

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.245

ИЗМЕНЕНИЕ РАДИУСА ПЕРВОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ

© 2023 г. Г. Е. Абросимова^{a, *}, В. В. Астанин^b, Н. А. Волков^a, Д. В. Гундеров^c,
Е. Ю. Постнова^a, А. С. Аронин^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

^bУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450000 Россия

^cИнститут физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
проспект Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*e-mail: gea@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Методами рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии исследованы изменения структуры аморфных сплавов при деформировании методами кручения под высоким давлением, многократной прокатки и барической обработки. Показано, что при всех способах деформирования в аморфных сплавах формируются полосы сдвига, представляющие собой области более низкой плотности по сравнению с окружающей недеформированной аморфной матрицей. Полосы сдвига являются зонами повышенного свободного объема, образование полос приводит к появлению ступенек на поверхности образцов. Количество полос сдвига и морфология поверхности деформированных аморфных сплавов определяются видом деформации и физическими свойствами материала.

Ключевые слова: аморфные сплавы, деформация, полосы сдвига, свободный объем

DOI: 10.31857/S0015323023600521, **EDN:** AFCKUM

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (металлические стекла) обладают необычной для сплавов структурой и рядом великолепных физических свойств [1–4]. Некоторые из этих свойств могут быть повышены путем создания композитной аморфно-нанокристаллической структуры [5–7], состоящей из нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице. Параметры такой структуры (размер нанокристаллов, их расположение, доля кристаллической составляющей) существенно зависят от условий формирования нанокристаллов. Основными способами создания аморфно-нанокристаллической структуры является термообработка или деформация (и их сочетание) исходной аморфной фазы. Формирующаяся структура зависит от способа воздействия на аморфную фазу. Так, например, если нанокристаллы сформировались в деформированном образце, их размер оказывается меньше, а доля больше по сравнению с нанокристаллами, образующимися в процессе термообработки [8, 9]. Для выяснения причин такого различия необходимы исследования изменений структуры аморфной фазы, происходящих в процессе деформации.

Деформация аморфной фазы является сильно локализованной. Пластическая деформация при низких температурах и умеренных нагрузках осуществляется в узких зонах — полосах сдвига (зонах локализации пластической деформации), практически не затрагивая основную часть аморфной фазы. В этих полосах структура, естественно, изменяется. Согласно литературным данным [10] полосы сдвига ориентированы под углом $55^\circ \pm 5^\circ$ к направлению деформации. Важной особенностью пластической деформации аморфных сплавов является увеличение количества свободного объема в полосах сдвига, т.е. увеличение среднего расстояния между атомами [11–13]. Толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [14–16]. Деформация часто приводит к ветвлению полос сдвига [17, 18]. Исследования показали, что структура полос сдвига и их окрестностей является сложной и изменения структуры аморфной фазы могут распространяться на большие расстояния от полосы сдвига; вплоть до 200 нм. Степень изменений структуры в полосе сдвига зависит от условий деформирования. На поверхности пластическая деформация проявляется в виде ступенек, представляющих собой места выхода полосы сдвига

на поверхность. Количественные характеристики таких ступенек после деформации методами кручения под высоким давлением и многократной прокатки исследовались в ряде работ [5, 19–22]. Структура в полосах сдвига отличается от структуры недеформированной части аморфной фазы. Образование нанокристаллов начинается в полосах сдвига и их окрестностях. Было установлено, что в полосах сдвига коэффициент диффузии при комнатной температуре на 5–6 порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [23]. Обычно при обсуждении ускоренной диффузии в полосах сдвига рассматривают либо локальное сильное, но непродолжительное (~30 пс) повышение температуры в области локализации деформации [24–28], либо уменьшение плотности материала в полосе сдвига [17, 29–31]. В принципе, в каждом конкретном случае преобладающим может быть любой из указанных факторов. В настоящее время ускорение диффузии в этих областях связывают с увеличением доли свободного объема [17, 29, 31]. Фактически это означает, что в результате деформации формируется своеобразное наностекло: структура состоит из аморфных областей, различающихся по плотности [32]: аморфной фазы в полосах сдвига (областях с повышенной долей свободного объема) и неизменившейся аморфной матрицы в основной части образца. Следует отметить, что понятие “свободный объем” широко используется и для описания ряда свойств аморфных материалов [33–37]. Концепция свободного объема была выдвинута в работах [33, 38, 39], в которых свободный объем рассматривается как увеличенное пространство между атомами в неупорядоченной структуре. В настоящее время для определения наличия свободного объема используется метод рентгенографии [37].

Было показано [15, 40], что свойства аморфной фазы (например, микротвердость) меняются на заметном удалении от полосы деформации [5]. Очевидно, что полосы сдвига играют важную роль в процессах формирования нанокристаллов. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию полос сдвига в аморфной фазе [5, 12, 17–19, 41–45], четких представлений о структуре этих областей, их зависимости от условий деформирования, связи с формированием нанокристаллов в настоящее время нет. Имеется группа работ, авторы которых предпринимали попытки исследовать изменения структуры аморфной фазы при деформации. Одним из первых таких исследований является изучение структуры прокатанных лент сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ (1975 г. [46]); после прокатки на рентгенограммах аморфных образцов наблюдалось смещение первого пика структурного фактора в сторону меньших углов. В то время специальных исследований изменения структуры при деформации не проводилось, тем не менее, по-

лученный результат, несомненно, указывает на изменение радиуса первой координационной сферы, как минимум, в некоторых областях образца. Исследования эволюции структуры аморфных сплавов на основе циркония непосредственно в процессе деформации [47–49] позволили обнаружить изменения структуры, происходящие при упругой деформации. В указанных работах наблюдали различие в положении первого диффузного максимума при рентгеноструктурных исследованиях вдоль и поперек направления растяжения. Исследования проводились *in-situ* в процессе деформирования в области упругих напряжений; полученные результаты однозначно свидетельствовали об эллиптическом характере первой координационной “сферы”. Таким образом, авторы показали, что в отсутствии пластической деформации растяжение приводит к изменению расстояния между атомами в аморфной структуре, причем эти изменения зависят от ориентации приложенного напряжения. При пластической деформации аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [50] наблюдалось формирование анизотропной аморфной структуры.

Имеющиеся в литературе данные указывают на важность изменений структуры и, в частности, плотности аморфной фазы в полосах деформации. Поскольку именно эти области и их окрестности являются местами зарождения нанокристаллов, а параметры наноструктуры, формирующейся при деформации, определяют свойства материала, исследования изменений структуры при деформации оказываются принципиально важными. Работ, посвященных таким исследованиям сравнительно немного. В частности, было показано, что увеличение свободного объема в полосах сдвига способствует ускорению процесса кристаллизации [43, 51, 52]. Одним из способов оценки изменений структуры при деформации может быть анализ кривых рассеяния рентгеновских лучей деформированными образцами в сочетании с исследованием их поверхности (ступенек, отражающих места выхода полос сдвига на поверхность образца). Сдвиг основного диффузного максимума свидетельствует об изменении расстояния между атомами в аморфной фазе, а присутствие ступенек на поверхности деформированного образца, их количество, расположение и другие характеристики могут позволить оценить долю деформированного материала. Целью настоящей работы было исследование изменений структуры в металлических стеклах разного химического состава (на базе металлов с разными упругими характеристиками).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на широкой группе сплавов систем $\text{Al}-\text{Y}$, $\text{Al}-\text{TM}-\text{RE}$ ($\text{TM} = \text{Ni}, \text{Co}$;

RE = Y, Gd, La), Fe–Si–B, Co–Si–B–Fe–Nb, Pd–Ni–P, Zr–Cu–Al–Fe. Аморфные сплавы в виде лент были получены методом скоростной закалки расплава на быстровращающийся диск. Слитки сплавов номинального состава готовили дуговой плавкой в очищенном аргоне, после чего расплавлили и подвергали закалке по одновалковой схеме. Скорость охлаждения при закалке составляла около 10^6 град/с. Аморфные ленты имели толщину 30–50 мкм и ширину 10–15 мм. Массивные аморфные сплавы (bulk metallic glasses, BMG) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ были получены расплавлением во взвешенном состоянии и закалкой в медную изложницу. Они представляли собой стержни диаметром 8 мм. Химический состав всех образцов контролировали методом локального рентгеноспектрального анализа на приставке к сканирующему электронному микроскопу ZeissSupra 50VP.

Для деформирования образцов использовали три разных метода: кручение под высоким давлением, многократную прокатку и барическую обработку. Для деформирования методом кручения под высоким давлением образцы массивных сплавов разрезали на диски толщиной 0.5 мм и полировали перед началом деформации. Аморфные сплавы, полученные в виде лент, разрезали на отрезки соответствующего размера. Деформирование методом кручения под давлением осуществляли по стандартной методике [53]. Для деформации образец помещали между двух наковален и подвергали воздействию сжимающей силы в несколько ГПа и деформации сдвигом за счет вращения нижней наковальни. Разная степень деформации обеспечивалась разным количеством оборотов. Деформирование проводили при давлении 4–6 ГПа при комнатной температуре. Деформирование прокаткой проводили на четырехвалковом стане VEB Schwermaschinenbau с числом проходов 50–150.

Истинную деформацию при кручении под высоким давлением и прокатке рассчитывали по формуле (1) [54–56]:

$$e = \ln \left(1 + \left(\frac{\phi r}{h} \right)^2 \right)^{0.5} + \ln \left(\frac{h_0}{h} \right), \quad (1)$$

где r – радиус образца, ϕ – угол поворота пуансона, h_0 – начальная толщина образца, h – толщина образца после деформации.

При барической обработке образцы последовательно закладывали в ячейку высокого давления; средней, передающей давление, служил порошок гексагонального нитрида бора или прокладки из тефлона. При этих условиях воздействия были близкими к гидростатическим. Барическую обработку проводили при давлениях $P = 5$ –8 ГПа

в течение 30–60 мин. После выдержки под давлением давление стравливали, а ячейку разбирали.

Выбор разных способов деформирования обусловлен влиянием способа нагружения на изменение структуры аморфных сплавов. При деформировании методом кручения под давлением величина деформации меняется по радиусу образца: центральная часть является практически недеформированной, а наибольшая истинная деформация оказывается на периферии. При прокатке величина деформации меняется по глубине образца, наиболее деформированными являются приповерхностные области. При барической обработке условия деформации являются квазигидростатическими. Следует отметить, что надежного способа определения величины деформации при барической обработке в настоящее время нет.

Структуру сплавов исследовали методами рентгенографии на рентгеновском дифрактометре SIMENSD-500 с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучений, шаг при съемке составлял 0.05° или 0.02° . В ряде случаев проводили съемку с эталоном. При обработке спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Морфологию поверхности исходных и деформированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе. При исследовании поверхности основное внимание уделялось измерению высоты и ширины ступенек, образующихся при выходе полос сдвига на поверхность. Оценку доли свободного объема ΔV проводили по формуле:

$$\Delta V = (R_{\text{деф}}^3 - R_{\text{исх}}^3) / R_{\text{исх}}^3 \times 100\%, \quad (2)$$

где $R_{\text{деф}}$ и $R_{\text{исх}}$ – радиусы первой координационной сферы деформированного и исходного образцов соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом исследования структуры аморфных сплавов является рентгеноструктурный анализ. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой определяется формулой:

$$I(S) = NF^2(S) \times \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] ((\sin SR) / SR) dR \right\}, \quad (3)$$

где N – полное число атомов в единице объема, $F(S)$ – амплитуда рассеяния, $\rho(R)$ – число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома, ρ_0 – среднее число атомов в единице объема, S – волновой вектор [57]. Последовательность максимумов функции $I(S)$ определяется последовательностью максимумов

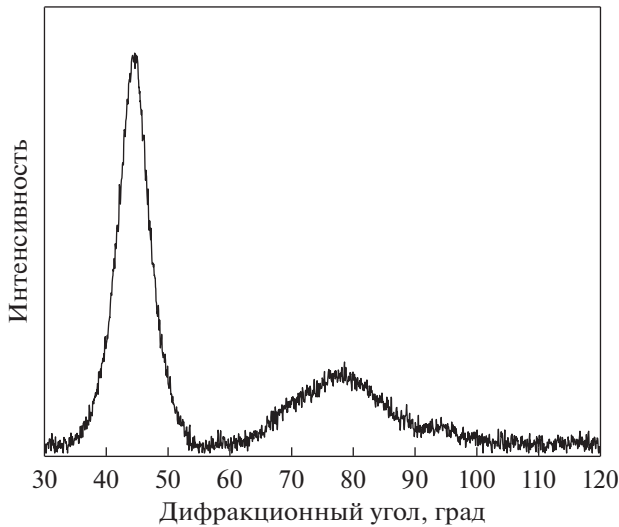


Рис. 1. Рентгенограмма закаленного аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

функции $\sin(SR)/SR$. Эта функция имеет максимумы при значениях SR , равных 7.73, 14.06, 20.46 и т.д. Легко определить, что радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами):

$$R_1 = 7.73/S_1 = 14.06/S_2 = 20.46/S_3 \dots \quad (4)$$

Таким образом, радиус первой координационной сферы может быть определен по значению волнового вектора, соответствующему любому максимуму кривой интенсивности рассеяния. Значение R_1 определяют, используя уравнение Эренфеста [57]:

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (5)$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ — дифракционный угол.

Поскольку первый максимум кривой является наиболее интенсивным, его положение, как правило, и используется для определения радиуса первой координационной сферы.

На рис. 1 показана рентгенограмма аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ непосредственно после закалки. Такая картина является типичной: интенсивный первый диффузный максимум и последующие диффузные максимумы существенно меньшей интенсивности. В дальнейшем будут приведены части рентгенограмм, соответствующие области первого диффузного максимума. Радиус первой координационной сферы аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, определенный по формуле (5), $R_1 = 2.906 \text{ \AA}$. После деформирования методом кручения под высоким давлением наблюдается небольшое смещение диффузного максимума в область меньших углов. После деформирования прокаткой радиус первой координационной сферы составляет $R_1 = 2.914 \text{ \AA}$.

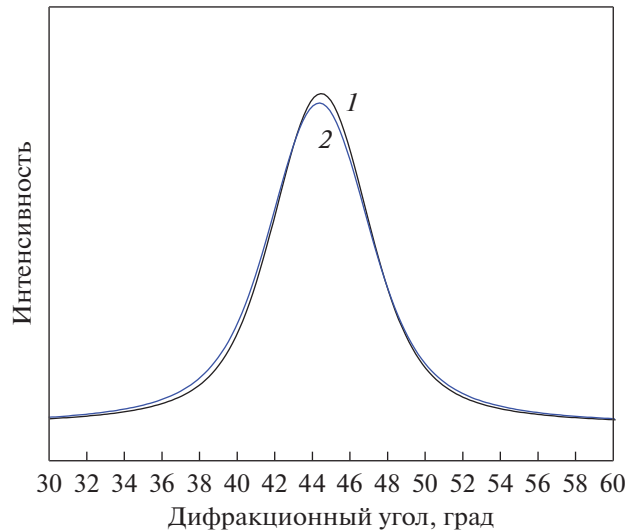


Рис. 2. Результат аппроксимации первых диффузных максимумов на рентгенограммах исходного (1) и деформированного (2) образцов аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$.

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации диффузных максимумов исходного (1) и деформированного (2) образцов. Видно, что смещение пика мало, но результаты воспроизводимы при повторных съемках.

На изображениях поверхности образцов (приведены ниже в разделе “Исследование морфологии поверхности деформированных образцов”) видны ступеньки, являющиеся местами выхода полос сдвига на поверхность. Такая морфология поверхности свидетельствует, что в результате деформирования в образце образовались полосы сдвига, и структура образца стала неоднородной. Как отмечалось выше, деформированный образец представляет собой наностекло, состоящее из аморфных областей с неизменившейся при деформации аморфной фазой и аморфных областей пониженной плотности (полос сдвига). Это означает, что определенный выше радиус первой координационной сферы является усредненным и составляет:

$$R_1 = (aR_{\text{образца}} + bR_{\text{полос сдвига}}), \quad (6)$$

где a и b — объемные доли неизменившейся аморфной фазы и полос сдвига, соответственно. Поскольку объемная доля полос сдвига невелика, изменение среднего радиуса первой координационной сферы

$$R_1 = \Delta R_{\text{деформ}} - \Delta R_{\text{исходный}} \quad (7)$$

должно быть небольшим, что и наблюдается экспериментально. Для приведенного выше образца $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ это изменение составляет $\Delta R_1 = 0.008 \text{ \AA}$. Оценка изменения радиуса первой координационной сферы дает величину $\sim 0.3\%$. Это соответ-

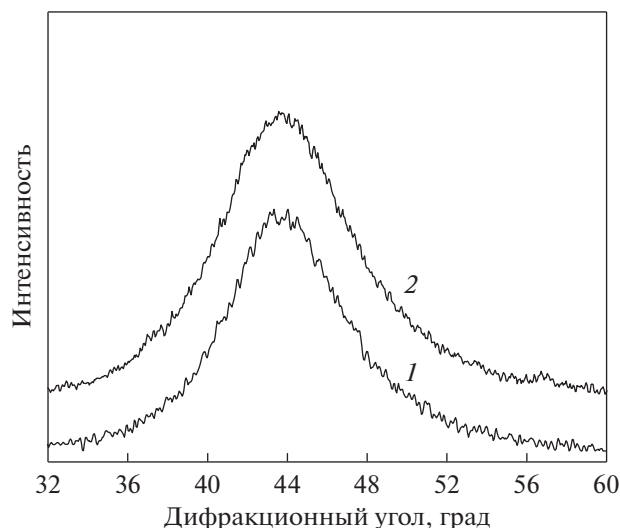


Рис. 3. Рентгенограммы массивного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ до (1) и после (2) деформации методом КВД.

ствуется увеличению свободного объема ΔV примерно на 0.9%, что согласуется с известными данными об изменении структуры аморфных сплавов при кручении под высоким давлением.

Насколько типично такое изменение при деформации? Для ответа на этот вопрос исследовали группу аморфных сплавов, полученных в виде тонких лент или стержней (массивные металлические стекла) и подвергнутых деформации разного типа: кручению под высоким давлением (КВД), многократной прокатке и барической обработке.

Кручение под высоким давлением

Исследование изменений структуры при деформации методом КВД проводили на массивных аморфных образцах и образцах, полученных в виде лент. Массивные сплавы на основе циркония составов $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ деформировали при комнатной температуре. Радиус первой координационной сферы аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ $R_1 = 2.989 \text{ \AA}$. После деформации (давление 6 ГПа, 1 оборот) наблюдается небольшое смещение диффузного максимума в область меньших углов. На рис. 3 приведены рентгенограммы сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ до (1) и после (2) деформации (область первого диффузного максимума). Кривые для наглядности смещены вдоль оси ординат. Рассчитанное по кривой рассеяния значение радиуса первой координационной сферы деформированного образца составляет $R_1 = 3.014 \text{ \AA}$. Увеличение радиуса первой координационной сферы составляет $\Delta R_1 = 0.025 \text{ \AA}$.

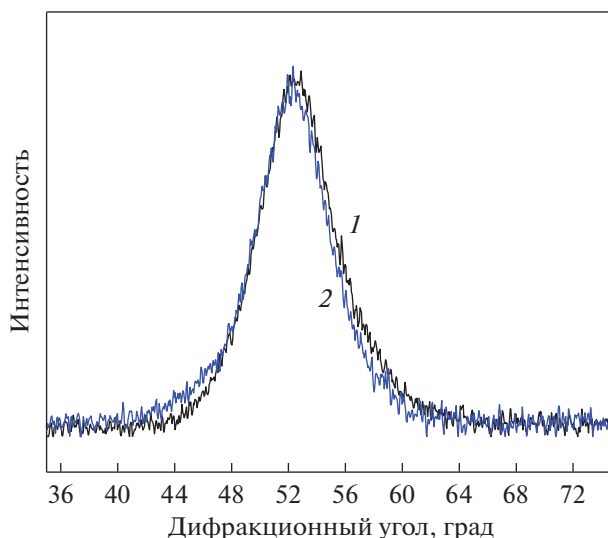


Рис. 4. Рентгенограммы сплава $Fe_{76}B_{11}Si_{13}$ до (1) и после (2) деформации методом КВД.

Для исходного аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ $R_1 = 2.998 \text{ \AA}$, значение радиуса R_1 после деформации (6 ГПа, 5 оборотов) увеличивается, $R_1 = 3.003 \text{ \AA}$, и это увеличение составляет $\Delta R_1 = 0.005 \text{ \AA}$.

Исследования соответствующих изменений на лентах проводили для аморфных сплавов системы Fe—B—Si (разного состава), $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, а также приведенного выше сплава $Al_{90}Y_{10}$. В результате исследований были получены следующие данные:

исходный аморфный сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$: $R_1 = 3.003 \text{ \AA}$, деформированный при комнатной температуре (6 ГПа, 30 оборотов) $R_1 = 3.028 \text{ \AA}$, и $\Delta R_1 = 0.025 \text{ \AA}$. При деформировании лент того же сплава при 150°C , $\Delta R_1 = 0.014 \text{ \AA}$ [13].

На рис. 4 приведены рентгенограммы сплава $Fe_{76}B_{11}Si_{13}$ до (1) и после (2) деформации (область первого диффузного максимума). Рассчитанные по рентгенограммам значения радиуса первой координационной сферы составляют $R_1 = 2.488 \text{ \AA}$ для исходного аморфного сплава и $R_1 = 2.492 \text{ \AA}$ для деформированного образца (4 ГПа, 1 оборот). Таким образом, рассчитанное по смещению диффузного максимума значение составляет $\Delta R_1 = 0.004 \text{ \AA}$.

Увеличение истинной деформации (путем увеличения количества оборотов наковальни) приводит к большему изменению радиуса первой координационной сферы. При увеличении количества оборотов наковальни от 1 до 5 изменение радиуса первой координационной сферы в сплаве $Fe_{77}Si_{13}B_9$ увеличивается до $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$. После такой обработки образцы оставались аморф-

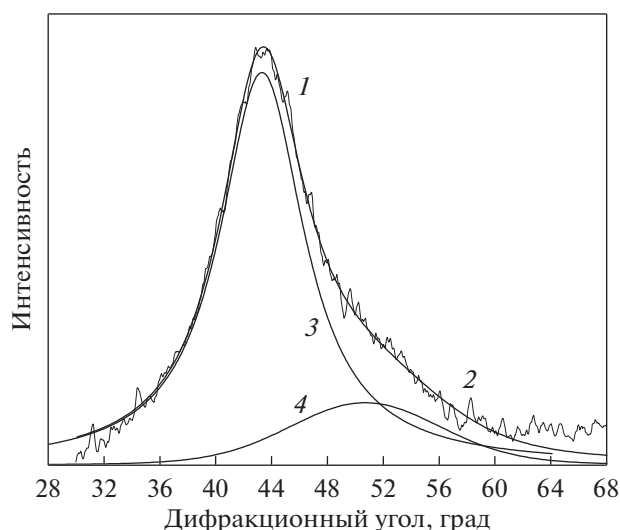


Рис. 5. Рентгенограмма аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после отжига при 150°C в течение 15 ч (1 — экспериментальный спектр, 3 и 4 — две аморфные фазы, 2 — сумма кривых 3 + 4).

ными. Подобные результаты наблюдались и при прокатке для сплавов на основе циркония [58].

Таким образом, деформирование методом КВД способствует увеличению кратчайшего расстояния между атомами и в массивных аморфных сплавах, и в аморфных лентах.

Многократная прокатка

Аналогичные изменения наблюдались и при деформировании методом многократной прокатки. Изменение радиуса первой координационной сферы, естественно, зависят от степени деформации, а также от упругих констант материала. Так, например, для сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, после деформации методом КВД $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$, после прокатки $\Delta R_1 = 0.001 \text{ \AA}$. В многокомпонентном аморфном сплаве после прокатки $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6.1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{0.9}$ $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$.

Важно отметить, что в случае прокатки наблюдается неодинаковое изменение структуры по глубине образца. Так для образцов аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ изменение радиуса первой координационной сферы в приповерхностной области составляло $\Delta R_1 = 0.020 \text{ \AA}$ и уменьшалось примерно вдвое в центральной по толщине части ленты. Наблюдаемое различие обусловлено неоднородностью распределения степени деформации по глубине образца. Как отмечалось выше, при прокатке наиболее деформированными оказываются приповерхностные области.

Определенные сложности вызывает исследование обсуждаемых изменений в аморфных сплавах систем Al-Ni-RE ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd}$). Проблема

исследования этих сплавов связана с тем, что при деформировании аморфной фазы в сплавах этой группы образование полос сдвига сопровождается химическим расслоением, приводящим к образованию аморфных областей, обогащенных/обедненных никелем и/или редкоземельным компонентом [23, 59–61]. Это, естественно, влияет на вид кривых рассеяния. Результаты, полученные для деформированных прокаткой сплавов (до появления заметного химического расслоения), составляют $\Delta R_1 = 0.010 \text{ \AA}$ для сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ и $\Delta R_1 = 0.023 \text{ \AA}$ для сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Поскольку химическое расслоение происходит и при термообработке, для сравнения были получены соответствующие данные для отожженного образца, содержащего 2 аморфные фазы: $\Delta R_1 = \sim 0.55 \text{ \AA}$. Это изменение значительно больше изменений, наблюдаемых при деформировании. На рис. 5 приведена рентгенограмма аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после отжига при 150°C [60]. На рентгенограмме кривая 1 соответствует экспериментальному спектру, кривые 3 и 4 — двум аморфным фазам разного химического состава, а кривая 2 является суммарной кривой (кривые 3 + 4).

На рисунке хорошо видно, что помимо смещения пика (положение кривых 1 и 3) наблюдается искажение формы диффузного гало (появление плеча со стороны больших углов). Поскольку в сплавах систем Al-Ni-RE наиболее крупным атомом является атом редкоземельного металла (La в обсуждаемом сплаве, $R_{\text{La}} = 1.877 \text{ \AA}$), то в аморфной фазе, обогащенной этим компонентом, расстояния между атомами будут больше, чем в исходной аморфной фазе. Это означает, что левый субпик (кривая 3) соответствует аморфной фазе, обогащенной лантаном. Соответственно, правый субпик (кривая 4) соответствует аморфной фазе, обогащенной никелем ($R_{\text{Ni}} = 1.246 \text{ \AA}$). Важно отметить тот факт, что смещение диффузного максимума при химическом расслоении существенно больше смещения, наблюдаемого при деформации.

Барическая обработка

В качестве еще одного способа деформирования использовали барическую обработку в камере высокого давления. Как отмечалось выше, при этом условия воздействия были близкими к гидростатическим, однако не полностью. В качестве среды, передающей давление, использовали либо порошок BN, либо тефлоновые прокладки. Можно было ожидать, что использование порошка BN будет приводить к более гидростатическим условиям, однако заметной разницы в случае применения BN или тефлоновых прокладок мы не обнаружили. Изменение положения диффузного гало зависело от величины давления (P), ниже

приведены сравнительные данные по изменению радиуса первой координационной сферы в зависимости от приложенного давления:

$\text{Fe}_{90}\text{B}_2\text{Si}_8$, $P = 5$ и 8 ГПа: $R_{1(P=5)} = 2.486 \text{ \AA}$,

$R_{1(P=8)} = 2.509 \text{ \AA}$, $R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.023 \text{ \AA}$

(здесь и далее $R_{1(P)}$ — радиус первой координационной сферы после барической обработки при давлении P ГПа);

$\text{Co}_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_2$, $P = 5, 6.5$ и 7.5 ГПа:

$R_{1(P=5)} = 2.454 \text{ \AA}$, $R_{1(P=6.5)} = 2.460 \text{ \AA}$,

$R_{1(P=7.5)} = 2.466 \text{ \AA}$, $R_{1(7.5)} - R_{1(6.5)} = 0.006 \text{ \AA}$,

$R_{1(7.5)} - R_{1(5)} = 0.012 \text{ \AA}$;

$\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5$, $P = 5$ и 6.5 ГПа:

$R_{1(P=5)} = 2.478 \text{ \AA}$, $R_{1(P=6.5)} = 2.485 \text{ \AA}$,

$R_{1(6.5)} - R_{1(5)} = 0.007 \text{ \AA}$;

$\text{Al}_{88}\text{Ni}_8\text{Y}_6$, $P = 5$ и 8 ГПа: $R_{1(P=5)} = 2.878 \text{ \AA}$,

$R_{1(P=8)} = 2.903 \text{ \AA}$, $R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.025 \text{ \AA}$.

Следует также отметить, что при использовании всех способов деформирования, как правило, наблюдается небольшое уширение диффузного гало, что также отражает существование областей двух типов, с разным кратчайшим расстоянием между атомами: основной аморфной фазы и полос сдвига.

Величина смещения зависит от химического состава сплава и может быть незначительной. На рис. 6 показаны рентгенограммы сплава $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ после барической обработки при 3 (кривая 1) и 5 (кривая 2) ГПа в BN (положение отражений от порошка BN показаны звездочками). Никакого изменения положения гало в зависимости от величины давления обнаружено не было.

В табл. 1 суммированы все наблюдаемые изменения радиуса первой координационной сферы для образцов, деформированных разными методами. В таблице приведены также рассчитанные по формуле (2) значения разницы объема до и после обработки материала (оценка изменения средней плотности или избыточного свободного объема). Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о смещении диффузного гало на рентгенограммах за счет “закачки” свободного объема в процессе деформирования методами кручения под высоким давлением и прокатки [13, 58, 62].

Величина смещения диффузного гало, естественно, зависит от условий деформирования. В процессе деформирования происходит “закачка” свободного объема в область полос сдвига, величина которого зависит от степени деформации. Изменение структуры обусловлено не только способом и степенью деформации, но и продолжительно-

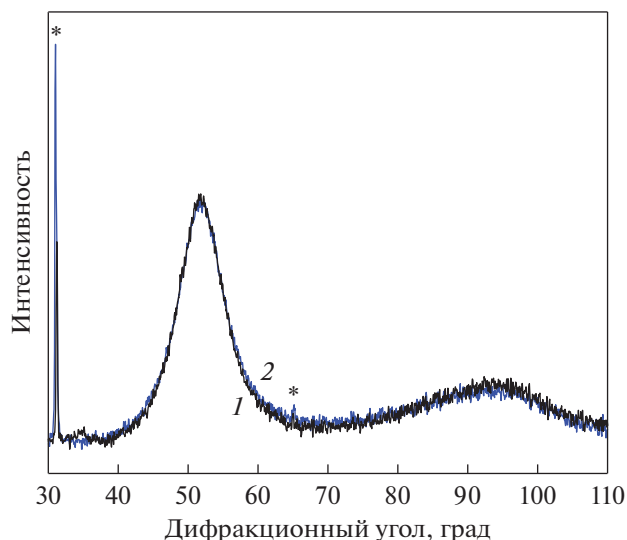


Рис. 6. Рентгенограммы аморфного сплава $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ после барической обработки при 3 (кривая 1) и 5 ГПа (кривая 2).

стью процесса деформирования. При прокатке или кручении под давлением степень деформации больше, чем при барической обработке (давлении без кручения), однако при КВД процесс деформации продолжается 1–10 мин (стандартная скорость кручения составляет 1 оборот в минуту). При прокатке собственно деформирование продолжается также несколько минут. При использованной нами барической обработке процесс проводился в течение нескольких часов (около 2 ч подъем давления, 30–60 мин выдержка и около 2 ч стравливание давления).

Образование полос сдвига при разных способах деформации зависит также от упругих констант материала. В табл. 2 приведены значения модулей Юнга (E) и сдвига (G) некоторых аморфных и кристаллических материалов.

Изменение расстояния между атомами (радиуса первой координационной сферы) при нагреве, деформации и просто вылеживании зависит и от условий получения аморфного сплава. При скоростной закалке расплава структуры аморфной фазы (и доля закаленного объема) зависят и от состава сплава, и от температуры расплава перед закалкой (соответственно, плотности расплава), и от скорости охлаждения. Все эти параметры могут оказывать влияние на величину свободного объема в образцах непосредственно после получения. Важным является факт изменения величины свободного объема в аморфных сплавах при разных воздействиях и, в частности, при деформации разного типа.

Таблица 1. Изменение радиуса первой координационной сферы ΔR_1 при деформации

Состав	Тип образца	Условия деформирования	$\Delta R_1, \text{\AA}$	$\Delta V = (R_{\text{деф}}^3 - R_{\text{исх}}^3)/R_{\text{исх}}^3 \times 100\%$
КВД				
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	BMG	6 ГПа, RT, $N = 1$	0.025	2.53
Zr _{62,5} Cu _{22,5} Al ₁₀ Fe ₅	BMG	6 ГПа, RT, $N = 5$	0.005	0.50
Zr _{52,5} Cu _{17,9} Ni _{14,6} Al ₁₀ Ti ₅	BMG	6 ГПа, RT, $N = 5$	0.018	1.84 [13]
Zr _{52,5} Cu _{17,9} Ni _{14,6} Al ₁₀ Ti ₅	BMG	6 ГПа, RT, $N = 30$	0.026	4.54 [13]
Zr _{62,5} Cu _{22,5} Al ₁₀ Fe ₅	Лента	6 ГПа, RT, $N = 30$	0.025	2.51
Fe ₇₆ B ₁₁ Si ₁₃	Лента	4 ГПа, RT, $N = 1$	0.004	0.48
Fe ₇₉ B ₉ Si ₁₂	Лента	4 ГПа, RT, $N = 1$	0.006	0.72
Fe ₇₇ Si ₁₃ B ₁₀	Лента	4 ГПа, RT, $N = 5$	0.007	0.84
Al ₉₀ Y ₁₀	Лента	5 ГПа, RT, $N = 0.5$	0.008	0.83
Прокатка				
Fe ₇₇ Si ₁₃ B ₁₀	Лента	Прокатка	0.001	0.12
Al ₈₅ Ni _{6,1} Co ₂ Gd ₆ Si _{0,9}	Лента	Прокатка	0.007	0.72
Pd ₄₀ Ni ₂₀ P ₂₀ , приповерхностная область	Лента	Прокатка	0.020	3.99
Pd ₄₀ Ni ₂₀ P ₂₀ , в объеме образца	Лента	Прокатка	0.010	1.15
Al ₈₈ Ni ₁₀ Y ₂	Лента	Прокатка	0.010	1.05
Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅	Лента	Прокатка	0.023	2.41
Al ₈₇ Ni ₈ La ₅ , аморфный, расслоение	Лента	Отжиг 150°C 15 часов	0.550	
Барическая обработка				
Fe ₇₆ Si ₁₃ B ₁₁	Лента	$P = 5$ и 8 ГПа	$R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.023$	2.48
Co ₇₀ Si ₁₂ B ₉ Fe ₇ Nb ₂	Лента	$P = 5, 6.5, 7.5$ ГПа	$R_{1(7.5)} - R_{1(6.5)} = 0.006,$ $R_{1(7.5)} - R_{1(5)} = 0.012$	0.73 1.47
Co ₆₇ Si ₁₂ B ₉ Fe ₇ Nb ₅	Лента	$P = 5$ и 6.5 ГПа	$R_{1(6.5)} - R_{1(5)} = 0.007$	0.85
Al ₈₈ Ni ₈ Y ₆	Лента	$P = 5$ и 8 ГПа	$R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.025$	2.63
Co ₇₇ Zr ₁₁ Cr ₁₂	Лента	$P = 3$ и 5 ГПа	$\Delta R_1 = 0$	0

* RT – комнатная температура, N – число оборотов.*Исследование морфологии поверхности деформированных образцов*

Как упоминалось выше, при пластической деформации на поверхности образца появляются ступеньки, соответствующие выходу полос сдвига на поверхность. Было показано [22], что увеличение степени деформации приводит к росту шероховатости поверхности. Авторами [22] было обнаружено, что морфология поверхности может различаться очень сильно, отражая степень деэнтрификации аморфной фазы. Было также установлено, что высота ступенек в деформированных образцах зависит от изменения структуры сплава. Так, например, в аморфных сплавах на основе Co [21] в образцах с большой высотой ступенек

наблюдалась частичная кристаллизация с образованием нанокристаллов, а сплавы с малой высотой ступенек остались аморфными. Данные работы [22] и других исследований морфологии поверхности аморфных сплавов [5, 19–21] указывают на необходимость систематического исследования поверхности деформированных металлических стекол. Полученные нами результаты свидетельствуют, что состояние поверхности коррелирует с изменением структуры сплава.

На рис. 7 приведено изображение поверхности деформированного сплава Fe₇₇Si₁₃B₁₀ после обработки методом КВД, а на рис. 8 – изображение поверхности прокатанного сплава Fe₇₇Si₁₃B₁₀, по-

лученные методом сканирующей электронной микроскопии.

На поверхности прокатанного образца наблюдаются немногочисленные ступеньки, отвечающие полосам сдвига. В отличие от этих изображений, на рис. 9, 10 присутствуют многочисленные ступеньки, характеризующие более значительные изменения структуры. Эти результаты согласуются с данными об изменении средней плотности материалов, приведенными в табл. 1.

Результаты исследования морфологии поверхности деформированных аморфных сплавов показывают, что число полос сдвига растет с увеличением степени деформации. Чем больше полос сдвига, тем, естественно, больше доля материала с большим значением радиуса первой координационной сферы (кратчайшего расстояния между атомами). Необходимо еще раз подчеркнуть, что данные по изменению радиусов координационных сфер и изменению плотности (или избыточного свободного объема, определенного по формуле (2)) являются *средними* значениями. Значения коэффициентов a и b , характеризующих объемные доли неизменившейся аморфной фазы (a) и полос сдвига (b), различаются существенно: $a \gg b$. Это означает, что реальные изменения структуры непосредственно в полосах сдвига много больше наблюдаемых используемыми в настоящей работе методами. Именно такие большие изменения и приводят к повышению коэффициента диффузии в этих областях, отмеченному в [23], на несколько порядков величины. Для определения реального вклада областей полос сдвига в изменение структуры деформированных аморфных сплавов необходима информация об объемной доле полос сдвига, что требует дальнейших исследований.

По полученным изображениям поверхности сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$, деформированного методом кручения под давлением, была проведена

Таблица 2. Значения модулей Юнга (E) и сдвига (G) некоторых аморфных и кристаллических материалов

Материал	E , ГПа	G , ГПа	Ссылка
$Al_{87}Ni_8Y_5$	36	—	[63]
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	20	—	[63]
$Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$	18	—	[63]
La–Al–Ni–Cu	43	—	[64]
$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$	30.3	11.5	[65]
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	120	—	[66]
$Fe_{63}Cr_3Mo_{12}P_{10}C_7B_5$	183	68.8	[67]
$Co_{70}Fe_6B_{20}$	179	68	[68]
$Co_{73}Si_{15}B_{12}$	90	—	[68]
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	93	23.0	[69]
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$	89	32.4	[69]
$Pd_{79}Cu_6Si_{10}P_5$	82	—	[70]
Кристаллический Al	72	26.5	[71]
Кристаллическое Fe	205	80	[71]
Кристаллический Co	206	78.5	[71]

оценка плотности расположения ступенек на поверхности. Для этого были получены серии изображений с увеличением 10000 крат. Размер кадра, в котором измеряли длину полос сдвига, составлял $33.75 \text{ мкм} \times 22 \text{ мкм} = 742.5 \text{ мкм}^2$. Первоначально было получено 50 изображений по направлению от края образца к центру. Изображения следовали друг за другом без наложения и без зазоров. Таким образом были получены изображения с полосы образца длиной $33.75 \times 50 = 1687.5 \text{ мкм}$. Далее были получены серии из 10 изображений от центральной части образца, и областей, находящихся на расстоянии 0.5, 1, 1.5, 2 мм от края образца. График зависимости длины ступенек при перемещении от края образца к его

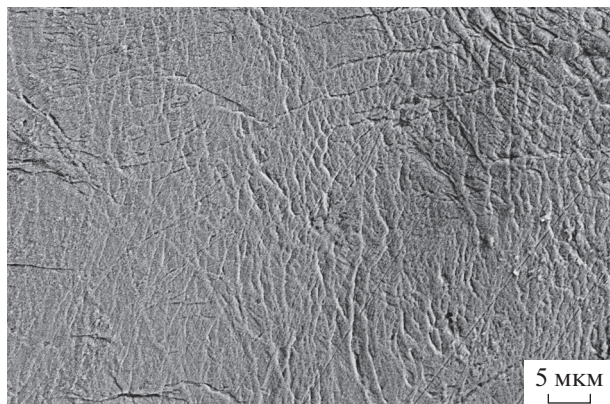


Рис. 7. Изображение поверхности деформированного сплава $Fe_{77}Si_{13}B_{10}$ (КВД).

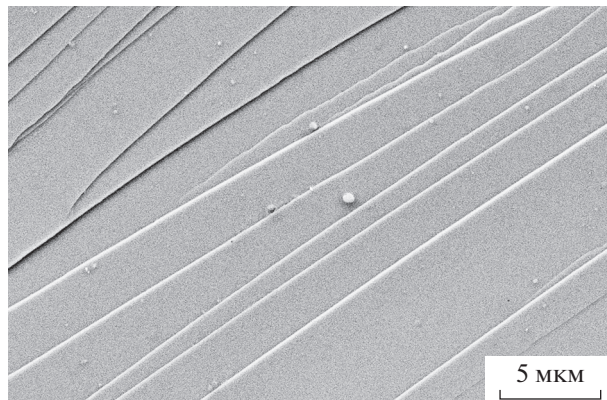


Рис. 8. Изображение поверхности прокатанного сплава $Fe_{77}Si_{13}B_{10}$.

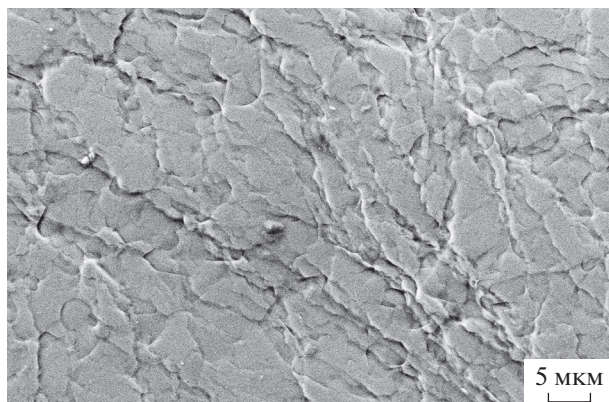


Рис. 9. Изображение поверхности сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ после барической обработки при 8 ГПа.

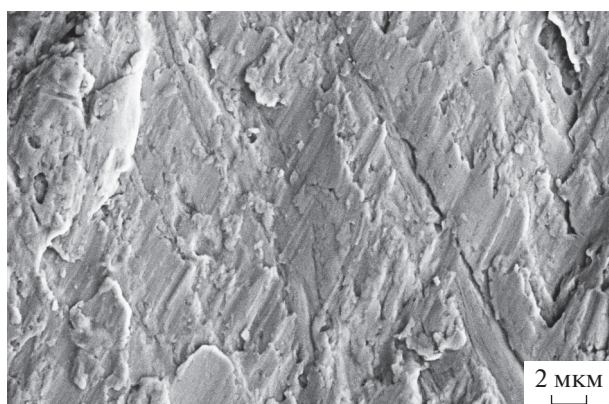


Рис. 10. Изображение поверхности сплава $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_5$, деформированного методом кручения под давлением.

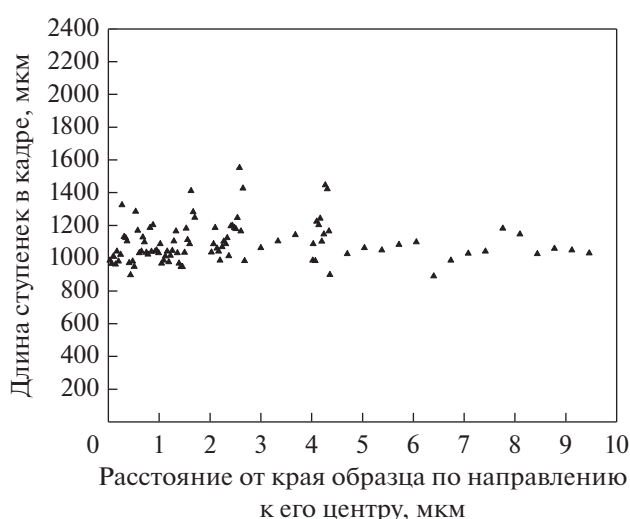


Рис. 11. Зависимость длины ступенек от расстояния от края образца сплава $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_5$, деформированного методом КВД.

центру представлены на рис. 11. Видно, что длина ступенек, приходящаяся на единицу площади поверхности образца, остается примерно постоянной. Она составляет приблизительно 1000 мкм^2 на площади 740 мкм^2 (на одном изображении). Если считать, что каждой ступеньке соответствует полоса сдвига толщиной 20 нм [14, 16, 22] и она проходит через весь образец без ветвления и достигает противоположной поверхности, то объем материала в полосах сдвига в участке образца площадью 740 мкм^2 составляет приблизительно $1000 \times 0.02 \times h = 20 \text{ мкм}^2 \times h$ (h — толщина образца). Тогда объемная доля материала в полосах сдвига будет равна приблизительно $20 \text{ мкм}^2 \times h / 740 \text{ мкм}^2 \times h = 0.0270$.

Если в соответствии с [17, 20] полагать, что плотность аморфной фазы в полосах сдвига меньше плотности аморфной фазы в остальной матрице на 10%, то средняя плотность аморфного деформированного образца будет оставлять $0.973 + 0.024 = 0.997$ плотности недеформированного образца. Разница между плотностью деформированного и недеформированного образца составляет приблизительно 0.3%. Эта величина меньше, чем значение, полученное из рентгеновских данных. Однако здесь считалось, что ступенька соответствует единичной полосе сдвига толщиной 20 нм . В то же время наши исследования тонкой структуры полос с помощью атомно-силовой микроскопии [22], показали, что ступеньки, которые мы видим с помощью сканирующей электронной микроскопии, имеют сложную структуру. Они образуются в результате действия нескольких единичных полос сдвига. В этом случае доля материала, находящегося в полосах сдвига, будет в несколько раз больше, и будет наблюдаться соответствие между экспериментальными данными, полученными разными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования влияния деформации на изменение структуры аморфных сплавов систем $\text{Al}-\text{Y}$, $\text{Al}-\text{TM}-\text{RE}$ ($\text{TM} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$), $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$, $\text{Co}-\text{Si}-\text{B}-\text{Fe}-\text{Nb}$, $\text{Pd}-\text{Ni}-\text{P}$, $\text{Zr}-\text{Cu}-\text{Al}-\text{Fe}$ показали следующее:

- при всех использованных способах деформирования (кручение под высоким давлением, многократная прокатка, барическая обработка) в аморфных сплавах происходит образование полос сдвига, приводящих к образованию ступенек на поверхности образцов;

- образовавшиеся полосы сдвига являются зонами повышенного свободного объема (пониженной плотности), что характеризуется увеличением кратчайшего расстояния между атомами в этих областях и, как следствие, сдвигом диффуз-

ного гало на рентгенограммах в сторону меньших углов;

– величина сдвига диффузного гало (радиуса первой координационной сферы в аморфной структуре) зависит от условий получения материала, степени деформации и физических констант материала (модуля Юнга, модуля сдвига);

– количество полос сдвига и морфология поверхности деформированных аморфных сплавов определяются видом деформации и физическими свойствами материала.

Авторы благодарят В.И. Кулакова за проведение барических обработок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Российский научный фонд, проект 23-23-00171.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perepezko J.H.* Nucleation-controlled reactions and metastable structures // *Prog. Mater.Sci.* 2004. V. 49. P. 263–284.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00028-8)
2. *Mu J., Fu H., Zhu Z., Wang A., Li H., Hu Z.Q., Zhang H.* Synthesis and Properties of Al–Ni–La Bulk Metallic Glass // *Adv. Eng. Mater.* 2009. V. 11. P. 530–532.
<https://doi.org/10.1002/adem.200900100>
3. *Yang B.J., Yao J.H., Chao Y.S., Wang J.Q., Ma E.* Developing aluminum-based bulk metallic glasses // *Phil. Mag.* 2010. V. 90. P. 3215–3231.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.484401>
4. *Chunchu V.J., Markandeyulu G.* Magnetoimpedance studies in as quenched $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{CuV}_{3-x}\text{AlNb}_x$ nanocrystalline ribbons // *Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 17A321.
<https://doi.org/10.1063/1.4795800>
5. *Maaß R., Samwer K., Arnold W., Volkert C.A.* A single shear band in a metallic glass: Local core and wide soft zone // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 171902.
<https://doi.org/10.1063/1.4900791>
6. *Ohta M., Yoshizawa Y.* Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{82.65}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_7\text{B}_{16-x}$ alloys ($x = 0-7$) // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 062517.
<https://doi.org/10.1063/1.2769956>
7. *Makino A., Men H., Kubota T., Yubuta K., Inoue A.* New Fe-metalloids based nanocrystalline alloys with high Bs of 1.9T and excellent magnetic softness // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 07A308.
<https://doi.org/10.1063/1.3058624>
8. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys // *Mat. Lett.* 2016. V. 183. P. 131–134.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
9. *Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G.* The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization // *J. Alloy. Compd.* 2017. V. 715. P. 176–183.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
10. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Герман. М.: Металлургия, 1986. 374 с.
11. *Meng F., Tsuchiya K., Seiichiro I.I., Yokoyama Y.* Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 121914.
<https://doi.org/10.1063/1.4753998>
12. *Boltynjuk E., Gunderov D., Ubyivovk E., Monclús M., Yang L., Molina-Aldareguia J., Tyurin A., Kilmametov A., Churakova A., Churyumov A.* Enhanced strain rate sensitivity of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 747. P. 595–602.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.018>
13. *Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Jing Tao Wang.* Influence of High-Pressure Torsion and Accumulative High-Pressure Torsion on Microstructure and Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glass Vit105 // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met1011433>
14. *Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K.* Structure of shear bands in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
15. *Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E.* Shear bands in metallic glasses // *Mater.Sci. Eng. R Reports.* 2013. V. 74. P. 71–132.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
16. *He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D.H., Eckert J., Greer A.L.* Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 25832.
<https://doi.org/10.1038/srep25832>
17. *Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G.* Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
18. *Şopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammer C., Eckert J.* Atomic-scale origin of shear band multiplication in heterogeneous metallic glasses // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 57–61.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
19. *Glezer A.M., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Louzguine-Luzgin D.V., Pogozev Yu.S., Rogachev S.O., Bazlov A.I., Tomchuk A.A.* Quantitative characteristics of shear bands formed upon deformation in bulk amorphous Zr-based alloy // *Mater. Letters.* 2020. V. 281. P. 128659.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128659>
20. *Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R.* Shear-band thickness and shear-band cavities in a Zr-based metallic glass // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206–216.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>

21. Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Поверхность и структура аморфных сплавов после барической обработки // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные Нейтронные Исследования. 2021. Т. 21. № 11. С. 5–10. <https://doi.org/10.31857/S1028096021110169>
22. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. Correlation between phase transformation and surface morphology under severe plastic deformation of the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous alloy // J. Non-Crystal. Solids. 2022. V. 571. P. 121279. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121279>
23. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // Mechanics of Materials. 2017. V. 113. P. 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
24. Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses // Nature Mater. 2006. V. 5. P. 15–18. <https://doi.org/10.1038/nmat1536>
25. Csontos A.A., Shiflet G.J. Formation and chemistry of nanocrystalline phases formed during deformation in aluminum-rich metallic glasses // Nano Structured Mater. 1997. V. 9. P. 281–289. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)90068-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)90068-4)
26. Georgarakis K. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses // App. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 031907. <https://doi.org/10.1063/1.2956666>
27. Hartley K.A., Duffy J., Hawley R.H. Measurement of the temperature profile during shear band formation in steels deforming at high strain rates // J. Mech. Solids. 1987. V. 35. P. 283–301. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(87)90009-3)
28. Li J.G., Umemoto M., Todaka Y., Fujisaku K., Tsuchiya K. The dynamic phase transformation and formation of nanocrystalline structure in sus304 austenitic stainless steel subjected to high pressure torsion // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 577–582. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_71808/umemoto.pdf
29. Jiang W.H., Atzmon M. The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$: a high-resolution transmission electron microscopy study // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4095–4105. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
30. Kim J.J., Choi Y., Suresh S., Argon A.S. Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature // Science 2002. V. 295. P. 654–657. <https://doi.org/10.1126/science.1067453>
31. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G. Quantitative Measurement of Density in a Shear Band of Metallic Glass Monitored Along its Propagation Direction // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 035501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
32. Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В., Аронин А.С. Формирование наноструктур в гомогенной и гетерогенной аморфной фазе // УФН. 2022. Т. 192. № 3. С. 247–266. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974>
33. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 1471–1475.
34. Haruyama O., Inoue A. Free volume kinetics during sub-structural relaxation of a bulk $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ metallic glass // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 131906. <https://doi.org/10.1063/1.2189833>
35. Rätzke K., Hüppe P.W., Faupel F. Transition from Single-Jump Type to Highly Cooperative Diffusion during Structural Relaxation of a Metallic Glass // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2347–2349.
36. Dmowski W., Iwashita T., Chuang C.P., Almer J., Egami T. Elastic Heterogeneity in Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 205502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.205502>
37. Yavari A.R., Moulec A.L., Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.D., Kvick Å. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1611–1619. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.12.011>
38. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach // Phys. Rev. B 1979. V. 20. P. 1077.
39. Turnbull D., Cohen M.H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 120–125. <https://doi.org/10.1063/1.1731549>
40. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. Softening and dilatation in a single shear band // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5146–5158. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
41. Greer A.L. Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties // Mat. Sci. Eng. 2001. V. 304–306. P. 68–72. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01449-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01449-0)
42. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. Synthesis routes for controlling the microstructure in nanostructured $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloys // J. All. Comp. 2007. V. 434–435. P. 252–254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.128>
43. Wilde G., Rösner H. Nanocrystallization in a shear band: An in situ investigation // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 251904. <https://doi.org/10.1063/1.3602315>
44. Gunderov D., Astanin V. Influence of HPT Deformation on the Structure and Properties of Amorphous Alloys // Metals. 2020. V. 10. P. 415. <https://doi.org/10.3390/met10030415>
45. Gunderov D.V., Churakova A.A., Astanin V.V., Asfandiyarov R.N., Hahn H., Valiev R.Z. Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses // Mater. Lett. 2020. V. 261. P. 127000. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>
46. Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 19. P. 1–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(75\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90002-6)
47. Wang X.D., Bednarcik J., Saksi K., Franz H., Cao Q.P., Jiang A.Z. Tensile behavior of bulk metallic glasses by in situ x-ray diffraction // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 081913. <https://doi.org/10.1063/1.2773945>

48. Stoica M., Das J., Bednarcik J., Franz H., Mattern N., Wang W.H., Eckert J. Strain distribution in $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ bulk metallic glass investigated by in situ tensile tests under synchrotron radiation // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 013522. <https://doi.org/10.1063/1.2952034>
49. Wang X.D., Bednarcik J., Franz H., Lou H.B., He Z.H., Cao Q.P., Jiang J.A. Local strain behavior of bulk metallic glasses under tension studied by in situ x-ray diffraction // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 011911. <https://doi.org/10.1063/1.3064136>
50. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Афоникова Н.С., Кобелев Н.П. Влияние деформации на изменение структуры аморфной фазы $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1763–1768. <https://doi.org/10.1134/S1063783410090179>
51. Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous $Al_{88}Y_7Fe_5$ alloy // J. Alloys Compd. 2007. V. 434. P. 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.134>
52. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. The Effect of Free Volume on the Crystallization of $Al_{87}Ni_8Gd_5$ Amorphous Alloy // Metals. 2022. V. 12. P. 332. <https://doi.org/10.3390/met12020332>
53. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103–189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
54. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 6039–6050. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.017>
55. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // Progress in Materials Science. 2008. V. 53. P. 893–979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
56. Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V., Voronova L.M. Effect of pressure on the evolution of copper microstructure upon large plastic deformation // Physics of metals and metallography. 2010. V. 109. P. 201–209. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020122>
57. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
58. Gunderov D.V., Boltynjuk E.V., Sitdikov V.D., Abrosimova G.E., Churakova A.A., Kilmametov A.R., Valiev R.Z. Free volume measurement of severely deformed $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ bulk metallic glass // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2018. V. 1134. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012010>
59. Абросимова Г. Эволюция структуры аморфных сплавов // УФН. 2011. Т. 181. № 12. С. 1265. <https://doi.org/10.3367/UFNR.0181.201112b.1265>
60. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. Amorphous phase decomposition in Al–Ni–RE system alloys // Mater. Letters. 2015. V. 139. P. 194–196. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
61. Abrosimova G., Aronin A. On decomposition of amorphous phase in metallic glasses // Rev. Adv. Mater. Sci. 2017. V. 50. № 1–2. P. 55–61. http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_15017/07_15017_abrosimova.pdf
62. Abrosimova G., Gunderov D., Postnova E., Aronin A. Changes in the Structure of Amorphous Alloys under Deformation by High-Pressure Torsion and Multiple Rolling // Materials. 2023. V. 16. P. 1321. <https://doi.org/10.3390/ma16031321>
63. Бойчишин Д., Ковбуз М., Герцик О., Носенко В., Котур Б. Влияние структурирования аморфных металлических сплавов $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ ($x = 0, 1, 5$; $y = 0, 4$) на их механические свойства // ФТТ. 2013. Т. 55. № 2. С. 209–212.
64. Microstructure and properties of Materials / Ed. J.C.M. Li. World Scientific. Singapore, 2000. 439 p.
65. Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses // Phil. Mag. Letters. 2005. V. 85. P. 77–87. <https://doi.org/10.1080/09500830500080474>
66. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М., Физматлит, 2013. 452 с.
67. Gu X.J., Poon S.J., Shiflet G.J., Widom M. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.011>
68. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото Л. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
69. Zhang Z., Keppens V., Liaw P.K., Yokoyama Y., Inoue A. Elastic properties of Zr-based bulk metallic glasses studied by resonant ultrasound spectroscopy // J. Mater. Res. 2007. V. 22. P. 364–367. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0040>
70. Kassner M.E., Smith K., Eliasson V. Creep in amorphous metals // J. Mater. Res. Tech. 2015. V. 4. P. 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.11.003>
71. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.