

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.43.Dg, 62.20.Qp, 64.70.dg, 64.70.pe, 81.05.Kf, 81.07.Bc, 81.70.Pg

Формирование аморфного состояния в объёмных образцах многокомпонентных сплавов на основе железа

В. К. Носенко, А. Ю. Руденко, Т. Н. Моисеева*, В. В. Максимов*,
М. С. Низамеев, А. И. Лимановский*, А. М. Семирга, В. И. Ткач*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

**Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
просп. Науки, 46,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Методами рентгенографического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерения микротвёрдости исследованы склонность к аморфизации (СА) и механические свойства ряда новых многокомпонентных сплавов на основе железа. Сплавы $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ и $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ были получены в аморфном состоянии литьём в медный кокиль в форме пластинок толщиной 0,5 и 2 мм соответственно, а кристаллизация сплава $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ подавляется только в тонких лентах, полученных методом спиннингования расплава. Анализ СА был проведён в рамках известных термодинамических критериев, основанных на температурах перехода стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_{ons}) и ликвидуса (T_l). Установлено, что критические скорости охлаждения, необходимые для объёмной аморфизации первых двух сплавов, предсказываемые критерием $\gamma_m = (2T_{\text{ons}} - T_g)/T_l$ (1010 и 262 К/с соответственно), хорошо согласуются со значениями

Corresponding author: Viktor Konstantinovich Nosenko
E-mail: nosenko@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

**Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O. O. Galkin,
N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine*

V. K. Nosenko, O. Yu. Rudenko, T. N. Moiseeva, V. V. Maksimov, M. S. Nizameyev,
A. I. Limanovskii, O. M. Semyrga, and V. I. Tkatch,
Formation of Amorphous State in Bulk Samples of the Iron-Based Multicomponent
Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1681–1701 (2015) (in Russian).

(3150 и 303 К/с), оценёнными по эмпирической зависимости «скорость охлаждения–толщина». Исследованные объёмные металлические стёкла на основе железа, химические составы которых могут быть сформированы с использованием исходных промышленных материалов, имеют относительно высокую прочность (до 3,5 ГПа) и представляют интерес с практической точки зрения.

Ключевые слова: объёмные стёкла на основе железа, склонность к аморфизации, характер кристаллизации, микротвёрдость.

Методами рентгенографічної аналізи, диференційної сканувальної калориметрії та міряння мікротвердості досліджено схильність до аморфізації (СА) та механічні властивості ряду нових багатокомпонентних стопів на основі заліза. Литтям у мідний кокіль було одержано в аморфному стані стопи $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ і $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ у формі платівок товщиною у 0,5 і 2 мм відповідно, а кристалізація стопу $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ пригнічується тільки в тонких стрічках, одержаних методом спінінгування розтопу. Аналізу СА було проведено в межах відомих термодинамічних критеріїв, що ґрунтуються на температурах переходу склування (T_g), початку кристалізації (T_{ons}) і ліквідусу (T_l). Встановлено, що критичні швидкості охолодження, необхідні для об'ємної аморфізації перших двох стопів, які передбачаються критерієм $\gamma_m = (2T_{\text{ons}} - T_g)/T_l$ (1010 і 262 К/с відповідно), добре узгоджуються із значеннями (3150 і 303 К/с), яких оцінено за емпіричною залежністю «швидкість охолодження–товщина». Досліджені об'ємні металеві стекла на основі заліза, хемічні склади яких можуть бути сформовані з використанням вихідних промислових матеріалів, мають відносно високу міцність (до 3,5 ГПа) і є цікавими з практичної точки зору.

Ключові слова: об'ємні стекла на основі заліза, схильність до аморфізації, характер кристалізації, микротвердість.

The glass-forming ability (GFA) of a number of the new multicomponent Fe-based alloys and their mechanical properties are investigated by X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry, and microhardness measurements. The $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ and $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ alloys are obtained in amorphous state by copper mould casting in plates with thickness of 0.5 and 2 mm, respectively, while crystallization of the $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$ alloy is suppressed only in thin ribbons produced by the melt-spinning processing. The GFA analysis is carried out in terms of the known thermodynamic criteria based on the values of temperatures of glass transition (T_g), onset crystallization (T_{ons}), and liquidus (T_l). As found, the critical cooling rates required for bulk amorphization of first two alloys predicted by the criterion of $\gamma_m = (2T_{\text{ons}} - T_g)/T_l$ ($1.01 \cdot 10^3$ and 262 K/s, respectively) are in a good agreement with those (3150 и 303 K/s) estimated from the empirical 'cooling rate–thickness' relation. The investigated Fe-based bulk metallic glasses, whose chemical compositions may be formed using industrial raw materials, have a relatively high strength (up to 3.5 GPa) and are of interest from an application point of view.

Key words: Fe-based bulk metallic glasses, glass-forming ability, crystalliza-

tion behaviour, microhardness.

(Получено 7 сентября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытые в 1960 году металлические стекла [1] уже к началу текущего столетия превратились в совершенно новый класс металлических сплавов, годовые объёмы производства и применения которых измеряются тысячами тонн [2]. Отмеченный прогресс обусловлен, прежде всего, высоким уровнем и/или уникальными сочетаниями целого ряда структурно-зависящих физических свойств (прежде всего магнитных и механических) сплавов в предельно разупорядоченном структурном состоянии. С другой стороны, основной объём производимых в промышленных масштабах металлических стёкол используется в качестве функциональных (магнитных) материалов, в то время как проблемы, связанные с практической реализацией исключительно высоких прочностных свойств, присущих металлическим сплавам с аморфной [3, 4] или аморфно-нанокристаллической структурами [5], остаются предметом активных исследований и разработок.

Одним из основных препятствий на пути разработки высокопрочных конструкционных материалов с аморфной структурой служит низкая склонность к аморфизации большинства металлических расплавов, что ограничивает геометрические размеры (по меньшей мере, в одном измерении) быстроохлаждённых образцов. Решение этой проблемы заключается в разработке объёмных металлических стёкол (ОМС) — сплавов, склонных к аморфизации при относительно низких скоростях охлаждения, достигаемых в традиционных методах литья. Основой для поиска составов сплавов с высокой склонностью к аморфизации (СА) послужили эмпирические физико-химические критерии — наличие глубокой эвтектики на диаграмме состояния, существенное ($\geq 12\%$) различие атомных диаметров компонентов и большая (3–5) разница их валентности [6], которые позднее были дополнены требованиями наличия в сплаве не менее трёх компонентов, имеющих отрицательные теплоты смешения [7]. Несмотря на качественный характер перечисленных критериев с их помощью за последние два десятка лет были найдены десятки составов сплавов, которые удалось получить в аморфном состоянии в форме стержней или пластин, (критические) диаметр или толщина которых составляла от одного до нескольких десятков миллиметров [7, 8].

Полученные ОМС действительно имели высокие прочностные характеристики, однако их практическая ценность как конструкционных материалов была ограниченной, поскольку основу большин-

ства из этих сплавов составляли благородные (Pd, Pt, Au) или относительно дорогостоящие цветные металлы (Zr, Ti, La, Cu). Интерес к ОМС резко возрос, после того как в аморфном состоянии удалось получить прутки диаметром 1 мм из сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4$ [9] и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [10]. Этот интерес обусловлен не только относительно низкой стоимостью железа как основного компонента, но исключительно высоким пределом прочности ОМС на основе Fe (4–5 ГПа [11–13]) в сочетании с высокой коррозионной стойкостью [14], что позволило выделить эти сплавы в отдельный класс материалов под названием «аморфные стали» [11]. Эксперименты по поиску сплавов на основе Fe с высокой СА привели к созданию группы сложнолегированных ОМС, получаемых в форме прутков диаметром более 10 мм [12, 15, 16] (максимум 16 мм — сплав $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ [16]). Столь существенное повышение СА было достигнуто за счёт легирования небольшими (1–2 ат.%) добавками редкоземельных элементов, использования исходных компонентов высокой чистоты и защитных сред в процессе приготовления сплавов и получения отливок. Однако такая стратегия разработки легко аморфизирующихся сплавов не представляется оптимальной для ОМС, предназначенных для широкого практического применения (в частности сплавов на основе Fe).

Для снижения себестоимости более перспективным является продемонстрированный в работах [17, 18] подход к получению ОМС на основе Fe с использованием элементов технической чистоты и лигатур [17] или промышленного сырья (чугунов, сталей и ферросплавов) [18]. Используя в качестве базовых сплавы $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$ [17] и $\text{Fe}_{75,5}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_7\text{B}_{5,5}$ [18], критические диаметры отливок которых составляли 1 мм, в этих и ряде других работ [19–21] были проведены систематические исследования влияния легирования на склонность расплавов к аморфизации. Исследования показали, что СА существенно зависит от природы и концентрации легирующих элементов; максимальные критические диаметры аморфных слитков из сплавов, приготовленных из промышленного сырья, не превышают 6 мм ($\text{Fe}_{66,7}\text{C}_{7,0}\text{Si}_{3,3}\text{B}_{5,5}\text{P}_{8,7}\text{Cr}_{2,3}\text{Al}_{2,0}\text{Mo}_{4,5}$ [20] и $\text{Fe}_{66,7}\text{Co}_2\text{C}_{7,0}\text{Si}_{3,3}\text{B}_{3,5}\text{P}_{8,7}\text{Cr}_{2,3}\text{Mo}_{2,5}\text{Al}_{2,0}$ [21]), а сплавов, выплавленных из компонентов технической чистоты, несколько ниже (5 мм для сплава $\text{Fe}_{73}\text{Mo}_3\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$) [17]. Существенно более низкая СА этих групп сплавов на основе Fe, по сравнению с приведёнными выше значениями сплавов, приготовленных из чистых компонентов, обусловлена не только различиями химического состава, но и, вероятно, повышенным вкладом гетерогенного зарождения на примесных частицах (окислы, бориды, фосфиды и др.), присутствующих в компонентах технической чистоты и промышленном сырье. Косвенным подтверждением существенного влияния на СА неконтролируемых примесей может служить существенно более высокая температура ликвидуса ($T_1 = 1312 \text{ K}$) сплава $\text{Fe}_{75,5}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_7\text{B}_{5,5}$, выплавленного из про-

мышленного сырья [18], по сравнению с $T_1 = 1272 \text{ K}$ сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$, приготовленного из компонентов технической чистоты [17]. Следует также отметить, что все исходные сплавы на основе Fe, исследованные в работах [17–21], готовились дуговой плавкой в форме слитков массой $\approx 15 \text{ г}$, а быстроохлаждённые образцы получали методом «всасывающего кокиля» [18–21], что, безусловно, неперспективно с практической точки зрения.

Учитывая эти обстоятельства и высокую чувствительность СА к методикам приготовления и литья, представлялось целесообразным изучить особенности аморфизации сплавов на основе Fe, составы которых соответствуют качеству промышленного сырья, а условия получения близки к условиям, реализуемым в практике литейного производства (индукционное плавление и кокильное литье). В качестве объектов исследований в настоящей работе были выбраны сплавы $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ и $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$, основой которых является упомянутый выше сплав $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{3,3}\text{P}_{8,7}\text{C}_{7,0}\text{B}_{5,0}$ [17], а легирующие элементы были подобраны с учётом результатов работ [17–21]. В частности, если представить состав базового сплава как $\text{Fe}_{76}\text{X}_{24}$ (где X — металлоиды), то основные изменения состава исследованных сплавов заключались в замене части атомов железа атомами переходных элементов (Ni, Co, Mo, Cr и V) с целью снижения температуры ликвидуса. Кроме этого во втором и третьем сплавах была снижена на 2 ат. % суммарная концентрация металлоидов за счёт добавки Al и увеличения концентрации Cr соответственно, а в металлоидной группе третьего сплава была увеличена концентрация бора преимущественно за счёт снижения содержания фосфора и углерода. Следует отметить, что приведённые выше составы исследованных в работе сплавов в известных литературных источниках ранее не встречались.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы номинальных составов (общая масса навески составляла 1 кг) $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ и $\text{Fe}_{50,0}\text{Ni}_{19,0}\text{Cr}_{6,5}\text{Mo}_{1,5}\text{V}_1\text{B}_{14,1}\text{C}_{2,5}\text{P}_{4,4}\text{Si}_1$, обозначенные далее как Fe1, Fe2 и Fe3, соответственно, выплавлялись в индукционной печи в кварцевых тиглях в атмосфере Ar из смеси химически чистых металлов ($\geq 99,8\%$), поликристаллического кремния (99,9%) и лигатур Fe_3C (предварительно синтезированной из армко-железа и графита), Fe_2B (синтезированной из армко-железа и ферро-бора ФБ-20) и ФФ-16 (Fe–16% вес. P). Для анализа СА из приготовленных таким образом сплавов были получены быстроохлаждённые образцы в форме тонких лент (22–27 мкм) и слитков (пластин) различной толщины (от 5 до 0,5 мм).

Быстроохлаждённые ленты шириной 10 мм получали методом

спиннингования на воздухе путём эжектирования расплава из кварцевого сопла избыточным давлением Ar (18 кПа) на внешнюю поверхность бронзового (BrX0,5) закалочного валка (диаметром 600 мм), движущуюся со скоростью 25 м/с. Объёмные образцы получали путём заливки или эжектирования расплава под избыточным давлением 49 кПа в массивные медные изложницы высотой 120 мм прямоугольного постоянного ($5 \times 10 \text{ мм}^2$) или клиновидного ($(0,5-2,5) \times 10 \text{ мм}^2$) сечения.

Структура ленточных и объёмных образцов изучалась рентгенографическим методом с использованием стандартного автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном CoK_α -излучении. Средние размеры наномасштабных кристаллов (L) определялись по полуширине (β) дифракционных максимумов по соотношению Селякова–Шеррера [22] $L = \lambda / (\beta \cos \theta)$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, а θ — угловое положение дифракционной линии. Анализ фазового состава образцов проводился с использованием базы данных картотеки ASTM.

Характер перехода неравновесных структур, формирующихся в быстроохлаждённых образцах, в равновесное состояние, а также плавление, изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (NETZSCH 404) при нагреве с постоянной скоростью 0,33 К/с. По полученным термограммам определялись температуры перехода стеклования T_g , начала кристаллизации T_{ons} и скрытая теплота кристаллизации аморфной фазы, а также температуры начала T_m и завершения процесса плавления (ликвидуса) T_l .

Микротвёрдость измерялась на свободной стороне быстроохлаждённых лент и на предварительно шлифованных поверхностях объёмных образцов с использованием стандартного микротвердомера ПМТ-3. Измерения проводили под нагрузкой 0,98 Н и выдержке в течение 10 с. Погрешность приведённых в работе значений, полученных усреднением результатов 10 испытаний, не превышает 2%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура быстроохлаждённых лент и слитков толщиной 5 мм и термическая устойчивость аморфных фаз

Рентгенографические исследования показали, что отливки толщиной 5 мм всех исследованных в работе сплавов имели кристаллическую структуру (рис. 1), а полученные спиннингованием расплава ленты были аморфными (рис. 2). Из результатов анализа фазового состава слитков следует, что структура сплавов Fe1 и Fe2 характеризуется наличием кристаллов неравновесных борокарбидов $\text{Me}_3(\text{B,C})$ и $\text{Me}_{23}(\text{B,C})_6$ и некоторого количества неидентифициро-

ванной фазы или фаз (рис. 1). Аналогичный фазовый состав наблюдался в слитках сплава $Fe_{73}Mo_3Si_{3.3}P_{8.7}C_{7.0}B_{5.0}$ [17], а в структуре слитков, близких по составу сплавам этой группы, идентифицировали дополнительно к борокарбидам кристаллы фосфида железа Fe_2P и Fe_3C [18, 21].

В отличие от сплавов Fe1 и Fe2, структура слитка сплава Fe3 существенно проще, он состоит преимущественно из кристаллов твёрдого раствора на основе γ -Fe и равновесного борида Me_2B (рис. 1). Наблюдаемые отличия фазового состава слитков вероятнее всего обусловлены повышенной концентрацией никеля в сплаве Fe3, который стабилизирует ГЦК-модификацию Fe, повышенной растворимостью металлоидов в решётке γ -Fe и сниженным содержанием Mo, который способствует подавлению формирования кристаллов γ -твёрдого раствора на основе Fe [17]. Наличие равновесного борида в этом сплаве очевидно обусловлено наибольшим содержанием бора. Характерной особенностью дифракционных линий кристаллов борокарбидов на дифрактограммах слитков сплавов Fe1 и Fe2 является их большая ширина (рис. 1), что типично для наномасштабных объектов. Действительно, приближённые оценки средних размеров кристаллитов $Me_3(B, C)$ и $Me_{23}(B, C)_6$ и неидентифицированной фазы по ширине рефлексов (без учёта геометрического уширения) дали значения соответственно 26, 23 и 38 нм в слитке сплава Fe1 и 22, 27 и 28 нм в слитке сплава Fe2. В то же самое время ширина линии

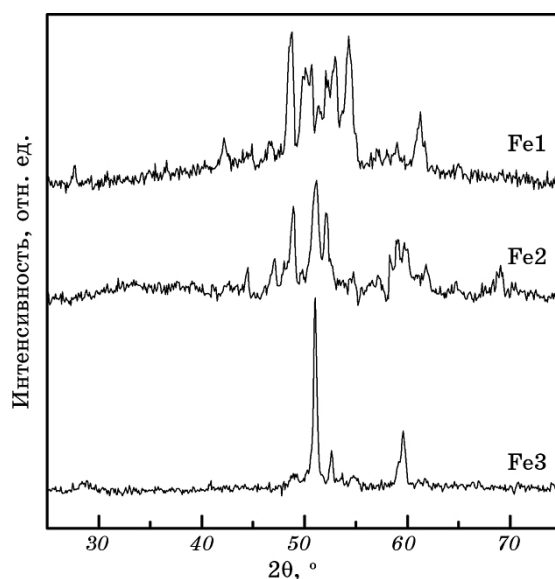


Рис. 1. Дифрактограммы слитков толщиной 5 мм.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the plates of 5 mm thick.

(111) γ -Fe на дифрактограмме слитка сплава Fe3 заметно ниже и оценка размеров кристаллитов даёт значение более 100 нм.

Несмотря на различия фазового состава слитков, быстроохлаждённые ленты сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 толщиной 22, 27 и 25 мкм соответственно имели аморфную структуру (рис. 2). Аморфная природа структуры ленточных образцов подтверждается и характером термограмм ДСК, на которых чётко идентифицируется стеклообразный переход, который проявляется в форме слабой эндотермической реакции перед экзотермическим максимумом тепловыделения, обусловленным процессом кристаллизации (рис. 3). Оценённые по этим данным температуры стеклообразного перехода исследованных в работе сплавов приведены в табл. 1. Как видно из рис. 3, термограммы ДСК лент сплавов Fe2 и Fe3 содержат один чёткий экзотермический максимум в диапазонах температур 781–835 и 765–785 К соответственно, в то время как на термограмме ленты сплава Fe1 наблюдается два пика тепловыделения в диапазонах 785–825 и 865–895 К. Рентгенографические исследования лент сплавов Fe1, Fe2 и Fe3, подвергнутых нагревам со скоростью 0,33 К/с до температур 825, 835 и 785 К соответственно, показали отсутствие аморфной фазы, что свидетельствует об одностадийном характере процесса перехода из аморфного состояния в кристаллическое.

Измерения микротвёрдости ленточных образцов сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 с аморфной структурой дали значения H_{μ} : $8,86 \pm 0,06$,

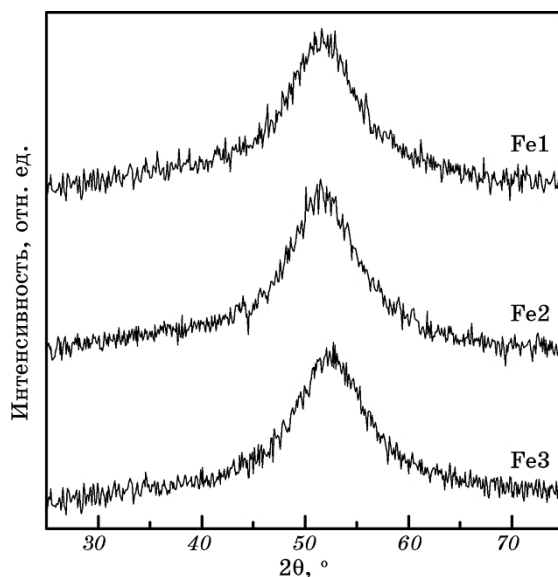


Рис. 2. Дифрактограммы быстроохлаждённых лент в исходном состоянии.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the as-quenched melt-spun ribbons.

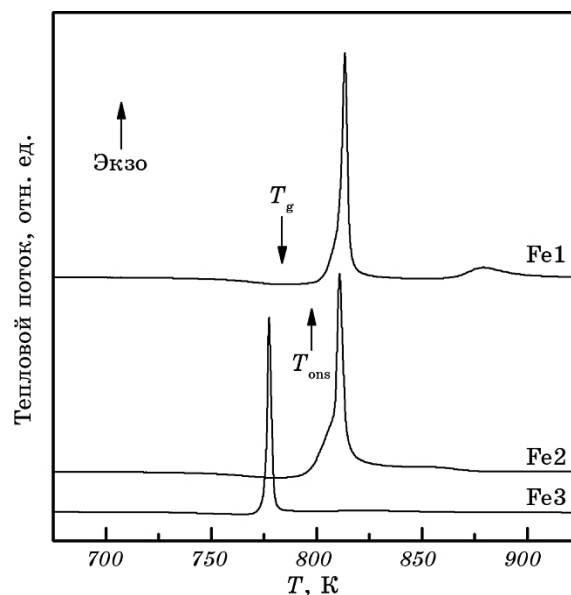


Рис. 3. Термограммы ДСК аморфных лент, полученные при нагреве со скоростью 20 К/мин: 1 — Fe1, 2 — Fe2 и 3 — Fe3.

Fig. 3. DSC thermograms obtained at a heating rate of 20 K/min for the amorphous ribbons: 1—Fe1, 2—Fe2, and 3—Fe3.

$8,84 \pm 0,06$ и $9,83 \pm 0,45$ ГПа соответственно. Существенно более высокие различия H_{μ} наблюдались в слитках сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 с кристаллической структурой ($11,33 \pm 0,06$, $12,23 \pm 0,08$ и $7,19 \pm 0,04$ ГПа соответственно), что свидетельствует о значительной зависимости этой характеристики от структуры. Более высокая твердость сплава Fe3 в аморфном состоянии вероятнее всего обусловлена повышенным содержанием хрома, в то время как относительно низкая твердость образца этого сплава в кристаллическом состоянии связана с наличием в нем большого количества кристаллов твердого раствора на основе γ -Fe (рис. 1). Оценённые по значениям H_{μ} пределы текучести σ_y ($H_{\mu} \cong 3,5\sigma_y$ [23]) исследованных в аморфном состоянии исходных лент составляют 2,5–2,8 ГПа, а в кристаллическом (в пластинках толщиной 5 мм) — 2,1–3,5 ГПа, что сопоставимо с пределом прочности на сжатие (3,06 ГПа) прутка сплава $Fe_{71,2}C_7Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cr_{2,3}Al_{2,0}$ с аморфной структурой [20].

3.2. Структура и свойства слитков толщиной 0,5–2,5 мм

Несмотря на аналогичный характер структурных состояний быстроохлаждённых лент и слитков толщиной 5 мм, ряд из приведён-

ных выше результатов указывает на то, что исследованные в работе сплавы имеют различную СА. Одним из таких косвенных признаков повышенной СА может служить наномасштабный характер кристаллической структуры слитков сплавов Fe1 и Fe2 (рис. 1). Более чётким индикатором может служить разность температур начала кристаллизации и перехода стеклования $\Delta T_x = T_{\text{ons}} - T_g$, которая характеризует устойчивость состояния переохлаждённого расплава, и, как показано в работе [24], непосредственно связана с СА металлических расплавов. Как следует из результатов анализа термограмм ДСК (см. табл. 1), значения параметра ΔT_x для сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 составляют соответственно 15, 16 и 10 К, что указывает на максимальную СА сплава Fe2 и минимальную — сплава Fe3.

Для экспериментальной проверки этих предположений в работе была исследована структура слитков, толщина которых изменялась от 0,5 мм в нижней части до 2,6 мм в верхней. Исследования показали, что наиболее тонкая часть слитка сплава Fe1 имела аморфно-кристаллическую структуру (рис. 4), слитка сплава Fe2 — аморфную (рис. 5), а структура слитка сплава Fe3 была аналогичной структуре слитка этого сплава толщиной 5 мм, показанной на рис. 1. Рентгенографические исследования более толстых участков слитков показали, что все образцы сплава Fe1 толщиной ≥ 1 мм имели полностью кристаллическую структуру, в то время как структура образца сплава Fe2 толщиной 2 мм была аморфно-кристаллической (рис. 5). Однако повторная съёмка пластинок сплава Fe1 толщиной 0,5 мм и сплава Fe2 толщиной 2 мм после подготовки поверхности для измерения микротвёрдости (сошлифовки слоя толщиной порядка 30–50 мкм) показала, что внутренние части этих пластин имеют аморфную структуру (рис. 4 и 5). Аналогичное явление (образование тонкого слоя с кристаллической структурой на поверхности аморфных отливок сплавов на основе Zr) наблюдали авторы работы [25], которые объяснили его гетерогенным зарожде-

ТАБЛИЦА 1. Температуры перехода стеклования T_g , начала кристаллизации аморфной фазы T_{ons} и ликвидуса T_l , термодинамические критерии γ и γ_m и критические скорости охлаждения $q_c(\gamma)$ и $q_c(\gamma_m)$ исследованных сплавов.

TABLE 1. The temperature of glass transition, T_g , the onset of crystallization of the amorphous phase, T_{ons} , and liquidus temperature, T_l , thermodynamic criteria, γ and γ_m , and the critical cooling rates, $q_c(\gamma)$ and $q_c(\gamma_m)$, of the studied alloys.

Сплав	T_g , К	T_{ons} , К	T_m , К	T_l , К	$q_c^{\text{экс}}$, К/с	γ	γ_m	$q_c(\gamma)$, К/с	$q_c(\gamma_m)$, К/с
Fe1	770	785	1215	1313	3150	0,377	0,609	405	$1,01 \cdot 10^3$
Fe2	765	781	1190	1245	303	0,389	0,640	108	262
Fe3	755	765	1173	1483	—	0,342	0,523	$2,1 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$

нием, обусловленным взаимодействием поверхности расплава с окружающей атмосферой в условиях относительно медленного охлаждения.

Дополнительным подтверждением объёмной аморфизации сплавов Fe1 и Fe2 служит характер термограмм ДСК образцов этих сплавов различной толщины (рис. 6), на которых имеются признаки перехода стеклования. Сопоставление значений теплот кристаллизации (площадей максимумов тепловыделения на термограммах ДСК) показало, что ΔH_{cr} пластинки сплава Fe2 толщиной 0,5 мм ((137 ± 2) Дж/г) практически совпадает с ΔH_{cr} ленты ((134 ± 2) Дж/г), а значения скрытой теплоты кристаллизации пластинок сплава Fe1 толщиной 0,5 мм и сплава Fe2 толщиной 2,0 мм примерно на 10% ниже соответствующих значений для лент. Последнее обстоятельство может быть связано как с наличием кристаллического слоя на поверхности образцов, использованных в термографических измерениях, так и с наличием некоторой доли кристалличности в их объёме.

Следует отметить, что формы профиля максимумов тепловыделения ленты толщиной 22 мкм и пластинки толщиной 0,5 мм сплава Fe1 близки, что свидетельствует об идентичности механизма кристаллизации аморфной фазы, а температуры стеклообразного

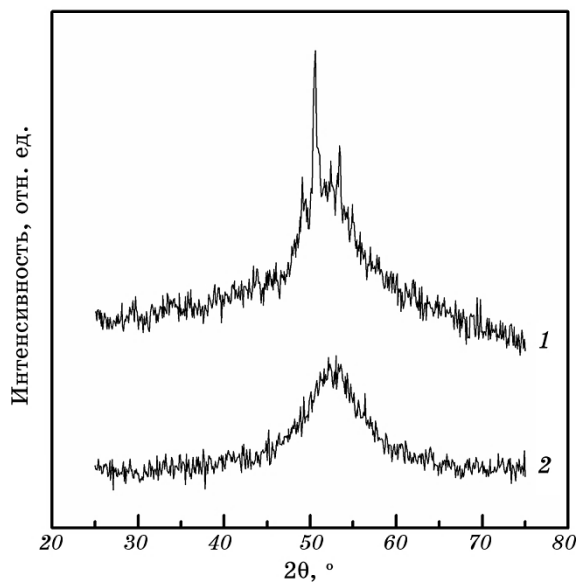


Рис. 4. Дифрактограммы объёмных образцов сплава Fe1 толщиной 0,5 мм: 1 — необработанная поверхность, 2 — после шлифования.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Fe1 alloy bulk samples of 0.5 mm thick: 1—untreated surface, 2—after grinding.

перехода и начала кристаллизации совпадают. В отличие от сплава Fe1, характер кристаллизации аморфной фазы в сплаве Fe2 и её термическая устойчивость зависят от скорости охлаждения. Это проявляется в расщеплении максимума тепловыделения на термограммах ДСК пластинок (рис. 6), что указывает на раздельное формирование кристаллических фаз, и о некотором снижении термической устойчивости по сравнению с ленточными образцами. В частности, значения T_g пластинок сплава Fe2 толщиной 0,5 и 2 мм составляют соответственно 763 и 760 К, а T_{ons} — 778 и 776 К.

Снижение термической устойчивости аморфного состояния в образцах, охлаждённых с меньшими скоростями, вероятнее всего, обусловлено существенной ролью «закалочных» зародышей, объёмная плотность которых возрастает при уменьшении скорости охлаждения, в процесс кристаллизации. Аналогичный эффект (снижение термической устойчивости аморфной фазы, полученной при меньшей скорости охлаждения) наблюдался и в других аморфных сплавах, в частности, в металлическом стекле $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, кристаллизация которого происходит путём роста закалочных зародышей [26]. С другой стороны, идентичность температур начала кристаллизации образцов с различной термической предысторией (сплав Fe1) указывает на то, что процесс кристаллизации этого стекла

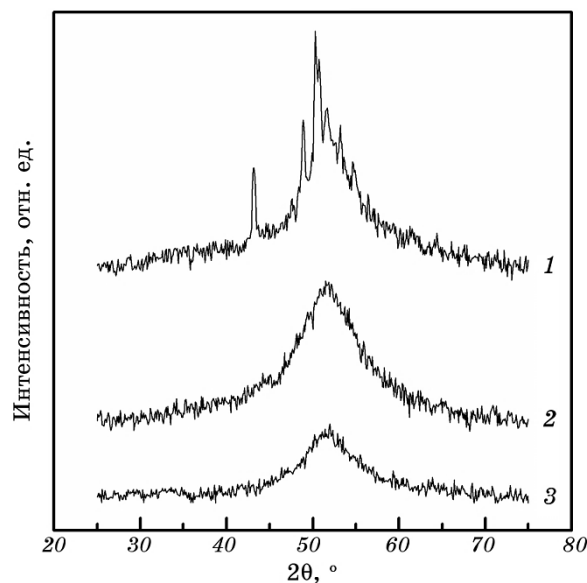


Рис. 5. Дифрактограммы объёмных образцов сплава Fe2 разной толщины: 1 — 2 мм, 2 — образец 1 после шлифовки, 3 — 0,5 мм.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the Fe2 alloy bulk samples: 1—2 mm thick (untreated), 2—sample 1 after grinding, 3—0.5 mm thick.

происходит по механизму зарождения и роста. Разумеется, для подтверждения высказанных предположений необходимы комплексные (кинетические и структурные) исследования процесса кристаллизации.

Измерения микротвёрдости быстроохлаждённых пластинок с преимущественно аморфной структурой показали, что значения H_{μ} образца сплава Fe1 толщиной 0,5 мм составляют $(9,20 \pm 0,04)$ ГПа, а образцов сплава Fe2 толщиной 0,5 и 2,0 мм — $(9,82 \pm 0,7)$ и $(9,74 \pm 0,05)$ ГПа соответственно. Эти значения близки, но несколько выше, чем микротвёрдость ленточных образцов этих же сплавов, что может быть связано с более высокой плотностью аморфных фаз, получаемых при меньших скоростях охлаждения, и, вероятно, с повышенным содержанием кристаллических фаз в форме закалочных зародышей.

3.3. Оценка и прогнозирование критических скоростей охлаждения q_c

Из представленных в разделе 3.2 результатов следует, что сплав Fe1 может быть получен в аморфном состоянии в пластинках толщиной около 0,5 мм, а сплав Fe2 — в пластинках толщиной $\cong 2,0$ мм, что свидетельствует о более высокой СА второго сплава. В принципе,

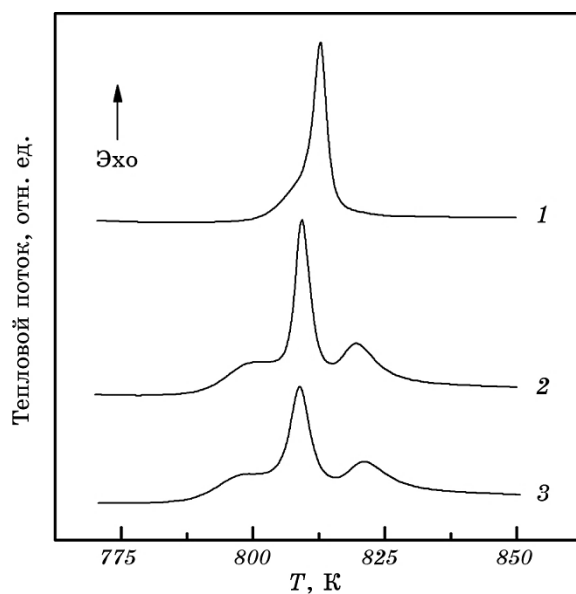


Рис. 6. ДСК объёмных образцов сплавов разной толщины: 1 — 0,5 мм сплава Fe1, 2 — 0,5 мм сплава Fe2, 3 — 2 мм сплава Fe2.

Fig. 6. DSC thermograms of the bulk samples: 1—Fe1 alloy, 0.5 mm thick, 2—Fe2 alloy, 0.5 mm thick, 3—Fe2 alloy, 2 mm thick.

значения максимальной (критической) толщины отливок с аморфной структурой могут быть использованы в качестве количественного параметра, характеризующего СА [15–21]. Однако с физической точки зрения основным внешним параметром, определяющим условия подавления кристаллизации, является скорость охлаждения q . Безусловно, скорость охлаждения и толщина слитка D (пластины) или ленты являются связанными величинами, однако, как показано в ряде работ [27–29], эта связь определяется преимущественно коэффициентом теплоотдачи на границе затвердевающего расплава и подложки, значения которого существенно зависят как от метода охлаждения, так и от параметров процесса.

Эти обстоятельства существенно осложняют расчётные оценки значения q образцов различной толщины, поэтому для решения этой задачи были использованы приведённые в работах [28–30] эмпирические зависимости, построенные путём аппроксимации результатов экспериментальных оценок скоростей охлаждения лент толщиной 20–100 мкм в методе спиннингования [28], пластин толщиной 100–1000 мкм [29] и отливок толщиной 1–75 мм [30]. Полученные по экспериментальным данным цитированных работ эмпирические зависимости имеют вид соответственно $\lg q = 10,8 - 3,1 \lg D$, $\lg q = 8,06 - 1,69 \lg D$ и $q = 10,58 + 989,05/D$ и представлены графически на рис. 7. Как показано в работе [29], изменения характера зависимости $q(D)$ при увеличении толщины образцов, затвердевших в контакте с металлическими подложками, обусловлены изменениями механизма теплоотдачи от почти идеального к ньютоновскому [27]. Несмотря на то, что режим охлаждения определяется не только толщиной затвердевающего слоя, но и условиями теплоотдачи и теплопроводностью расплава [27], как видно из рис. 7, экспериментальные оценки для различных сплавов и методик литья хорошо описываются общей плавной зависимостью. В частности, рассчитанные по приведённым выше соотношениям $q(D)$ скорости охлаждения исследованных в работе образцов быстроохлаждённых лент толщиной 22–27 мкм лежат в пределах $(1,8-3,4) \cdot 10^6$ К/с, пластин толщиной 0,5 мм, 2,0 мм и 5 мм составляют 3150, 303 и 208 К/с соответственно. Таким образом, из результатов анализа следует, что критические скорости охлаждения, необходимые для практически полного подавления кристаллизации сплавов Fe1 и Fe2, составляют 3150 и 303 К/с соответственно, однако для сплава Fe3, пластинка которого толщиной 0,5 мм имела кристаллическую структуру, значение q_c остаётся неизвестным.

Описанная выше экспериментальная процедура оценки критической толщины (литье образцов различной толщины), которая используется в большинстве работ, является достаточно трудоёмкой и затратной, поэтому практически одновременно с появлением металлических стёкол ведутся разработки методов теоретической оценки

критических скоростей охлаждения. Безусловно, наиболее корректным подходом к прогнозированию СА является априорный расчёт значений q_c по характеристикам компонентов или сплавов (кинетический подход), однако решение этой задачи представляется сложным и в настоящее время для этой цели используются так называемые термодинамические критерии, которые базируются на значениях температур плавления, перехода стеклования и начала кристаллизации аморфной фазы. Один из таких критериев, — $\Delta T_x = T_{\text{ons}} - T_g$ [24], — упоминался выше, а самый первый (отношение T_g/T_l) был предложен Тарнбаллом ещё в конце 60-х годов [31].

По мере расширения круга аморфизирующихся сплавов было установлено, что оба эти критерия не всегда корректно характеризуют СА в отдельных системах сплавов и в работе [32] был предложен комбинированный параметр $\gamma = T_{\text{ons}}/(T_g + T_l)$. Этот критерий, учитывающий устойчивость расплава как в равновесном, так и в сильно переохлаждённом состоянии, получил в настоящее время наиболее широкое распространение (например, [17–21]). Однако этот критерий не удовлетворяет условию мгновенной аморфизации (равенству единице при $T_g = T_{\text{ons}} = T_l$), а эмпирические соотношения

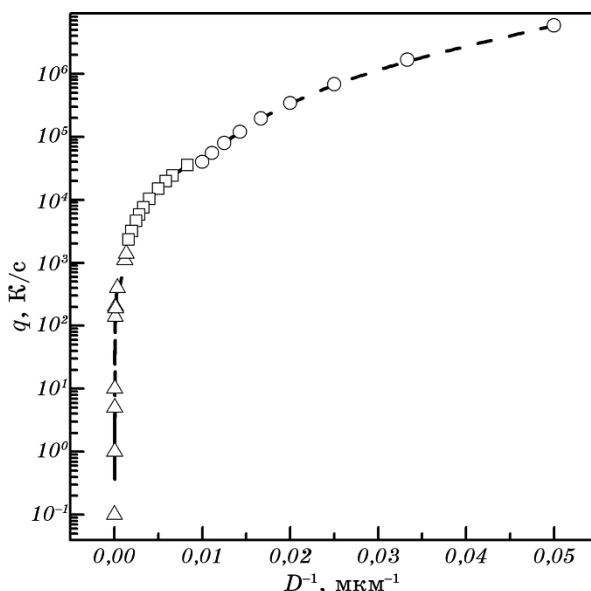


Рис. 7. Зависимости скорости охлаждения от обратной толщины образцов (20–10000 мкм), построенные по эмпирическим соотношениям для различных диапазонов толщин: \circ — ≤ 100 мкм [28], \square — 100–1000 мкм [29] и Δ — ≥ 1 мм [30].

Fig. 7. Dependences of the cooling rate on the inverse thickness (20–10000 μm) of the samples plotted using the empirical relations for various thickness ranges: \circ — ≤ 100 μm [28], \square — 100–1000 μm [29] and Δ — ≥ 1 mm [30].

между q_c и γ различны для разных классов стеклующихся материалов. Кроме этого, как показано в ряде работ (например, [19]), этот критерий некорректно отражает экспериментально наблюдаемые относительные изменения СА. Отмеченные недостатки критерия γ стимулировали поиск альтернативных термодинамических критериев, и к настоящему времени их число составляет около десятка. Все эти критерии представляют собой различные соотношения между параметрами T_g , T_{ons} и T_1 , а проведённый в работе [33] сравнительный анализ их корректности показал, что наиболее близкие к экспериментально измеренным значениям критических скоростей охлаждения даёт критерий $\gamma_m = (2T_{ons} - T_g)/T_1$ [34].

Несмотря на то, что термодинамические критерии не являются априорными, их использование позволяет существенно упростить поиск сплавов с наибольшей СА и оценить значения критических скоростей охлаждения. Исходя из сказанного, представлялось интересным сравнить экспериментально определённые значения q_c исследованных в работе сплавов с оценками на основе критериев γ и γ_m . Для этой цели в работе были проведены термографические исследования процесса плавления сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 и по полученным термограммам ДСК (рис. 8) были определены значения температур начала T_m , и завершения T_1 этого процесса (см. табл. 1). Как следует из приведённых данных, процесс перехода исследованных сплавов в жидкое состояние носит сложный многоступенчатый характер, что свидетельствует об отклонении составов от эвтектического. При этом, если температуры начала плавления всех исследованных сплавов близки и лежат в диапазоне 1173–1215 К, температуры ликвидуса, которые определяют значения термодинамических критериев, существенно (более чем на 200 К) различаются.

Рассчитанные по измеренным величинам T_g , T_{ons} и T_1 для сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 значения критериев γ составляют 0,377, 0,398 и 0,342, а γ_m — 0,609, 0,640 и 0,523 соответственно. Отметим, что значения критерия γ сплавов Fe1 и Fe2 близки к приведённым в литературе для сплавов $Fe_{76}Si_{3,3}P_{8,7}C_7B_5$ (0,379) и $Fe_{73}Mo_3Si_{3,3}P_{8,7}C_7B_5$ (0,390) [17], критические толщины прутков которых составляют 1 и 5 мм соответственно, что свидетельствует о корректности проведённых оценок. Из приведённых выше соотношений и данных табл. 1 следует, что различия значений критериев γ и γ_m , отражающие относительную СА исследованных сплавов, обусловлены, прежде всего, различиями температур ликвидуса, более высокие значения которых указывают на значительное отклонение состава сплава от эвтектического. Более существенное влияние температуры ликвидуса на СА исследованных сплавов подтверждается и корреляцией с экспериментальными данными упомянутого выше отношения T_g/T_1 [31] (Fe1 — 0,586, Fe2 — 0,614 и Fe3 — 0,509), которое представляет собой количественное выражение известного принципа «глубо-

кой эвтектики» для априорного поиска аморфизирующихся сплавов.

Для количественных прогнозов СА были использованы эмпирические соотношения между критериальными значениями γ и γ_m и критическими скоростями охлаждения расплавов, построенные по экспериментальным данным в работе [33] в форме $q_c(\gamma) = 1,333 \cdot 10^{21} \times \exp(-113,138\gamma)$ и $q_c(\gamma) = 3,947 \cdot 10^{14} \exp(-43,802\gamma_m)$. Рассчитанные по этим соотношениям значения q_c по критерию γ для сплавов Fe1, Fe2 и Fe3 составили соответственно 405, 108 и $2,1 \cdot 10^4$ К/с, а по критерию γ_m — $1,01 \cdot 10^3$, 262 и $4,5 \cdot 10^4$ К/с (табл. 1). Как следует из этих оценок, оба критерия (с учётом экспериментальных погрешностей) предсказывают физически разумные значения критических скоростей охлаждения для исследованных сплавов, однако значения q_c , для сплавов Fe1 и Fe2, рассчитанные по критерию γ_m , заметно ближе к экспериментальным оценкам $q_c^{эк}$, что согласуется с результатами работы [33]. Расчётные значения $q_c(\gamma)$ и $q_c(\gamma_m)$ для сплава Fe3 значительно выше ($2,1 \cdot 10^4$ и $4,5 \cdot 10^4$ К/с соответственно), а оценки D_c образцов из этого сплава, проведённые по зависимости $q(D)$ (рис. 7), дают значения толщин 161 и 103 мкм соответственно. Получение образцов в этом диапазоне толщин, который является переходным между процессом спиннингования расплава и литьём в металличе-

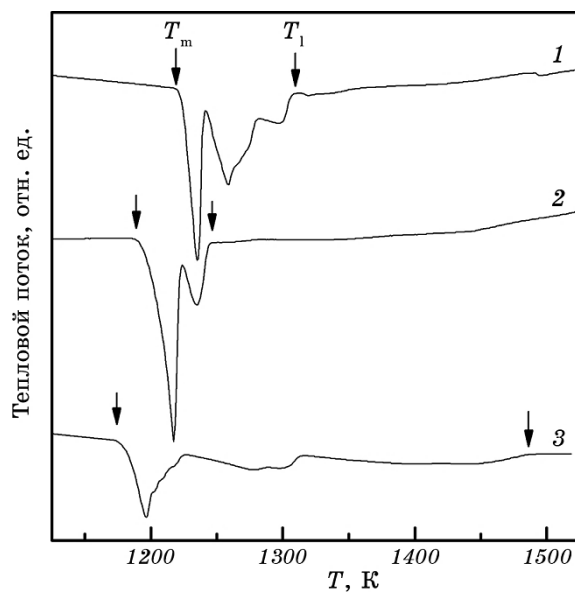


Рис. 8. Термограммы ДСК плавления сплавов при нагреве со скоростью 20 К/мин: 1 — Fe1, 2 — Fe2 и 3 — Fe3.

Fig. 8. DSC thermograms of melting of the alloys obtained at a heating rate of 20 K/min: 1—Fe1, 2—Fe2, and 3—Fe3.

ские изложницы, технологически сложно, поэтому экспериментальная оценка q_c для сплава Fe3 не проводилась.

Установленная в работе возможность получения объёмных образцов с аморфной структурой из сплавов на основе Fe, химические составы которых могут быть сформированы из промышленного сырья, и в условиях, близких к используемым в практике литейного производства, имеет важное прикладное значение. С другой стороны, значения критической толщины исследованных в работе сплавов ниже приведённых выше характеристик, достигнутых в аморфных образцах сплавов на основе системы Fe-(ПМ)-(C, P, B, Si) [17–21] по несколько иным технологиям приготовления сплавов и литья. Несмотря на последнее обстоятельство, результаты настоящей работы свидетельствуют о возможности увеличения критической толщины отливок с аморфной структурой из сплавов на основе Fe, приготовленных из промышленного сырья, путём использования (i) сплавов с составами, близкими к эвтектическим, (ii) сплавов, в которых формирование первичной фазы при охлаждении расплава подавляется при относительно малых ($\cong 10^2$ К/с) скоростях охлаждения или (iii) флюсов, подавляющих процесс гетерогенного зарождения [10].

4. ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что сплавы $Fe_{69}Mn_1Mo_4Cr_2C_7P_{10}B_5Si_2$ и $Fe_{55}Ni_8Co_6Mo_4Cr_2V_1Al_2P_9C_6B_5Si_2$ могут быть получены в аморфном состоянии путём литья в медный кокиль в форме пластинок, максимальная толщина которых составляет приблизительно 0,5 и 2 мм соответственно, в то время как аморфное состояние в сплаве $Fe_{50,0}Ni_{19,0}Cr_{6,5}Mo_{1,5}V_1B_{14,1}C_{2,5}P_{4,4}Si_1$ было зафиксировано лишь в быстроохлаждённых лентах толщиной 25 мкм, полученных методом спиннингования расплава.

2. Путём обобщения известных из литературы эмпирических зависимостей скорости охлаждения от толщины образцов в диапазоне 0,02–75 мм, затвердевающих в контакте с металлическими подложками, построен обобщённый график, с помощью которого установлено, что критические скорости охлаждения объёмно аморфизирующихся сплавов $Fe_{69}Mn_1Mo_4Cr_2C_7P_{10}B_5Si_2$ и $Fe_{55}Ni_8Co_6Mo_4Cr_2V_1Al_2P_9C_6B_5Si_2$ составляют соответственно 3150 и 303 К/с.

3. Оценки критических скоростей охлаждения исследованных в работе сплавов с помощью термодинамических критериев γ и γ_m , рассчитанных с использованием экспериментально измеренных значений T_g , T_{ons} и T_1 , дали значения q_c для сплава $Fe_{69}Mn_1Mo_4Cr_2C_7P_{10}B_5Si_2$ 405 и $1,01 \cdot 10^3$ К/с, сплава $Fe_{55}Ni_8Co_6Mo_4Cr_2V_1Al_2P_9C_6B_5Si_2$ — 108 и 262 К/с и для сплава $Fe_{50,0}Ni_{19,0}Cr_{6,5}Mo_{1,5}V_1B_{14,1}C_{2,5}P_{4,4}Si_1$ — $2,1 \cdot 10^4$ и $4,5 \cdot 10^4$ К/с соответственно. Разумное согласие экспериментально

установленных значений q_c с рассчитанными по критерию γ_m свидетельствует о возможности его использования для прогнозирования склонности сплавов на основе Fe к объёмной аморфизации.

4. Из результатов проведённого анализа следует, что основным фактором, определяющим СА сплавов на основе Fe, является близость состава сплава к эвтектическому.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственным агентством по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 гг. (договор № НН/247-2012).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, *Nature*, **187**: 869 (1960).
2. H. Warlimont, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**: 61 (2001).
3. D. Raskin and C. H. Smith, *Amorphous Metallic Alloys* (Ed. F. E. Luborsky) (London: Butterworths: 1983), p. 381.
4. M. F. Ashby and A. L. Greer, *Scripta Mater.*, **54**: 321 (2006).
5. H. Gleiter, *Acta Mater.*, **56**: 5875 (2008).
6. Ю. К. Ковнеристый, Э. К. Осипов, Е. А. Трофимова, *Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов* (Москва: Наука: 1983).
7. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
8. J. Schroers, *Adv. Mater.*, **22**: 1566 (2010).
9. A. Inoue, Y. Shinohara, and J. S. Gook, *Mater. Trans.*, **36**: 1427 (1995).
10. T. D. Shen and R. B. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.*, **75**: 49 (1999).
11. V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet, V. M. Keppens, R. Taylor, and G. Petculescu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**: 1131 (2003).
12. Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, and W. D. Porter, *Phys. Rev. Lett.*, **92**: 245503 (2004).
13. A. Inoue, B. L. Shen, and C. T. Chang, *Intermetallics*, **14**: 936 (2006).
14. S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, *Acta Mater.*, **50**: 489 (2002).
15. V. Ponnambalam, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, *J. Mater. Res.*, **19**: 1320 (2004).
16. J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, and G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 151907 (2005).
17. Z. B. Jiao, H. X. Li, J. E. Gao, Y. Wu, and Z. P. Lu, *Intermetallics*, **19**: 1502 (2011).
18. H. X. Li, S. L. Wang, S. Yi, Z. B. Jiao, Y. Wu, and Z. P. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 2833 (2009).
19. H. Li, S. Yi, and H. S. Sohn, *J. Mater. Res.*, **22**: 164 (2007).
20. H. X. Li, K. B. Kim, and S. Yi, *Scripta Mater.*, **56**: 1035 (2007).
21. H. X. Li, H. Y. Jung, and S. Yi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 241 (2008).
22. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
23. J. Fornell, S. Gonsales, E. Rossinyol, S. Surinach, M. D. Baró, D. V. Louzguine-Luzgin, J. H. Perepezko, J. Sort, and A. Inoue, *Acta Mater.*, **58**, Iss. 19: 6256

- (2010).
24. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
 25. G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, Yu. V. Kir'janov, D. V. Matveev, V. V. Molokanov, and I. I. Zver'kova, *J. Non-Cryst. Solids*, **288**: 121 (2001).
 26. A. L. Greer, *Acta Metallurgica*, **30**: 171 (1982).
 27. R. C. Ruhl, *Mater. Sci. Eng.*, **1**: 313 (1967).
 28. V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, and S. G. Rassolov, *Mater. Sci. Eng. A*, **323**: 91 (2002).
 29. А. Б. Лысенко, Г. В. Борисова, О. Л. Кравец, *Физика и техника высоких давлений*, **14**: 44 (2004).
 30. A. Inoue and A. Takeuchi, *Mater. Trans.*, **43**: 1892 (2002).
 31. D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, **10**: 473 (1969).
 32. Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.*, **50**: 3501 (2002).
 33. Sh. Guo, Z. P. Lu, and C. T. Liu, *Intermetallics*, **18**: 883 (2010).
 34. X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, *J. Appl. Phys.*, **101**: 086108 (2007).

REFERENCES

1. W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, *Nature*, **187**: 869 (1960).
2. H. Warlimont, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**: 61 (2001).
3. D. Raskin and C. H. Smith, *Amorphous Metallic Alloys* (Ed. F. E. Luborsky) (London: Butterworths: 1983), p. 381.
4. M. F. Ashby and A. L. Greer, *Scripta Mater.*, **54**: 321 (2006).
5. H. Gleiter, *Acta Mater.*, **56**: 5875 (2008).
6. Yu. K. Kovneristyy, E. K. Osipov, and E. A. Trofimova, *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Sozdaniya Amorfnykh Metallicheskih Splavov* [Physical and Chemical Bases of Creation of Amorphous Metal Alloys] (Moscow: Nauka: 1983) (in Russian).
7. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
8. J. Schroers, *Adv. Mater.*, **22**: 1566 (2010).
9. A. Inoue, Y. Shinohara, and J. S. Gook, *Mater. Trans.*, **36**: 1427 (1995).
10. T. D. Shen and R. B. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.*, **75**: 49 (1999).
11. V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet, V. M. Keppens, R. Taylor, and G. Petculescu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**: 1131 (2003).
12. Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, and W. D. Porter, *Phys. Rev. Lett.*, **92**: 245503 (2004).
13. A. Inoue, B. L. Shen, and C. T. Chang, *Intermetallics*, **14**: 936 (2006).
14. S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, *Acta Mater.*, **50**: 489 (2002).
15. V. Ponnambalam, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, *J. Mater. Res.*, **19**: 1320 (2004).
16. J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, and G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 151907 (2005).
17. Z. B. Jiao, H. X. Li, J. E. Gao, Y. Wu, and Z. P. Lu, *Intermetallics*, **19**: 1502 (2011).
18. H. X. Li, S. L. Wang, S. Yi, Z. B. Jiao, Y. Wu, and Z. P. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 2833 (2009).
19. H. Li, S. Yi, and H. S. Sohn, *J. Mater. Res.*, **22**: 164 (2007).
20. H. X. Li, K. B. Kim, and S. Yi, *Scripta Mater.*, **56**: 1035 (2007).

21. H. X. Li, H. Y. Jung, and S. Yi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 241 (2008).
22. Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya* [Crystallography, X-Ray and Electron Microscopy] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
23. J. Fornell, S. Gonsales, E. Rossinyol, S. Surinach, M. D. Baró, D. V. Louzguine-Luzgin, J. H. Perepezko, J. Sort, and A. Inoue, *Acta Mater.*, **58**, Iss. 19: 6256 (2010).
24. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
25. G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, Yu. V. Kir'janov, D. V. Matveev, V. V. Molokanov, and I. I. Zver'kova, *J. Non-Cryst. Solids*, **288**: 121 (2001).
26. A. L. Greer, *Acta Metallurgica*, **30**: 171 (1982).
27. R. C. Ruhl, *Mater. Sci. Eng.*, **1**: 313 (1967).
28. V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, and S. G. Rassolov, *Mater. Sci. Eng. A*, **323**: 91 (2002).
29. A. B. Lysenko, G. V. Borisova, and O. L. Kravets, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **14**: 44 (2004) (in Russian).
30. A. Inoue and A. Takeuchi, *Mater. Trans.*, **43**: 1892 (2002).
31. D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, **10**: 473 (1969).
32. Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.*, **50**: 3501 (2002).
33. Sh. Guo, Z. P. Lu, and C. T. Liu, *Intermetallics*, **18**: 883 (2010).
34. X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, *J. Appl. Phys.*, **101**: 086108 (2007).