

## ОБЪЕМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

© 2015 г. Д.В. Лузгин, В.И. Польшкин

WPI-AIMR, Университет Тохоку, Япония

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 27.03.15 г., подписана в печать 16.04.15 г.*

Объемные металлические стекла (ОМС) систем Pd–Cu–Si и Pd–Ni–P были получены из расплава в 70–80-х годах прошлого века. Однако ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) они долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Относительно недавно ОМС в виде слитков макроскопического размера были получены в сплавах на основе промышленных металлов (железа, меди, магния и титана), что открыло широкие возможности для их применения. ОМС обладают высокими показателями прочности, твердости, износостойкости, упругой деформации и сопротивления коррозии. В настоящей работе приведен обзор литературных источников и описаны основные научные достижения в данной области. Отмечено что главными, не до конца решенными научными проблемами являются описания структуры ОМС, а также процессов стеклования и пластической деформации, а технической задачей, привлекающей внимание ученых разных стран, – повышение пластичности и ударной вязкости данных материалов.

**Ключевые слова:** объемные металлические стекла, структура, стеклование, прочность, пластичность.

**Лузгин Д.В.** – докт. техн. наук, профессор Университета Тохоку (2-1-1 Катахира, Аоба-ку, Сендай, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

**Польшкин В.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология и оборудование трубного производства» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

*Для цитирования:* Лузгин Д.В., Польшкин В.И. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 43–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-43-52.

*Louzguine D.V., Pol'kin V.I.*

**Bulk metallic glasses: fabrication, structure, and structural changes under heating**

Bulk metallic glasses (BMGs) of Pd–Cu–Si and Pd–Ni–P system were formed from the melt in 1970s–1980s. However, in view of the extremely high cost of the main component (palladium), they were out of special interest for scientists and engineers for a long time. Relatively recently, BMGs in a form of macroscopic-size ingots were fabricated in alloys based on industrial metals (iron, copper, magnesium, and titanium), which opened wide possibilities for their application. BMGs possess high strength, hardness, wear resistance, elastic deformation, and corrosion resistance. In this study, a review of publications is presented and main scientific achievements in this field are described. It is noted that main scientific problems, which are not solved completely, are the description of the BMG structure as well as vitrification and plastic deformation, while the technical problem, which attracts attention of scientists in many countries, is an increase in plasticity and impact fracture toughness of these materials.

**Keywords:** bulk metallic glasses, structure, vitrification, strength, ductility.

**Louzguine D.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

**Pol'kin V.I.** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

**Citation:** Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Ob"emnye metallicheskie stekla: poluchenie, struktura, strukturnye izmeneniya pri nagreve. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 43–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-43-52.

### Введение

Природные оксидные стекла легко образуются при охлаждении расплава, в то время как промышленные металлические сплавы имеют кристаллическую структуру в литом состоянии. Не считая ранних работ по напылению тонких пленок на охлажденные

подложки в вакууме из газообразной фазы [1], первые образцы аморфных/стекловидных металлических сплавов, или металлических стекол, были получены на рубеже 60-х годов прошлого века быстрым охлаждением расплава, начиная с образца Au–Si

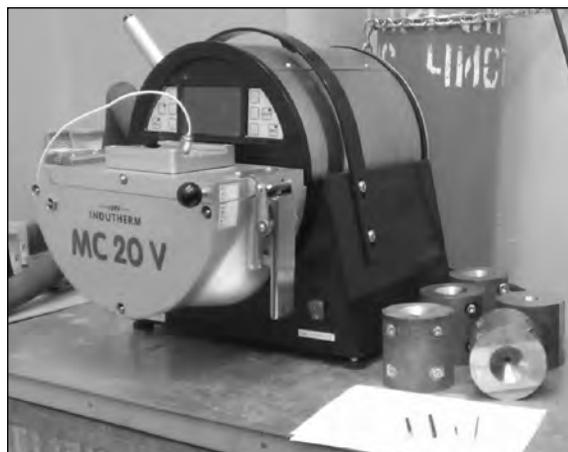
эвтектического состава [2]. Это стало возможным благодаря разработке методов очень быстрого (со скоростями порядка  $10^6$  К/с) охлаждения жидких растворов, к которым можно отнести, например, спиннингование, заключающееся в скоростном (по сравнению с обычными металлургическими способами) затвердевании расплава на вращающемся медном диске/барабане или при сжатии капли расплава между двумя металлическими плоскостями.

В ходе литья металлические сплавы непрерывно переходят в аморфное/стекловидное<sup>1</sup> состояние при охлаждении и претерпевают обратное превращение при последующем нагреве с достаточно высокой скоростью. Металлические стекла термодинамически неустойчивы относительно процесса кристаллизации [3]. Они образуются из-за замедленности кинетических процессов при низких температурах. Начиная с 1970-х годов в течение долгого времени сплавы Pd—Cu—Si и Pd—Ni—P были известны как образцы металлических стекол с наибольшей на то время стеклообразующей способностью (СОС) и критическим размером, как правило, диаметром цилиндрической отливки (максимальный диаметр, при котором формируется однородная аморфная структура), составляющим 1—2 мм [4].

Более массивные образцы были получены в 1980-х годах после обработки расплава флюсом  $B_2O_3$ , которая позволила подавить гетерогенное зарождение кристаллов [5], но ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Впоследствии высокая склонность некоторых сплавов к стеклованию при использовании различных приемов затвердевания позволила получить объемные металлические стекла (ОМС) с минимальным размером порядка  $10^0$ — $10^2$  мм в каждом из 3 пространственных измерений [6, 7] (рис. 1). Размеры  $\geq 1$  мм в каждом из 3 пространственных измерений характеризуют макроскопический образец.

Другой важной характеристикой, связанной с диаметром образца, является критическая скорость

<sup>1</sup> Аморфное и стекловидное состояния являются в некотором роде синонимами. Обычно стекловидными называют сплавы, полученные быстрым охлаждением расплава, в то время как аморфные материалы могут быть получены иными способами, такими как механический размол, ионная бомбардировка, магнетронное распыление, электрохимическое осаждение и т.п. Следует также добавить, что другие материалы, например спиновые стекла, в данной работе не рассматриваются.



**Рис. 1.** Установка для гравитационного литья расплава, нагретого с помощью индуктора, в медные изложницы в вакууме или атмосфере аргона

Фотография представлена с разрешения кафедры металловедения цветных металлов МИСиС. На столе видны изложницы и отливки ОМС

охлаждения<sup>2</sup>, при которой еще не начинается кристаллизация. Она связана с положением минимума изотермической диаграммы фазового превращения (ТТТ, С-кривая) по времени, а точнее, «носа» диаграммы фазового превращения при непрерывном охлаждении.

## Получение ОМС

В зависимости от стеклообразующей способности металлические стекла могут быть изготовлены с использованием различных методов. Материалы, имеющие очень низкую СОС, в том числе и некоторые чистые металлы, могут быть получены в аморфном состоянии путем конденсации из газовой фазы на подложку при комнатной или криогенной температуре [1], что неэффективно для изготовления макроскопических образцов. Некоторые сплавы в аморфном состоянии<sup>1</sup> получают механическим истиранием, например размолем в шаровой мельнице [8], с дальнейшим спеканием или путем интенсивной пластической деформации [9]. Возможно также использование электролитического осаждения

<sup>2</sup> Следует понимать, что охлаждение слитка происходит с непрерывным уменьшением скорости охлаждения. Равномерное охлаждение расплава с определенной скоростью достигается специальными методами, например с использованием контролируемого охлаждения в ячейке дифференциального калориметра.

из растворов [10]. Эти методы более эффективны, но требуют больших энергетических затрат, и возможно загрязнение сплава материалом сосуда, в котором проводилось истирание, в первом случае или примесями из раствора во втором.

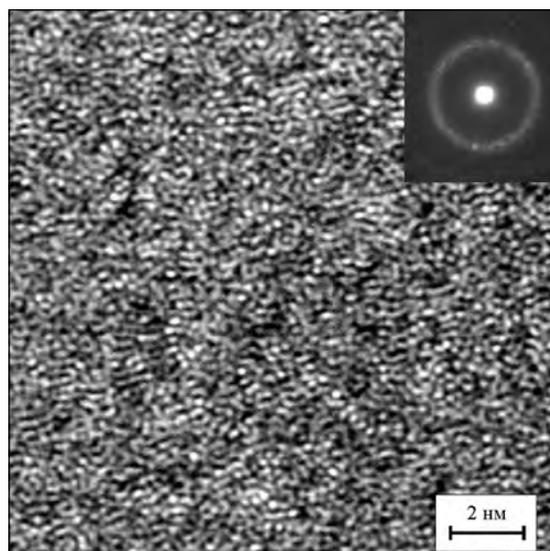
Намного более производительным является литье расплава в медную изложницу под действием гравитации при наклоне пода печи (рис. 1) или путем впрыска под избыточным давлением в атмосфере инертного газа, что обеспечивает охлаждение со скоростью  $10^2$ – $10^3$  К/с. Сплавы с более низкой СОС производятся в виде тонких лент охлаждением на быстровращающийся медный диск или другими подобными способами быстрого расплава со скоростью охлаждения порядка  $10^5$ – $10^6$  К/с.

## Структура

Если для кристаллов характерно наличие дальнего порядка в расположении атомов, элементарной ячейки и трансляционной симметрии, а для квазикристаллов — отсутствие элементарной ячейки в трехмерном пространстве (или ее бесконечный размер), но наличие поворотной симметрии, то структура металлических стекол на первый взгляд выглядит бесформенной (аморфной) и напоминает структуру жидких металлов [11], которая характеризуется отсутствием дальнего и наличием ближнего порядка в расположении атомов в первой координационной сфере (КС), а также среднего порядка, затрагивающего расположение атомов во второй и нескольких последующих КС. Кроме того, различают топологический (геометрическое расположение атомов) и химический (расположение атомов, связанное с тенденцией образовывать химические связи между элементами) ближние порядки.

Структура металлических стекол была исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (рис. 2), а также дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов (см., например, [12, 13]). Структура ОМС изначально была описана на основе случайной плотной упаковки атомов [14], которая, однако, не позволяет достичь реальных значений плотности металлических стекол, очень близкой по величине к их плотности в кристаллическом состоянии. Кроме того, эта модель не описывает структуру сплавов с сильно выраженным химическим ближним порядком.

Высокая степень среднего порядка хорошо согласуется с моделями, которые предсказывают, что



**Рис. 2.** Типичное изображение ПЭМ высокого разрешения, демонстрирующее отсутствие кристаллографических плоскостей и наночастиц в ОМС на основе циркония. На вставке представлена картина нанолучевой дифракции с размером зонда  $\sim 1$  нм

структура ОМС является не случайной упаковкой атомов, а плотной упаковкой атомных кластеров [15, 16]. Последние наблюдались с помощью сканирующей туннельной микроскопии [17], методами электронной дифракции от наноразмерной области (см. вставку на рис. 2) и от областей размером в несколько ангстрем [18]. Металлические стекла на основе Cu, Zr и Pd обладают плотной структурой с высокой степенью ближнего и среднего порядков, которые поддерживаются приблизительно до расстояния 2 нм [19]. Показано также, что ближний и средний порядки некоторых кристаллических структур могут служить основой для структуры соответствующих ОМС [20].

Метод рентгеновской дифракции *in situ* в синхротронном излучении при съемке на просвет позволил выявить структурные изменения в атомной структуре сплава  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  в области переохлажденной жидкости и интервале стеклования [21]. По данным функции радиального распределения, при охлаждении между температурами ликвидуса ( $T_l$ ) и стеклования ( $T_g$ ) наблюдаются увеличение межатомного расстояния в первой КС (что довольно неожиданно и говорит об активной структурной перестройке в жидкости) и его уменьшение во второй КС, как и следовало ожидать, от теплового сжатия. Ниже  $T_g$  металлический стеклообразный сплав сжимается (или расширяется при

нагреве) классически — в соответствии с тепловыми колебаниями.

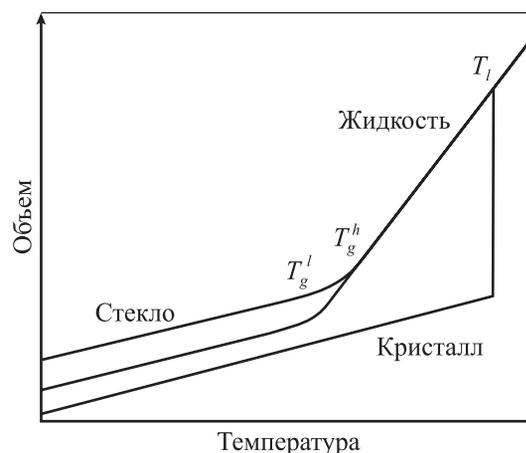
Кроме того, при переохлаждении ниже  $T_l$  и вблизи  $T_g$  обнаружено формирование кластеров с атомом фосфора в центре и атомами никеля и меди в качестве его ближайших соседей, которые ковалентно с ними связаны. Показано, что такой эффект является ответственным за «хрупкость» данной жидкости (сильное отклонение температурной зависимости ее вязкости от закона Аррениуса) сплава  $Pd_{42,5}Cu_{30}Ni_{7,5}P_{20}$  при охлаждении [21]. Поскольку также были обнаружены явления полиморфизма в жидкости [11] и полиаморфизма в металлических стеклах [22] при увеличении давления, можно предположить некоторую уникальность структуры жидкости и стекла в определенном интервале термодинамических величин.

### Явление стеклования

Явление стеклования связано с переходом сплава из жидкости в стекло в некотором диапазоне температур (рис. 3), отвечающем перегибу на кривой зависимости удельного объема или энтальпии сплава от температуры. Точка перегиба соответствует температуре стеклования ( $T_g$ ), которая увеличивается с ростом скорости охлаждения. Она же определяется по температуре обратного перехода в жидкое состояние (расстекловывании) при нагреве.

Следует отметить, что, строго говоря, стеклование имеет место в пределах узкого температурного интервала вблизи  $T_g$ , которая определяется как одна из точек перегиба<sup>1</sup>, где вязкость меняется на 2 порядка, например с  $10^{10}$  до  $10^{12}$  Па·с, как в сплаве  $Cu_{36}Zr_{48}Al_8Ag_8$  [23]. Более того, величина  $T_g$  зависит от скорости охлаждения или нагрева. Однако пошаговое сканирование в дифференциальном калориметре выявляет наличие более одного процесса расстекловывания при нагреве 4-компонентного ОМС Zr—Cu—Ni—Al [24] в соответствии с коэффициентами диффузии, уменьшающимися в ряду Ni, Cu, Al и Zr.

Важный вопрос остается пока до конца не решенным, а именно: являются ли металлическое стекло и жидкость по сути одной и той же фазой, только наблюдаемой при разных температурах, или же име-



**Рис. 3.** Схематичная зависимость удельного (или абсолютного) объема сплава от температуры при кристаллизации несколько ниже температуры ликвидуса  $T_l$ , обуславливающей скачкообразное изменение объема, а также при стекловании с высокой и низкой скоростями охлаждения, что приводит к соответствующим перегибам на графике, обозначенным как  $T_g^h$  и  $T_g^l$ . Чем выше скорость охлаждения, тем при более высокой температуре произойдет переход в стекловидное состояние

ет место фазовый переход из жидкого состояния в стекло, и наоборот, и если это так, то какого рода этот переход? Были предложены по меньшей мере три объяснения (см., например, [25, 26]):

1) стекловидная фаза представляет собой переохлажденную («замороженную») жидкость, и стеклование — всего-навсего кинетическое явление, а не термодинамический фазовый переход (эта точка зрения является наиболее популярной);

2) стеклование может быть фазовым переходом 2-го рода, как следует из формы температурных зависимостей термодинамических параметров: удельный объем или энтальпия непрерывны при температуре стеклования, в то время как их первые производные по температуре претерпевают (в некотором приближении) разрыв при  $T_g$ ;

3) стеклование может быть фазовым переходом 1-го рода, связанным с катастрофическим поведением энтропии жидкости, когда ее значение становится меньше энтропии соответствующего кристалла [27].

Действительно, при фазовом переходе 1-го рода в реальных сплавах необязательно наблюдается резкое изменение термодинамических параметров, если постепенно изменяется локальный химический состав или фазовый переход протекает по сдвиговому механизму [28].

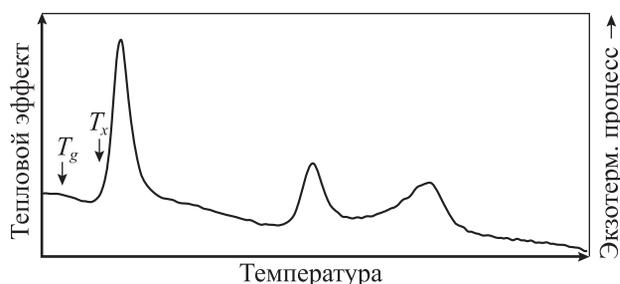
<sup>1</sup> По альтернативно-произвольному определению величина  $T_g$  соответствует температуре, при которой вязкость расплава достигает  $10^{12}$  Па·с.

## Склонность сплавов к стеклованию

Объемные металлические стекла получены в двойных, тройных, четверных и многокомпонентных сплавах [6, 29]. Двойные ОМС формируются в очень узком диапазоне составов, и их СОС невелика, однако введение определенного третьего компонента значительно увеличивает этот показатель [30].

Объемные металлические стекла формируются в сплавах, для которых характерно высокое соотношение  $T_g/T_l \geq 0,6$  (однако в некоторых сплавах наблюдается и более низкое его значение). Несмотря на то, что показатель  $T_g/T_l$  хорошо отображает стеклообразующую способность многих сплавов, для некоторых материалов выявлено сильное отклонение от следования данному критерию [30]. Следует отметить, что «хрупкость» жидкости [31], определяемая по отклонению температурной зависимости вязкости переохлажденного расплава от закона Аррениуса, также играет большую роль в оценке СОС, как и соотношение  $T_g/T_l$  [32, 33]. Например, она ответственна за низкую СОС никеля, несмотря на его возможно высокую  $T_g$ , определенную по тепловому расширению жидкой и твердой фаз, а также с помощью компьютерного моделирования [34]. Также отмечается наличие корреляции между коэффициентом Пуассона и индексом хрупкости соответствующей жидкости [35].

Наряду с этим было показано, что ширина области переохлажденной жидкости  $\Delta T_x = T_x - T_g$  ( $T_x$  — температура начала кристаллизации), которая является показателем ее устойчивости против кристаллизации, тоже неплохо коррелирует со способностью к стеклованию [6]. Чем шире область существования метастабильной переохлажденной жидкости, тем выше ее устойчивость против кристаллизации (рис. 4).



**Рис. 4.** Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве металлического стекла. При  $T_g$  образуется переохлажденная жидкость, а начиная с  $T_x$  происходит трехступенчатый переход в кристаллическое состояние через формирование метастабильных фаз

Параметр  $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$  [36] связывает критерии  $\Delta T_x$  и  $T_g/T_l$  и обеспечивает более надежную корреляцию с экспериментальными данными. На его основе были разработаны многие подобные параметры для оценки СОС [37]. Отдельно следует отметить параметр  $\alpha$ , учитывающий температурный интервал кристаллизации сплава  $T_l - T_s$ , где  $T_s$  — температура солидуса:  $\alpha = (T_s - T_g)/(T_l - T_g)$  [38]. Также был предложен критерий разности объемов [39]:  $\delta = \alpha_1 \rho_1 (T_m - 298) / \Delta \rho_{s-1}$  [40], который может быть проиллюстрирован зависимостью удельного объема ( $V = 1/\rho$ ) от температуры (см. рис. 3) и связывает параметры  $\alpha_1$  — коэффициент линейного расширения охлаждаемой жидкости,  $\rho$  — плотность жидкости,  $T_m$  — температуру плавления в абсолютной шкале и  $\Delta \rho_{s-1}$  — разность плотностей твердой кристаллической и жидкой фаз.

Теплопроводность жидкого сплава также влияет на скорость охлаждения [40] (при соответствующей величине критерия Био), а следовательно, и на СОС [41]. Электроотрицательность легирующих элементов [42] и соотношения атомных радиусов [43] — тоже важные факторы, влияющие на СОС и температурный интервал существования переохлажденной жидкости.

Было также выдвинуто предположение, что СОС может зависеть от электронной концентрации — отношения количества валентных электронов к числу атомов ( $e/a$ ) [44] по аналогии с фазами Юм-Розери. Однако поскольку многие ОМС содержат переходные металлы, обладающие переменной валентностью, то не так просто определить, какое значение  $e/a$  подходит в каждом конкретном случае.

## Структурные изменения при нагреве

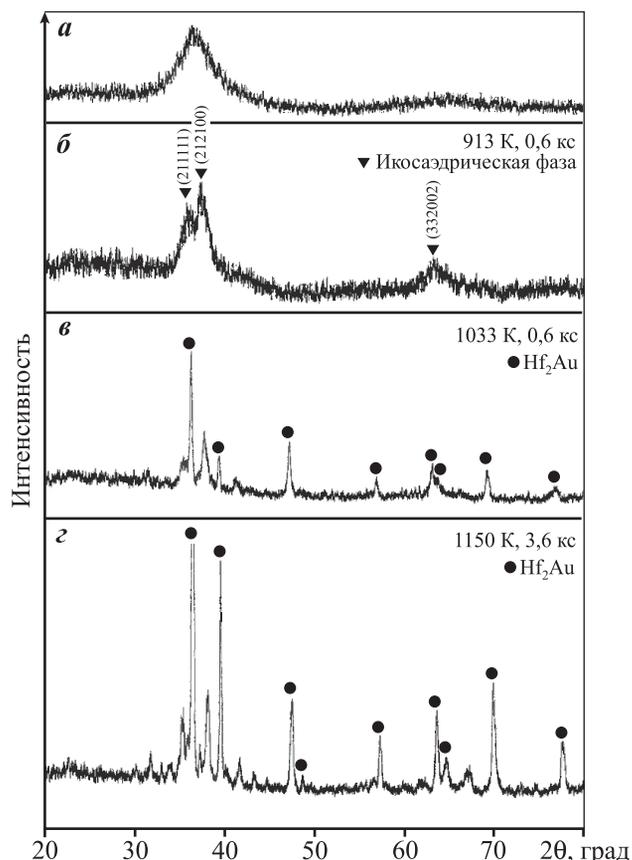
Все металлические стекла, полученные в виде тонких пленок, лент или макроскопических образцов, обладают повышенной свободной энергией и подвержены структурной релаксации [45, 46], приводящей к их уплотнению при нагреве до температур ниже  $T_g$ , что не является фазовым превращением. Процесс структурной релаксации приводит к повышению плотности и вязкости металлического стекла [47, 48], его охрупчиванию (с некоторыми исключениями [49]) и изменению многих других свойств.

В то же время ОМС можно считать метастабильными материалами, поскольку для перехода в стабильное кристаллическое состояние требуется пре-

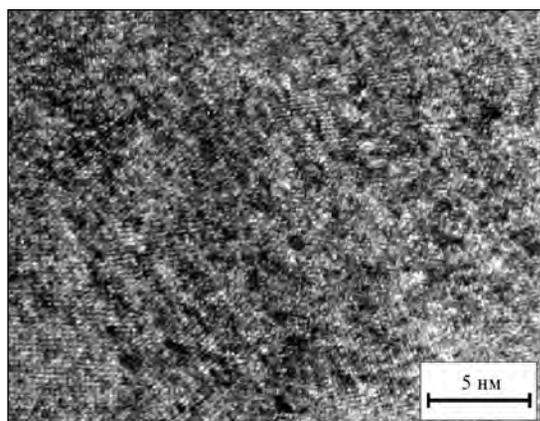
одоление энергетического барьера при нагреве выше температуры кристаллизации ( $T_x$ ), которая так же, как и  $T_g$ , зависит от скорости нагрева образца. При этом могут фиксироваться несколько метастабильных состояний как кристаллических (см., например, пики на рис. 4), так и квазикристаллических фаз.

Изменение фазового состояния при кристаллизации выявляется рентгеноструктурным анализом (рис. 5). Рентгенограмма металлического стекла не содержит четких дифракционных максимумов, кроме пиков с шириной на полувысоте первого из них около 5–6 град (рис. 5, а), в то время как менее размытые, но достаточно широкие максимумы соответствуют формированию наноструктурной квазикристаллической фазы (рис. 5, б), а узкие пики отвечают фазам микроскопического размера, образующимся на поздних стадиях кристаллизации (рис. 5, в, г) [50].

Метод кристаллизации ОМС широко используется для получения наноматериалов с малыми раз-



**Рис. 5.** Дифракционные рентгенограммы, полученные от образцов металлического стекла системы Hf–Au–Ni–Al в исходном состоянии (а) и термообработанных при разных температурах и выдержках (б–г) Перепечатано с разрешения «Elsevier» [50]



**Рис. 6.** Изображение ПЭМ высокого разрешения сплава Ni–Pd–Nb–Ti–Zr после частичной кристаллизации

мерами зерен (частиц) — от 1 до 100 нм (рис. 6). Наноструктурные сплавы наиболее часто получают в ходе первичной кристаллизации стекол [51, 52], в которых рост наночастиц контролируется диффузией. Такой способ позволяет достичь очень однородного распределения наночастиц в остаточной стекловидной матрице.

Наноструктурные материалы имеют нечто общее со «старееющими» кристаллическими сплавами, в которых матричной фазой является пересыщенный твердый раствор, в то время как в наноструктурно-аморфных (стекловидных) материалах матрицей служит аморфная/стекловидная фаза, и они могут обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с однофазными металлическими стеклами, так как наночастицы препятствуют распространению полос сдвиговой деформации. Наноструктуры можно получить и непосредственно при литье с определенной скоростью охлаждения, которую, однако, необходимо тщательно контролировать.

Формирование переохлажденной жидкости существенным образом влияет на процесс кристаллизации в ОМС [53]. Это может быть связано с изменением локального атомного строения в области переохлажденной жидкости из-за более высокой подвижности атомов по сравнению со стекловидной фазой [54].

При кристаллизации ОМС были обнаружены три типа фазовых превращений, проходящих по следующим механизмам:

- полиморфному (выделяющаяся фаза имеет тот же самый состав, что и исходная) [55];
- первичному (выделяющаяся фаза имеет состав, отличный от состава изначальной стекловидной фазы) [56];

— эвтектическому (зарождаются две или более фазы, которые затем растут совместно) [57].

Кроме того, обнаружены и перитектические реакции в сплавах типа стекло—кристалл [58], а при наличии в них элементов с положительной тепловой смещения возможен спинодальный [59] или бинодальный распад переохлажденной жидкости, предшествующий кристаллизации [60].

Если кристаллизация происходит по механизму образования и роста зародышей, то для получения наноструктуры требуются значительная скорость зарождения центров кристаллизации, приводящая к высокой концентрации зародышей, превышающей  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ , и низкая скорость роста частиц кристаллической фазы [61].

При анализе кристаллизации металлических стекол можно использовать общее экспоненциальное уравнение Колмогорова [62], Джонсона—Мела [63] и Авраами [64] для объемной доли превращенного вещества при зарождении и трехмерном росте зародышей с ограничением скорости роста через переход атомов через межфазную границу:

$$x(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(\tau) \left[ \int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 d\tau,$$

где  $V_0$  — объем образца, а  $I(\tau)$  и  $u(t')$  — зависящие от времени скорости образования и роста зародышей соответственно. Показатель степени может быть отличен от 3, если рост зародышей контролируется диффузией или он не трехмерный.

Гетерогенное образование зародышей наблюдалось в сплаве  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , который изначально имел изотропную стекловидную структуру. Исследования показали, что Cu формирует нанокластеры в его стекловидной матрице, которые становятся источниками гетерогенного зародышеобразования частиц  $\alpha\text{-Fe}$  с плотностью выделений порядка  $10^{24} \text{ м}^{-3}$  при среднем размере 2—3 нм [65].

Наночастицы могут быть получены не только в виде чистых металлов и твердых растворов, но и в виде интерметаллических соединений. Так, кристаллизация ОМС состава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{23}\text{Sn}_7$  начинается с выделения первичных наночастиц твердого раствора фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  со структурой cF96 [66, 67]. Чрезвычайно небольшой размер и низкая скорость роста кристаллов cF96  $\text{Hf}_2\text{Co}$  наблюдались в сплаве  $\text{Hf}_{55}\text{Co}_{25}\text{Al}_{20}$  [68]. А процесс кристаллизации  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  оказался весьма чувствителен к наличию примесей [69].

Во многих случаях кристаллизации предшест-

вует перераспределение легирующих элементов на близких расстояниях, например с образования зон, обогащенных магнием, в ОМС на его основе [70].

Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза с квазипериодическим дальним порядком, но без трехмерной трансляционной симметрии, была первоначально обнаружена в сплавах Al—Mn [71], а затем во многих других, в частности при кристаллизации ОМС (см. рис. 5, б) [72]. В этой связи выявлено, что при кристаллизации расплава Ti—Zr—Ni наименьшее переохлаждение требуется для формирования квазикристаллов, чуть большее — для кристаллических аппроксимантов (кристаллических фаз со структурой, близкой к квазикристаллам), а максимальное — для обычных кристаллических фаз [73]. Низкий энергетический барьер образования зародышей икосаэдрической фазы также может объяснить то, что образец ОМС  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17,5}$  при нагреве показал рост уже существующих икосаэдрических частиц [74].

Не только термическая активация, но и пластическая деформация [75, 76] могут вызвать нанокристаллизацию металлического стекла. Более того, она наблюдалась и при упругой деформации ОМС состава  $\text{Zr}_{62,5}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$  [77] при комнатной температуре в условиях динамической механической загрузки. После испытаний при напряжении  $\sigma = 586 \pm 242$  МПа появились кристаллические дифракционные максимумы, соответствующие фазе  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ . В то же время использование более высокой нагрузки ( $\sigma = 1000 \pm 200$  МПа) при частоте 0,1 Гц в пределах области упругой деформации после 1000 циклов привело к появлению зародышей метастабильной кристаллической фазы с повышенной свободной энергией и увеличению энтальпии кристаллизации с 44 до 48 Дж/г [78].

Таким образом, нанокристаллизация может рассматриваться как следствие неупругих эффектов, связанных с активацией локализованных областей вязкоупругой деформации, таких как зоны сдвига, происходящие даже в режимах деформации, характеризующихся линейным характером кривой напряжение—деформация.

## Заключение

В настоящей работе проведен обзор литературы по объемным металлическим сплавам с описанием методов их получения, структуры этих материалов и фазовых превращений при нагреве. Эти материа-

лы привлекают исследователей во многих странах, в том числе и в России, ввиду их необычных свойств и структуры, а также недостаточно полного понимания процесса стеклообразования. Из-за ограниченного объема данной публикации свойства ОМС будут рассмотрены в последующей обзорной работе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К2-2014-013)*

## Литература/References

1. Buckel W., Hilsch R. Einflub der Kondensation bei tiefen temperaturen auf den elektrischen widerstand und die supraleitung für verschiedene metalle. *Z. Phys.* 1954. Bd. 138. S. 109—120.
2. Klement W., Willens R. H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature.* 1967. Vol. 187. P. 869.
3. Angell C.A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. Vol. 102. P. 205.
4. Chen H.S. Thermodynamic consideration on the formation and stability of metallic glass. *Acta Metall.* 1974. Vol. 22. P. 1505.
5. Kui H. W., Greer A. L., Turnbull D. Formation of Bulk Metallic-Glass by Fluxing. *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 45. P. 615.
6. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 279.
7. Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *MRS Bull.* 1999. Vol. 24. P. 42.
8. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А. Взаимодействие порошка железа с кислородом воздуха при механоактивации // ФММ. 1998. Т. 86. No. 6. С. 84—89; Cherdynceev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. Vzaimodejstvie poroshka zheleza s kislородом vozduha pri mehanoaktivacii [Iron powder interaction with air oxygen at mechanoactivation]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 1998. Vol. 86. No. 6. P. 84—89.
9. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. Склонность металлических кристаллов к аморфизации в процессе мегапластической (интенсивной) деформации // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. No. 2. P. 158—161; Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V. Sklonnost' metallicheskih kristallov k amorfizatsii v protsesse megaplasticheskoi (intensivnoi) deformatsii [The tendency of metal crystals to amorphization in megaplastic (intensive) strain]. *Doklady Akademii nauk.* 2012. Vol. 447. No. 2. P. 158—161.
10. Yamasaki T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. Formation of amorphous electrodeposited Ni—W alloys and their nanocrystallization. *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 375.
11. Бражкин В.В., Волошин Р.Н., Ляпин А.Г., Попова С.В. Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях // УФН. 1999. Т. 169. С. 1035—1039; Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Ljapin A.G., Popova S.V. Kviziperehody v prostyh zhidkostjakh pri vysokih davlenijah [Quasitransitions in simple liquids with high pressures]. *Uspehi fiz. nauk.* 1999. Vol. 169. P. 1035—1039.
12. Matsubara E., Waseda Y. Structural studies of new metallic amorphous alloys with wide supercooled liquid region. *Mater. Trans. JIM.* 1995. Vol. 36. P. 883.
13. Louzguine-Luzgin D.V., Antonowicz J., Georganakis K., Vaughan G., Yavari A. R., Inoue A. Real-space structural studies of Cu—Zr—Ti glassy alloy. *J. Alloys Comp.* 2008. Vol. 466. P. 106.
14. Bernal J.D. Geometry of the Structure of Monoatomic Liquids. *Nature.* 1960. Vol. 185. P. 68.
15. Miracle D.B. The efficient cluster packing model — An atomic structural model for metallic glasses. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 4317.
16. Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature.* 2006. Vol. 439. P. 419.
17. Oreshkin A.I., Mantsevich V.N., Savinov S.V., Oreshkin S.I., Panov V.I., Maslova N.S., Louzguine-Luzgin D.V. Direct visualization of Ni—Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization. *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. No. 18. P. 181601.
18. Hirata A., Kang L.J., Fujita T., Klumov B., Matsue K., Kotani M., Yavari A.R., Chen M.W. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Science.* 2013. Vol. 341. P. 376—379.
19. Hirata A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N., Nieh T.G. Local atomic structure of Pd—Ni—P bulk metallic glass investigated by high-resolution electron microscopy and electron diffraction. *Intermetallics.* 2006. Vol. 14. No.8-9. P. 903.
20. Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R., Vaughan G., Inoue A. Clustered crystalline structures as glassy phase approximants. *Intermetallics.* 2009. Vol. 17. No. 7. P. 477—480.
21. Louzguine-Luzgin D.V., Belosludov R., Yavari A.R., Georganakis K., Vaughan G., Kawazoe Y., Egami T., Inoue A. Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method and computer simulation. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. P. 043519.
22. Sheng H., Liu H., Cheng Y., Wen J., Lee P.L., Luo W., Shast-

- ri S.D., Ma E. Polyamorphism in a metallic glass. *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 192.
23. Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 6. P. 1235—1239.
  24. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Yamamoto T., Kawaji H., Suryanarayana C., Inoue A. Double-stage glass transition in a metallic glass. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 144202.
  25. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition: a free volume approach. *Phys. Rev.* 1979. Vol. 20. P. 1077.
  26. Beukel A. Van Den, Sietsma J. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. *Acta Metall. Mater.* 1990. Vol. 38. P. 383.
  27. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948. Vol. 43. P. 219.
  28. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. The outline of glass transition phenomenon derived from the viewpoint of devitrification process. *Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. Pt. B*. 2009. Vol. 50. No. 1. P. 27—30.
  29. Molokanov V.V., Petrzehik M.I., Mikhailova T.N., Sviridova T.A., Djakonova N.P. Formation of bulk (Zr,Ti)-based metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 250—252. P. 560—565.
  30. Louzguine-Luzgin D.V., Miracle D.B., Louzguina-Luzgina L., Inoue A. Comparative analysis of glass-formation in binary, ternary, and multicomponent alloys. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 103511.
  31. Angell C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*. 1995. Vol. 2. P. 1924—1935.
  32. Senkov O. Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys. *Phys. Rev.* 2007. Vol. 76. P. 104—202.
  33. Louzguine-Luzgin D.V. Vitrification and devitrification processes in metallic glasses. *J. Alloys Comp.* 2014. Vol. 586. P. 2—8.
  34. Louzguine-Luzgin D.V., Belosludov R., Saito M., Kawazoe Y., Inoue A. Glass-transition behavior of Ni: Calculation, prediction, and experiment. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. P. 123529.
  35. Novikov V.N., Sokolov A.P. Poisson's ratio and fragility of glass-forming liquids. *Nature*. 2004. Vol. 431. P. 961.
  36. Lu Z.P., Liu C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta. Mater.* 2002. Vol. 50. P. 3501.
  37. Suryanarayana C., Seki I., Inoue A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. Vol. 355. P. 355—360.
  38. Nishiyama N., Inoue A. Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evaluation of glass-forming ability in Pd—Cu—Ni—P alloys. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 1913.
  39. Yavari A.R. Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses. *Phys. Lett. A*. 1983. Vol. 95. P. 165.
  40. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. An extended criterion for estimation of glass-forming ability of metals. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 1378—1383.
  41. Louzguine-Luzgin D.V., Setyawan A.D., Kato H., Inoue A. Thermal conductivity of an alloy in relation to the observed cooling rate and glass-forming ability. *Philosoph. Magazine*. 2007. Vol. 87. P. 1845—1854.
  42. Louzguine D.V., Inoue A. Electronegativity of the constituent rare-earth metals as a factor stabilizing the supercooled liquid region in Al-based metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 3410.
  43. Egami T., Waseda Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. Vol. 64. P. 113.
  44. Jiang Q., Chi B.Q., Li J.C. A valence electron concentration criterion for glass-formation ability of metallic liquids. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 2984.
  45. Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 259.
  46. Louzguine D.V., Inoue A., Saito M., Waseda Y. Structural relaxation in Ge—Cr—Al—Nd amorphous alloy. *Scripta Mater.* 2000. Vol. 42. No. 3. P. 289—294.
  47. Busch R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM*. 2000. Vol. 52. P. 39.
  48. Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А., Язвический М.Ю. Сдвиговая вязкость металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209; Lysenko A.V., Ljahov S.A., Honik V.A., Jazvickij M.Ju. Sdvigovaja vjazkost' metallichesкого стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> v uslovijah izohronnogo nagreva nizhe temperatury steklovanija [Shift viscosity of metal Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> glass in the conditions of isochronous heating is lower than vitrification temperature]. *Fizika tverdogo tela*. 2009. Vol. 51. P. 209.
  49. Aljerf M., Georganakisa K., Yavari A.R. Shaping of metallic glasses by stress-annealing without thermal embrittlement. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 3817.
  50. Louzguine D.V., Ko M.S., Inoue A. Nanoscale icosahedral phase produced by devitrification of Hf—Au—Ni—Al and Hf—Au—Cu—Al metallic glasses. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. P. 637—642.
  51. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al—Ni—Re // ФММ. 2002. Т. 94. С. 1—6; Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zver'kova I.I. Fazovye prevrashcheniya pri kristallizatsii amorfnykh splavov Al—Ni—Re

- [Phase transformations at crystallization of amorphous alloys of Al—Ni—Re]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002. Vol. 94. P.1—6.
52. Greer A.L. Metallic glasses. *Science*. 1995. Vol. 267. P. 1947.
  53. Louzguine D.V., Inoue A. Influence of a supercooled liquid on devitrification of Cu-, Hf- and Ni- based metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375—377. P. 346.
  54. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature. *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 311. No. 3. P. 281—293.
  55. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behavior of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> amorphous alloy. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. No. 16. P. 4159—4164.
  56. Louzguine D.V., Inoue A. Nanoparticles with icosahedral symmetry in Cu-based bulk glass former induced by Pd addition. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1325.
  57. Louzguine-Luzgin D.V., Xie G., Zhang Q., Inoue A. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr—Cu—Al bulk glass-forming alloys. *Philosoph. Magazine*. 2010. Vol. 90. No. 14. P. 1955—1968.
  58. Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D., Inoue A. Peritectic-Like Reactions Involving Glassy Phase. *Rev. Advan. Mater. Sci.* 2008. Vol. 18. P. 653—659.
  59. Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 1103—1172.
  60. Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 6. P. 1235—1239.
  61. Perepezko J.H., Hebert R.J. Amorphous aluminum alloys—synthesis and stability. *J. Metall.* 2002. Vol. 54. P. 34.
  62. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Матем. 1937. Т. 3. С. 355; Kolmogorov A.N. K statisticheskoi teorii kristallizatsii metallov [On the statistical theory of crystallization of metals]. *Izv. Akad. Nauk. USSR. Ser. Matem.* 1937. Vol. 3. P. 355.
  63. Johnson M.W.A., Mehl K.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng.* 1939. Vol. 135. P. 416.
  64. Avrami M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change and microstructures. *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9. P. 177.
  65. Hono K., Hiraga K., Wang Q., Inoue A., Sakurai T. The microstructure evolution of a Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline soft magnetic material. *Acta. Metall. Mater.* 1992. Vol. 40. P. 2137.
  66. Louzguine D.V., Inoue A. Nanocrystallization of Ti—Ni—Cu—Sn amorphous alloy. *Scripta Mater.* 2000. Vol. 43. P. 371.
  67. He G., Eckert J., Loser W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 1621.
  68. Louzguine D.V., Kato H., Kim H.S., Inoue A. Formation of 2—5 nm size pre-precipitates of cF96 phase in a Hf—Co—Al glassy alloy. *J. Alloys Compoun.* 2003. Vol. 359. P. 198—201.
  69. Louzguine-Luzgin D.V., Suryanarayana C., Saito T., Zhang Q., Chen N., Saida J., Inoue A. Unusual solidification behavior of a Zr—Cu—Ni—Al bulk glassy alloy made from low-purity Zr. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 8. P. 1531.
  70. Louzguine D.V., Louzguina L.V., Inoue A. Multistage devitrification of Mg—Ni—Mm and Mg—Ni—Y—Mm metallic glasses (Mm = mischmetal). *Philosoph. Magazine*. 2003. Vol. 83. P. 203.
  71. Shechtman D., Blech L.A., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951.
  72. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Formation and properties of quasicrystals. *Ann. Rev. Mater. Res.* 2008. Vol. 38. P. 403—423.
  73. Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Lee G.W., Hannet L., Hyers R.W., Krishnan S., Robinson M.B., Rogers J., Rathz T.J. X-ray and electrostatic levitation undercooling studies in Ti—Zr—Ni quasicrystal forming alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 2002. Vol. 312—314. P. 305.
  74. Louzguine-Luzgin D.V., Zeng Y., Setyawan A.D.H., Nishiyama N., Kato H., Saida J., Inoue A. Deformation behavior of Zr- and Ni-based bulk glassy alloys. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 1087.
  75. Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V., Useinov S.S. Tendency of metallic crystals to amorphization in the process of severe (Megaplastic) deformation. *Russ. Phys. J.* 2012. Vol. 54. P. 898—905.
  76. Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. Vol. 29. No. 1. P. 322—327.
  77. Caron A., Kawashima A., Fecht H.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. On the anelasticity and strain induced structural changes in a Zr-based bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 171907.
  78. Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Zadorozhnyy V.Yu., Solonin A.N., Caron A., Louzguine-Luzgin D.V. Phase transformations in Zr-based bulk metallic glass cyclically loaded before plastic yielding. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 550. P. 358—362.