объёмной диффузией, зависимость размера кристалла от времени описывается формулой

$$r = \alpha (Dt)^{1/2} \,, \tag{10}$$

где D — коэффициент диффузии,  $\alpha$  — постоянная (размерный параметр, определяемый из состава граничной области частицы и состава образца), представляющая собой так называемое пересыщение, которое будет рассмотрено далее [47, 51, 53–55]. Обычно предполагается, что коэффициент диффузии D не зависит от концентрации. Его температурная зависимость даётся выражением аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\rm D}}{RT}\right). \tag{11}$$

Скорость роста кристаллов при первичной кристаллизации *u*<sub>p</sub> подчиняется уравнению

$$u_{\rm p} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}.$$
 (12)

Энергия активации выделения кристаллов в аморфной фазе по многочисленным данным составляет 145– 250 кДж моль<sup>-1</sup>. Поскольку энергия активации самодиффузии металлических атомов в кристалле равна  $\approx 250$  кДж моль<sup>-1</sup>, а энергия активации диффузии такого металлоида, как углерод, равна 125–145 кДж моль<sup>-1</sup>, предполагается, что энергия активации диффузии атомов аморфной фазы несколько меньше, чем кристаллической.

Особенности образования кристаллов в аморфной фазе исследуются во многих системах [40, 56-59]. Одним из примеров таких исследований может служить анализ первичной кристаллизации в аморфных сплавах системы Fe-B [60]. Авторы [60] предложили модель кинетики первичной кристаллизации: образования кристаллов α-Fe в аморфной фазе. Модель основана на приближённом решении уравнения равновесия стационарного потока, учитывающего мягкое воздействие диффузионных полей растущих кристаллов, а также на формализме Колмогорова – Джонсона – Мела – Аврами. Авторы показали, что модель позволяет правильно описать поведение нанокристаллов при первичной кристаллизации, в частности, экспериментально наблюдаемое снижение показателя Аврами, и получили хорошее согласие рассчитанных значений коэффициента диффузии с соответствующими экспериментальными данными.

Как и в работе [61], авторы [60] для описания лимитированного диффузией роста кристаллов с учётом влияния перекрывания диффузионных полей использовали уравнение равновесия стационарного потока

$$\frac{\mathrm{d}R(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{C_{\mathrm{I}} - C_{\mathrm{m}}(t)}{C_{\mathrm{I}} - C_{\mathrm{p}}} \frac{D}{R(t)} \tag{13}$$

и закон сохранения растворённых компонентов

$$\frac{4\pi}{3} (C_{\rm p} - C_{\rm I}) [R^3(t) - R^3(0)] =$$

$$= \frac{4\pi}{3} R_{\rm s}^3 [C_{\rm m}(0) - C_{\rm m}(t)], \qquad (14)$$

где  $C_{\rm p}$  — концентрация растворённого компонента в частице,  $C_{\rm I}$  — концентрация в матрице на границе раздела частиц,  $C_{\rm m}(0)$  и  $C_{\rm m}(t)$  — начальная и средняя концентрация в матрице в зависимости от времени соответственно; R(0) и R(t) — начальный и зависящий от времени радиус частиц соответственно,  $2R_{\rm s}$  — межчастичное расстояние, D — объёмный коэффициент диффузии.

Следует отметить, что для случая роста одиночного кристалла в бесконечной матрице ( $C_{\rm m}(t) \equiv C_{\rm m}(0)$  и R(0) = 0) решение уравнения (13) является хорошо известным решением уравнения Зенера (уравнение (10)) для параболического роста [62]. Точное решение уравнений (13) и (14), полученное Хемом [61], имеет слишком сложную форму и неудобно для практического использования. Понятно также, что рост, контролируемый диффузией, на ранних стадиях первичной кристаллизации соответствует формуле (3), а соприкосновение диффузионных полей от соседних частиц (мягкое касание) может тормозить рост только на завершающей стадии кристаллизации. Поэтому можно использовать приближённое решение приведённой выше системы уравнений в виде,

удобном для описания уменьшения скорости роста за счёт  $C_{\rm m}(t) \rightarrow C_{\rm I}$  для случая, когда средняя концентрация в матрице близка к концентрации вблизи границы раздела частиц. Если  $C_{\rm m}(0)$  близко к  $C_{\rm I}$  и  $R(0) \ll R_{\rm s}$ , то выражение для оценки изменения радиуса кристалла со временем на конечной стадии первичной кристаллизации,

$$R(t) = \left\{ R^2(0) + \frac{2}{3} R_s^2 \alpha^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{3\alpha Dt}{R_s^2}\right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (15)$$

при предположении  $R_{\text{fin}} \gg R(0)$  упрощается до

$$R_{\rm H}(t) \approx \sqrt{\frac{2}{3}} \alpha R_{\rm s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{3\alpha Dt}{R_{\rm s}^2}\right) \right]^{1/2}.$$
 (16)

Здесь  $R_{\rm H}$  — радиус Хема. Следует отметить, что для случая  $R_{\rm s} \rightarrow \infty$  уравнение (16) превращается в уравнение (10), что подтверждает справедливость приведённого анализа.

Проведённое авторами [60] сравнение расчётов с экспериментальными данными, полученными для сплава Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, показали, что приближённое решение несколько завышает величину R на начальном этапе (до 10 %) и занижает (до 6 %) на завершающей стадии трансформации по сравнению с численным (точным) анализом. Результаты, полученные в [60, 63, 64], показывают, что весь процесс первичной кристаллизации можно разделить на два этапа. Однако учитывая, что объёмная доля закристаллизовавшейся фазы и свободный, контролируемый диффузией рост кристалла (уравнение (10)) на начальной стадии превращения относительно малы (из-за малых размеров растущих кристаллов) по сравнению с образующимися на конечной стадии, когда происходит соприкосновение диффузионный полей (уравнение (16)), изменения объёмной доли закристаллизовавшегося материала можно описать с помощью простого кинетического уравнения на основе модели Колмогорова-Джонсона – Мэла – Аврами [51]:

$$X(t) \approx 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3}N_{+}R_{\rm H}^{3}(t)\right],$$
 (17)

где  $N_+$  — объёмная плотность кристаллов, зародившихся на ранней стадии превращений.

Позже этот подход применялся для описания не только первичной кристаллизации, но и последующих стадий кристаллизации в различных сплавах [65–67], а в качестве фактических данных для определения доли формирующейся кристаллической фазы использовались результаты дифференциальной сканирующей калориметрии или измерения электросопротивления.

Для определения механизмов зарождения кристаллов в аморфной фазе и характеристик процесса кристаллизации можно использовать построение распределений кристаллов по размеру и анализ изменения этих распределений со временем. При использовании такого подхода для аморфного сплава на основе алюминия (Al<sub>86</sub>Ni<sub>11</sub>Yb<sub>3</sub>) авторами [68] было показано, что при отжиге кристаллизация аморфной фазы осуществляется путём гетерогенного зарождения с инкубационным периодом. Такое заключение было сделано на основании анализа распределений, полученных для разного времени отжига и показавших существенный спад в области малых размеров на начальной стадии отжига, отсутствие кристаллов малого размера в распределении после выдержки и постепенное уменьшение доли частиц большого размера при увеличении длительности выдержки.

Гетерогенное зарождение на ранних стадиях кристаллизации металлических стёкол является наиболее часто встречающимся способом кристаллизации. Местами гетерогенного зарождения могут служить поверхности образца, внутренние несовершенства, пустые или газонаполненные поры (при закалке расплав "выдавливается" из ампулы с помощью избыточного давления газа, как правило, аргона) или так называемые вмороженные центры кристаллизации (упорядоченные области, например, скопления атомов одного сорта). На этом основан, в частности, подход, позволивший получить первый нанокристаллический сплав состава Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, позже получивший название Finemet [69]: зарождение нанокристаллов в нём происходит на кластерах меди, нерастворимой в аморфной фазе данного состава.

Образование нанокристаллической структуры в аморфной фазе обычно происходит по первичному механизму кристаллизации. В этом случае состав нанокристаллов отличается от состава аморфного сплава, т.е. процесс формирования кристаллов контролируется объёмной диффузией. При кристаллизации аморфного сплава базового состава Fe-Si-B в зависимости от концентрации компонентов происходит образование либо кристаллов α-Fe, либо эвтектических колоний, состоящих из α-Fe(Si) и Fe<sub>3</sub>B, но в любом случае формирующиеся кристаллы растут очень быстро, и наноструктура не образуется. Понятно, что для образования наноразмерных кристаллов требуется обеспечить высокую скорость зарождения кристаллов и низкую скорость их роста. Для достижения таких условий в базовый состав Fe-Si-В были введены небольшие количества меди (1 ат.%) и ниобия (3 ат.%). Поскольку медь не растворяется в железе, кластеры меди послужили местами зарождения кристаллов, а атомы ниобия, характеризующиеся низкой скоростью диффузии, затруднили диффузионное перераспределение компонентов, приводя к низкой скорости роста формирующихся в аморфной матрице кристаллов. Важно отметить, что кластеры меди являются лишь областями облегчённого зародышеобразования, но никак не связаны структурно с зарождающимися кристаллами. Как известно, медь имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку, а образующиеся в сплаве на основе железа нанокристаллы — объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) решётку. Таким образом, зарождение кристаллов на кластерах меди отражает разницу в энергетическом выигрыше при гетерогенном зарождении кристалла на каком-то кластере (неоднородности) по сравнению с гомогенным зарождением кристалла в объёме аморфной матрицы.

В последние годы получил своё развитие другой подход, согласно которому местами зарождения нанокристаллов могут служить области ближнего порядка, упакованные по типу первой кристаллизующейся фазы. Для сплавов на основе железа это должны быть области, упорядоченные по типу ОЦК-структуры. Предпосылкой для такого рассмотрения является ряд факторов:

— ближний порядок в аморфной фазе может изменяться в зависимости от состава [70, 71] и/или температуры [72, 73];

— на начальной стадии кристаллизации аморфных сплавов в большинстве случаев формируются кристал-

2\*

Рис. 2. Рентгенограммы отожжённых сплавов системы  $Co - Fe - Si - B - Nb (1 - Co_{71,6}Fe_7Si_{12,4}B_9, 2 - Co_{70}Fe_7Si_{12}B_9Nb_2).$ 

лические фазы со структурой и составом, близкими к ближнему порядку и составу аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации ("наследование" структуры) [74], в большинстве случаев эти фазы являются метастабильными [75–78];

— при расслоении аморфной фазы (образовании гетерогенной аморфной структуры, состоящей из нескольких аморфных фаз) каждая из аморфных областей кристаллизуется независимо друг от друга с образованием "своей" кристаллической фазы [79].

Возможность формирования ОЦК-нанокристаллов при легировании компонентами с ОЦК-структурой в сплавах, основной металлический компонент которых имеет другую решётку, была исследована в [80, 81]. На рисунке 2 приведены рентгенограммы сплавов системы Co-Fe-Si-B-Nb, содержащих 0 (кривая *1*) и 2 (кривая *2*) ат.% Nb.

В указанных работах было установлено, что введение 1-2 ат.% Nb (элемента с ОЦК-решёткой) в сплав на основе кобальта (ГЦК или ГПУ (гексагональная плотноупакованная) решётка в зависимости от температуры) способствует образованию ОЦК-нанокристаллов. Добавление ниобия в аморфные сплавы на основе Со не только приводит к образованию структуры, не типичной для сплавов исследуемых составов, но и существенно влияет на размеры нанокристаллов. При этом в результате легирования формируется кристаллическая фаза с решёткой, родственной структуре легирующего элемента, а не основного компонента сплава. Исследования, проведённые на этой и других системах, показали, что присутствие в аморфной фазе упорядоченных областей способствует зарождению нанокристаллов с решёткой, имеющей тот же ближний порядок, что и упорядоченная область. Формирующиеся в аморфной фазе кристаллы имеют структуру, отличную от структуры основного металлического компонента сплава [82]. Описанные исследования в настоящее время продолжаются.

# 2.2. Образование нанокристаллов в гетерогенной аморфной фазе

Как уже отмечалось, образование нанокристаллов в аморфных сплавах может протекать по разным механиз-



мам. Формирующаяся структура зависит от химического состава сплава, температуры, способа воздействия на структуру, а также состояния аморфной фазы (гомогенная или гетерогенная) перед началом кристаллизации. Далее будет рассмотрено образование гетерогенной аморфной структуры и некоторые примеры формирования наноструктур в наностёклах.

**2.2.1.** Образование гетерогенной аморфной фазы (наностекла). Основным методом исследования структуры аморфных сплавов является рентгеноструктурный анализ. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой определяется формулой

$$I(S) = NF^{2}(S) \left\{ 1 + \int_{0}^{\infty} 4\pi R^{2} \left[ \rho(R) - \rho_{0} \right] \frac{\sin(SR)}{SR} \, \mathrm{d}R \right\},$$
(18)

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 [83]. Последовательность максимумов функции I(S) определяется последовательностью максимумов функции  $\sin(SR)/SR$ . Поскольку она имеет максимумы при значениях SR, равных 7,73, 14,06, 20,46 и т.д., отсюда следует, что  $R_1 = 7,73/S_1 = 14,06/S_2 =$  $= 20,46/S_3...,$  или, иными словами, радиус первой координационной сферы (расстояние до ближайшего соседнего атома) может быть определён по значению волнового вектора, соответствующему любому максимуму кривой интенсивности рассеяния. Радиус первой координационной сферы легко найти по экспериментальной кривой рассеяния, используя уравнение Эренфеста:

$$2R_1 \sin \theta = 1,23\lambda,\tag{19}$$

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

Определение функции радиального распределения атомов сводится к вычислению интеграла в уравнении

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S i(S) \sin(SR) \, \mathrm{d}S, \quad (20)$$

где  $i(S) = [I(S) - NF^2(S)]/NF^2(S)$  — структурная часть интенсивности когерентного рассеяния, приходящаяся на один атом, N — число атомов в единице объёма, F(S) — амплитуда рассеяния,  $\rho(R)$  — число атомов в единице объёма на расстоянии R,  $\rho_0$  — среднее число атомов в единице объёма, площадь под первым максимумом определяет координационное число.

При проведении дифракционного эксперимента получают рентгенограммы, представляющие собой зависимости интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от угла рассеяния. Первичная обработка рентгенограмм включает расчёт атомного фактора, внесение поправок на аномальное рассеяние, на поляризацию, поглощение, некогерентное рассеяние, расчёт структурного фактора и (по полученным данным) расчёт различных функций радиального распределения атомов: полной  $4\pi r^2 \rho(r)$ , относительной  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$  и разностной  $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$ . Анализ функций радиального распределения атомов позволяет получить лишь усреднённые характеристики и, кроме того, не лишён и ряда недо-

статков. В первую очередь к ним относится появление так называемых "ложных" максимумов, обусловленных тем фактом, что в реальном эксперименте интегрирование осуществляется не от нуля до бесконечности, а в определённом интервале. Ещё одной наиболее часто встречающейся погрешностью является завышенное значение координационного числа, связанное как с неидеальной симметричностью первого максимума, так и с недостаточной точностью определения фона.

Для получения более полной информации о структуре аморфной фазы используют построение парциальных функций радиального распределения. Для бинарного сплава А-В это означает построение нескольких функций для пар атомов АА, АВ, ВА и ВВ, что требует проведения нескольких независимых экспериментов, например, использования излучения разного типа (рентгеновских лучей, нейтронов, электронов).

Рассчитанный по экспериментальным кривым рассеяния структурный фактор для двухкомпонентного сплава равен

$$S(Q) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \left( c_A^2 b_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B b_A b_B S_{AB}(Q) + c_B^2 b_B^2 S_{BB}(Q) \right), \qquad (21)$$

где  $b_A$  и  $b_B$  — амплитуды когерентного рассеяния атомов A и B,  $c_A$  и  $c_B$  — атомные концентрации компонентов A и B,  $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$ ,  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda (2\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны). Эта функция представляет собой суперпозицию парциальных функций  $S_{AA}(Q)$ ,  $S_{AB}(Q)$  и  $S_{BB}(Q)$ , соответствующих парным корреляциям компонентов A – A, A – B и B – В. Понятно, что для определения парциальных структурных факторов необходимо получить систему трёх уравнений с разными величинами  $b_A$ или  $b_B$ .

Имеются различные варианты определения полного структурного фактора S(Q), получившие название формализмов Фабера – Займана и Бхатиа – Торнтона. В формализме, предложенном Фабером и Займаном для случая нейтронного рассеяния [84], полный структурный фактор определяется следующим образом:

$$S(Q) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \left[ \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} - \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \right], \qquad (22)$$

где  $d\sigma/d\Omega$  — дифференциальное сечение когерентного рассеяния нейтронов,  $\langle b \rangle = \sum c_i b_i$  ( $c_i$  и  $b_i$  — соответственно концентрация и амплитуда когерентного рассеяния нейтронов атомами *i*-го сорта). По Фаберу и Займану парциальные структурные факторы описывают корреляции между атомами различных химических элементов сплава. Полный структурный фактор S(Q) бинарного сплава АВ содержит парциальные структурные факторы  $S_{ii}(Q)$  и описывается уравнением (21). Весовые факторы, стоящие перед  $S_{ii}(Q)$ , изменяются при изменении  $b_i$ . Поскольку  $b_i$  различны для разных изотопов одного элемента, с помощью изотопного замещения можно изменять весовые факторы таким образом, чтобы разные парциальные структурные факторы давали разный вклад в S(Q). Функцию радиального распределения атомов G(r) получают фурье-преобразованием структурного фактора S(Q).

Другой способ определения парциальных структурных функций был предложен Бхатиа и Торнтоном [85]. Он позволяет описать корреляции между атомами по числу (СС), а также вычислить перекрёстный член (NC). Полный структурный фактор по Бхатиа–Торнтону определяется следующим образом:

$$S^*(Q) = \frac{\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega}{\langle b^2 \rangle} \,. \tag{23}$$

Разделение  $S^*(Q)$  на три парциальных структурных фактора в случае бинарных систем проводится по формуле

$$S^{*}(Q) = \frac{1}{\langle b \rangle^{2}} \left( \langle b \rangle S_{\rm NN}(Q) + 2 \langle b \rangle (b_{\rm A} - b_{\rm B}) S_{\rm NC}(Q) + (b_{\rm A} - b_{\rm B})^{2} S_{\rm CC}(Q) \right).$$
(24)

Полную и парциальные ФРРА получают фурье-преобразованием соответствующих структурных факторов (ФРРА — функция радиального распределения атомов).

По Фаберу – Займану парциальные ФРРА описывают корреляции между атомами отдельных химических элементов. В случае формализма Бхатиа – Торнтона функция  $G_{\rm NN}(r)$  описывает топологический ближний порядок независимо от химического типа атома,  $G_{\rm CC}(r)$  обусловлена рассеянием на флуктуациях концентрации атомов с разной рассеивающей способностью b. Пики  $G_{\rm NN}(r)$ соответствуют координационным сферам. Минимумы  $G_{\rm CC}(r)$  означают, что в соответствующем положении находится атом иного сорта, чем при r = 0; максимумы отвечают координационным сферам из атомов того же сорта, что и атом при r = 0. В случае статистического распределения атомов  $G_{\rm NC}(r) = 0$ . Различные функции обоих формализмов связаны простыми линейными уравнениями.

Как было отмечено выше, для построения парциальных функций требуется проведение нескольких независимых экспериментов. В настоящее время методы построения полных и парциальных функций радиального распределения используются не очень часто, хотя следует отметить работы [86–89]. Последняя работа особенно интересна тем, что авторы, сравнивая результаты рентгеновских исследований с использованием синхротронного излучения и первопринципных расчётов методом молекулярной динамики, показали наличие сильного химического упорядочения в жидком и аморфном сплаве  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  с образованием пар Zr-Cu, Zr-Al и Zr-Zr и оценили устойчивость ближнего и среднего порядка в исследованном сплаве.

Следует отметить, что в абсолютном большинстве случаев при анализе структуры металлических стёкол оценивается только радиус первой координационной сферы, его изменения при воздействиях разного рода определяют искажения диффузных максимумов (появление дополнительно плеча, расщепление пика и др.). В сочетании с другими методами исследований такой подход оказывается более продуктивным. Наиболее часто рентгеноструктурные исследования сочетаются с изучением материалов методом просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии.

При описании процессов кристаллизации обычно предполагается, что зарождение и рост нанокристаллов происходят в однородной аморфной фазе. Однако, как уже упоминалось, аморфная структура нередко может быть неоднородной. Характеристики областей неодно-



Рис. 3. Диаметр пучка 0,72 нм. (а) Два гранецентрированных полиэдра с общей осевой ориентацией для брэгговской дифракции. (б) Экспериментальные картины нанолучевой дифракции. (в – д) Картины моделирования [90].

родности и их происхождение в свою очередь могут существенно различаться. В аморфной фазе могут наблюдаться упорядоченные области, ближний порядок которых распространяется на несколько координационных сфер. Такие упорядоченные области наблюдали экспериментально с помощью методов высокоразрешающей электронной микроскопии, нанолучевой дифракции и др. [90] (рис. 3).

Аморфная структура может эволюционировать при внешних воздействиях и изменять свои характеристики, в том числе однородность. Возможно образование областей с разным типом ближнего порядка, т.е., по сути, нескольких аморфных фаз в пределах одного сплава. Структура аморфной фазы может заметно изменяться и при нагреве, и при деформации, при этом образуются области разного химического состава и/или ближнего порядка. Обычно такая структура формируется с повышением температуры. В [91] приведён ряд примеров образования неоднородной аморфной структуры (наностекла). Показано, что склонность к формированию гетерогенной аморфной структуры зависит от химического состава (Pd-Au-Si [92],  $(Zr_{0,667}Ni_{0,333})_{1-x}B_x$ ) [93], Cu-Ti и Ni-Y [94]). Поскольку области разного химического состава формируются из изначально однородной структуры, этот процесс контролируется объёмной диффузией, с повышением температуры (и ускорением процессов диффузионного массопереноса) процесс облегчается. Такое образование гетерогенной структуры при повышении температуры наблюдалось в ряде сплавов (Pd-Au-Si [95], Fe<sub>67</sub>Co<sub>18</sub>B<sub>14</sub>Si<sub>1</sub> [71], Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub> [35, 36] и др.). Увеличение степени расслоения аморфной фазы с повышением температуры или длительности термообработки было обнаружено во многих системах (Fe<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> [95-97], Fe-P-C, Fe-B, Pd-Au-Si [98], Al-Ni-(La, Gd, Y) [99]). Исследования сплавов на основе алюминия [100] показали, что образование гетерогенной аморфной структуры может происходить непосредственно в процессе закалки расплава. Авторы [100] установили, что при уменьшении скорости охлаждения при закалке расплава можно получить гетерогенную аморфную структуру непосредственно в процессе охлаждения: при большой скорости охлаждения закалённый аморфный сплав Al<sub>82</sub>Ni<sub>15</sub>Y<sub>3</sub> был однородным, в случае охлаждения с меньшей ско-



Рис. 4. Рентгенограмма аморфного сплава  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ .

ростью наблюдалось формирование структуры, состоящей из двух аморфных фаз, различающихся по составу и типу ближнего порядка. При последующем нагреве эти аморфные фазы кристаллизовались с образованием разных кристаллических фаз: Al и Al<sub>3</sub>Ni, причём кристаллизация двух аморфных фаз начиналась не одновременно.

Исследования процессов фазового расслоения в аморфной структуре обычно проводятся с помощью рентгенографии или просвечивающей электронной микроскопии. Типичная рентгенограмма однородного аморфного сплава представляет собой кривую рассеяния с интенсивным первым диффузным пиком и последовательно уменьшающимися по интенсивности диффузными максимумами (рис. 4).

При образовании гетерогенной аморфной структуры в образце формируются области, различающиеся по химическому составу и/или типу ближнего порядка. Эти области характеризуются разными кратчайшими расстояниями между атомами (или разными радиусами первой координационной сферы). При этом наблюдаемая картина рассеяния рентгеновских лучей представляет собой суперпозицию кривых рассеяния от каждой из формирующихся аморфных фаз. На экспериментальной рентгенограмме это проявляется в искажении формы максимумов, появлении плеча или вообще разделения основного пика на несколько пиков. На рисунках 5 и 6 показаны примеры такого изменения рентгенограмм.

Как уже отмечалось, определение кратчайших расстояний между атомами (радиус первой координационной сферы) в аморфной структуре осуществляется по кривым рассеяния рентгеновских лучей.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии также позволяют наблюдать появление областей неоднородности в аморфной структуре. На рисунке 7а приведено электронно-микроскопическое изображение гетерогенного аморфного сплава  $Al_{87}Ni_8La_5$ , а на рис. 7б — соответствующая электронограмма. На рисунке 7а хорошо видны более светлые и более тёмные области, соответствующие областям с разным абсорбционным контрастом, обусловленным различием в химическом составе этих областей. На электронограмме присутствуют два диффузных кольца, отвечающих двум аморфным фазам разного химического



**Рис. 5.** Рентгенограммы аморфного сплава  $Pb_{60}Pd_{40}$  [32], снятые в Си К<sub> $\alpha$ </sub> (*1*) и Мо К<sub> $\alpha$ </sub> (*2*) излучениях. *Q* — волновой вектор.



**Рис. 6.** Рентгенограмма аморфного сплава Al<sub>85</sub>Ni<sub>12</sub>Y<sub>3</sub> [100]. *1* — экспериментальная кривая, *2*, *3* — диффузные гало, соответствующие двум аморфным фазам, *4* — суммарная кривая (*2* + *3*).



**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) гетерогенной аморфной структуры.

состава с разным радиусом первой координационной сферы.

Следует отметить, что процесс формирования гетерогенной структуры наиболее активно развивается на начальном этапе обработки. Подробно данный процесс был исследован на примере аморфного сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub> [101]. При исследовании этого сплава было



**Рис. 8.** Рентгенограмма аморфного сплава  $Al_{87}Ni_8La_5$  после отжига при 150 °C в течение 25 ч [98]: *1* — экспериментальная кривая, *2* — суммарная огибающая, *3, 4* — отражения от двух аморфных фаз.



Рис. 9. Зависимость разницы в положении диффузных пиков от времени отжига аморфного сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub> при 150°C [101].

установлено, что на рентгенограмме аморфных образцов непосредственно после закалки первый диффузный максимум является симметричным, а в результате отжига на нём появляется плечо со стороны бо́льших углов, причём степень искажения максимума увеличивается с увеличением времени отжига (рис. 8). На рисунке 9 показана зависимость разницы в угловом положении диффузных максимумов, соответствующих двум аморфным фазам (кривые 3 и 4 на рис. 8), от времени отжига аморфного образца. Увеличение этой разницы со временем отражает "разъезжание" диффузных максимумов в процессе отжига, т.е. увеличивающееся различие в радиусах первой координационной сферы или увеличивающееся различие в расстоянии между атомами в двух формирующихся новых аморфных фазах. Анализ размера атомов и состава сплава показывает, что два диффузных максимума соответствуют областям, обогащённым и обеднённым лантаном (и/или никелем). Аморфной фазе с бо́льшим радиусом первой координационной сферы соответствует левый субпик (рис. 8, кривая 3), эта аморфная фаза обогащена лантаном (наиболее крупный атом в исследованном сплаве).

Видно, что на начальном этапе отжига расслоение аморфной фазы происходит более интенсивно (разница в угловых положениях пиков заметно возрастает), но по истечении определённого времени (около 12 ч) процесс расслоения завершается и дальнейшего изменения положений максимумов не происходит.

Образование гетерогенной аморфной структуры, естественно, приводит к изменению свойств материала: термической стабильности, температуры Кюри [102], пластичности [103, 104].

2.2.2. Образование нанокристаллов в наностекле. При девитрификации гетерогенной аморфной структуры образование кристаллов в областях каждого типа происходит независимо друг от друга, при этом образуются кристаллические фазы, состав и ближний порядок которых соответствует ближнему порядку в аморфной фазе непосредственно перед началом кристаллизации. Формирование нанокристаллов в гетерогенной аморфной фазе исследовано преимущественно в сплавах на основе алюминия и никеля. С чем связан выбор этих материалов? Как было показано выше, формирование гетерогенной аморфной структуры проще всего фиксируется методами рентгенографии или просвечивающей электронной микроскопии, хотя второй метод является существенно более трудоёмким. Для того чтобы на рентгенограмме или электронограмме появилось заметное искажение диффузного максимума, разница в радиусах первой координационной сферы областей разного химического состава и разного типа ближнего порядка должна быть достаточно большой.

Во многих системах наблюдать расслоение чрезвычайно сложно. Например, аморфные сплавы системы Fe-В по некоторым данным также претерпевают расслоение, при этом должны формироваться аморфные фазы с разной концентрацией бора. Однако из-за слабой рассеивающей способности бора обнаружить это расслоение на рентгенограммах сложно. В таких сплавах расслоение можно наблюдать с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Этот метод позволяет обнаружить в структуре области неоднородности электронной плотности (фактически, области неоднородности аморфной фазы), однако он, как и любой другой, имеет свои ограничения. В частности, для обнаружения областей неоднородности электронной плотности таких областей должно быть много и разница в электронной плотности этих областей и окружающей их аморфной матрицы должна быть существенной. Поэтому образование нанокристаллов гетерогенной аморфной фазы исследовалось преимущественно на системах, в которых формирование структуры наностекла было надёжно установлено.

В результате проведённых экспериментов было показано, например, что в аморфном сплаве Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>B<sub>20</sub> [79] при кристаллизации гетерогенной структуры формируются нанокристаллы трёх фаз: ГЦК-Ni, ГЦК-твёрдый раствор Мо в Ni и орторомбическая фаза Ni<sub>3</sub>B. Кристаллизация каждой из фаз происходит в "своей" аморфной области. Размер сформировавшихся кристаллов не превышает 50 нм, что соответствует размеру областей неоднородности в гетерогенной аморфной структуре до начала кристаллизации. При кристаллизации го-

могенного аморфного сплава того же состава происходит образование эвтектических колоний Ni + Ni<sub>3</sub>B существенно большего размера. Таким же образом проходила кристаллизация в аморфном сплаве Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>P<sub>20</sub> [35]: девитрификация гомогенной аморфной структуры приводила к образованию эвтектических колоний, состоящих из относительно крупных кристаллов Ni и Ni<sub>3</sub>P; в случае же кристаллизации гетерогенной аморфной структуры формировалась зёренная структура, причём формирование фаз Ni и Ni<sub>3</sub>P происходило не одновременно, однако каждая из фаз образовывалась в "своей" концентрационной области. В аморфных сплавах системы Al-Ni-RE (RE = La, Gd, Y) [12, 21] в процессе кристаллизации наблюдалось дополнительное расслоение аморфной матрицы. В некоторых случаях расслоение аморфной фазы с последующей кристаллизацией может происходить по механизму спинодального распада (см. далее раздел 2.3). На сравнении структур, образующихся из гомогенной и гетерогенной аморфной фазы, остановимся ниже.

# 2.3. Образование нанокристаллов при спинодальном распаде

Кристаллизация аморфных сплавов по механизму спинодального распада происходит довольно редко [36, 92, 94]. Одно из первых исследований, в котором отмечалась возможность спинодального распада при кристаллизации, было посвящено системе Pd-Au-Si [89]. Кристаллизация аморфных сплавов этой системы сильно зависела от концентрации компонентов, и на составе Рd<sub>0.74</sub>Au<sub>0.08</sub>Si<sub>0.18</sub> авторы [92] наблюдали спинодальный распад. Наиболее подробно изменение структуры при спинодальном распаде исследовалось на системе Fe-Zr [36], где было показано, что длительный низкотемпературный отжиг приводит к цепочке превращений: однородная аморфная фаза — гетерогенная аморфная фаза → два твёрдых раствора Zr в α-Fe разной концентрации → равновесные фазы α-Fe + Fe<sub>3</sub>Zr. Все стадии превращения происходили в не изменяющихся по размеру областях, в процессе трансформации структуры наблюдалось постепенное формирование более резких границ раздела между частицами. Размер нанокристаллов в закристаллизованной структуре составлял 10-30 нм.

### 3. Возможность восстановления аморфной структуры

Аморфные металлические сплавы обладают хорошими свойствами [105–108], которые могут быть заметно улучшены путём проведения низкотемпературных отжигов (например, отжигов в магнитном поле) и др. Однако в этом случае, да и просто при вылёживании, происходит охрупчивание, что ограничивает возможности их практического применения. Основной причиной охрупчивания является увеличение степени ближнего порядка, приводящего к образованию областей с разной локальной структурой и, естественно, свойствами. При этом параллельно происходит уменьшение концентрации свободного объёма (повышение плотности в пределах 0,5 %), ведущее к уменьшению подвижности атомов (структура становится более плотной и более упорядоченной).

Исходя из общих соображений для восстановления пластичности следует увеличить в аморфном сплаве концентрацию свободного объёма и уменьшить степень её "кристалличности". Одни из первых попыток восстановления пластичности сплавов на основе железа  $(Fe_{40}Ni_{40}B_{20}, Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6)$  были связаны с использованием облучения образцов тепловыми нейтронами [109-113]. В указанных работах описаны эксперименты, в частности, по увеличению пластичности сплава Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>. Облучение тепловыми нейтронами сплавов, содержащих бор, индуцирует реакцию  ${}^{10}$ B (n,  $\alpha$ ) Li с образованием высокоэнергетических осколков деления, вызывающих мощное "самооблучение" материала и разрушение упорядоченных областей в аморфной фазе. В результате пластичность аморфного сплава повышается. Надо сказать, что результаты воздействия облучения на пластические свойства аморфных сплавов носят противоречивый характер, в ряде работ наблюдалось и понижение пластичности. Вероятно, это связано с протеканием при облучении ряда процессов: разбивание кластеров и их облегчённое воссоздание (поскольку дефектность структуры повышается), повышение температуры, приводящее к уменьшению концентрации свободного объёма, и др. Превалирование того или иного фактора будет оказывать решающее влияние на изменение механических свойств.

Другим способом восстановления пластичности было применение пластической деформации [114-116], приводящей к заметным атомным перестройкам. Авторы [116] предположили, что структурные изменения при деформации могут быть результатом индуцированного деформацией локального нагрева. В последние несколько лет развивается новый, более эффективный способ восстановления структуры — метод криотермоциклирования, представляющий собой термоциклирование в температурном интервале между температурой жидкого азота и комнатной или повышенной температурой [117-119]. Этот процесс получил название омоложения (rejuvenation). Идея нового метода основана на предположении об изменении структуры под действием механических напряжений, индуцированных неоднородным изменением коэффициента термического расширения. Если структура является неоднородной (типичный пример наностекло), то в ней имеются области, различающиеся по химическому составу, плотности и другим свойствам, характеризующиеся и разными коэффициентами термического расширения. При резком изменении температуры в такой структуре будут индуцироваться напряжения, приводящие к локальным атомным перестройкам [118, 119]. Впервые этот метод был применён к сплаву Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> [118], однако заметных изменений структуры обнаружено не было, позже удалось наблюдать изменение структуры в неоднородном аморфном сплаве Zr<sub>46</sub>Cu<sub>38</sub>Al<sub>8</sub>Ag<sub>8</sub> [120], а также полностью восстановить аморфную фазу в частично кристаллических сплавах Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> и Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub> [121, 122]. В последнем случае была увеличена разница в коэффициентах термического расширения за счёт формирования в аморфной фазе небольшого количества нанокристаллов и последующего криотермоциклирования структуры, состоящей из аморфной фазы и равномерно распределённых в ней нанокристаллов алюминия.

На рисунке 10 показан начальный участок рентгенограммы сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$  до начала криотермоциклирования, а на рис. 11 — электронно-микроскопическое изображение структуры. Видно, что в сплаве имеется небольшое количество нанокристаллов (на рентгено-



**Рис. 10.** Рентгенограмма сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$  до начала криотермоциклирования [122]: *1* — экспериментальная кривая, *2* — суммарная огибающая, *3*, *4* — отражения от двух аморфных фаз.



Рис. 11. Просвечивающее электронно-микроскопическое изображение сплава Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> до начала криотермоциклирования [122].

грамме им соответствует зачернённый пик). После проведения криотермоциклирования интенсивность отражения от нанокристаллов (рис. 12) сильно снизилась и количество нанокристаллов на электронно-микроскопическом изображении (рис. 13) значительно уменьшилось. Эти результаты прямо указывают на восстановление аморфной структуры в процессе криотермоциклирования. При увеличении продолжительности обработки аморфная структура была полностью восстановлена. Восстановление аморфной структуры, естественно, привело и к восстановлению пластичности материала.

Каким образом может происходить восстановление аморфной структуры? Как уже отмечалось, в неоднородной аморфной структуре имеются области, различающиеся по химическому составу и, следовательно, характеризующиеся и разными коэффициентами термического расширения. Резкое изменение температуры в такой структуре способствует возникновению напряжений, приводящих к локальным атомным перестройкам. Величина возникающих термонапряжений может быть определена по формуле [123]:

$$\sigma_{\rm p} = \frac{\Delta \alpha \, \Delta T}{(1 + \nu_{\rm m})/2E_{\rm m} + (1 - 2\nu_{\rm p})/2E_{\rm p}} \,, \tag{25}$$



**Рис. 12.** Рентгенограмма сплава Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> после криотермоциклирования [122]. *1* — экспериментальная кривая, *2* — суммарная огибающая, *3*, *4* — отражения от двух аморфных фаз.



**Рис. 13.** Просвечивающее электронно-микроскопическое изображение сплава Al<sub>88</sub>Ni<sub>6</sub>Y<sub>6</sub> после криотермоциклирования [122].

где  $\sigma_{\rm p}$  — среднее напряжение внутри частиц,  $\Delta \alpha$  — разность коэффициентов термического расширения частиц и матрицы,  $v_{\rm m}$  и  $v_{\rm p}$  — коэффициенты Пуассона матрицы и частиц,  $E_{\rm m}$  и  $E_{\rm p}$  — модули Юнга матрицы и частиц соответственно.

Среднее напряжение  $\sigma_{\rm m}$  в матрице определяется из уравнения

$$f\sigma_{\rm p} + (1-f)\sigma_{\rm m} = 0.$$
<sup>(26)</sup>

Формула (25) работает в случае, когда объёмная доля частиц второй фазы не превышает 10 %. Общая формула с учётом доли частиц *f* имеет вид [123]

$$\sigma_{\rm p} = \frac{\Delta \alpha \, \Delta T}{1/3K_{\rm p} + 1/4(1-f) \, G_{\rm m} + f/3(1-f)K_{\rm m}} \,, \tag{27}$$

где  $K_p$ ,  $K_m$  — объёмные модули частиц и матрицы соответственно,  $G_m$  — модуль сдвига матрицы.

Из формул (26) и (27) следует, что напряжения внутри частиц и в матрице имеют противоположные знаки. Это означает, что если в частицах имеется растягивающее напряжение, то в матрице — сжимающее, и наоборот. По абсолютной величине напряжение внутри частиц уменьшается примерно по линейному закону с увеличением их доли, в то время как напряжение в матрице увеличивается. Сделанные в [121] оценки показали, что в случае сплава  $Al_{87}Ni_8Gd_5$  напряжение внутри нанокристаллов Al при изменении температуры в интервале 77–393 К может достигать 90 МПа. Сравнение полученных значений с напряжением генерации дислокаций и учёт длительности термоциклирвования позволили авторам [121] заключить, что возникающие при криотермоциклировании напряжения могут приводить к деформационной аморфизации.

# 4. Образование гетерогенной структуры и формирование нанокристаллов при деформации

Как известно, пластическая деформация аморфных сплавов при низких температурах является сильно локализованной и фактически осуществляется в узких зонах полосах сдвига, практически не затрагивая основную часть аморфной фазы. Структура в полосах сдвига отличается от структуры остальной части аморфной фазы. Проведённые исследования показали, что в полосах сдвига коэффициент диффузии при комнатной температуре на пять-шесть порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [124]. Причины увеличения коэффициента диффузии на несколько порядков величины могут быть разными. Обычно повышение коэффициента диффузии в полосах сдвига связывают либо с локальным сильным, но кратковременным (около 30 пс) повышением температуры в этой области [125-127], либо с увеличением доли свободного объёма (уменьшением плотности) в полосе сдвига [16, 128, 129]. Важно, что в результате деформации образуются две структурные составляющие: аморфные области, отделённые друг от друга видимыми границами раздела, и сами эти границы раздела (области, содержащие повышенный свободный объём). Такие граничные области также имеют аморфную структуру, однако характеризуются меньшей плотностью.

Структуре собственно полос сдвига в аморфных сплавах, образующихся при деформации, посвящено большое количество работ, среди которых можно выделить обзор Грира [130]. В нём подробно рассмотрены вопросы зарождения, строения и распространения полос сдвига. Однако множество вопросов, связанных с образованием такой необычной структуры и структуры самих граничных областей, остаются открытыми и широко исследуются и в настоящее время. В частности, группой российских исследователей [131] выдвинуто предположение о том, что при определённых режимах деформации в материале формируются системы полос сдвига, и именно эти системы полос разделяют аморфные участки, образуя своеобразное наностекло. Такие специфические структуры с высокой плотностью наноразмерных полос сдвига, подобные структуре наностекла, авторы наблюдали в различных системах аморфных сплавов на основе Zr, Au и Ti после кручения под высоким давлением, в частности в сплавах системы Ti-Ni-Cu [132]. Установлено, что формирующаяся структура состоит из наноразмерных аморфных кластеров, разделённых аморфными границами, при этом она зависит от температуры, при которой проводится деформация [133, 134]. Авторами этих работ установлено, что граничная область



**Рис. 14.** Рентгенограмма сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$  после барической обработки при P = 5 ГПа: 1 — экспериментальная кривая, 2, 3 — отражения от двух аморфных фаз, 4 — суммарная огибающая.

представляет собой полосу сдвига, которая, в свою очередь, формируется группой близко расположенных полос, отстоящих друг от друга на расстояние 10–20 нм.

При больших деформациях структура полос может быть весьма разветвлённой. Существуют работы, демонстрирующие тот факт, что обработка аморфного материала при больших степенях деформации позволяет получить материал с достаточно высокой плотностью полос сдвига, которые в значительной мере изменяют локальную структуру материала [135, 136]. Естественно, такая структура не может не оказывать влияния на процесс кристаллизации аморфной фазы. Исследования процессов деформации и строения нанокристаллической структуры, образовавшейся при деформации, проводятся на самых разных сплавах, в том числе и сравнительные исследования формирования нанокристаллов при нагреве и деформации [137].

Помимо образования полос сдвига деформация может приводить к образованию и анизотропной аморфной структуры [138], и гетерогенной аморфной структуры того же типа, что образуется при термообработке. На рисунке 14 приведена рентгенограмма сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$ после барической обработки при P = 5 ГПа [139]. Отражения, помеченные крестиками, соответствуют BN (порошок нитрида бора служил передающей давление средой). Видно, что первый диффузный максимум является несимметричным, что свидетельствует о формировании гетерогенной аморфной структуры.

Расслоение аморфной фазы и образование гетерогенной аморфной структуры могут происходить и в процессе прокатки. На рисунке 15 показана часть рентгенограммы (область первого диффузного максимума) аморфного сплава  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ , деформированного методом многократной прокатки [140].

В этом случае помимо гетерогенной аморфной фазы (диффузные максимумы 5 и 6) образуется и небольшое количество нанокристаллов алюминия (максимумы 3 и 4 представляют собой отражения (111) и (200) от нанокристаллов Al). Рентгенограммы (см. рис. 14, 15) свидетельствуют о том, что под действием деформации в аморфных сплавах  $Al_{88}Ni_6Y_6$  и  $Al_{88}Ni_{10}Y_2$  происходит образование гетерогенной аморфной структуры. Естественно,



Рис. 15. Участок рентгенограммы, соответствующий области первого диффузного гало: *1* — экспериментальная кривая, *2* — суммарная огибающая, *3*, *4* — отражения от нанокристаллов алюминия, *5*, *6* — отражения от аморфной фазы.

что деформация аморфной фазы вызывает изменение свойств материала [141].

Важной особенностью нанокристаллизации под действием деформации является значительное расширение группы материалов, в которых возможно формирование наноструктуры. Для создания наноструктуры из аморфного сплава чаще всего используется метод интенсивной пластической деформации: кручение под высоким давлением. В упоминавшемся ранее аморфном сплаве Fe-Si-B нанокристаллы при термообработке не образуются из-за высокого коэффициента диффузии бора и, как следствие, быстрого роста кристаллов. С помощью интенсивной пластической деформации в аморфных сплавах Fe-Si-B и Fe-B была сформирована наноструктура, что позволило получить новые материалы с хорошими магнитными свойствами. Было показано [142], что при достижении определённого уровня деформации в аморфном сплаве происходит нанокристаллизация, причём в образцах могут образовываться протяжённые зоны (рис. 16), в которых нанокристаллы могут иметь преимущественную ориентацию, о чём свидетельствует наличие интенсивных пятен (одно из них помечено стрелкой А) на кольце на электронограмме. На рисунке 16 представлены светлопольное электронно-микроскопическое изображение структуры деформированного сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> (a), электронограмма (б) и темнопольные электронно-микроскопические изображения (в, г) в участках А и В кольца, указанных стрелками на электронограмме. Видно, что темнопольное изображение структуры в более интенсивной части кольца содержит большое количество нанокристаллов (протяжённая зона), в то время как на темнопольном изображении, соответствующем менее интенсивной части кольца (В), присутствует значительно меньше нанокристаллов, расположенных случайным образом.

Средний размер нанокристаллов в этом образце составляет 6 нм. Доля нанокристаллической фазы возрастает с увеличением степени деформации и достигает значения  $\sim 50$  %, размер нанокристаллов остаётся неизменным. Образование нанокристаллов приводит к существенному увеличению намагниченности насыщения (примерно на 40 %) без заметного изменения коэрцитивной силы.



**Рис. 16.** Структура сплава Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>, деформированного кручением под давлением 4 ГПа [142]: (а) светлопольное электронно-микроскопическое изображения, (б) электронограмма и (в, г) темнопольные электронно-микроскопические изображения в участках A и B кольца, указанных стрелками на электронограмме.





Образование нанокристаллов в процессе интенсивной пластической деформации происходит преимущественно в полосах сдвига и их окрестностях [17]. Как отмечалось ранее, полосы сдвига имеют более рыхлую структуру и значения коэффициента диффузии в них значительно больше, чем в окружающей аморфной матрице [2, 17, 120, 143]. Повышение коэффициента диффузии в полосах деформации приводит к тому, что образование нанокристаллов в них может происходить даже при комнатной температуре [2, 17, 143, 144]. Так, например, преимущественное образование нанокристаллов в полосах сдвига в сплаве Al88Y7Fe5 наблюдалось после окончания деформации растяжением [17]. Аналогичные результаты были получены на сплавах на основе алюминия (Al<sub>85,1</sub>Ni<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>Gd<sub>6</sub>Si<sub>0,9</sub>), деформированных прокаткой [144]. После окончания деформации и выдержки при комнатной температуре в течение нескольких месяцев полосы деформации были заполнены нанокристаллами, в то время как в основной аморфной матрице количество нанокристаллов было незначительным (рис. 17).

Интенсивная пластическая деформация может приводить не просто к образованию нанокристаллов, но и к дополнительному измельчению уже образовавшихся кристаллов. Это явление наблюдалось при нанокристаллизации аморфных сплавов системы Fe-B под действием интенсивной пластической деформации [145]. При деформации аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> методом кручения под давлением 5 ГПа при температуре 200°С наблюдалось образование нанокристаллов α-Fe. Средний размер нанокристаллов не превышал 10 нм, однако присутствовали и отдельные нанокристаллы размером около 20 нм. Структура этих нанокристаллов была слоистой и состояла из областей α-Fe и γ-Fe (рис. 18). На этом рисунке α-области имеют ОЦК-решётку (α-Fe, области А и С), а ү-области — ГЦК-решётку (ү-Fe, области В и D).

Подробный анализ структуры показал, что решётки областей со структурой  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe находятся в ориентационных соотношениях, свидетельствующих о мартенситном типе превращения. На рисунке 19 показано высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение (а) нанокристалла, электронограмма (б) и схема электронограммы (в). Определённые ориентационные



**Рис. 18.** Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение деформированного аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> [145].



**Рис. 19.** (а) Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла, (б) электронограмма, (в) схема электронограммы [145].

соотношения представляли собой соотношения Нишиямы – Вассермана, характерные для мартенситного превращения; было установлено, что в более крупных нанокристаллах происходило обратное мартенситное превращение. Таким образом, мартенситное превращение может вызывать уменьшение размера нанокристаллов (фрагментацию более крупных нанокристаллов α-Fe).

## 5. Структура и свойства наноматериалов, образовавшихся при термообработке и деформации

В ряде систем формирование нанокристаллов в аморфной фазе можно осуществить с помощью и термообработки, и деформации, однако параметры наноструктур сильно зависят от условий внешних воздействий. Исследования показали, что нанокристаллы, образующиеся в процессе деформации, обычно являются более дисперсными по сравнению с нанокристаллами, образующимися при термообработке. Однако причины этого явления пока остаются не вполне понятными. Сравнительные исследования позволяют определить, как, собственно, эти структуры формируются при таких разных воздействиях и как могут изменяться свойства материала в зависимости от параметров наноструктуры.

Как известно, многие нанокристаллические сплавы являются высокопрочными [146-152]. Для таких материалов один из важных моментов — взаимодействие нанокристаллов с полосами сдвига в процессе деформации, в частности, важно, могут ли нанокристаллы быть препятствием при движении полос деформации. Поскольку деформация аморфных сплавов проходит путём зарождения и распространения полос сдвига, очень важно соотношение размеров нанокристаллов и полос сдвига, что может определять разные механизмы их взаимодействия [148, 153-156]. Известно, что деформационная обработка прокаткой приводит к образованию большого количества полос деформации, которые препятствуют распространению новых полос деформации, формирующихся в ходе деформирования [155, 156]. В свою очередь нанокристаллы в зависимости от химического состава и размера могут быть практически совершенными или содержать множество линейных дефектов: дефектов упаковки, дислокаций [12, 157], которые являются носителями деформации. Так, например, в [12] было показано, что наличие дефектов в нанокристаллах зависит как от размерного фактора, так и от однородности распределения компонентов. В случае, когда нанокристаллы являются твёрдыми растворами, вероятность образования дефектов повышается, а размер, при котором могут образовываться дефекты, существенно понижается.

Образование структуры с большим количеством пересекающихся полос сдвига заметным образом сказывается на пластичности и механических характеристиках материала. В недавних работах показано, что в сплаве системы Zr-Cu-Al-Fe деформация с образованием большого количества неоднородностей в виде полос деформации в аморфной матрице приводит к уменьшению модуля упругости, твёрдости и увеличению чувствительности к скорости деформации по сравнению с исходным материалом [158–160]. Было установлено, что при образовании нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия повышается микротвёрдость [161], причём зависимость микротвёрдости от размера нанокристаллов не соответствует закону Холла–Петча.

Как известно, зависимость микротвёрдости (и прочности) материала от размера зерна (зависимость Холла – Петча [162, 163]) является одной из важных закономерностей физического материаловедения. Согласно этой зависимости предел текучести  $\sigma_{\tau}$  обратно пропорционален корню квадратному из диаметра зерна d:

$$\sigma_{\tau} = \sigma_0 + \frac{K_y}{d^{1/2}}, \quad H_{\rm V} = H_{\rm V0} + \frac{K_y}{d^{1/2}},$$
 (28)

где  $\sigma_0$  — напряжение трения решётки, возникающее при движении одиночной дислокации, не зависящее от размера зерна,  $K_y$  — постоянная (положительная), зависящая от сопротивления границ зёрен движению дислокаций,  $H_V$  — микротвёрдость по Виккорсу, причём  $\sigma_{\tau} \approx H_V/3$ . Однако в случае нанокристаллических материалов при размере зерна менее 50 нм эта зависимость нарушается. На рисунке 20 показана зависимость микротвёрдости нанокристаллических сплавов от размера нанокристаллов [164].

Авторами [164, 165] было установлено наличие некоторого критического размера зерна. Если в материале размер зерна больше критического, то закон Холла-Петча выполняется, если меньше, то наблюдаются отклонения от него или даже обратная зависимость. Очевидно, что непосредственное применение соотношения Холла-Петча к нанокристаллическим материалам невозможно. В принципе, уравнение Холла-Петча применимо для упрочнения, обусловленного скоплением дислокаций на таком препятствии, как границы зёрен. Ранее уже отмечалось, что структура нанокристаллических материалов состоит из нанокристаллов, отделённых друг от друга областями аморфной фазы. Нанокристаллы распределены в аморфной матрице, причём размер нанокристаллов соизмерим с толщиной слоя аморфной фазы между ними. При анализе нанокристаллических материалов часто проводят аналогию между изменением размеров нанокристаллов и упрочнением в соот-

ветствии с уравнением Холла-Петча. Так, например, в

нанокристаллических материалах тоже наблюдали кри-

тический размер зерна, начиная с которого зависимость

от размера зерна становится обратной соотношению

Холла-Петча. В аморфно-нанокристаллических спла-

вах после окончания первичной кристаллизации наблю-

дается, как правило, аномальное поведение соотношения

**Рис. 20.** Зависимость микротвёрдости нанокристаллических сплавов от размера нанокристаллов [164].

Холла – Петча. На рисунке 21 приведены рентгенограммы сплава Al<sub>88</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>10</sub> в исходном аморфном состоянии (кривая *1*) и после окончания первой стадии кристаллизации (кривая *2*). Микротвёрдость исходного гомогенного аморфного сплава составляла 270 МПа. После окончания первой стадии кристаллизации образец является двухфазным и содержит нанокристаллы алюминия и аморфную фазу изменённого состава, оставшуюся после выделения нанокристаллов. Микротвёрдость такого образца оказывается значительно выше и составляет 440 МПа.

Таким образом, при образовании нанокристаллов микротвёрдость (и прочность) сплавов возрастает. Однако при дальнейшем изменении структуры при распаде оставшейся аморфной фазы и образовании интерметаллидов микротвёрдость снижается. На рисунке 22 показаны рентгенограммы сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$  после деформации, не приводящей к кристаллизации (гетерогенная аморфная фаза, кривая *1*), после окончания первой стадии кристаллизации (кривая *2*) и после формирования равновесной кристаллической структуры (кривая *3*).

Рис 20 Зависимость микротвёрлости нанокристаллических сплавов



1250

 $H_V$ 

Ni-P-D-D





**Рис. 21.** Рентгенограммы сплава  $Al_{88}Ni_2Y_{10}$  в исходном аморфном состоянии (*1*) и после окончания первой стадии кристаллизации (*2*).



**Рис. 22.** Рентгенограммы сплава  $Al_{88}Ni_6Y_6$ : гетерогенной аморфной фазы (1), структуры после окончания первой стадии кристаллизации (2) и равновесной кристаллической структуры (3).

Микротвёрдость образцов при этом составляет 260, 420 и 300 МПа соответственно. Следует отметить, что наибольшую микротвёрдость (и соответственно прочность) имеет композитная аморфно-нанокристаллическая структура.

Понятно, что свойства нанокристаллических материалов зависят не только от размера нанокристаллов, но и от других структурных параметров: фазового состава, доли нанокристаллической фазы, морфологии нанокристаллов и др. Изменения структуры сильно влияют и на магнитные свойства материала. На рисунке 23 показано изменение коэрцитивной силы при термообработке металлических стёкол  $Fe_{75}Si_{11}B_{10}Nb_3Sn_1$ ,  $Fe_{76}Si_{11}B_{10}Nb_3$  и  $Fe_{78}Si_{11}B_{10}Sn_1$  [166]. Видно, что с изменением структуры при отжиге магнитные свойства меняются существенно немонотонно, причём степень изменения свойств зависит от состава сплава.

Сплавы с комбинированной аморфно-нанокристаллической структурой обладают очень высокими магнитными свойствами. Одним из таких примеров может слу-



**Рис. 23.** Изменение коэрцитивной силы *H*<sub>c</sub> с температурой отжига [166]. Вставка: зависимость анизотропии от температуры отжига.

жить Finemet (Fe<sub>74</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>) [50, 167]. Сплавы типа Finemet обладают великолепным комплексом гистерезисных свойств. Так, начальная проницаемость и коэрцитивная сила могут составлять 1000000 и 0,5 А м<sup>-1</sup> соответственно. Другие сплавы на основе железа — Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) [168] — имеют значения индукции насыщения выше 1,5 Тл, т.е. близкие к значениям индукции насыщения высококремнистых электротехнических сталей, а также эффективную проницаемость при 1 кГц выше 30000 [169]. Нанокристаллическая структура состоит из кристаллов α-Fe размером 10-20 нм во всех сплавах этой группы. Структура и свойства сплавов типа Finemet исследуются очень широко [167, 170-179]. Значительная часть работ касается изучения сплава Fe<sub>74</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>, однако имеется много составов, легированных другими компонентами [180-190]. Все эти сплавы имеют прекрасные магнитомягкие гистерезисные свойства (низкую коэрцитивную силу и высокую проницаемость).

Необходимыми условиями достижения превосходных магнитомягких свойств являются малая энергия магнитокристаллической анизотропии и очень низкая магнитострикция насыщения ("аннулирующая" магнитоупругие анизотропии). За счёт чего удаётся реализовать такие условия в аморфно-нанокристаллических сплавах? Это связано с несколькими факторами. Уменьшение анизотропии приводит к улучшению магнитомягких свойств. Сплавы являются двухфазными и состоят из аморфной матрицы и нанокристаллов твёрдого раствора кремния в ОЦК-железе Fe(Si) размером около 10 нм. Как известно, и величины коэрцитивной силы и проницаемости зависят от анизотропии, которая в свою очередь состоит из вкладов магнитокристаллической, магнитоупругой и наведённой анизотропии. В аморфном сплаве магнитокристаллическая анизотропия отсутствует. Модель определения анизотропии и соответствующей коэрцитивной силы в зависимости от размера кристаллов принадлежит Г. Херцеру [191]. В соответствии с этой теорией в одном домене нанокристаллического сплава содержится множество случайно ориентированных нано-



**Рис. 24.** Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна для магнитомягких сплавов [191].

кристаллов. В результате в пределах каждого домена происходит усреднение направлений осей лёгкого намагничивания, и суммарная магнитокристаллическая анизотропия становится равной нулю. Согласно этой модели коэрцитивная сила пропорциональна  $d^6$ , где d диаметр нанокристалла. Так сложилось, что в данных сплавах аморфная матрица имеет положительную магнитострикцию, а образующиеся нанокристаллы -- OTрицательную, и при доле нанокристаллической фазы, равной 70-80%, происходит их взаимная компенсация. Как следствие, магнитоупругая часть эффективной анизотропии, как и магнитокристаллическая, тоже принимает околонулевое значение. Низкое значение эффективной анизотропии приводит к уникальным магнитомягким свойствам этой группы сплавов.

На рисунке 24 приведена ставшая уже классической зависимость коэрцитивной силы сплавов от размера зерна. Зачернённые кружочки соответствуют сплаву Finemet. Видно, что зависимость имеет существенно немонотонный характер, и коэрцитивная сила сильно меняется с размером кристаллов [191].

Из представленного анализа следует, что для создания материалов с требуемыми механическими или магнитными свойствами необходимы исследования взаимосвязи вида и параметров внешних воздействий, характеристик наноструктуры и свойств материала.

### 6. Сравнение структур наноматериалов, формирующихся при термообработке и деформации

Как уже отмечалось, нанокристаллы, образовавшиеся при деформации, обычно мельче нанокристаллов, сформировавшихся при термообработке [192]. Во время исследований было также обнаружено, что процесс кристаллизации зависит от условий получения аморфной фазы [193], а параметры наноструктуры могут существенно зависеть от того, в гомогенной или гетерогенной аморфной фазе происходил процесс нанокристаллизации [147, 194]. В частности, было обнаружено, что термообработка в разных температурных интервалах приводит не только к изменению структуры аморфной фазы, но и к образованию при последующем нагреве кристаллической структуры с существенно различным размером кристаллов. Кристаллы меньшего размера наблюдались в том случае, когда кристаллизации предшествовало формирование неоднородной аморфной структуры.

С чем может быть связано различие в наноструктуре, образующейся в гомогенной и гетерогенной аморфной фазе? Важной особенностью кристаллизации аморфной фазы является формирование на начальной стадии тех кристаллических фаз, ближний порядок которых соответствует ближнему порядку этих упорядоченных областей. Это означает, что структурное состояние аморфной фазы перед началом кристаллизации должно влиять на образующуюся при кристаллизации структуру. Как было отмечено выше, гетерогенная структура может образовываться и при термообработке, и при деформации.

Исследования образования нанокристаллов при нагреве и деформации проводились на большом количестве сплавов [20, 142, 195-198]. В работах [21, 22, 192] было установлено, что образование гетерогенной аморфной структуры в сплавах на основе алюминия ускоряет процессы кристаллизации, влияет на размер нанокристаллов и долю нанокристаллической составляющей в аморфно-нанокристаллических сплавах. При этом важной оказалась предыстория образцов, а именно то, при каких условиях происходило образование гетерогенной структуры: при нагреве или при деформации. Процессы кристаллизации при нагреве изучали в сплавах разного состава, имеющих гомогенную или гетерогенную аморфную структуру. Сравнительные исследования проводились следующим образом [194]. Гомогенная аморфная фаза наблюдалась в сплавах непосредственно после закалки, а гетерогенная была получена двумя способами: термообработкой или деформацией исходной гомогенной аморфной фазы. При этих обработках предпринимался специальный контроль структурного состояния образцов, для того чтобы происходило образование гетерогенной аморфной структуры, а не начало кристаллизации. В результате было установлено следующее: в гетерогенной фазе, полученной с помощью деформации (ГФ/Д), образовывались нанокристаллы меньшего размера, чем в гетерогенной аморфной фазе, образовавшейся при термообработке ( $\Gamma \Phi/T$ ) (например, 26 и 30 нм для сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub> соответственно, 21 и 24 нм для сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Gd<sub>5</sub>). Доля нанокристаллов, формирующихся в  $(\Gamma \Phi/\Lambda)$ , была больше доли нанокристаллов, образующихся в ГФ/Т (25 и 20% соответственно в сплаве  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ). Размер нанокристаллов зависит также и от химического состава: в исследованной группе сплавов Al-Ni-RE(RE = La, Gd, Y) наиболее крупные нанокристаллы формировались в аморфном сплаве с La, а наиболее мелкие — в сплаве с иттрием. Однако самый важный факт, полученный при этих исследованиях, заключался в том, что во всех сплавах при кристаллизации гомогенной аморфной фазы доля нанокристаллов была меньше, чем при кристаллизации гетерогенной аморфной фазы, а размер нанокристаллов заметно больше. Полученные результаты указывают на возможность воздействия на структуру аморфной фазы с целью создать при последующей кристаллизации наноструктуры с желаемыми структурными параметрами.

### 7. Заключение

В заключение следует отметить, что формирование наноструктур в металлических стёклах зависит от мно-

жества параметров. Механизмы кристаллизации определяются и химическим составом материала, и состоянием аморфной фазы перед началом её распада, и особенностями внешних воздействий. В процессе сложной последовательности фазовых трансформаций: однородная аморфная фаза — наностекло — метастабильные фазы — равновесная кристаллическая структура могут образовываться материалы с разными структурными параметрами и, как следствие, с существенно разными свойствами. Размер и морфология нанокристаллов, доля нанокристаллической составляющей зависят от того, в однородной или неоднородной матрице происходит зарождение и рост кристаллов, индуцирован этот процесс термообработкой или деформацией. Применение комбинированных обработок позволяет получить нанокристаллические материалы с разными структурными характеристиками. Многие аспекты формирования наноструктур по-прежнему остаются невыясненными, однако результаты исследований позволили заметно продвинуться в создании наноматериалов с хорошими физико-химическими свойствами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН.

#### Список литературы

- 1. Xu J, Atzmon M Appl. Phys. Lett. 73 1805 (1998)
- 2. Hebert R J et al. J. Alloys Compd. 434-435 18 (2007)
- 3. Jiang W H, Atzmon M Appl. Phys. Lett. 86 151916 (2005)
- 4. Jiang W H, Atzmon M Scr. Mater. 54 333 (2006)
- 5. Allen D R, Folley J C, Perepezko J H Acta Mater. 46 431 (1998)
- 6. Birringer R Mater. Sci. Eng. A 117 33 (1989)
- 7. Abrosimova G E et al. J. Mater. Sci. 34 1611 (1999)
- 8. Kulik T J. Non-Cryst. Solids 287 145 (2001)
- 9. Louzguine-Luzgin D V, Inoue A J. Nanosci. Nanotechnol. 5 999 (2005)
- 10. Kelton K F et al. J. Non-Cryst. Solids 317 71 (2003)
- 11. Ramanujan R V, Du S W J. Alloys Compd. 425 251 (2006)
- Αбросимова Γ Ε, Аронин A C ΦΤΤ 50 154 (2008); Abrosimova G E, Aronin A S Phys. Solid State 50 159 (2008)
- Абросимова Г Е и др. *ΦTT* 55 1665 (2013); Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* 55 1773 (2013)
- 14. Boucharat N et al. Scr. Mater. 53 823 (2005)
- Валиев Р З, Александров И В Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства (М.: Академкнига, 2007)
- 16. Jiang W H, Atzmon M Acta Mater. 51 4095 (2003)
- 17. Wilde G, Rösner H Appl. Phys. Lett. 98 251904 (2011)
- 18. Csontos A A, Shiflet G J Nanostruct. Mater. 9 281 (1997)
- 19. Abrosimova G, Aronin A J. Alloys Compd. 747 26 (2018)
- 20. Pershina E et al. Mater. Lett. 134 60 (2014)
- 21. Abrosimova G et al. Mater. Lett. 183 131 (2016)
- 22. Aronin A et al. J. Alloys Compd. 715 176 (2017)
- 23. Shechtman D et al. Phys. Rev. Lett. 53 1951 (1984)
- 24. Kelton K F et al. Phys. Rev. Lett. 90 195504 (2003)
- 25. Shen Y T et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801 (2009)
- 26. Saida J et al. Appl. Phys. Lett. 75 3497 (1999)
- Абросимова Г Е и др. *ΦTT* 46 2119 (2004); Abrosimova G E et al. *Phys. Solid State* 46 2191 (2004)
- Abrosimova G E, Aronin A S, Serebraykov A V Suppl. Trans. JIM 20 485 (1988)
- Duwez P, Willens R H, Klement W (Jr.) J. Appl. Phys. 31 1136 (1960)
- 30. Hermann H et al. J. Non-Cryst. Solids 317 91 (2003)
- 31. Aronin A S et al. Mater. Sci. Eng. A 226-228 536 (1997)
- 32. Yavari A R Int. J. Rapid Solidif. 2 47 (1986)
- 33. Inoue A et al. J. Mater. Sci. Lett. 6 194 (1987)

- 34. Yavari A R Acta Metallurg. 36 1863 (1988)
- 35. Abrosimova G E et al. J. Magn. Magn. Mater. 203 169 (1999)
- Абросимова Г Е, Аронин А С Поверхность. Рентгеновские, синхротронныеи нейтронные исследования (9) 27 (2015); Abrosimova G E, Aronin A S J. Surf. Investig. 9 887 (2015)
- 37. Gleiter H Beilstein J. Nanotechnol. 4 517 (2013)
- Аблесимов Н Е, Цюрупа А Г, Липатов В Г ДАН СССР 290 1454 (1986)
- Greer A L, in Nanostructured Materials. Science and Technology (NATO ASI Series, Vol. 50, Eds G-M Chow, N I Noskova) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998) p. 143
- 40. Foley J C, Allen D R, Perepezko J H Scr. Mater. 35 655 (1996)
- 41. Schumacher P, McKay B J J. Non-Cryst. Solids 317 123 (2003)
- 42. Mattern N et al. Acta Mater. 57 903 (2009)
- 43. Han J H et al. Acta Mater. 66 262 (2014)
- 44. Chou C-P P, Turnbull D J. Non-Cryst. Solids 17 169 (1975)
- 45. Thompson C V, Spaepen F Acta Metallurg. 27 1855 (1979)
- Herold U, Köster U, in *Rapidly Quenched Metals III. Proc. of the* 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Univ. of Sussex, Brighton, on 3-7 July, 1978 Vol. 1 (Ed. B Cantor) (London: Metals Society, 1978) p. 281
- 47. Cahn R W, in *Physical Metallurgy* Vol. 2 (Eds R W Cahn, P Haasen) (Amsterdam: North-Holland, 1983); Пер. на русск. яз.: Кан Р У, в сб. *Физическое металловедение* Т. 2 (Под ред. Р У Кана, П Хаазена) (М.: Металлургия, 1987)
- Scott M G, in *Amorphous Metallic Alloys* (Ed. F E Luborsky) (London: Butterworth-Heinemann, 1983) р. 144; Пер. на русск. яз.: Скотт М Г, в сб. *Аморфные металлические сплавы* (Под ред. Ф Е Люборского) (М.: Металлургия, 1987)
- Köster U, Herold U, in *Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport, and Crystallization* (Topics in Applied Physics, Vol. 46, Eds H-J Güntherodt, H Beck) (Berlin: Springer-Verlag, 1981) p. 225; Пер. на русск. яз.: Кестер У, Герольд У, в сб. Металлические стекла Т. 1 Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация (Под ред. Г-Й Гюнтеродта, Г Бека) (М.: Мир, 1983)
- Gutzow I, Toschev S, in Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses. Symp., April 26–28, 1971 (Eds L L Hench, S W Freiman) (Columbus, OH: American Ceramic Society, 1971)
- Christian J W The Theory of Transformations in Metals and Alloys: an Advanced Textbook in Physical Metallurgy (International series on materials science and technology, Vol. 15) (Oxford: Pergamon Press, 1975); Пер. на русск. яз.: Кристиан Дж Теория превращений в металлах и сплавах Т. 1 (М.: Мир, 1978)
- Turnbull D, Cohen M H, in *Modern Aspects of the Vitreous State* Vol. 1 (Ed. J D Mackenzie) (London: Butterworth, 1960) p. 38
- Köster U, Schünemann U, in *Rapidly Solidified Alloys. Processes,* Structures, Properties, Applications (Ed. H H Liebermann) (New York: M. Dekker, 1993) p. 303
- 54. Zener C J. Appl. Phys. 20 950 (1949)
- 55. Aaron H B, Fainstein D, Kotler G R J. Appl. Phys. 41 4404 (1970)
- 56. Greer A L Acta Metallurg. 30 171 (1982)
- Kelton K F, in *Solid State Physics* Vol. 45 (Eds H Ehrenreich, D Turnbull) (New York: Acad. Press, 1991) p. 75
- 58. Popov V V et al. J. Non-Cryst. Solids 356 1344 (2010)
- 59. Tkatch V I et al. J. Non-Cryst. Solids 430 108 (2015)
- 60. Tkatch V I J. Non-Cryst. Solids 351 1658 (2005)
- 61. Ham F S J. Phys. Chem. Solids 6 335 (1958)
- 62. Aaron H B, Fainstein D, Kotler G R J. Appl. Phys. 41 4404 (1970)
- 63. Jacovkis D et al. Acta Mater. 52 2819 (2004)
- 64. Clavaguera-Mora M T et al. Prog. Mater. Sci. 47 559 (2002)
- 65. Vasiliev S V et al. J. Alloys Compd. 744 141 (2018)
- 66. Kovalenko O V, Vasiliev S V, Tkatch V I J. Non-Cryst. Solids 518 36 (2019)
- 67. Vasiliev S V, Parfenii V I, Tkatch V I J. Alloys Compd. 824 153926 (2020)
- Аронин A C, Абросимова Г E, Кирьянов Ю B ΦΤΤ 43 1925 (2001); Aronin A S, Abrosimova G E, Kir'yanov Yu V *Phys. Solid State* 43 2003 (2001)
- 69. Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K J. Appl. Phys. 64 6044 (1988)

- Mehra M, Schulz R, Johnson W L J. Non-Cryst. Solids 61-62 859 70. (1984)
- 71. Nagarajan T et al. Hyperfine Interact. 34 491 (1987)
- Покатилов В С ДАН СССР 275 79 (1984); Pokatilov V S Phys. 72. Dokl. 29 234 (1984)
- 73 Abrosimova G E, Aronin A S Int. J. Rapid Solidif. 6 29 (1991)
- Абросимова Г Е и др. ФММ **62** 496 (1986) 74.
- Herold U, Köster U Z. Metallk. 69 326 (1978) 75.
- Абросимова Г Е и др. ФТТ **30** 1424 (1988); Abrosimova G E et al. 76. Sov. Phys. Solid State 30 822 (1988)
- 77 Spriano S et al. Phil. Mag. B 76 529 (1997)
- 78. Xing L Q et al. Appl. Phys. Lett. 74 664 (1999)
- 79. Abrosimova G, Aronin A, Ignatieva E Mater. Sci. Eng. A 449-451 485 (2007)
- 80. Abrosimova G et al. Mater. Lett. 219 97 (2018)
- 81. Абросимова Г Е, Аронин А С, Волков Н А ФТТ 61 1352 (2019); Abrosimova G E, Aronin A S, Volkov N A Phys. Solid State 61 1294 (2019)
- 82 Volkov N, Abrosimova G, Aronin A Mater. Lett. 265 127431 (2020)
- Скрышевский А Ф Структурный анализ жидкостей и аморф-83. ных тел (М.: Высшая школа, 1980)
- Немошкаленко В В и др. Аморфные металлические сплавы 84 (Отв. ред. В В Немошкаленко) (Киев: Наукова думка, 1987)
- 85 Bhatia A B, Thornton D E Phys. Rev. B 2 3004 (1970)
- Mattern N et al. Acta Mater. 50 305 (2002) 86
- 87. Cheng Y Q, Ma E Prog. Mater. Sci. 56 379 (2011)
- 88. Louzguine-Luzgin D V et al. J. Appl. Phys. 110 043519 (2011)
- Louzguine-Luzgin D V et al. Intermetallics 122 106795 (2020) 89.
- Hirata A et al. Nat. Mater. 10 28 (2011) 90.
- 91 Абросимова Г Е У $\Phi$ H 181 1265 (2011); Abrosimova G E Phys. Usp. 54 1227 (2011)
- 92. ?Chen H S, Turnbull D Acta Metallurg. 17 1021 (1969)
- Mak A, Samwer K, Johnson W L Phys. Lett. A 98 353 (1983) 93.
- 94. Naudon A, Flank A M J. Non-Cryst. Solids 61-62 355 (1984)
- 95. Terauchi H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 52 3454 (1983)
- 96. Osamura K, Ochiai S, Takayama S J. Mater. Sci. 19 1917 (1984)
- 97. Abrosimova G E et al. Phys. Solid State 40 1264 (1998)
- 98 Osamura K et al. Colloid Polymer Sci. 259 677 (1981)
- 99 Abrosimova G, Aronin A Rev. Adv. Mater. Sci. 50 55 (2017)
- 100. Абросимова Г Е, Аронин А С Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (2) 28 (2015); Abrosimova G E, Aronin A S J. Surf. Investig. 9 134 (2015)
- 101. Abrosimova G, Aronin A, Budchenko A Mater. Lett. 139 194 (2015)
- 102. Liebermann H H, Graham C, Flanders P IEEE Trans. Magn. 13 1541 (1977)
- 103. Naka M, Masumoto T, Chen H S J. Physique Colloques 41 C8-839 (1980)
- 104. Chen H S Mater. Sci. Eng. 26 79 (1976)
- 105. Mu J et al. Adv. Eng. Mater. 11 530 (2009)
- 106. Yang B J et al. Phil. Mag. 90 3215 (2010)
- 107. Du S et al. Mater. Design 47 358 (2013)
- 108. Chunchu V J, Markandeyulu G J. Appl. Phys. 113 17A321 (2013)
- 109. Doi K, Ayano T, Kawamura K J. Non-Cryst. Solids 34 405 (1979)
- 110. Gerling R, Wagner R Scr. Metallurg. 16 963 (1982)
- 111. Gerling R, Wagner R J. Nucl. Mater. 107 311 (1982)
- 112. Gerling R, Schimansky F P, Wagner R J. Non-Cryst. Solids 61-62 919 (1984)
- 113. Wagner R, Gerling R, Schimansky F P J. Non-Cryst. Solids 61-62 1015 (1984)
- 114. Meng F et al. Appl. Phys. Lett. 101 121914 (2012)
- 115. Tong Y et al. Acta Mater. 86 240 (2015)
- 116. Dmowski W et al. Acta Mater. 58 429 (2010)
- 117. Guo W, Yamada R, Saida J Intermetallics 93 141 (2018)
- 118. Ketov S V et al. Nature 524 200 (2015)
- 119. Hufnagel T C Nat. Mater. 14 867 (2015)

3 УФН, т. 192, № 3

- 120. Kang S J et al. J. Alloys Compd. 795 493 (2019)
- 121. Abrosimova G et al. Mater. Lett. 240 150 (2019)
- 122. Abrosimova G et al. J. Non-Cryst. Solids 528 119751 (2020)

- 123. Serbena F C, Zanotto E D J. Non-Cryst. Solids 358 975 (2012)
- 124. Aronin A S, Louzguine-Luzgin D V Mech. Mater. 113 19 (2017)
- 125. Lewandowski J J, Greer A L Nat. Mater. 5 15 (2006)
- 126. Csontos A A, Shiflet G J Nano Struct. Mater. 9 281 (1997)
- 127. Georgarakis K et al. Appl. Phys. Lett. 93 031907 (2008)
- Rösner H et al. Ultramicroscopy 142 1 (2014) 128.
- Schmidt V et al. Phys. Rev. Lett. 115 035501 (2015) 129.
- 130. Greer A L, Cheng Y Q, Ma E Mater. Sci. Eng. R 74 71 (2013) Gunderov D et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 25 58 (2010) 131.
- 132.
- Gunderov D V et al. Intermetallics 66 77 (2015)
- 133. Гундеров Д В и др. Вестн. Башкирского ун-та 20 403 (2015) 134. Churakova A et al. Acta Metallurg. Sinica (Engl. Lett.) 28 1230
- (2015)
- 135. Wang X D et al. Scr. Mater. 64 81 (2011)
- 136. Meng F et al. Appl. Phys. Lett. 101 121914 (2012)
- 137. Perepezko J H, Hebert R J JOM 54 34 (2002)
- 138. Абросимова Г Е и др. ФТТ **52** 1763 (2010); Abrosimova G E et al. Phys. Solid State 52 1892 (2010)
- 139. Абросимова Г Е, Аронин А С ФТТ 59 2227 (2017); Abrosimova G E, Aronin A S Phys. Solid State 59 2248 (2017)
- 140. Абросимова Г Е, Аронин А С, Ширнина Д П Физика и техника высоких давлений 23 (1) 90 (2013)
- 141. Yokoyama Y, Yamasaki T, Inoue A Rev. Adv. Mater. Sci. 18 131 (2008)
- 142. Abrosimova G et al. Mater. Lett. 97 15 (2013)
- 143. Wang K et al. Acta Mater. 56 2834 (2008)
- 144. Абросимова Г Е и др. ФТТ 53 215 (2011); Abrosimova G et al. Phys. Solid State 53 229 (2011)
- 145. Aronin A S, Abrosimova G E Mater. Lett. 83 183 (2012)
- 146. Глезер А М, Манаенков С Е, Пермякова И Е Изв. РАН Сер. физ. 71 1764 (2007); Glezer A M, Manaenkov S E, Permyakova I E Bull. Russ. Acad. Sci. 71 1702 (2007)
- 147. Abrosimova G et al. Mater. Lett. 183 131 (2016)
- 148. Boucharat N et al. J. Alloys Compd. 434-435 252 (2007)
- 149. Eckert J et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 18 169 (2008)
- 150. Greer A L Mater. Sci. Eng. A 304-306 68 (2001)
- 151. Глезер А М УФН 182 559 (2012); Glezer A M Phys. Usp. 55 522 (2012)
- 152. Андриевский Р А, Глезер А М УФН 179 337 (2009); Andrievski R A, Glezer A M Phys. Usp. 52 315 (2009)
- 153. Глезер А М и др. Деформация и разрушение материалов (4) 2 (2012)
- 154. Глезер А М и др. Изв. РАН Сер. физ. 73 1302 (2009)
- 155. Shao H et al. J. Alloys Compd. 548 77 (2013)
- 156. Lee M H et al. Scr. Mater. 62 678 (2010)
- 157. Абросимова Г Е, Аронин А С ФТТ 44 961 (2002); Abrosimova G E, Aronin A S Phys. Solid State 44 1003 (2002)
- 158. Valiev R Z et al. J. Metastable Nanocryst. Mater. 22 21 (2004)
- 159. Boltynjuk E V et al. J. Alloys Compd. 747 595 (2018)
- 160. Dubach A, Dalla Torre F H, Löffler J F Phil. Mag. Lett. 87 695 (2007)
- 161. Abrosimova G, Aronin A Mater. Lett. 206 64 (2017)
- 162. Hall E O Proc. Phys. Soc. B 64 747 (1951)
- 163. Petch N J J. Iron Steel Inst. 174 25 (1953)
- 164. Lu K Mater. Sci. Eng. R 16 161 (1996)

168.

165. Liu X D, Wang J T, Ding B Z Scr. Metallurg. Mater. 28 59 (1993)

169. Makino A, Inoue A, Masumoto T Nanostruct. Mater. 6 985 (1995)

174. Немоскаленко В и др. Металлофизика и новейшие технологии

- 166. Cremashi V et al. J. Mater. Res. 15 1936 (2000)
- 167. Ohta M, Yoshizawa Y Appl. Phys. Lett. 91 062517 (2007)

Suzuki K et al. Mater. Trans. JIM 32 93 (1991)

172. Kraus L et al. J. Magn. Magn. Mater. 112 275 (1992)

173. Hofmann B, Kronmüller H Nanostruct, Mater. 6 961 (1995)

170. Hono K et al. Acta Metall. Mater. 40 2137 (1992)

171. Herzer G IEEE Trans. Magn. 30 4800 (1994)

175. Hono K Prog. Mater Sci. 47 621 (2002)

177. Flohrer S et al. Acta Mater. 54 4693 (2006)

176. Herzer G J. Magn. Magn. Mater. 294 99 (2005)

20 (11) 29 (1998)

- 178. Herzer G, Budinsky V, Polak C J. Phys. Conf. Ser. 266 012010 (2011)
- 179. Azuma D et al. J. Appl. Phys. 113 17A339 (2013)
- 180. Yoshizawa Y, Yamauchi K Mater. Sci. Eng. A 133 176 (1991)
- 181. Yoshizawa Y et al. Scr. Mater. 48 863 (2003)
- 182. Agudo P, Vázquez M J. Appl. Phys. 97 023901 (2005)
- 183. Chau N et al. J. Magn. Magn. Mater. 303 e415 (2006)
- 184. Muraca D et al. J. Magn. Magn. Mater. 320 1639 (2008)
- 185. Bayri N et al. J. Non-Cryst. Solids 355 12 (2009)
- 186. Yan M et al. J. Alloys Compd. 505 264 (2010)
- 187. Lu W et al. J. Magn. Magn. Mater. 322 2935 (2010)
- 188. Balcerski J et al. Vacuum 83 (Suppl. 1) S182 (2009)

- 189. Gheiratmand T et al. J. Alloys Compd. 582 79 (2014)
- 190. Shivaee H A et al. *Thermochim. Acta* **575** 64 (2014)
- 191. Herzer G, in *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 10 (Eds K H J Buschow) (Amsterdam: North-Holland, 1997) p. 415
- 192. Aronin A et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 46 53 (2016)
- 193. Abrosimova G E et al. Scr. Metallurg. 14 967 (1980)
- 194. Aronin A et al. J. Alloys Compd. 715 176 (2017)
- 195. Hóbor S et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 18 590 (2008)
- 196. Kovács Zs et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 18 593 (2008)
- 197. Henits P, Kovács Zs, Révész Á *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18** 597 (2008)
- 198. Ширнина Д П, Абросимова Г Е, Аронин А С Дизайн. Материалы. Технологии (3(18)) 80 (2011)

#### Nanocrystal formation in homogeneous and heterogeneous amorphous phases

G.E. Abrosimova <sup>(a)</sup>, D.V. Matveev <sup>(b)</sup>, A.S. Aronin <sup>(c)</sup>

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Osip'yana 2, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation E-mail: <sup>(a)</sup>gea@issp.ac.ru, <sup>(b)</sup>matveev@issp.ac.ru, <sup>(c)</sup>aronin@issp.ac.ru

This review describes the current state of research on the formation of a nanocrystalline structure in amorphous alloys under thermal and deformation effects. The processes of formation of nanocrystals in homogeneous and heterogeneous amorphous structures (nanoglass) are considered. Changes in the magnetic and mechanical properties during the formation of a composite amorphous-nanocrystalline structure with different structural parameters are analyzed. The possibility of amorphous phase rejuvenation from a partially crystalline structure under cryogenic thermocycling treatment is shown.

Keywords: nanocrystals, metallic glasses, heterogeneous amorphous structure, nanoglass, crystallization, phase transformation

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

Bibliography — 198 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 192 (3) 247-266 (2022)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974

Received 3 November 2020, revised 15 March 2021 Physics – Uspekhi 65 (3) (2022) DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.04.038974