

01,11

Изменение структуры аморфных сплавов под действием высокого давления

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: gea@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2017 г.)

Методами рентгенографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние высокого давления на структуру аморфных сплавов на основе алюминия, железа и кобальта. Установлено, что в зависимости от состава сплава выдержка под давлением 5–8 ГПа при комнатной температуре приводит к разным изменениям аморфной структуры: расслоению исходно однородной аморфной фазы и образованию наностекла, образованию нанокристаллов или не вызывает никаких заметных изменений структуры. Показано, что различия в деформированной структуре аморфной фазы сплавов на основе алюминия и сплавов на основе железа и кобальта обусловлено разными величинами упругих констант этих групп сплавов и разной температурой кристаллизации аморфной фазы. Показано, что величина и продолжительность барического воздействия являются важными факторами, определяющими как изменения в аморфной структуре, так и формирование нанокристаллов.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00505).

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45066.142

1. Введение

Исследованиям процессов формирования наноструктуры в аморфных сплавах посвящено большое число работ [1–10]. Композитные аморфно-нанокристаллические материалы обладают комплексом очень хороших физико-химических свойств, отличающихся от свойств и аморфных, и кристаллических материалов [3,11–15]. Абсолютное большинство физических свойств материалов является структурно-чувствительными, они зависят от фазового состава, размеров и морфологии структурных составляющих, доли той или иной фазы, текстуры, равномерности распределения кристаллов разного типа в образце и т.д. Первоначально нанокристаллические материалы получали методом контролируемой кристаллизации путем термообработки аморфной фазы, что позволило в ряде случаев создавать аморфно-нанокристаллическую структуру с нанокристаллами желаемого размера. Формирование нанокристаллов при нагреве или отжиге аморфной фазы базируется на простом подходе: кристаллизация обычно протекает по диффузионному механизму путем зарождения и роста кристаллов, при этом должна быть обеспечена высокая скорость зарождения кристаллов и низкая скорость роста. Однако реально осуществить эти условия удается далеко не всегда, обычно в базовый сплав добавляют компоненты, образующие кластеры в однородной аморфной фазе (места облегченного зародышеобразования), и компоненты с низким коэффициентом диффузии (способствующие медленному отводу растворенных компонентов от фронта кристаллизации и понижающие таким образом скорость роста). Однако введение допол-

нительных компонентов может приводить к ухудшению свойств материала. Так, например, при добавлении меди и ниобия в сплав Fe–Si–В намагниченность насыщения уменьшается.

Другим подходом к нанокристаллизации аморфной фазы являются активно развивающиеся в последние годы методы интенсивной пластической деформации. Формирование нанокристаллов при пластической деформации наблюдалось при разных способах деформирования: изгибе [16], низкоэнергетическом размолле [17], наноиндентировании [18], холодной прокатке [19,20]. Особенно эффективными с точки зрения инициирования нанокристаллизации оказались методы интенсивной пластической деформации, основным из которых является кручение под высоким давлением [21–27]. Применение этого метода позволило получить аморфно-нанокристаллическую структуру в таких сплавах, в которых она не образуется при кристаллизации методом термообработки [25,26]. Формирование наноструктуры при пластической деформации, как правило, происходит в областях локализации пластической деформации (полосах сдвига) или окружающих их зонах. Образование нанокристаллов в этих областях обусловлено повышенными значениями параметров диффузионного массопереноса. Причины увеличения коэффициента диффузии на несколько порядков величины до настоящего времени точно не установлены. Как правило, повышение коэффициента диффузии в полосах деформации связывают с одним из двух процессов: локальным сильным, но непродолжительным (~ 30 ps) повышением температуры в этой области [28–32] и уменьшением плотности материала (увеличением доли свободного объема) в по-

лосе сдвига [33–36]. Какая из причин является определяющей, в настоящее время не ясно [37]. Очевидно, что оба этих фактора способствуют ускорению диффузии, и в разных случаях может превалировать один из них. Образование полос сдвига происходит под действием сдвиговых напряжений, поэтому сдвиговые напряжения играют важную роль в процессах образования нанокристаллов.

В последнее время появились работы, свидетельствующие о том, что изменение структуры при деформации в окрестности полос сдвига может быть сложным. Так авторы работ [38,39] показали, что микротвердость деформированного аморфного материала может изменяться на значительном удалении от полосы сдвига (до $160\ \mu\text{m}$ при ширине полосы $10\text{--}20\ \text{nm}$), а сама полоса сдвига может рассматриваться как некая центральная зона (сердцевина) с более мягкой областью внутри этой зоны [40]. Образование нанокристаллов может происходить не только непосредственно в полосе деформации, но и в более широкой области, удаленной от полосы сдвига — причины такого явления также не понятны. При деформировании аморфных сплавов наблюдается также значительная неупругая деформация, связанная со свободным объемом в аморфной структуре, величина которой примерно на порядок больше, чем в кристаллических материалах. Упругая и неупругая деформация могут приводить и к образованию неизоотропной аморфной структуры [41,42].

Деформирование аморфных сплавов приводит не только к образованию полос сдвига (областей с повышенной концентрацией свободного объема), но может вызывать изменения структуры самой аморфной фазы [43–45]. При определенных условиях деформационной (и термической) обработки в исходно однородной аморфной фазе формируется неоднородная аморфная структура или наностекло. Наностекла (гетерогенные аморфные материалы), состоящие из аморфных областей с разным химическим составом и/или плотностью и/или ближним порядком, вызывают большой интерес в связи с ожидаемым комплексом хороших физических свойств [46–50]. Недавние исследования показали, что состояние аморфной фазы непосредственно перед началом кристаллизации (и способы воздействия на аморфную структуру) оказывают существенное влияние на различные параметры структуры [51], формирующейся при кристаллизации, и, как следствие, на свойства материала, однако причины и особенности формирования нанокристаллов в однородной и неоднородной аморфной фазе пока остаются невыясненными.

Таким образом, формирование наноструктуры в аморфной фазе зависит от степени однородности аморфной фазы, параметров внешних воздействий, химического состава сплава (размера атомов, коэффициентов диффузии, упругих модулей и т. д.). Настоящая работа посвящена исследованию изменений структуры от однородного аморфного состояния до начала нанокристаллизации в аморфных сплавах разного состава (на основе Al, Fe, Co) под действием высокого давления (без кручения).

2. Методика эксперимента

Аморфные образцы сплавов Al–Ni–Y, содержащие 88 at.% алюминия и разное соотношение никеля и иттрия (1:1, 5:1), $\text{Al}_{88}\text{Ni}_7\text{La}_5$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, $\text{Co}_{77}\text{Cr}_{12}\text{Zr}_{11}$ были получены скоростной закалкой расплава на быстродвижущуюся подложку в виде лент толщиной $30\text{--}40\ \mu\text{m}$. Скорость охлаждения составляла $\sim 10^6\ \text{K/s}$. Выбор в качестве объектов исследования аморфных сплавов на основе Al, Fe и Co был обусловлен существенно разными упругими характеристиками указанных металлов, что дает возможность оценить влияние упругих констант материала (модуля Юнга, модуля сдвига) на трансформацию структуры под действием деформации. Состав сплавов контролировался с помощью рентгено-спектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50VP.

Образцы всех составов одновременно подвергались барической обработке в течение $30\text{--}60\ \text{min}$ при давлениях $P = 5\text{--}8\ \text{GPa}$. При проведении барической обработки все исследуемые образцы последовательно закладывались в ячейку высокого давления; средней, передающей давление, служил порошок гексагонального нитрида бора. При этих условиях воздействия были близкими к гидростатическим. После выдержки под давлением в течение 30 или 60 min давление стравливалось, а ячейка разбиралась. Структура образцов исследовалась методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии, структура поверхности — методом сканирующей электронной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $\text{Co } K_\alpha$ -излучения. При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовились ионным утонением. Размер образующихся нанокристаллов определялся как по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, так и по данным дифрактометрии. Оценка размера нанокристаллов по полуширине дифракционной линии проводилась с использованием известной формулы Селякова–Шеррера [52].

3. Результаты

После закалки все образцы были аморфными. Изменения структуры под действием высокого давления зависели как от химического состава, так и условий обработки.

3.1. Сплавы на основе алюминия. В первую группу исследованных материалов входили аморфные сплавы систем Al–Ni–Y ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ и $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$) и Al–Ni–La ($\text{Al}_{88}\text{Ni}_7\text{La}_5$). На рис. 1 приведена рентгенограмма сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ после барической обработки при $P = 5\ \text{GPa}$. Крестиками показаны отражения от

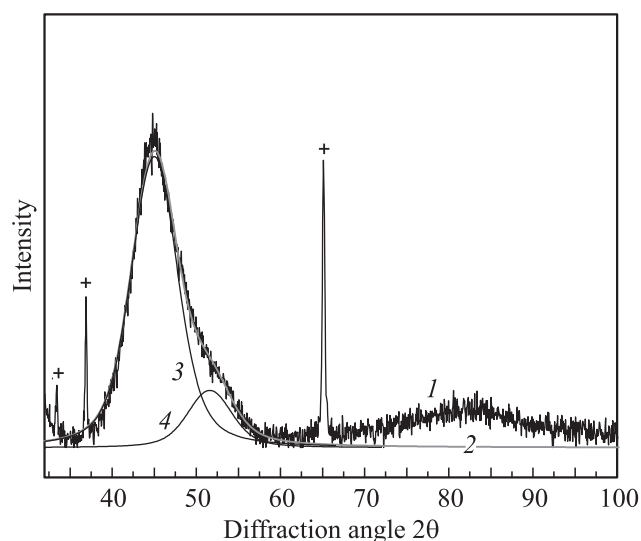


Рис. 1. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ после обработки при 5 ГПа (1 — экспериментальный спектр, 2 — суммарная кривая, 3 и 4 — диффузные гало от первой и второй аморфной фазы соответственно, + — BN).

порошка BN. После использованной обработки образцы оставались аморфными, однако первое диффузное гало становилось несимметричным: со стороны больших углов на диффузном максимуме появлялось плечо. Наблюдаемые на рентгенограмме изменения свидетельствуют о том, что в результате деформационного воздействия происходит расслоение аморфной фазы: основной диффузный максимум на рентгенограмме представляет собой суперпозицию двух диффузных максимумов, отвечающих аморфным фазам с разным радиусом первой координационной сферы (линии 1, 2, 3 и 4 представляют собой экспериментальный спектр, суммарную кривую и диффузные гало от первой и второй аморфной фазы соответственно).

Радиусы первых координационных сфер (кратчайшие расстояния между атомами) двух новых аморфных фаз, рассчитанные с помощью уравнения Эренфеста, составляют 0.290 и 0.263 нм. Если сравнить размеры атомов, входящих в состав сплава ($R_{\text{Al}} = 0.143$ нм, $R_{\text{Ni}} = 0.124$ нм, $R_{\text{Y}} = 0.181$ нм), то понятно, что фаза с большим радиусом первой координационной сферы (диффузный максимум 3 на рис. 1) соответствует аморфной фазе, обогащенной иттрием (наиболее крупный атом в системе), а фаза с меньшим радиусом первой координационной сферы (диффузный максимум 4 на рис. 1) соответствует фазе, обедненной иттрием и/или обогащенной никелем. Таким образом, под действием высокого давления в однородной аморфной фазе происходят изменения, приводящие к образованию аморфных областей, различающихся по химическому составу и/или типу ближнего порядка. Такие изменения структуры свидетельствуют о формировании наностекла — неоднородной аморфной структуры. При увеличении давления до 8 ГПа заметных изменений структуры не наблюдалось.

При уменьшении концентрации иттрия наряду с изменением структуры собственно аморфной фазы происходит образование нанокристаллов алюминия. На рис. 2 приведена рентгенограмма сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 5 ГПа. На рисунке показан результат разложения начальной части спектра на диффузные отражения, соответствующие аморфным областям разного химического состава (кривые 3 и 4), и дифракционные отражения от нанокристаллов алюминия (кривые 5 и 6). Средний размер нанокристаллов, определенный по полуширине дифракционных максимумов, составляет около 14 нм.

При увеличении давления до 8 ГПа доля нанокристаллической фазы увеличивается. На рис. 3 приведены

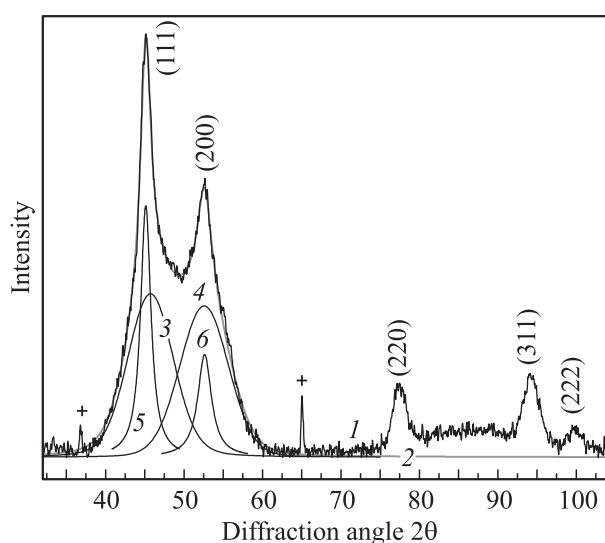


Рис. 2. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после обработки при 5 ГПа (1 — экспериментальный спектр, 2 — суммарная кривая, 3 и 4 — диффузные гало от первой и второй аморфной фазы соответственно, 5, 6 и индексы (hkl) — нанокристаллы Al, + — BN).

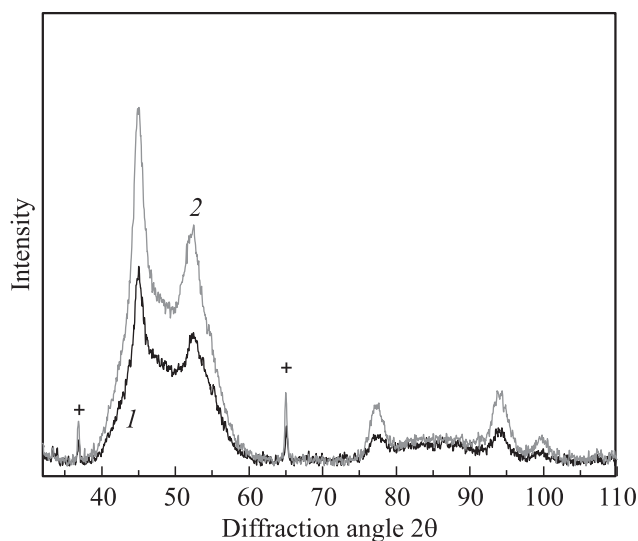


Рис. 3. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ барической обработки при 5 (кривая 1) и 8 ГПа (кривая 2).

рентгенограммы образцов сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 5 ГПа (1) и 8 ГПа (2). Оценка доли нанокристаллической фазы по соотношению интегральных интенсивностей линий на рентгенограммах показала, что при таком увеличении давления доля нанокристаллической фазы выросла примерно вдвое, при этом размер нанокристаллов заметно не изменился.

Полученные данные согласуются с результатами исследований методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4 приведено изображение микроструктуры сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 8 ГПа. Видно, что в аморфной фазе присутствуют нанокристаллы алюминия. Размеры нанокристаллов находятся в диапазоне 5–20 нм. Оценка среднего размера нанокристаллов по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям дает значение ~ 15 нм. Нанокристаллы часто объединены в группы, имеющие вытянутую форму. Размер групп нанокристаллов может достигать 200 нм. По внешнему виду эти группы нанокристаллов напоминают дендриты, а нанокристаллы — ветви дендрита, ориентация которых различна.

На рис. 5 приведены результаты исследования поверхности образцов сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической

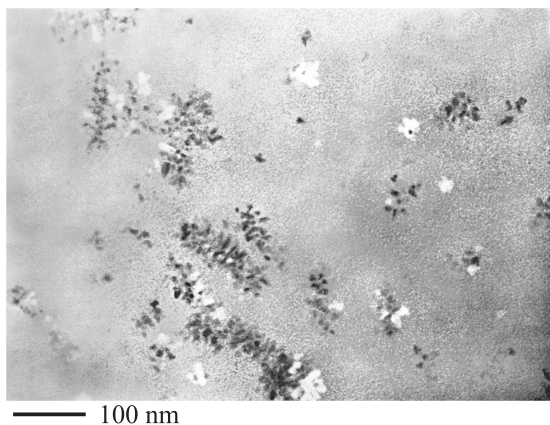


Рис. 4. Микроструктура сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 8 ГПа.

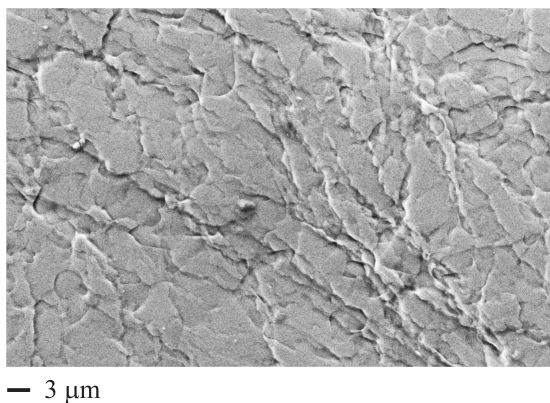


Рис. 5. Поверхность сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 8 ГПа.

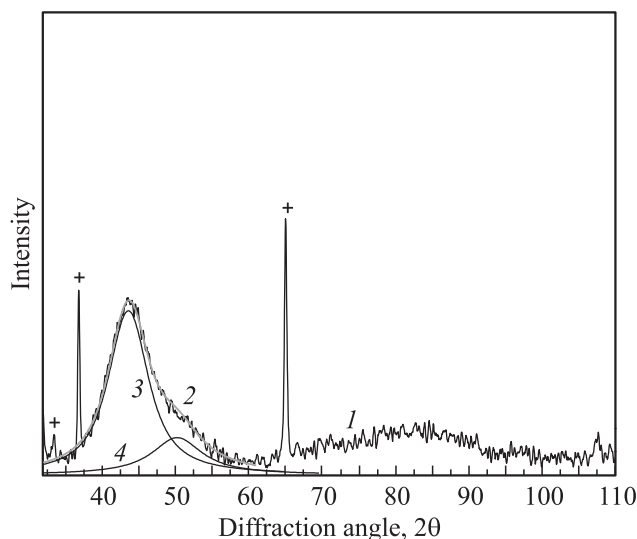


Рис. 6. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после обработки при 5 ГПа (1 — экспериментальный спектр, 2 — суммарная кривая, 3 и 4 — диффузные гало от первой и второй аморфной фазы соответственно, + — BN).

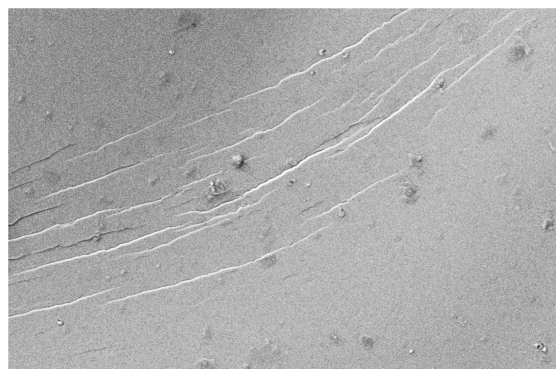
обработки при 8 ГПа. На поверхности видны многочисленные ступеньки, имеющие разную ориентацию и пересекающиеся друг с другом. Эти ступеньки являются выходом на поверхность полос сдвига. Анализ изображений показывает, что минимальное расстояние между полосами сдвига составляет около $1 \mu\text{m}$.

Изменения, происходящие в структуре аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ под действием высокого давления, аналогичны изменению структуры аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$. В нем также происходит расслоение аморфной фазы и образование аморфных областей, обогащенных и обедненных редкоземельным компонентом — образование наностекла. Как и в сплаве $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, левый диффузный субпик (кривая 3 на рис. 6) соответствует аморфной фазе, обогащенной лантаном ($R_{\text{La}} = 0.188 \text{ nm}$), а правый (кривая 4 на рис. 6) — аморфной фазе, обедненной редкоземельным компонентом. На рентгенограмме, представленной на рис. 6, явных признаков кристаллической фазы не обнаружено. При исследовании структуры методом просвечивающей электронной микроскопии кристаллические выделения также найдены не были. Таким образом, в отличие от аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ появление нанокристаллов не обнаружено.

3.2. Сплавы на основе железа и кобальта. В отличие от сплавов на основе алюминия, применение высокого давления к исследованным сплавам на основе железа и кобальта не привело к заметной трансформации структуры. На рис. 7 показаны рентгенограммы сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (a) и $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ (b) после барической обработки при $P = 5 \text{ GPa}$. Как и в предыдущих случаях, крестиками помечены отражения от порошка BN. Рентгенограммы образцов этих двух сплавов после барической обработки не отличаются

от рентгенограмм исходных аморфных сплавов. После выдержки при высоком давлении образцы остаются аморфными, каких-либо заметных изменений в аморфной структуре или образования кристаллической фазы обнаружено не было замечено; появления кристаллических выделений также не было. Повышение давления до 8 ГПа также не привело к изменению структуры образцов.

На рис. 8 показано изображение поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после обработки при 8 ГПа. На поверхности также наблюдается некоторое количество ступенек, свидетельствующее о наличии полос сдвига. Следует отметить, что в отличие от сплавов на основе алюминия количество полос сдвига в сплавах на основе Fe и Co много меньше, расстояние между полосами составляет около $5\ \mu\text{m}$. В образцах присутствует также большое количество областей без видимых полос сдвига.



— 3 μm

Рис. 8. Поверхность сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ после барической обработки при 8 ГПа.

Таким образом, результаты исследования показывают, что изменения, инициированные применением высокого давления, зависят как от типа элементов, входящих в состав аморфной фазы, так и от концентрации.

4. Обсуждение результатов

Как следует из полученных результатов, применение высокого давления приводит к разным изменениям структуры: расслоению исходно однородной аморфной фазы и образованию наностекла (гетерогенной аморфной структуры), образованию нанокристаллов или не вызывает никаких изменений структуры. Происходящие изменения структуры зависят от состава сплава. Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей.

Как уже отмечалось ранее, при пластической деформации (прокатке или кручении под давлением) образование нанокристаллов происходит преимущественно в полосе сдвига или ее окрестности. В то же время микротвердость материала меняется в существенно более широкой области вокруг полосы [38,39]. Количество полос сдвига зависит от степени и температуры деформации: в случае деформации образцов при повышенных температурах (200°C) количество полос сдвига заметно меньше и они являются менее выраженными [53]. Изменения микротвердости в широкой области вокруг полосы деформации указывает на изменение аморфной структуры. Авторы [40] на примере сплава $\text{Zr}_{52.2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ показали, что основной причиной изменения структуры вблизи полос сдвига являются значительные внутренние напряжения в полосе.

Чем больше полос сдвига в образце, тем больше областей с повышенными параметрами диффузионного массопереноса. Казалось бы, что в этом случае областей облегченного зарождения нанокристаллов в сплавах на основе железа должно быть больше, чем в сплавах на основе алюминия. Однако в работе [54] показано, что доля нанокристаллической фазы, образующейся под дей-

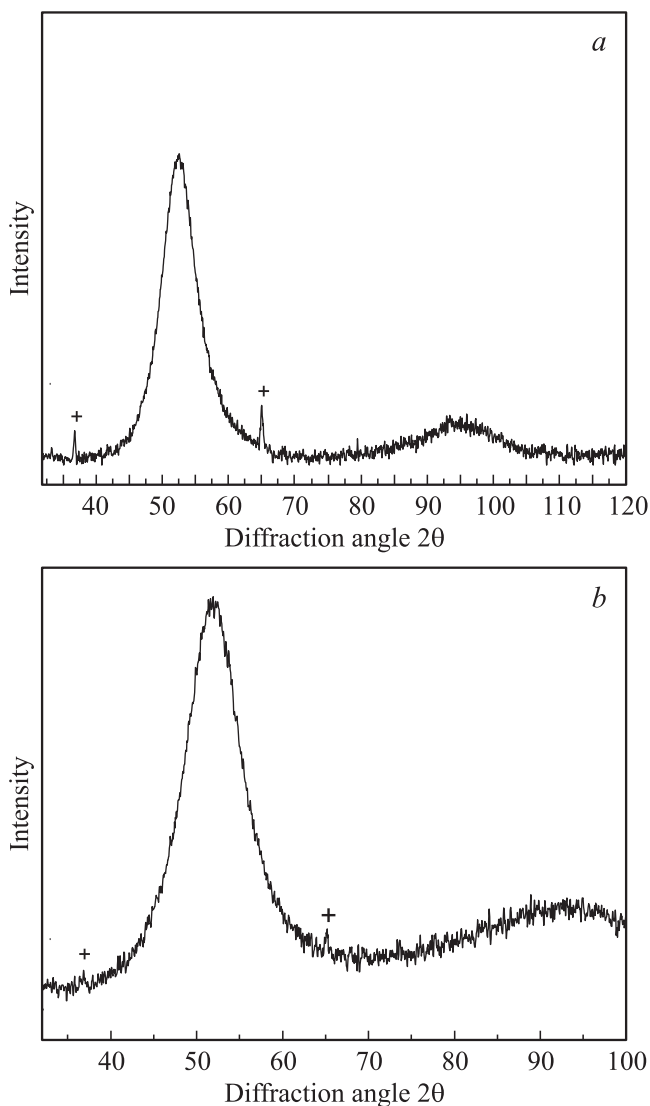


Рис. 7. Рентгенограммы сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (a) и $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ (b) после барической обработки при $P = 5\ \text{GPa}$ (+ — BN).

ствием деформации, обратно пропорциональна температуре кристаллизации аморфной фазы при термообработке. Температура кристаллизации аморфных сплавов на основе алюминия примерно на 200°C (в зависимости от состава) ниже, чем сплавов систем Fe–Si–B и Co–Cr–Zr, поэтому следует ожидать, что доля нанокристаллической фазы, формирующейся при барической обработке в аморфных сплавах на основе алюминия, должна быть больше, что и наблюдается экспериментально. При деформировании методом кручения под давлением образование нанокристаллов в полосах сдвига и вблизи полос наблюдалось и в сплавах на основе алюминия [20,27], и в сплавах на основе железа [25]. При этом нанокристаллы образовывались и на расстояниях, удаленных от полос сдвига, что коррелирует с данными работ [36,37] об изменении свойств (а, следовательно, и структуры) аморфной фазы на значительном удалении от полосы сдвига (до 160 μm).

Наличие полос деформации свидетельствует о негидростатичности приложенных напряжений, что и является характеристикой таких методов воздействия, как прокатка или кручение под давлением. Используемый в работе метод воздействия — высокое давление, в котором средой, передающей давление, является мелкодисперсный порошок BN, предполагает близкое к гидростатическому распределение напряжений. Тем не менее, сдвиговые напряжения здесь присутствуют, о чем свидетельствуют полосы деформации, видные на изображениях (рис. 5, 8).

Как известно, в процессе пластической деформации происходит „закачка“ свободного объема в область полос сдвига, величина которой зависит от степени деформирования. При прокатке или кручении под давлением степень деформации больше, чем при барической обработке (давлении без кручения). В то же время при таких способах воздействия длительность деформирования заметно различается. Кручение под давлением обычно осуществляется со скоростью 1 мин⁻¹, т.е. деформирование продолжается 1–10 мин. При многократной прокатке собственно деформирование продолжается также несколько мин. Используемая в настоящей работе барическая обработка продолжалась в течение нескольких часов (около 2 h подъем давления, 30–60 min выдержка и около 2 h стравливание давления), поэтому при такой обработке имеется значительно больше времени для образования нанокристаллов. Если учитывать обсуждаемый в ряде работ [28–30] разогрев материала в полосе сдвига, то длительность процесса деформирования оказывается важным параметром и может влиять на количество нанокристаллов, образующихся по диффузионному механизму.

Исследованные сплавы характеризуются разными упругими константами, что также определяет склонность к девитрификации аморфной фазы в поле напряжений. В таблице приведены значения модулей Юнга и сдвига для ряда аморфных сплавов. Для сравнения в таблице также приведены соответствующие значения

Значения модулей Юнга (E) и сдвига (G) некоторых аморфных и кристаллических материалов

Материал	E , GPa	G , GPa	Ссылка
Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅	36	—	[55]
Al ₈₇ Ni ₈ Gd ₅	20	—	[55]
Al ₈₇ Ni ₄ Fe ₄ Gd ₅	18	—	[55]
Gd ₆₀ Co ₁₅ Al ₂₅	70	—	[56]
La–Al–Ni–Cu	43	—	[57]
Ce ₇₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀	30.3	11.5	[58]
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	120	—	[59]
Fe ₆₃ Cr ₃ Mo ₁₂ P ₁₀ C ₇ B ₅	183	68.8	[60]
Fe ₅₀ Mn ₁₀ Mo ₁₄ Cr ₄ C ₁₆ B ₆	76.1	200	[58]
Co ₇₀ Fe ₆ B ₂₀	179	68	[61]
Co ₇₃ Si ₁₅ B ₁₂	90	—	[59]
Co ₇₅ B ₂₅	179.4	67	[62]
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	93	23.0	[63]
Zr _{52.5} Cu _{17.9} Ni _{14.6} Al ₁₀ Ti ₅	89	32.4	[63]
Ni ₄₅ Ti ₂₀ Zr ₂₅ Al ₁₀	114	42	[64]
Pd ₇₉ Cu ₆ Si ₁₀ P ₅	82	—	[56]
Кристаллический Al	72	26.5	[65]
Кристаллическое Fe	205	80	[65]
Кристаллический Co	206	78.5	[65]

для некоторых кристаллических материалов. Видно, что модули Юнга и сдвига и в аморфных сплавах на основе алюминия в 3–4 раза ниже, чем в сплавах на основе железа и кобальта. Понятно, что под действием напряжений трансформации структуры в сплавах на основе алюминия будут происходить значительно легче, что и наблюдается экспериментально.

Как отмечалось ранее, переход из аморфного в кристаллическое состояние может проходить через промежуточное состояние — состояние наностекла (гетерогенной аморфной структуры). В сплавах на основе алюминия формирование гетерогенной аморфной структуры было обнаружено и при термообработке [44], и при деформации. В аморфных сплавах, обогащенных редкоземельным компонентом (например, Ce₅₅Al₄₅), изменение структуры наблюдалось под действием гидростатического давления [66]. Характерной особенностью такого изменения было значительное увеличение плотности при сжатии и гистерезис при приложении — снятии давления. Аналогичное явление полиаморфизма наблюдалось и в некоторых других аморфных сплавах этого типа (к примеру, в La–Ce–Al [67]). Причиной полиаморфизма авторы исследований считают делокализацию 4*f*-электронов церия, приводящую к уменьшению длины связи Ce–Ce. Однако следует отметить, что такое явление наблюдается не на всех металлических стеклах, богатых редкоземельным компонентом (например, La₇₅Al₂₅). В одной из самых первых работ по исследованию структуры аморфных сплавов на основе алюминия было обнаружено, что в аморфных сплавах систем Al–Si–*X* и Al–Ge–*X* (*X* = Ti, Zr, V, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Nb, Mo) [68,69] на рентгенограммах и электронограммах могут наблюдаться двойные га-

ло, обусловленные неоднородным распределением атомов, причем масштаб неоднородностей составляет 10 Å. Анализ большого количества рентгенограмм аморфных сплавов на основе алюминия, приведенных в работах разных авторов, показывает, что первый диффузный максимум редко бывает симметричным, что указывает на наличие неоднородности в структуре аморфной фазы (например, [70–72]). Таким образом, при различных внешних воздействиях и просто в процессе вылеживания в аморфных сплавах на основе алюминия может легко образовываться неоднородная аморфная структура. Это означает, что в аморфной фазе имеются области с разными упругими характеристиками и образование нанокристаллов может начинаться в областях с пониженными модулями упругости. Исследования показали, что образование областей неоднородностей в аморфной фазе способствует ускорению процессов кристаллизации [51] и может влиять на параметры наноструктуры, формирующей в наностекле.

Как известно, энергия активации кристаллизации в деформированной (кручением под давлением) аморфной фазе меньше, чем в недеформированной [54]. Если для сплавов на основе алюминия такого изменения энергии активации достаточно для образования нанокристаллов по диффузионному механизму при комнатной температуре, то в случае аморфных сплавов на основе железа и кобальта этого недостаточно. В нашем случае деформирование происходит в более мягком режиме, уровень сдвиговых напряжений оказывается заметно меньшим, однако их хватает для нанокристаллизации в сплавах на основе Al и недостаточно для сплавов на основе Fe и Co.

Различие в эволюции структуры сплавов с разной концентрацией редкоземельного компонента является следствием образования областей, обогащенных/обедненных им в разной степени. Ранее было установлено, что образование нанокристаллов в сплавах на основе алюминия начинается в областях, обедненных редкоземельным компонентом [73,74]. Естественно, что в неоднородной аморфной фазе сплава с меньшим содержанием Y таких обедненных иттрием областей оказывается меньше, что и приводит к более раннему началу кристаллизации.

Исследованные сплавы на основе железа и кобальта обычно являются однородными, заметные изменения аморфной структуры возникают лишь после длительных отжигов или нагревов до относительно высоких температур. Это также указывает на меньшую склонность к структурным трансформациям в этих сплавах. Очевидно, что при использованных условиях барической обработки они сохраняют однородную аморфную структуру, а величины упругих констант не позволяют проходить структурным перестройкам в той степени, в которой это оказывается возможным для сплавов на основе алюминия.

5. Заключение

В работе исследовано влияние высокого давления на структуру аморфных сплавов на основе Al, Fe, Co. Показано, что барическая термообработка при комнатной

температуре приводит к разным изменениям структуры: расслоению исходно однородной аморфной фазы и образованию наностекла (гетерогенной аморфной структуры), образованию нанокристаллов или не вызывает никаких заметных изменений структуры. Изменения структуры под действием высокого давления зависят от состава сплава.

В сплавах на основе алюминия $Al_{88}Ni_6Y_6$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ выдержка при давлениях 5–8 GPa способствует образованию наностекла (неоднородной аморфной структуры). При уменьшении концентрации иттрия ($Al_{88}Ni_{10}Y_2$) выдержка при высоком давлении приводит не только к формированию неоднородной аморфной структуры, но и образованию нанокристаллов алюминия. С увеличением давления доля нанокристаллической фазы увеличивается, а средний размер нанокристаллов заметно не меняется и составляет около 15 nm. Образование нанокристаллов в аморфном сплаве с меньшим содержанием иттрия связано с большим количеством областей, обедненных этим компонентом (мест потенциального зарождения нанокристаллов). Структура аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Co_{77}Zr_{11}Cr_{12}$ при использованной барической обработке не меняется.

Исследования поверхности образцов после барической обработки показали, что в аморфных сплавах на основе алюминия образуются многочисленные полосы сдвига, в сплавах на основе железа и кобальта количество полос сдвига незначительно. Различия в деформированной структуре сплавов на основе алюминия и сплавов на основе железа и кобальта обусловлено разными величинами упругих констант этих групп сплавов и разной температурой кристаллизации аморфной фазы. Установлено, что величина и продолжительность барического воздействия являются важными факторами, определяющими изменения аморфной структуры и формирование нанокристаллов.

Авторы выражают благодарность В.И. Кулакову за проведение барических обработок.

Список литературы

- [1] U. Köster, U. Schuheman, M. Blank-Bewersdorf, S. Brauer, M. Sutton, G.P. Stephenson. *Mater. Sci. Eng. A* **133**, 611 (1991).
- [2] U. Herold, U. Köster. *Z. Metallk.* **69**, 326 (1978).
- [3] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Trans. J I M* **32**, 331 (1991).
- [4] A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng. A* **179/A180**, 649 (1994).
- [5] T. Gloriant, M. Gich, S. Suriñach, M.D. Baro, A.L. Greer. *Mater. Sci. Forum* **343–346**, 365 (2000).
- [6] V. Cremaschi, B. Arcondo, H. Sirkin, M. Vazquez, A. Asenjo, J.M. Garcia, G. Abrosimova, A. Aronin. *J. Mater. Res.* **15**, 1936 (2000).
- [7] D.V. Louzguine, A. Inou. *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 281 (2002).
- [8] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, Yu.V. Kir'yanov. *ФТТ* **43**, 1925 (2001).

- [9] N. Tian, M. Ohnuma, T. Ohkudo, K. Hono. *Mater. Trans.* **46**, 2880 (2005)
- [10] Z.H. Huang, J.F. Li, Q.L. Rao, Y.H. Zhou. *Mater. Sci. Eng.*, **A489**, 380 (2008).
- [11] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [12] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, Yu.V. Kir'janov, T.F. Gloriant, A. Greer. *Nanostruct. Mater.* **12**, 617 (1999).
- [13] S.D. Kaloshkin, V.V. Cherdyn'tsev, I.A. Tomilin, D.V. Gunderov, V.V. Stolyarov, I.G. Brodova, E.V. Shelekhov. *Mater. Trans.* **43**, 2031 (2002).
- [14] H.M. Chen, J.G. Huang, S.X. Song, T.G. Nieh, J.S.C. Jang. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 141914 (2009).
- [15] G. Herzer. *Acta Mater.* **61**, 718 (2013)
- [16] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Scr. Mater.* **54**, 333 (2006).
- [17] J. Xu, M. Atzmon. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1805 (1998).
- [18] W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon. *J. Appl. Phys.* **93**, 9287 (2003)
- [19] R.J. Hebert, J.H. Perepezko, H. Rösner, G. Wilde. *Scr. Mater.* **54**, 25 (2006)
- [20] Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач. *ФТТ* **53**, 215 (2011).
- [21] Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Объемные наноструктурные металлические материалы*. Академкнига, М. (2007). 398 с.
- [22] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev, G. Wilde. *Scr. Mater.* **53**, 823 (2005).
- [23] Zs. Kovacs, P. Henits, A.P. Zhilyaev, A. Revesz. *Scr. Mater.* **54**, 1733 (2006).
- [24] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev, G. Wilde. *J. All. Comp.* **434–435**, 252 (2007).
- [25] A. Aronin, G. Abrosimova, D. Matveev, O. Rybchenko. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **25**, 52 (2010).
- [26] G. Abrosimova, A. Aronin, D. Matveev, E. Pershina. *Mater. Lett.* **97**, 15 (2013).
- [27] G. Abrosimova, D. Matveev, E. Pershina, A. Aronin. *Mater. Lett.* **183**, 131 (2016).
- [28] J.J. Lewandowski, A.L. Greer. *Nature Mater.* **5**, 15 (2006).
- [29] A.A. Csontos, G.J. Shiflet. *Nano Struct. Mater.* **9**, 281 (1997).
- [30] K. Georgarakis. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 031907 (2008).
- [31] K.A. Hartley, J. Duffy, R.H. Hawley. *J. Mech. Solids* **35**, 283 (1987).
- [32] J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka, K. Fujisaku, K. Tsuchiya. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 577 (2008).
- [33] W.H. Jiang, M. Atzmon. *Acta Mater.* **51**, 4095 (2003).
- [34] J.J. Kim, Y. Choi, S. Suresh, A.S. Argon. *Science* **295**, 654 (2002).
- [35] H. Rösner, M. Peterlechler, C. Kübel, V. Schmidt, G. Wilde. *Ultramicroscopy* **142**, 1 (2014).
- [36] V. Schmidt, H. Rösner, M. Peterlechler, G. Wilde. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 035501 (2015).
- [37] S.K. Slaughter, F. Kertis, E. Deda, X. Gu, W.J. Wright, T.C. Hufnagel. *APL Mater.* 096110 (2014).
- [38] J. Pan, Q. Chen, L. Liu, Y. Li. *Acta Mater.* **59**, 146 (2011).
- [39] A.L. Greer, Y.Q. Cheng, E. Ma. *Mater. Sci. Eng.* **74**, 71 (2013).
- [40] R. Maaß, K. Samwer, W. Arnold, C.F. Volkert. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 171902 (2014).
- [41] M. Stoica, J. Das, J. Bednarcik, H. Franz, N. Mattern, W.H. Wang, J. Eckert. *J. Appl. Phys.* **104**, 013522 (2008).
- [42] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.С. Афоникова, Н.П. Кобелев. *ФТТ* **52**, 1763 (2010).
- [43] Г. Абросимова. *УФН* **181**, 1265 (2011).
- [44] G. Abrosimova, A. Aronin, A. Budchenko. *Mater. Lett.* **139**, 194 (2015).
- [45] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Е.Ю. Игнатъева. *ФТТ* **48**, 523 (2006).
- [46] D. Şopu, K. Albe, Y. Ritter, H. Gleiter. *Appl. Phys. Lett.* **94** 191911, (2009).
- [47] N. Chen, R. Frank, N. Asao, D.V. Louzguine-Luzgin. *Acta Mater.* **59**, 6433 (2011).
- [48] M. Ghafari, S. Kohara, H. Hahn. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 133111 (2012).
- [49] J.H. Han, N. Mattern, B. Schwarz, D.H. Kim, J. Eckert. *Scr. Mater.* **67**, 149 (2012).
- [50] Chen, D.V. Louzguine-Luzgin, G.Q. Xie, P. Sharma, J.H. Perepezko, M. Esashi, A.R. Yavari, A. Inoue. *Nanotechnology* **24**, 045610 (2013).
- [51] A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **46**, 53 (2016).
- [52] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [53] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьяна. *ФТТ* **49**, 983 (2007).
- [54] Р.В. Сундеев, А.М. Глезер, А.В. Шалимова, Н.В. Умнова, Г.И. Носова. *Деформация и разрушение материалов* **5**, 2 (2013).
- [55] Д. Бойчишин, М. Ковбуз, О. Герцик, В. Носенко, Б. Котур. *ФТТ* **55**, 209 (2013).
- [56] M.E. Kassner, K. Smith, V. Eliasson. *J. Mater. Res. Tech.* **4**, 100 (2015).
- [57] *Microstructure and properties of Materials* / Ed. J.C.M. Li. World Scientific, Singapore (2000). 439 p.
- [58] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer. *Phil. Mag. Lett.* **85**, 77 (2005).
- [59] А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина. *Аморфно-нанокристаллические сплавы*. Физматлит, М. (2013). 452 с.
- [60] X.J. Gu, S.J. Poon, G.J. Shiflet, M. Widom. *Acta Mater.* **56**, 88 (2008).
- [61] К. Судзуки, Х. Фудзимори, Л. Хасимото. *Аморфные металлы*. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [62] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, *УФН* **160**, 84 (1990).
- [63] Z. Zhang, V. Kerrens, P.K. Liaw, Y. Yokoyama, A. Inoue. *J. Mater. Res.* **22**, 365 (2007).
- [64] D. Xu, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland. *Acta Mater.* **52**, 3493 (2004).
- [65] *Физические величины. Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [66] Q.S. Zeng. *Proc. Nature Acad. Sci. USA* **104**, 34, 13565 (2007).
- [67] A. Naudon, V. Flank. *J. Non-Cryst. Solids* **61/62**, 355 (1984).
- [68] A. Inoue, M. Yamamoto, H.M. Kimura, T. Masumoto. *J. Mater. Sci.* **6**, 194 (1987).
- [69] A.R. Yavari. *Acta Met.* **36**, 1863 (1988).
- [70] D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue. *J. All. Comp.* **399**, 78 (2005).
- [71] D.V. Louzguine, A. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 281 (2002).
- [72] D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 999 (2005).
- [73] J.C. Foley, D.R. Allen, J.H. Perepechko. *Scripta Mater.* **35**, 655 (1996).
- [74] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ* **51**, 1665 (2009).