

УДК 669.018.684.41

Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы

А. М. Глезер

АЛЕКСАНДР МАРКОВИЧ ГЛЕЗЕР — доктор физико-математических наук, профессор, директор Института металлофизики и функциональных материалов им. Г. В. Курдюмова Государственного научного центра РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина» (ГНЦ РФ ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина). Область научных интересов: физика аморфного и нанокристаллического состояний, структура и физические свойства функциональных материалов.

105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 9/23, ГНЦ РФ ЦНИИЧермет тел./факс (095)777-93-50,
E-mail: glezer@imph.msk.ru

Аморфное состояние твердого тела — одна из наименее изученных областей современной физики конденсированного состояния. Его можно определить как состояние с отсутствием дальнего порядка (отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка (наличием таких корреляций на нескольких (максимум — двух или трех) координационных сферах [1, т. 1]. Далее речь пойдет главным образом о так называемых металлических стеклах, т. е. аморфных металлах или сплавах, полученных переохлаждением расплава. В этом случае аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, и в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава. Это вносит в характер описания структуры вероятностный и статистический характер.

Идея о близком родстве жидкости и конденсированного аморфного состояния восходит к Я. И. Френкелю [2], который считал, что процесс плавления можно трактовать как аморфизацию с сохранением твердости. Последнее означает, что чисто упругое поведение вещества по типу твердого тела или чисто вязкое поведение вещества по типу жидкости не вытекает из его собственных свойств, а имеет относительный характер, зависящий от скорости приложения внешней нагрузки. В принципе, существуют два предельных случая поведения тела при приложении внешней нагрузки. В первом случае, который соответствует идеальному твердому телу, деформация пропорциональна приложенному напряжению. Второму предельному случаю соответствует вязкая жидкость, для которой скорость деформации равна приложенной нагрузке, поделенной на коэффициент вязкости. Аморфные твердые тела, включая металлические, не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими, соединяя в себе упругие и вязкие свойства. Это означает, что полная деформация аморфного твердого тела складывается как бы из двух частей: упругой и вязкой,

которые Я. И. Френкель назвал соответственно «твердой» и «жидкой». Аморфные сплавы, о которых Яков Ильич даже и не подозревал, в полной мере подтвердили продуктивность подобного «двойственного» подхода к механическому поведению аморфных твердых тел.

Важная особенность, присущая структуре всех без исключения аморфных сплавов, состоит в том, что атомный ансамбль обладает выраженным в той или иной степени ближним порядком. Если топологический ближний порядок, описывающий степень локального упорядочения по типу кристалла, не имеет аналога в обычных кристаллах, то химический (композиционный) ближний порядок, описывающий тенденцию атомов окружать себя атомами определенного сорта, в заметной степени близок к тому, который почти всегда существует в многокомпонентных кристаллах. Более того, способы количественного описания композиционного ближнего порядка в аморфных системах [3] и ближнего порядка в кристаллах [4] по существу одинаковы. Складывается, таким образом, любопытная ситуация: структурные состояния, находящиеся как бы на различных полюсах атомно-кристаллической упорядоченности, могут быть описаны общими закономерностями, и те представления, которые характерны для ближнего атомного порядка в упорядочивающихся кристаллах, могут быть с успехом применены для описания атомной корреляции в неупорядоченных системах.

Хотя в аморфных сплавах четко показано существование очень сильного химического ближнего порядка, его количественные характеристики являются очень трудно определяемыми величинами. В работе [5] предложено определение параметра порядка η_{AB} , основанное на парциальном координационном числе Z_{ij} , причем

$$Z_A = Z_{AA} + Z_{AB} \neq Z_B = Z_{BB} + Z_{BA} \quad (1)$$

где $Z_{AB} = (x_B / x_A)Z_{BA}$; x_i — доля атомов соответствующего типа.

С учетом (1) выражение для степени ближнего композиционного порядка имеет вид:

$$\eta_{AB} = \frac{Z_{AB}(x_A Z_A + x_B Z_B)}{x_B Z_A Z_B} - 1 \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что выражение (2) аналогично классической формуле для определения ближнего атомного порядка в кристаллических бинарных системах [4]. Для полностью разупорядоченных аморфных сплавов $\eta = 0$. Величины $\eta < 0$ и $\eta > 0$ соответствуют тенденции соответственно к расслоению или к упорядочению. Максимальное значение η_{AB} рассчитать пока не удастся, но определение этого параметра ближнего композиционного порядка в эксперименте и в моделях, для которых известны значения парциальных координационных чисел, показало, что некоторые сплавы полностью упорядочены [6].

Проблема топологического ближнего порядка в аморфных сплавах значительно сложнее проблемы композиционного (химического) упорядочения, поскольку выбор параметра порядка неочевиден. Топологический порядок в аморфных сплавах является исключительно политетраэдрическим. Такой порядок несопоставим с пространственно рассредоточенным в трех измерениях ближним порядком, который существует в кристаллах, обладающих трансляционной симметрией. Тем не менее показано [7], что в искривленном трехмерном пространстве (т. е. на поверхности четырехмерного политипа) подобная совершенная политетраэдрическая упаковка становится возможной. Чтобы изобразить эту структуру в трехмерном пространстве, необходимо ввести дефекты. В качестве таких дефектов используют, например, ряд дисклинационных линий.

К настоящему времени предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов, которые в принципе можно разделить на две большие группы [8]: первая группа моделей основывается на квазижидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотически расположенных плотноупакованных атомов; вторая группа моделей основывается на описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа (в частности, межзеренных границ).

Распределение атомов в аморфном состоянии можно описать с помощью атомной функции радиального распределения. Далее вводится парциальный структурный фактор, который является Фурье-трансформантой парциальной атомной функции парных распределений. Последняя описывает определенное число атомов j -го типа в единице объема на расстоянии r от атома i -го типа. В n -компонентной системе имеется $n(n+1)/2$ парциальных функций распределения. Например, в бинарном аморфном сплаве имеются три парциальные функции парных распределений и соответственно три парциальных структурных фактора, которые могут быть определены в результате трех независимых дифракционных экспериментов (например, методом EXAFS-спектроскопии) [9].

Для описания структуры однокомпонентных аморфных систем в рамках «квазижидкостной» модели первоначально была использована модель Бернала, предложенная в свое время для описания структуры про-

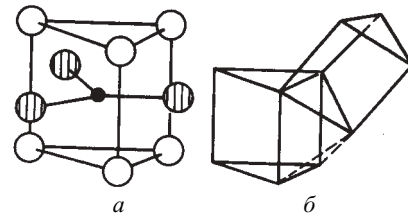


Рис. 1. (а) Тригонально-призматический нанокластер, используемый для описания структуры двухкомпонентного аморфного сплава типа металл–металлоид и (б) схема «стыковки» нанокластеров:

● — атом металлоида; ○ — атомы металла; ⊕ — атомы металла, расположенные во второй координационной сфере

стых жидкостей. Она основывается на хаотической плотной упаковке жестких сфер. Однако активно используемые для воссоздания квазижидкостной структуры методы компьютерного моделирования (будь то методы последовательных присоединений или методы коллективных перестроек) не позволили получить структуру хаотических плотноупакованных жестких сфер той же плотности, что наблюдаются в эксперименте. Дальнейшая модернизация модели (использование «мягких» сфер, подчиняющихся парным межатомным потенциалам типа Леннарда-Джонса, вместо «жестких» сфер) привела к заметному улучшению соответствия между теорией и экспериментом. Помимо полиэдров Бернала продуктивным оказалось использование полиэдров Вороного. При этом остается неясным, имеет ли конкретный тип полиэдра однозначную связь с выбранной для описания атомной структурой. Кроме того, любые смещения атомов или искажения локальных областей структуры ведут к изменению типа полиэдров Вороного [8]. В конечном итоге аморфная однокомпонентная структура может быть рассмотрена в виде ансамбля искаженных октаэдров и тетраэдров, существующих в простой плотноупакованной структуре; при этом описание последовательности чередования конфигураций тетраэдров и октаэдров может быть сделано в рамках парных корреляционных функций [9].

Попытки решить проблему двухкомпонентных аморфных систем в рамках квазижидкостной модели привели исследователей к твердому заключению о правильности стереохимических представлений, впервые предложенных в работе [10]. Суть стереохимического подхода заключается в описании аморфной структуры определенными структурными элементами, состоящими из центрального атома А и окружающих его атомов В, которые образуют в совокупности некую координационную ячейку (например, в виде тригональной призмы) (рис. 1). При этом наиболее корректное описание структуры может быть осуществлено с помощью такой координационной ячейки, симметрия которой аналогична той, которая реализуется в кристаллических фазах, образующихся в той же бинарной системе. Естественно предполагать, что эти структурные элементы существовали в исходном расплаве в виде ассоциатов и при переохлаждении расплава были унаследованы металлическим стеклом.

Здесь необходимо сделать отступление и сказать о том, что вышеописанные структурные элементы, кор-

ректно описывающие структуру аморфных сплавов, были названы «кластерами». Это название в данном случае представляется не совсем корректным. Действительно, в «Физической энциклопедии» [1, т. 2] дано следующее определение этого термина: «Кластер — система из большого числа слабо связанных атомов или молекул. Кластеры занимают промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми молекулами, содержащими несколько атомов или молекул, и мелкодисперсными частицами». Мы видим, что в нашем случае структурный элемент содержит небольшое (не более 10) число атомов, расположенных в двух–трех координационных сферах и характеризующихся весьма прочными (металлическими и ковалентными) межатомными связями. В этой связи кластерные модели строения бинарных (и многокомпонентных) аморфных металлических сплавов определяют по существу наличие в структуре металлических нанокластеров с металлическим и ковалентным характером межатомных связей и наномасштабными размерами (2–3 координационные сферы, т. е. менее 10 нм).

Для большинства аморфных систем типа металл–металл и особенно типа металл–металлоид нанокластерная модель дает корректное описание структуры. При этом бинарные сплавы различного состава зачастую рассматриваются как «двухфазная смесь» плотноупакованных областей чистого металла и областей со структурой плотной упаковки, свойственной базовому металлическому нанокластеру. В более сложных случаях (например, для многокомпонентных систем) используются поликластерные модели [11], в которых аморфная матрица образована несколькими типами нанокластеров, каждый из которых локально упорядочен и отделен от соседей межкластерными границами, представляющими собой плоские дефекты и состоящими из двухмерных монослоев с несовершенным локальным упорядочением атомов.

Перейдем к краткому изложению иного подхода к описанию структуры аморфного состояния — к псевдокристаллической модели. Со всей определенностью можно сказать, что дефектный кристалл, содержащий дислокации, даже если их плотность превышает 10^{12} см^{-2} , не адекватен структуре металлического стекла [12]. Иное дело, если такими дефектами являются дисклинации. Регулярное заполнение кристалла этими дефектами способно перевести кристалл в структурное состояние, близкое к аморфному. Из теории дисклинаций [13] следует, что дислокации вызывают лишь картаново кручение в кристалле, не изменяя его метрики. Поэтому кристалл рассматривается в евклидовом пространстве, а дислокации являются линейными дефектами его структуры. Если же кристалл содержит дисклинации, то последние коренным образом изменяют его метрику, т. е. его следует рассматривать как кристалл в пространстве, которое обладает кривизной Римана–Кристоффеля как функции тензора плотности дисклинаций, причем дисклинации являются линейными дефектами такой структуры. Подобное построение моделей структуры аморфных сплавов из политипов в искривленном пространстве получило широкое распространение и используется в основном для расчета электронных свойств. Так, например, показано [14], что плотноупакованные некристаллические структуры можно получить отображением политипических фигур из искривленного пространства в евклидово. Такое отображение достигается

введением сетки дисклинационных линий, обращающих в нуль кривизну пространства. В качестве примера были рассмотрены [14] структуры, порождаемые отображением политипа $\{3,3,5\}$ на трехмерной сфере в евклидово пространство. Полученные при этом структуры можно классифицировать по типу сетки дисклинационных линий. Применительно к металлическим стеклам, полученным закалкой из расплава, дисклинационная модель маловероятна, поскольку остается непонятным, каким образом в процессе сверхскоростного охлаждения жидкой фазы образуются кристаллы с очень высокой плотностью дисклинаций. По-видимому, дисклинационные представления приемлемы для описания аморфного состояния, возникающего вследствие больших пластических деформаций кристаллических интерметаллидов [15].

Хотя ансамбль хаотически ориентированных микрокристаллов или нанокристаллов не имеет трансляционной симметрии на больших расстояниях, было показано [12], что его функция радиального распределения в принципе отличается от аналогичной характеристики аморфного состояния. Неприемлемость микрокристаллической модели отражает фундаментальное отличие в характере топологического ближнего порядка аморфных и кристаллических фаз: политетраэдрического в первом случае и кристаллического (с элементами трансляционной симметрии) во втором. Вместе с тем микрокристаллические подходы к описанию аморфного состояния оказались очень живучи. Это связано в первую очередь с тем, что рентгенограммы нанокристаллических объектов весьма схожи с рентгенограммами аморфных сплавов. Появился даже термин «рентгеноаморфное состояние», т. е. состояние, воспринимаемое нами как аморфное на рентгеноструктурном уровне, но на самом деле микрокристаллическое или нанокристаллическое. Дополнительные подтверждения этой модели были получены с помощью электронно-микроскопических экспериментов (правда, далеко не всегда корректных) в режиме прямого разрешения атомной структуры. Существенные методические трудности, возникающие при визуализации кристаллографических плоскостей и отдельных атомов за счет формирования электронно-микроскопического фазового контраста, удается преодолеть лишь путем применения очень тонких (порядка 1–5 нм) объектов и путем проведения параллельных компьютерных расчетов формирующихся изображений при идентичных условиях рассеяния электронов [16]. На рис. 2 представлено изображение атомной структуры металлического стекла $\text{Fe}_{74}\text{B}_{26}$ в режиме прямого разрешения [17]. По мнению автора [17], структуру этого сплава можно описать с помощью ансамбля нанокристаллов размером около 1 нм. Позднее появились и другие работы, авторы которых описывают структуру металлических стекол либо с помощью нанокристаллов, либо с помощью нанокристаллов, расположенных в жидкоподобной аморфной матрице [18].

Здесь следует сделать еще одно важное отступление и сказать о том, что картина, сложившаяся при описании структуры металлических стекол, удивительным образом напоминает ситуацию, сложившуюся при описании структуры ближнего атомного порядка в некоторых упорядочивающихся твердых растворах. Укажем в качестве примера на хорошо известное из литературы так назы-

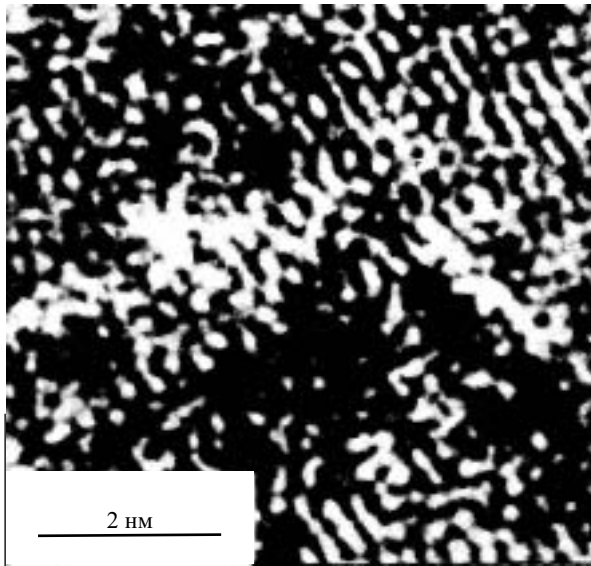


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение атомной структуры сплава $\text{Fe}_{74}\text{V}_{26}$ в режиме прямого разрешения

ваемое К-состояние в сплавах Fe–Al, Ni–Mo и Ni–Cr, где наблюдающиеся аномалии ближнего порядка удалось объяснить только в рамках структурной модели локального дальнего порядка: ансамбля стабильных микродоменов (точнее, нанодоменов) дальнего порядка, расположенных в неупорядоченной кристаллической матрице [19]. Другой тип ближнего атомного порядка — это однородный дальний порядок по всему кристаллу с очень малым (наномасштабным) размером доменов и соответственно очень высокой объемной плотностью антифазных границ [4], что, очевидно, является полной аналогией нанокристаллической модели аморфного состояния.

Существует, безусловно, чисто методологический аспект анализа субмикроскопической структуры аморфного состояния. Он связан прежде всего с существующей в научной литературе путаницей в понятиях «нанокристалл» и «кластер» (точнее, «нанокластер»). Нанокластеры, как мы писали выше, являются неотъемлемыми структурными элементами жидкоподобной модели структуры металлических стекол. Их размер может быть соизмерим с размером нанокристаллов, привлекаемых для описания структуры металлических стекол в рамках квазикристаллической модели. Но существует принципиальное различие: нанокристаллы всегда характеризуются трансляционными элементами симметрии. Нанокластеры как правило их не имеют и генетически определяют некристаллическую симметрию аморфного состояния. Возникает и другой методологический вопрос: до каких пор можно снижать размер нанокристаллов при описании с их помощью структуры атомного ансамбля?

По нашему мнению, имеется четкий критерий, определяющий нижний предел протяженности нанокристалла (верхний предел, как известно, равен 100 нм [20]). По мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда снижение размера кристалла будет приводить к потере некоторых элементов симметрии.

Этот критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, и следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК или ГЦК решетку, то несложно показать, что критический размер в рамках нашего подхода равен трем координационным сферам. Например, для α -Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni — около 0,6 нм и т. д.

В рамках нанокристаллической модели строения металлических стекол нанокристаллы являются структурными элементами, заполняющими весь объем твердого тела (аморфное состояние по существу идентично нанокристаллическому) или заполняющими только его часть наряду с жидкоподобным состоянием (по существу аморфно-нанокристаллическое состояние). Последнее структурное состояние является как бы двухфазным и представляет, с нашей точки зрения, особый интерес. Рассмотрим кратко два случая формирования подобных аморфно-нанокристаллических структур уже не в рамках описания собственно аморфного состояния: нанокристаллизация, протекающая при нагреве аморфного состояния, и нанокристаллизация, протекающая непосредственно в процессе сверхскоростного охлаждения расплава.

Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое состояние при нагреве может рассматриваться как распад аморфной фазы на внутрикристаллитную и зернограничную составляющие. Тогда молярная избыточная энергия зернограничной фазы ΔE_{Γ} относительно совершенного кристаллического состояния может быть представлена в виде [21]:

$$\Delta E_{\Gamma} = \frac{\Delta H_{n-a}(T) - \Delta H_{c-a}(T)}{x} \quad (3)$$

где $\Delta H_{n-a}(T)$ и $\Delta H_{c-a}(T)$ — изменения энтальпии нанокристаллизации и кристаллизации аморфной фазы, измеряемые методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Типы и морфологии продуктов нанокристаллизации определяются механизмом кристаллизации, тесно связанным с химическими составами и термодинамическими характеристиками образующихся кристаллических фаз [21]. При кристаллизации аморфных сплавов в процессе нагрева реализуются три типа превращений: полиморфная, эвтектическая и первичная кристаллизация. На размер зерен нанокристаллической структуры, формирующейся при кристаллизации аморфного сплава, сильно влияют условия термообработки и химический состав металлического стекла. При изотермическом отжиге одним из наиболее важных факторов, определяющих размер зерна, является температура отжига. Время отжига обычно определяется временем завершения превращения аморфной фазы в нанокристаллическую. С увеличением температуры отжига средний размер зерен наноструктуры, как правило, возрастает, что было обнаружено для систем Ni–P [22], Fe–Co–Zr [23], Fe–Ni–P–B [24], Si [25] и др. Однако в некоторых сплавах наблюдается противоположная тенденция: размер нанокристаллов уменьшается с повышением температуры изотермического отжига, например, для систем

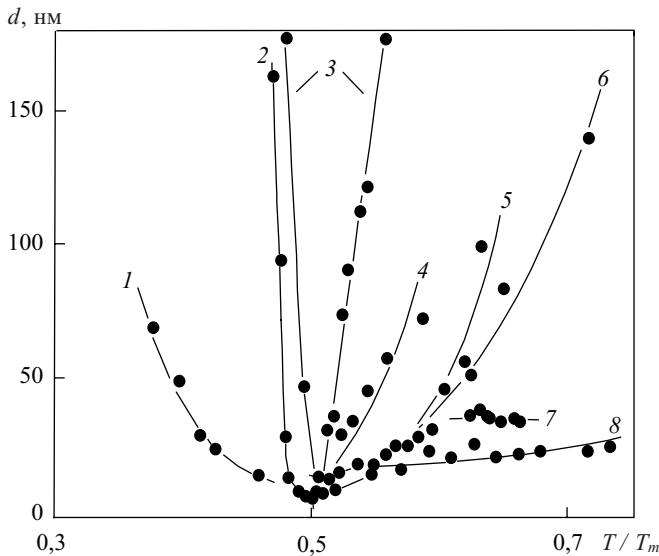


Рис. 3. Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления T_m , для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол:

1 – Fe–B; 2 – Co–Zr; 3 – Fe–B–Si; 4 – Ni–P; 5 – Si; 6 – Fe–Co–Zr; 7 – Pd–Cu–Si; 8 – Fe–Ni–P–B

Co–Zr [26] и Fe–B [27]. В системе Fe–Si–B [28] размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450–500 °С, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500 °С и значительно возрастает при дальнейшем повышении температуры отжига. Для полиморфной нанокристаллизации металлического стекла NiZr₂ средний размер зерен образующейся наноструктуры был постоянен в широком интервале температур отжига [28]. На рис. 3 приведены зависимости размера зерен нанокристаллической фазы от температуры термообработки для различных систем сплавов [21]. Видно, что минимальный размер зерен достигается в ходе термообработки при температуре, близкой к $0,5T_m$, где T_m – температура плавления сплава. Этот факт, по-видимому, обусловлен механизмом нанокристаллизации.

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. Найдено, в частности, что добавки С и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации [29]. Эти добавки также могут уменьшить концентрацию зародышей и «таким образом» способствовать образованию структуры с более крупным размером зерна [29]. Введение добавок Си или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α -Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких, как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры [30]. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe [31].

Установлено, что на размер зерен нанокристаллической фазы оказывает влияние содержание кислорода в металлическом стекле. Аморфные сплавы на основе Zr при получении методом спиннингования расплава сильно поглощают кислород. Наблюдалось образование метастабильных соединений, стабилизированных кислородом, в процессе первичной кристаллизации сплавов на основе Zr [30]. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной энергии, а также к понижению примерно на порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице при содержании 1 % кислорода и к формированию, следовательно, очень дисперсной структуры [30].

Средний размер нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, а также характер их распределения по размерам могут сильно различаться в зависимости от условий отжига. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (импульсный отжиг) приводит к формированию очень дисперсных наноструктур по сравнению с обычным отжигом в печи. Для металлического стекла Fe–Cu–Si–B [32] импульсный отжиг приводит к формированию нанокристаллитов α -Fe(Si) со средним размером около 20 нм, в то время как при обычном отжиге образуются нанокристаллы размером 80 нм. В металлических стеклах на основе Fe–Nb и Fe–Zr кристаллизация под действием импульсного отжига приводит к образованию нанокристаллов размером 8–20 нм, что намного меньше, чем при обычном отжиге [33].

Влияние начальной структуры аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы был исследован на металлических стеклах Fe–B–Si [21]. Были приготовлены четыре образца, полученных методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет варьирования скорости вращения закалочного диска-холодильника. Было обнаружено, что с уменьшением линейной скорости вращения диска (т. е. с уменьшением скорости закалки) с 41,5 до 17,0 м/с минимальный размер продуктов кристаллизации увеличился с 25 до 70 нм при той же морфологии и кристаллической структуре (твердый раствор Fe(Si) и борид Fe₃B). Увеличение скорости закалки приводит к повышению «степени аморфности», т. е. степени беспорядка, которая, по-видимому, способствует уменьшению размера продуктов кристаллизации.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что минимально возможный размер нанокристаллов составляет при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации несколько нанометров, а при первичной кристаллизации он значительно больше (15–30 нм). Для конкретного варианта кристаллизации минимальный размер зерна не зависит от числа элементов в сплаве. Разные значения размеров нанокристаллов для разных вариантов кристаллизации свидетельствуют о том, что предельный размер определяется механизмом зарождения и структурой межфазной границы, а также структурой аморфной матрицы.

Совершенно иной морфологический тип наноструктуры следует ожидать при реализации кристаллизации аморфизирующихся систем в условиях резкого охлаждения расплава со скоростью, близкой к критической. Последняя соответствует определенной скорости охлаждения, выше которой система после закалки из расплава

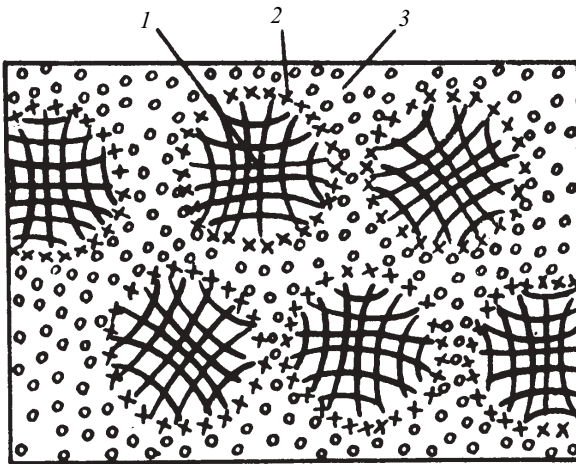


Рис. 4. Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической:

1 — нанокристаллы; 2 — переходная область; 3 — прослойки аморфной фазы

находится в аморфном состоянии, а ниже — в кристаллическом. При охлаждении с критической скоростью кристаллизация протекает в условиях жесткого дефицита тепла: температура на фронте растущего кристалла резко снижается. Это приводит к тому, что на определенном этапе рост кристаллов приостанавливается, а оставшийся непретворенным расплав затвердевает с образованием аморфного состояния. Эта картина резко контрастирует с той, которая имеет место при вышеописанном нагреве аморфного состояния, когда процесс кристаллизации протекает в условиях постоянного подвода тепла извне, а также в условиях дополнительного локального тепловыделения, связанного с процессом кристаллизации. Формирующиеся при такой закалке аморфно-нанокристаллические структуры можно описать с помощью следующей структурной модели [34] (рис. 4). Нанокристаллы размером 8–10 нм, образующие однородный конгломерат в аморфной матрице, характеризуются плавно меняющейся степенью кристаллического порядка: в центральной части каждого нанокристаллита, сформировавшегося при сравнительно высокой температуре расплава, имеется идеальная кристаллическая структура, которая по мере приближения к периферии, сформировавшейся при существенно более низкой температуре расплава, постепенно переходит в аморфное состояние. Наблюдающиеся в электронно-микроскопическом эксперименте аморфные прослойки не имеют четких межфазных границ с нанокристаллической фазой [34]. Эту структуру при известной мере воображения можно себе представить как полностью нанокристаллическую, в которой границы между нанокристаллами «размыты» настолько, что являются достаточно протяженными областями аморфной фазы. Отметим, что подобное структурное состояние характеризуется аномально высокой прочностью, существенно превосходящей прочность аморфного или кристаллического состояний, полученных при более высоких или более низких скоростях охлаждения расплава [18].

Выше мы постоянно акцентировали внимание читателя на различиях между аморфным и нанокристаллическим состояниями твердого тела. Однако между ними существуют и важные сходства. Остановимся ниже на двух наиболее, с нашей точки зрения, существенных обстоятельствах, сближающих аморфные и нанокристаллические материалы.

Отсутствие у аморфных металлических материалов дальнего порядка в расположении атомов, казалось бы, исключает существование анизотропии каких-либо физических свойств. Отметим, что на отсутствие анизотропии свойств аморфных сплавов ошибочно указывает последнее издание «Физической энциклопедии» [1, т. 1]. На самом же деле в микрообъемах аморфных ферромагнетиков наблюдаются магнитная анизотропия и связанное с ней упорядоченное расположение векторов спонтанной намагниченности, которые надежно установлены экспериментально [35]. Первоначально дальний магнитный порядок в атомно-неупорядоченной среде приписывался существованию в структуре неких нанокристаллических областей. Это было связано с тем, что ферромагнетизм не мыслился без кристаллической решетки. Однако в 60-х годах прошлого столетия А. И. Губанов теоретически обосновал возможность существования аморфных ферромагнетиков [36], что в дальнейшем нашло неопровержимое экспериментальное подтверждение. Полная физическая картина макроскопической анизотропии магнитных свойств пока не установлена. Эксперименты показывают, что основной вклад в магнитную анизотропию аморфных ферромагнетиков вносят магнитно-упругая анизотропия и анизотропия упорядоченных по ориентации атомных пар (так называемое направленное упорядочение). Поскольку наиболее интенсивно в настоящее время разрабатываются новые способы практического использования аморфных сплавов, связанные с их уникальными магнитными свойствами, природа ферромагнетизма неупорядоченных систем остается очень актуальной.

Способность к перемагничиванию ферромагнетиков (и, следовательно, высокая магнитная проницаемость) в значительной степени определяется структурным торможением движущейся доменной границы (стенки Блоха). В аморфных сплавах это торможение весьма незначительно и определяется главным образом вышеупомянутыми эффектами локальной магнитной анизотропии. Поскольку размер ферромагнитных нанокристаллов существенно меньше толщины стенки Блоха, равной 100–200 нм, торможение движущейся стенки Блоха также невелико, и наблюдается существенное возрастание магнитной проницаемости ферромагнитных материалов по мере снижения в них размера зерна в нанометрическом диапазоне [37].

Таким образом, аморфные и нанокристаллические ферромагнетики в принципе являются высокопроницаемыми материалами. Введение в аморфную матрицу нанокристаллов, способных снизить эффект локальной магнитной анизотропии и константы магнитострикции двухфазной системы, приводит к дополнительному повышению магнитной проницаемости и без того высокопроницаемых аморфных ферромагнетиков. На этом принципе основано создание в последние годы нового

поколения магнитно-мягких аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа — Файнмет, Наноперм и Термоперм [38], уникальные магнитные свойства которых превосходят таковые для аморфных ферромагнетиков.

Еще одна общая черта аморфных и нанокристаллических сплавов — единый механизм пластической деформации, реализующийся при приложении внешней нагрузки. Как известно, процесс пластической деформации кристаллов осуществляется путем зарождения, взаимодействия и аннигиляции дислокаций. При малом размере кристалла наличие сил изображения, связанных с упругими полями напряжений у дислокаций, приводит к тому, что введение дислокаций в кристалл становится энергетически невыгодным. В результате этого процесс пластического течения нанокристаллов имеет недислокационную природу [39]. Отметим, что именно поэтому нанокристаллы демонстрируют аномальное с точки зрения классического соотношения Холла—Петча снижение деформирующего напряжения по мере снижения размера зерна в нанокристаллическом диапазоне [40]. Аналогичная ситуация реализуется в металлических стеклах: отсутствие трансляционной симметрии исключает существования обычных дислокаций, и пластическая деформация также имеет недислокационную природу. Опуская детали, можно констатировать, что пластическое течение нанокристаллических и аморфных твердых тел имеет общую природу и, как следствие этого, общую картину механического поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия. Под ред. А. М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 1, 704 с.; т. 2, 705 с.
2. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972, 424 с.
3. Egami T. In: Amorphous Metallic Alloys. Ed. F. Luborsky. Butterworths, 1983, p. 100–113.
4. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977, 256 с.
5. Spearen F., Cargill G. S. In: Proc. V Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985, v. 1, p. 581–584.
6. Hafner J. Ibid., 1985, v. 1, p. 421–425.
7. Беленький А. Я. Природа, 1987, т. 2, с. 80–88.
8. Glezer A. M., Molotilov B. V. Phys. Met. Metall., 1990, v. 69, № 2, p. 1–23.
9. Wagner C. N. J. In: Amorphous Metallic Alloys (Ed. F. Luborsky), Butterworths, 1983, p. 58–73.
10. Gaskell P. H. J. Non-Cryst. Solids, 1979, v. 32, № 1, p. 207–224.
11. Бакай А. С. Поликластерные аморфные структуры и их свойства. М.: ЦНИИАтоминформ, 1985, 58 с.
12. Gaskell P. H. J. Non-Cryst. Solids, 1985, v. 75, № 2, p. 329–345.
13. Лихачев В. А., Хайров Р. Ю. Введение в теорию дисклинаций, Л.: ЛГУ, 1975, 183 с.
14. Sadoc J. F. J. Phys. Lett., 1983, v. 44, № 17, p. 707–715.
15. Добромислов А. В., Чурбаев Р. В., Долгих Г. В., Треногина Т. Л. Материаловедение, 2001, № 10, с. 43–46.
16. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983, 317 с.
17. Zweck J., Hoffman H. In: Proc. Fifth Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985, v. 1, p. 509–512.
18. Глезер А. М., Молотилов Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Metallurgia, 1992, 208 с.
19. Скаков Ю. А., Глезер А. М. В сб.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, М.: ВИНТИ, 1975, с. 5–73.
20. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, № 1, с. 50–73.
21. Lu K. Mater. Sci. Eng., 1996, v. R16, p. 161–221.
22. Lu K., Wei W. D., Wang J. T. Scr. Metall. Mater., 1990, v. 24, p. 2319–2324.
23. Guo H. Q., Reiningger T., Kronmuller H. e. a. Phys. Status. Solidi A, 1991, v. 127, p. 519–525.
24. Morris D. G. Acta Metall., 1981, v. 29, p. 1213–1219.
25. He I. L., Liu X. N. Acta Electron. Sinica, 1982, v. 4, p. 70–75.
26. Nicolaus M. M., Sinning H. R., Haessner F. Mater. Sci. Eng., A, 1992, v. 150, p. 101–108.
27. Greer A. L. Acta Metall., 1982, v. 30, p. 171–181.
28. Tong H. Y., Ding B. Z., Jiang H. G., Lu K. e. a. J. Appl. Phys., 1994, v. 75, p. 654–657.
29. Koster U., Abel R., Blanke H. Glastechn. Ber., 1983, Bd. K56, S. 584–596.
30. Koster U., Meinhardt J., Alves H. Proc. ISMANAM 94. Grenoble, France, 1994, p. 85–88.
31. Koster U., Meinhardt J. Mater. Sci. Eng. A, v. 178, p. 271–278.
32. Kulik T., Horubala T., Matyja H. Ibid., 1992, v. 157, p. 107–113.
33. Gorria P., Orue I., Plazaola F., Barandiaran J. M. J. Appl. Phys., 1993, v. 73, p. 3997–4006.
34. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Овчаров В. П. и др. Физ. мет. металловед., 1987, т. 64, № 6, с. 1106–1109.
35. Fudjimori H. In: Proc. V Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985, v. 1, p. 300–316.
36. Губанов А. И. Квантовоэлектронная теория аморфных и жидких полупроводников. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963, 384 с.
37. Andrievski R. A., Glezer A. M. Scr. Mater., 2001, v. 44, p. 1621–1624.
38. McHenry M. E., Willard M. A., Laughin D. E. Prog. Mater. Sci., 1999, v. 44, p. 291–433.
39. Поздняков В. А., Глезер А. М. Физ. тверд. тела, 2002, т. 44, № 4, с. 705–710.
40. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 2000, т. 89, № 1, с. 91–112.