

УДК 539.213 539.26

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ТАНТАЛОМ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДЕФОРМИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Fe_{78}Si_{13}B_9$ И $Al_{87}Ni_8Gd_5$

© 2023 г. В. В. Чиркова^{а, *}, Г. Е. Абросимова^{а, **}, Е. А. Першина^а, Н. А. Волков^а, А. С. Аронин^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Методом рентгенографии исследовано влияние свободного объема на процессы кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$. Для исследования влияния свободного объема проводили деформирования аморфных сплавов двумя способами: ультразвуковой обработкой и многократной прокаткой. После деформации на аморфные сплавы было нанесено защитное покрытие. Показано, что нанесение защитного покрытия с большей энергией образования вакансий по сравнению с энергией образования вакансий в исследуемых аморфных сплавах является эффективным способом сохранения свободного объема в аморфной фазе, поскольку в таком случае свободному объему термодинамически невыгодно мигрировать из аморфной фазы в материал покрытия. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предварительная деформация аморфных сплавов приводит к увеличению количества свободного объема. Увеличение количества свободного объема и его сохранение с помощью защитного покрытия способствует существенному ускорению процессов кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$. Полученные результаты расширяют существующие представления о процессах кристаллизации аморфных сплавов, а также указывают на возможность получения материалов с различными структурными характеристиками и, как следствие, с разными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфная фаза, свободный объем, деформация, кристаллизация, рентгенография, фазовые превращения.

DOI: 10.31857/S1028096023110080, EDN: WFGJLT

ВВЕДЕНИЕ

Первый аморфный сплав был получен группой Дювеза в Калифорнийском технологическом институте в 1960 г. [1]. С тех пор начался бурный рост исследований аморфных сплавов. Интерес к этим некристаллическим материалам связан с их превосходными физическими свойствами, обусловленными уникальной структурой: наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. В зависимости от состава аморфные сплавы могут обладать высокой намагниченностью насыщения, низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью (аморфные сплавы на основе железа или кобальта) [2, 3] или высокими прочностными характеристиками (аморфные сплавы на основе алюминия) [4].

Поскольку большинство физических свойств материалов являются структурно чувствительными, ключевым моментом в получении материалов с хорошими физическими свойствами является

исследование их структуры. Хотя в обзоре [5] подробно рассмотрены различные модели структуры аморфных сплавов, начиная от простейших одноатомных систем и заканчивая многокомпонентными аморфными сплавами различного состава, следует отметить, что на сегодня нет ни одной модели, адекватно описывающей структуру аморфных металлических сплавов и изменений в ней, происходящих при разного рода воздействиях.

Говоря о структуре аморфных сплавов, необходимо отметить следующее. Как известно, наиболее широко распространенным способом получения металлических аморфных сплавов является закалка расплава на быстро движущуюся подложку. Скорость охлаждения при закалке расплава обычно составляет 10^6 К/с. При таких скоростях охлаждения структура жидкости замораживается и образец становится аморфным. Полученный таким образом аморфный сплав характеризуется меньшей плотностью по сравнению с кристаллическим материалом того же состава. Термин “свободный объем” подразумевает увеличенное

пространство между атомами. Концепцию свободного объема предложили в 1959 году Коэн и Тернбулл для описания переноса жестких сфер в жидкости [6] и в дальнейшем усовершенствовали для описания перехода жидкость—стекло [7]. Вопросы, касающиеся распределения свободного объема в аморфных сплавах, были рассмотрены во множествах работ [8, 9]. Концепция свободного объема может быть использована в одном из важнейших направлений исследования аморфных сплавов: для описания механизмов деформации и образования полос сдвига.

В первых работах, посвященных исследованию механических свойств аморфных сплавов, было установлено, что процесс деформации аморфных сплавов существенно отличается от деформации кристаллических материалов [10]. Пластическая деформация аморфных сплавов может быть однородной или неоднородной (локализованной) [11]. Переход от однородной к локализованной деформации в зависимости от условий деформации (величина приложенного напряжения, скорость деформации, температура) был проанализирован в работе [12]. Согласно этой работе, локализованная деформация наблюдается при низких температурах и высоких величинах приложенного напряжения. В результате локализованной деформации происходит образование полос сдвига. Напротив, однородная деформация аморфных сплавов происходит при более высоких температурах и низких величинах напряжения. Автор [12] предложил модель деформации аморфных сплавов, основываясь на классической концепции свободного объема Коэна и Тернбулла. В этой модели предполагается, что деформация аморфных сплавов возникает в результате отдельных перемещений или перескоков атомов. Для того чтобы атом мог переместиться, рядом с ним должно быть достаточно большое свободное пространство. Очевидно, перемещения атомов будет облегчены в областях с большим свободным объемом.

Исследование механизмов деформации аморфных сплавов интересны не только с точки зрения механических свойств аморфных сплавов, но также и с точки зрения образования нанокристаллической структуры, формируемой в аморфной фазе. Существует ряд работ, посвященных исследованию образования нанокристаллов в процессе деформации аморфных сплавов [13–16]. При деформации образование нанокристаллов, как правило, происходит в полосах сдвига и их окрестностях, однако до сих пор не выяснено почему. Одной из возможных причин появления нанокристаллов в полосах сдвига является ускорение диффузии из-за уменьшения плотности или увеличения количества свободного объема в этих областях. По имеющимся данным, плотность аморфной фазы в полосах сдвига может уменьшаться на 1–12%

[17, 18], а коэффициент диффузии может быть на 5–6 порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [19]. Поскольку кристаллизация большинства аморфных сплавов происходит по механизму зарождения и роста, и этот процесс является диффузионным, величина свободного объема может играть ключевую роль в процессах кристаллизации аморфной фазы.

Многими исследователями было отмечено, что пластическая деформация приводит к увеличению количества свободного объема [20–23]. Изменение количества свободного объема зависит от степени деформации и используемого способа деформирования. Наиболее часто для деформации аморфных сплавов используют холодную прокатку, кручение под высоким давлением, в ряде работ описано применение метода барической обработки [14, 21, 22, 24–26]. В последнее время появились работы, в которых изучено влияние на аморфную структуру ультразвукового воздействия. В работах [27–31] было показано, что ультразвуковая обработка приводит к увеличению количества свободного объема в аморфных сплавах. Метод ультразвуковой обработки применялся в основном к массивным аморфным сплавам. Работы по исследованию эволюции структуры и процессов кристаллизации при ультразвуковой обработке аморфных сплавов практически отсутствуют.

При термической обработке или вылеживании количество свободного объема в аморфном сплаве уменьшается путем диффузии через его поверхность. В работе [32] было установлено, что нанесение защитного кристаллического покрытия на поверхность аморфных сплавов позволяет ограничить выход свободного объема при термообработке. Авторы [32] показали, что защитное покрытие будет эффективным препятствием, если энергия образования вакансий в материале покрытия больше энергии образования вакансий (аналога вакансий) в аморфном сплаве. В этом случае свободному объему будет термодинамически невыгодно мигрировать из аморфного сплава через покрытие на поверхность образца.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния свободного объема на процессы кристаллизации аморфных сплавов на основе железа и алюминия. Применение различных методов деформирования и разной степени деформации аморфных сплавов различного состава позволит получить новые данные о процессах кристаллизации аморфных металлических сплавов. Предположение о влиянии свободного объема проверено в условиях ограниченного выхода свободного объема из образцов, т.е. в образцах с защитным покрытием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные сплавы на основе железа имеют высокие значения намагниченности насыщения, а сплавы на основе алюминия с добавлением переходного и редкоземельного металла являются высокопрочными при малом удельном весе [33, 34]. Так, для настоящего исследования были выбраны аморфные сплавы классического состава: $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$.

Аморфные ленты сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ были получены скоростной закалкой расплава на быстро движущуюся подложку (скорость охлаждения $\sim 10^6$ К/с). Ширина лент составляла ~ 1 см, толщина 30–50 мкм. Для исследования влияния свободного объема проводили деформирование образцов двумя способами: обработкой в ультразвуковой ванне при частоте 37 кГц ($Fe_{78}Si_{13}B_9$) и многократной прокаткой с числом проходов 50–150 ($Al_{87}Ni_8Gd_5$). Величину деформации при прокатке определяли по формуле

$$\varepsilon = \Delta h/h_0, \quad (1)$$

где h_0 – исходная толщина образцы; Δh – изменение толщины образца при деформации.

После деформирования на обе поверхности образцов ($Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$) методом катодного распыления наносили защитное покрытие из тантала. Оценка толщины и проверка качества покрытия проведена с помощью растровой электронной микроскопии. Толщина защитного покрытия составляла ~ 100 нм. Исходные аморфные образцы, а также образцы после деформирования и нанесения покрытия подвергали изотермическому отжигу в печи сопротивления одновременно.

Структуру сплавов контролировали на каждом этапе обработки образцов (после ультразвуковой обработки, многократной прокатки, нанесения защитного покрытия, отжига) методом рентгенографии с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучения. При проведении рентгеноструктурных исследований использовали специальные подложки, не дающие собственных отражений [35]. Обработку рентгенограмм проводили с помощью программ, позволяющих проводить сглаживание и коррекцию фона. Оценка размера образующихся кристаллов выполнена по данным рентгенографии с использованием формулы Селякова–Шеррера [36]:

$$L = K\lambda/\Delta_{2\theta} \cos \theta, \quad (2)$$

где L – размер кристалла; K – безразмерный коэффициент формы частиц; λ – длина волны используемого излучения; θ – угол отражения; $\Delta_{2\theta}$ – ширина на половине высоты максимума соответствующего отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние защитного покрытия на кристаллизацию аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$

Все полученные после закалки образцы были аморфными: на рентгенограммах присутствовали только широкие диффузные максимумы; признаков кристаллических фаз не обнаружено.

Первая серия экспериментов заключалась в сравнительном исследовании структуры, образующейся в аморфных сплавах $Fe_{78}Si_{13}B_9$ с защитным покрытием из тантала и без покрытия. После нанесения защитного покрытия образцы остались аморфными. Отжиг образцов с покрытием и без покрытия проводился одновременно.

На рис. 1а представлена рентгенограмма образца после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 ч. Отжиг привел к началу кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$. На начальной стадии кристаллизации образец содержит аморфную и кристаллическую фазу, поэтому отражение на рентгенограмме (рис. 1а) представляет собой суперпозицию диффузного рассеяния от аморфной фазы и дифракционного отражения от кристаллов. Для оценки доли кристаллической фазы проведено разделение перекрывающихся максимумов рентгенограммы с учетом данных о положении и полуширине диффузного максимума исходной аморфной фазы.

Кристаллизация аморфных сплавов на основе железа начинается с выделения кристаллов с ОЦК-решеткой (параметр решетки $a = 2.866 \text{ \AA}$). На рентгенограммах видно, что положение отражения (110) от кристаллической фазы находится не в центре диффузного максимума. Анализ полученных рентгеноструктурных данных показал, что положение наблюдаемых отражений не соответствует положениям дифракционных линий от кристаллов чистого железа, приведенных в международной базе данных ASTM [37]. Это значит, что в образцах выделяются кристаллы не чистого железа, а твердого раствора кремния в железе с ОЦК-решеткой (параметр решетки $a = 2.844 \text{ \AA}$) [38]. Следует отметить, что отличие состава образующихся кристаллов от состава аморфной фазы на данной стадии кристаллизации является важным моментом, поскольку свидетельствует о диффузионном характере фазового перехода.

На рис. 1б представлена рентгенограмма образца с защитным покрытием после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 ч. Можно видеть, что в области первого диффузного максимума интенсивность отражения от кристаллической фазы (кривая 4) в образце с защитным покрытием больше, чем в образце без покрытия. Это значит, что в образце с защитным покрытием образуется большая доля кристаллической фазы. Расчет интегральных отражений

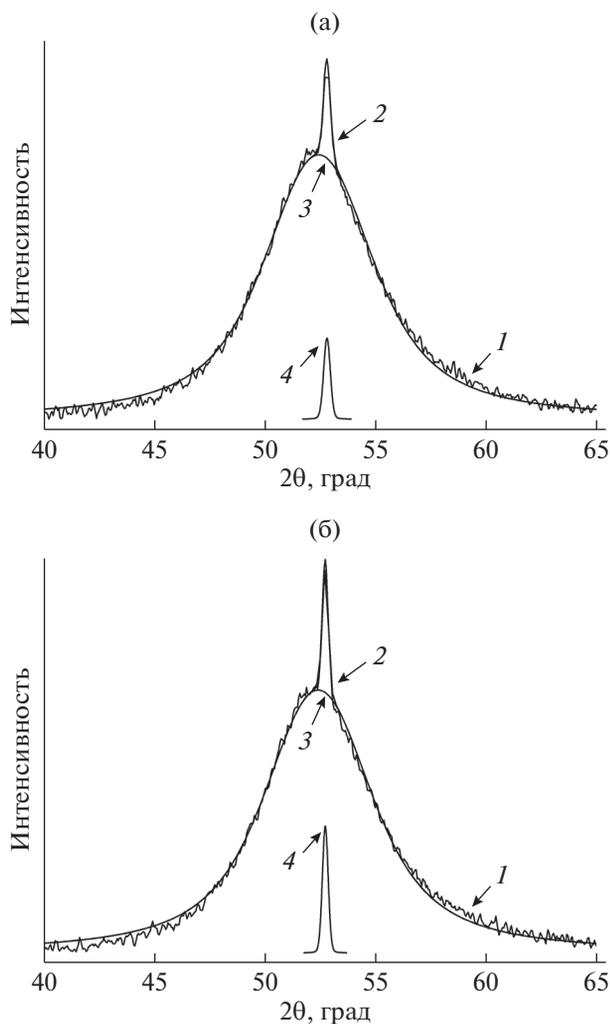


Рис. 1. Рентгенограммы образцов сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ без покрытия (а) и с покрытием (б) после изотермического отжига при $430^\circ C$ в течение 1 ч: 1 – экспериментальная кривая; 2 – рассчитанная суммарная кривая; 3 – рассеяние от аморфной фазы; 4 – отражение от кристаллической фазы.

максимумов на рентгенограммах показал, что в образце с защитным покрытием доля кристаллической фазы больше примерно в 1.5 раза.

Согласно предположению, наличие свободного объема может являться ключевым фактором, определяющим кристаллизацию аморфных сплавов. Как было отмечено ранее, плотность аморфных сплавов, полученных скоростной закалкой расплава, меньше плотности их кристаллических аналогов примерно на 2–5%. Для предотвращения уменьшения свободного объема при термообработке аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ использовано защитное покрытие, препятствующее миграции свободного объема к поверхности образца. Эффективность использования защитного покрытия зависит от материала покрытия и состава исследуемого

сплава. В исследуемом сплаве $Fe_{78}Si_{13}B_9$ энергия образования вакансий составляет 2.10×10^{29} эВ/м³ (для сплава в кристаллическом состоянии). При разупорядочении (в аморфном состоянии) энергия образования вакансий уменьшается. Для сохранения свободного объема необходимо использовать покрытие с большей энергией образования вакансий. Исползованное в работе покрытие из тантала, энергия образования вакансий которого существенно больше (2.72×10^{29} эВ/м³), действительно способствовало сохранению свободного объема.

Поскольку в образцах с защитным покрытием образовалось больше кристаллической фазы, полученные результаты свидетельствуют о том, что защитное покрытие с большей энергией образования вакансий по сравнению с исследуемым сплавом действительно служит эффективным препятствием для выхода свободного объема.

Влияние ультразвуковой обработки на кристаллизацию аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$

Вторая серия экспериментов заключалась в исследовании влияния ультразвуковой обработки на структуру аморфных сплавов. Для этого аморфные сплавы $Fe_{78}Si_{13}B_9$ подвергали ультразвуковой обработке при различных условиях, после чего на исследуемые образцы также наносили защитное покрытие из тантала. Рентгеноструктурные исследования показали, что после ультразвуковой обработки образцы остались аморфными. Затем образцы после ультразвуковой обработки с покрытием и без покрытия, а также исходные образцы с покрытием (не обработанные ультразвуком до нанесения покрытия) подвергали одновременно изотермическому отжигу.

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов после ультразвуковой обработки и изотермического отжига при температуре $430^\circ C$ в течение 1 ч. Из полученных рентгенограмм видно, что в образце с покрытием (кривая 1) доля кристаллической фазы становится больше по сравнению с образцом без покрытия (кривая 2), что подтверждает эффективность использования тантала в качестве покрытия.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов с покрытием из тантала после изотермического отжига при температуре $430^\circ C$ в течение 1 ч. Видно, что интенсивность дифракционных отражений в образце, подвергнутом ультразвуковой обработке (кривая 1), заметно больше, чем в образце без такой обработки (кривая 2). Сравнительный анализ интенсивностей показал, что в образце, подвергнутом ультразвуковой обработке, доля кристаллической фазы примерно в 1.8 раза больше, чем в образце, не подвергнутом такой обработке.

Как указано ранее, согласно литературным данным [30, 31], ультразвуковая обработка приводит к увеличению количества свободного объема в аморфных сплавах, и это увеличение становится больше с ростом амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний. Полученные нами результаты согласуются с данными об увеличении количества свободного объема в аморфных сплавах в процессе их ультразвуковой обработки. Как было показано выше (рис. 2), именно в образце с покрытием образуется большая доля кристаллической фазы. По сравнению с исходным аморфным сплавом в образцах с ультразвуковой обработкой наблюдается значительное ускорение процессов кристаллизации (рис. 3).

Таким образом, ультразвуковая обработка аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ способствует увеличению количества свободного объема. Нанесение защитного покрытия позволяет сохранить свободный объем в аморфных сплавах после ультразвуковой обработки, что способствует ускорению кристаллизации.

Влияние многократной прокатки на кристаллизацию аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$

Третья серия экспериментов заключалась в исследовании процессов кристаллизации деформированных аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. В отличие от сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, аморфный сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ имеет другие упругие характеристики, которые могут влиять на образование свободного объема при деформации. Образцы аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ деформировали методом многократной прокатки. Рентгеноструктурные исследования показали, что после деформации исследуемые образцы остались аморфными. Непосредственно после деформирования на образцы наносилось защитное покрытие из тантала, после чего деформированные образцы подвергались изотермическим отжигам.

На рис. 4а представлена рентгенограмма деформированного образца с покрытием из тантала после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч. Величина деформации составляет 40%. Появление дополнительного плеча на диффузном максимуме со стороны больших углов 2θ указывает на изменение структуры аморфной фазы. Наблюдаемое изменение диффузного максимума свидетельствует о расслоении однородной аморфной фазы с образованием двух аморфных фаз, атомы в которых имеют разный радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами). Небольшое заострение вершины основного диффузного максимума указывает на начало образования кристаллической фазы.

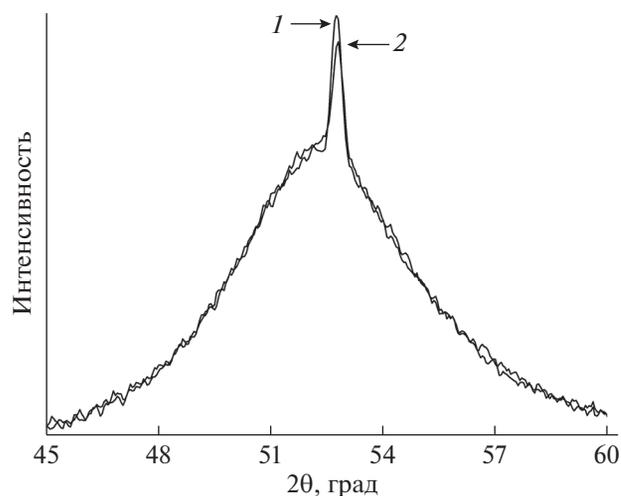


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с покрытием (1) и без покрытия (2) после ультразвуковой обработки и изотермического отжига при 430°C в течение 1 ч.

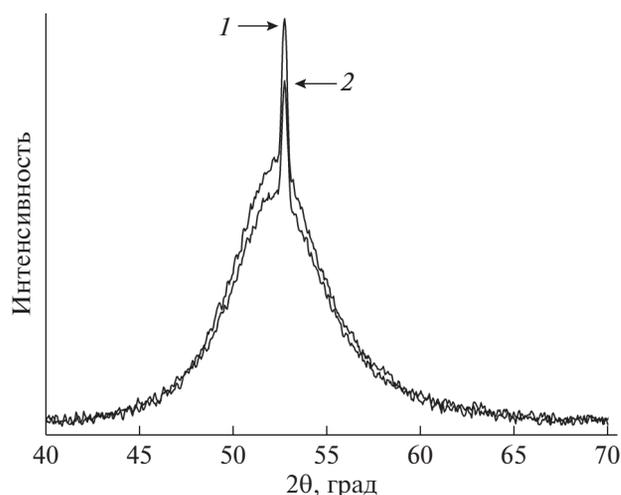


Рис. 3. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с покрытием после изотермического отжига при 430°C в течение 1 ч: 1 — образец после ультразвуковой обработки; 2 — образец не подвергавшийся ультразвуковой обработке.

Как и предыдущих случаях, для оценки доли кристаллической фазы проводили разделение перекрывающихся максимумов. Положения отражений (111) и (200) на рентгенограмме (профили пиков описаны кривыми 5 и 6, соответственно) в точности соответствуют положениям отражений от кристаллов чистого алюминия с ГЦК-решеткой.

Появление двух аморфных фаз в процессе термической или деформационной обработки аморфных сплавов системы Al-TM-RE (TM — переходный металл, RE — редкоземельный металл) наблюдали и ранее [39]. По угловым положениям

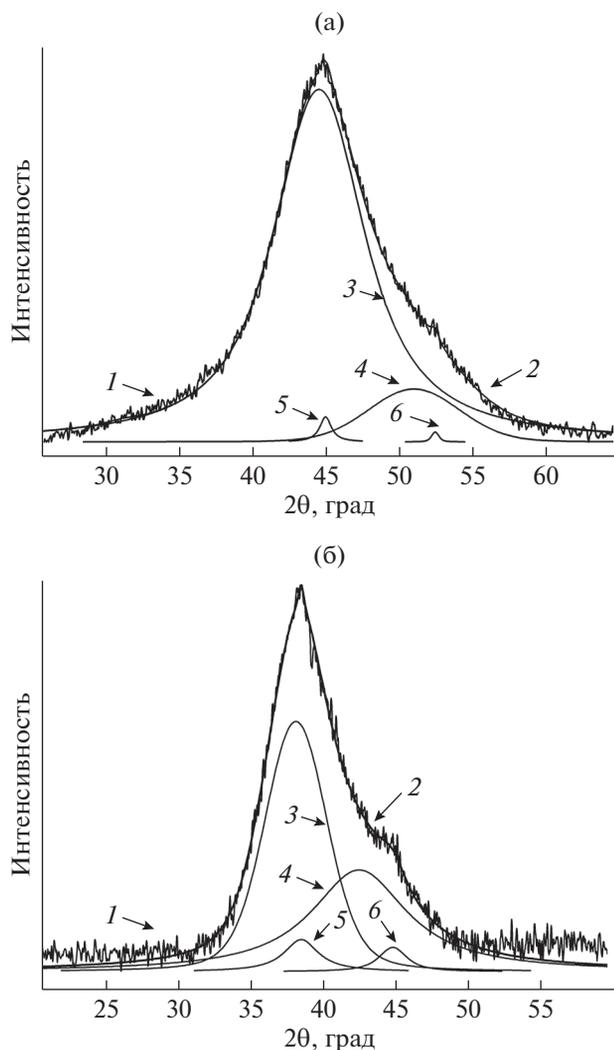


Рис. 4. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с покрытием после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч: (а) – образец с деформацией 40%; (б) – образец с деформацией 50%. Числами обозначены: 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3, 4 – рассеяние от аморфных фаз; 5, 6 – отражения (111) и (200) от нанокристаллов алюминия соответственно.

диффузных отражений (рис. 4, кривые 3 и 4) и уравнению Эренфеста [40] можно определить кратчайшее расстояние между атомами (радиус первой координационной сферы). Диффузное отражение на меньших углах (кривая 3) соответствует аморфной фазе с большим радиусом первой координационной сферы (2.90 \AA). Диффузное отражение на больших углах (кривая 4) соответствует аморфной фазе с меньшим радиусом первой координационной сферы (2.55 \AA). Различные угловые положения диффузных отражений указывают на различие химического состава образующихся аморфных фаз. Исследуемый в настоящей работе сплав состоит из алюминия, ни-

кея и гадолиния; их атомные радиусы составляют 1.43 , 1.24 и 1.80 \AA , соответственно. Наименьшим по радиусу атомом в данном сплаве является никель, следовательно концентрация этого элемента больше в аморфной фазе с меньшим радиусом первой координационной сферы. Наоборот, аморфная фаза с большим радиусом первой координационной сферы содержит меньше количество никеля. Расчет интегральных интенсивностей отражений (рис. 5а) показал, что количество нанокристаллов, образующихся в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с деформацией 40%, невелико, а размер таких нанокристаллов, определенный по уравнению Селякова–Шеррера [36], составляет $\sim 5 \text{ нм}$.

При увеличении степени деформации сплава доля кристаллической фазы возрастает. На рис. 4б представлена рентгенограмма образца с деформацией 50% и с покрытием после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч. Видно, что интенсивность отражений, относящихся к кристаллической фазе (кривые 5 и 6), заметно больше по сравнению с соответствующими отражениями на рис. 4а. Размер образующихся нанокристаллов в образце с деформацией 50% больше и составляет $\sim 7 \text{ нм}$.

Поскольку полосы сдвига характеризуется большим количеством свободного объема по сравнению с окружающей аморфной матрицей, в них могут быть облегчены процессы кристаллизации. Исследуемые образцы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ подвергали многократной прокатке, поэтому общее количество свободного объема в образцах увеличилось, а нанесение защитного покрытия позволило сохранить свободный объем в сплавах после деформации. Оценка энергии образования вакансий [32] показала, что в исследуемом сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ это значение примерно в 2 раза меньше, чем в материале покрытия ($1.35 \times 10^{29} \text{ эВ/м}^3$ для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $2.72 \times 10^{29} \text{ эВ/м}^3$ для тантала). В этом случае свободному объему термодинамически невыгодно уходить из аморфной фазы. Полученные результаты (рис. 4) показали, что увеличение степени деформации приводит к росту доли кристаллической фазы в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Это значит, что изменение степени деформации дает возможность варьировать количество свободного объема в аморфных сплавах.

Полученные результаты подтверждают, что пластическая деформация методом многократной прокатки является одним из способов изменения количества свободного объема в аморфных сплавах. Увеличение степени деформации приводит к увеличению количества свободного объема, что способствует ускорению процессов кристаллизации в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния покрытия танталом на процессы кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Показано, что нанесение защитного покрытия с большей энергией образования вакансий является эффективным способом сохранения свободного объема в аморфной фазе. Ультразвуковая обработка и многократная прокатка исследуемых сплавов способствуют увеличению количества свободного объема в аморфной фазе. Увеличение и сохранение свободного объема приводит к существенному ускорению процессов кристаллизации аморфных сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 6. P. 1136. <https://www.doi.org/10.1063/1.1735777>
2. Morón C., Cabrera C., Morón A., Garcia A., González M. // Sens. 2015. V. 15. № 11. P. 28340. <https://www.doi.org/10.3390/s151128340>
3. Herzer G. // Acta Mater. 2013. V. 61. № 3. P. 718. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>
4. Kim Y.H., Inoue A., Masumoto T. // Mater. Trans. JIM 1991. V. 32. № 4. P. 331. <https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>
5. Cheng Y.Q., Ma E. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. № 4. P. 379. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002>
6. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164. <https://www.doi.org/10.1063/1.1730566>
7. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 6. P. 30308. <https://www.doi.org/10.1063/1.1673434>
8. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1977. V. 24. № 1. P. 109. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90065-5](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(77)90065-5)
9. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. № 12. P. 2488. <https://www.doi.org/10.1007/BF00553936>
10. Masumoto T., Maddin R. // Acta Metall. 1971. V. 19. № 7. P. 725. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90028-9](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(71)90028-9)
11. Polk D.E., Turnbull D. // Acta Metall. 1972. V. 20. № 4. P. 493. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90004-1](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(72)90004-1)
12. Spaepen F. // Acta Metall. 1977. V. 25. № 4. P. 407. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90232-2](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(77)90232-2)
13. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // Scr. Mater. 2005. V. 53. № 7. P. 823. <https://www.doi.org/10.1016/J.SCRIPAMAT.2005.06.004>
14. Park J.S., Lim H.K., Kim J.-H., Chang H.J., Kim W.T., Kim D.H., Fleury E. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 24–26. P. 2142. <https://www.doi.org/10.1016/J.NONCRYSTOL.2005.04.070>
15. Hebert R.J., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1428. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.7.134>
16. Ma G.Z., Song K.K., Sun B.A., Yan Z.J., Kühn U., Chen D., Eckert J. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. № 19. P. 6825. <https://www.doi.org/10.1007/s10853-013-7488-1>
17. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
18. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G., Voyles P.M. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
19. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19. <https://www.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
20. Zhang T., Men H. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 10. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.149>
21. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
22. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О., Матвеев Д., Рыбченко О., Маслов В., Ткач В. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 2. С. 215. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783411020028>
23. Wilde G., Rösner H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 25. P. 251904. <https://www.doi.org/10.1063/1.3602315>
24. Gunderov D.V., Churakova A.A., Boltynjuk E.V., Ubyivovk E.V., Astanin V.V., Asfandiyarov R.N., Valiev R.Z., Xioang W., Wang J.T. // J. Alloys Compd. 2019. V. 800. P. 58. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.043>
25. Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 5. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021110169>
26. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352818050116>
27. Ma J., Yang C., Liu X., Shang B., He Q., Li F., Wang T., Wei D., Liang X., Wu X., Wang Y., Gong F., Guan P., Wang W., Yang Y. // Sci. Adv. 2019. V. 5. № 11. <https://www.doi.org/10.1126/sciadv.aax7256>
28. Ma J., Liang X., Wu X., Liu Z., Gong F. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 17844. <https://www.doi.org/10.1038/srep17844>
29. Lou Y., Liu X., Yang X., Ge Y., Zhao D., Wang H., Zhang L.-C., Liu Z. // Intermetallics. 2020. V. 118. P. 106687. <https://www.doi.org/10.1016-6/j.intermet.2019.106687>
30. Lou Y., Xu S., Liu Z., Ma J. // Materials. 2020. V. 13. № 19. <https://www.doi.org/10.3390/ma13194397>
31. Li N., Xu X., Zheng Zh., Liu L. // Acta Mater. 2014. V. 65. P. 400. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.009>

32. *Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W.* // *Mater. Des.* 2016. V. 109. P. 179. <https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
33. *Abrosimova G., Aronin A., Matveev D., Pershina E.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 97. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.092>
34. *Inoue A., Ochiai T., Horio Y., Masumoto T.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V. 179–180. P. 649. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90286-0)
35. *Абросимова Г.Е., Шмытько И.М.* // *Зав. лабор. диагностики материалов.* 2018. Т. 84. № 6. С. 34. <https://www.doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37>
36. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
37. PCPDFWIN. v 1.30 (1997) JCPDS-International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com>
38. *Atmani H., Grognet S., Teillet S.* // *J. Non-Cryst.* 2001. V. 290. № 2–3. P. 194. [https://www.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00737-2](https://www.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00737-2)
39. *Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
40. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.

The Influence of Ta Coating on the Crystallization of Deformed $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ Amorphous Alloys

V. V. Chirkova^{1, *}, G. E. Abrosimova^{1, **}, E. A. Pershina¹, N. A. Volkov¹, and A. S. Aronin¹

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

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

The influence of the free volume on the crystallization processes of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ amorphous alloys was studied by X-ray diffraction. To study the influence of the free volume, two methods of amorphous alloys deformation were carried out: ultrasonic treatment and multiple rolling. After deformation, a protective coating was applied to the amorphous alloys. It is shown that the deposition of a protective coating with a higher vacancy formation energy compared to the vacancy formation energy in the amorphous alloys under study is an effective way to maintain the free volume in the amorphous phase, since it is thermodynamically unfavorable for the free volume to migrate from the amorphous phase into the coating material. Experimental data indicate that the preliminary deformation of amorphous alloys leads to an increase in the amount of free volume. An increase in the amount of free volume and its maintenance by protective coating contributes to a significant crystallization acceleration of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ amorphous alloys. The results obtained expand the existing ideas about the processes of crystallization of amorphous alloys and indicate the possibility of developing materials with different structural characteristics and, consequently, with different physico-chemical properties.

Keywords: metallic glasses, amorphous phase, free volume, deformation, crystallization, X-ray diffraction, phase transformations.