

# Микроскопический механизм влияния композиционного и топологического порядков металлических стекол на сопротивление пластическому сдвигу

А. С. Бакай<sup>1</sup>, В. З. Бенгус<sup>2</sup>, П. Дугай<sup>3</sup>, Е. Д. Табачникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины  
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

<sup>2</sup> *Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47*

<sup>3</sup> *Institute of Physics of Slovakia Academy of Sciences, 9, Dubravska cesta, 84228, Bratislava, Slovakia  
E-mail: bengus@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 30 мая 1997 г.

При варьировании композиционного и топологического порядков в металлических стеклах  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  ( $x = 15, 17, 19, 21, 25, 30, 40, 50, 64$  ат.%) за счет изменения химического состава обнаружены особенности (минимумы) критического напряжения катастрофического пластического сдвига при  $x = 21$  и  $40$  ат.%, что близко к рациональным соотношениям 3:1 и 1:1 атомных концентраций Fe и Co, которые рассматриваются как стехиометрические для образования нанокластеров с большой средней энергией связи. Изменение атомной структуры межкластерных границ рассматривается как микроскопический механизм влияния композиционного и топологического порядков на сопротивление пластическому сдвигу. Оценено различие концентраций совпадающих узлов на межкластерных границах в металлических стеклах стехиометрических и нестехиометрических составов.

При варіюванні композиційного і топологічного порядків в металевих стеклах  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  ( $x = 15, 17, 19, 21, 25, 30, 40, 50, 64$  ат.%) за рахунок зміни хімічного складу виявлено особливості (мінімуми) критичного напруження катастрофічного пластичного зсуву при  $x = 21$  і  $40$  ат.%, що близько до раціональних співвідношень 3:1 і 1:1 атомних концентрацій Fe і Co, котрі вважаються за стехіометричні для виникнення нанокластерів з великою середньою енергією зв'язку. Зміння атомної структури міжкластерових меж розглядається як мікроскопічний механізм впливу композиційного і топологічного порядків на опір пластичному зсуву. Оцінено відміну концентрацій збіжних вузлів на міжкластерових межах в металевих стеклах стехіометричних і нестехіометричних складів.

PACS: 62.90.+k, 68.35.Gy, 81.05.Kf, 61.43.Er

## 1. Введение

Атомная структура тела определяет его механические свойства. Однако установление связи механических свойств с атомной структурой для структурно неупорядоченных аморфных систем, в частности для металлических стекол, пока затруднительно. Это обусловлено тем, что атомная структура композиционного и топологического порядков в металлических стеклах

недостаточно изучена. При помощи высокоразрешающей электронной микроскопии разнообразных металлических стекол [1–4] обнаружены области среднего порядка размерами 1–3 нм, а методом ионно-полевой микроскопии установлено [5,6], что металлические стекла обладают поликластерной структурой. Поликластеры, образованные некристаллическими упорядоченными нанокластерами (размером до 10 нм), разделены

межкластерными границами, однако детали атомной структуры нанокластеров и межкластерных границ не установлены. Поскольку механические свойства твердых тел весьма чувствительны к деталям атомной структуры (характеру локального упорядочения, плотности точечных и протяженных дефектов), изучение этих свойств представляется эффективным средством исследования дефектов атомной структуры.

Ранее предполагалось, что металлические стекла являются однородными некристаллическими твердыми растворами, представляющими собой хаотические атомные смеси. Если это предположение верно, то свойства металлических стекол должны монотонно изменяться с изменением состава. Если же металлические стекла обладают нанокластерной субструктурой с ближним и промежуточным упорядочением, то немонотонное изменение упорядочения нанокластеров и структуры межкластерных границ при монотонном изменении химического состава могут привести к немонотонному изменению макроскопических свойств металлического стекла. В частности, при композициях, близких к стехиометрическим составам кристаллических аналогов, следует ожидать увеличения локального композиционного и топологического упорядочения и, как следствие, увеличения средней энергии связи атомов в нанокластерах. При этом структурная релаксация границ затрудняется и должна увеличиваться концентрация несопадающих узлов на межкластерных границах \*. Таким образом, формирование «сильных» кластеров (при квазистехиометрических составах) сопровождается образованием «слабых» границ.

Первые шаги в установлении корреляции между атомной структурой (композиционный и топологический порядки) и свойствами металлических стекол выполнены путем сопоставления макроскопических свойств металлических стекол определенных «стехиометрических» составов и стекол с далекими от «стехиометрических» составами [9–11].

Попытки теоретического расчета этих «стехиометрических» составов пока не предпринимались. Качественное рассмотрение показало, что в бинарных металлических стеклах

«сильными» нанокластерами должны обладать металлические стекла эвтектических составов [9]. Это представление подтвердилось на примере металлических стекол системы Fe–B, где для стекла эвтектического состава  $Fe_{83}B_{17}$  обнаружены особенности на концентрационных зависимостях ряда физических свойств. В частности, обнаружены узкие (по концентрации) и глубокие минимумы величин прочности, которые объясняются высокой средней энергией связи атомов в нанокластерах и большой разупорядоченностью межкластерных границ [9,10].

Ввиду достаточно высокой объемной плотности межкластерных границ (при размерах нанокластеров  $\sim 10$  нм примерно 5% атомов материала принадлежит граничным слоям) именно они, их структура и сопротивление пластическому сдвигу, играют определяющую роль в механических свойствах металлических стекол. Минимум критического напряжения катастрофического пластического сдвига  $\sigma_{fp}$ , свойственный «слабым» межкластерным границам в эвтектическом металлическом стекле, оказался наиболее ярко выраженным по сравнению с особенностями других свойств [9,10]. Аналогичные особенности физических свойств должны наблюдаться и для других металлических стекол, образованных «сильными» нанокластерами.

С целью установления связи между микроскопическим строением и механическими свойствами металлических стекол на основе предложенных представлений, а также поиска новых металлических стекол, в которых композиционный и топологический порядки приводят к образованию «сильных» нанокластеров, мы предприняли систематическое исследование концентрационной зависимости  $\sigma_{fp}$  в металлических стеклах системы  $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ , варьируя состав металлической подсистемы. Оказалось, что по крайней мере два состава в изученной системе, а именно  $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$  и  $Fe_{45}Co_{40}B_{15}$ , обнаруживают особенности (минимумы  $\sigma_{fp}$ ), свойственные металлическим стеклам с такими композиционным и топологическим порядками, которые приводят к «сильным» нанокластерам. Изложению этих результатов посвящена данная статья.

\* Несовпадающие узлы как точечные дефекты присущи как межкуристаллическим, так и межкластерным границам [7,8]

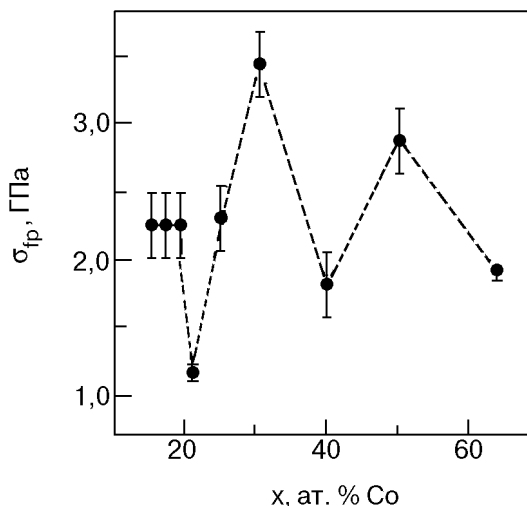


Рис. 1. Концентрационная зависимость критического напряжения катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$  металлических стекол  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  при 300 К.

## 2. Материалы и методы

Металлические стекла системы  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  ( $x = 15, 17, 19, 21, 25, 30, 40, 50, 64$  ат.%) были приготовлены методом быстрой закалки расплава на вращающемся барабане (planar flow casting) в Институте физики Академии наук Словакии (Братислава). Они имели форму лент шириной 10 мм и толщиной около 30 мкм. Аморфное состояние лент было проверено с помощью рентгеновской дифрактометрии. Критическое напряжение катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$  было измерено при 300 К при растяжении образцов с рабочей длиной 20 мм со скоростью деформации  $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  на деформационной машине жесткостью 10 кН/мм. Отдельные необходимые измерения были выполнены при 4,2 К. Каждая экспериментальная точка для  $\sigma_{fp}$  получена усреднением результатов измерений на пяти образцах. Морфологию поверхностей разрушения наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESLA BS-300.

## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Концентрационная зависимость критического напряжения катастрофического сдвига

Зависимость критического напряжения катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$  металлических стекол  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  при 300 К от концентрации кобальта показана на рис. 1. Видны два минимума  $\sigma_{fp}$ : при  $x = 21$  и 40 ат. % Co. Эти концентрации почти совпадают с точками 3:1 и 1:1 отношений атомных концентраций железа и кобальта. Точка  $x = 64$  2), поскольку свидетельствуют о том, что эти

Рис. 2. Изображение поверхности катастрофического пластического сдвига и разрушения при одноосном растяжении ленты металлического стекла  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$  при 300 К, полученное с помощью сканирующего электронного

ат. % Co, близкая к соотношению атомов железа и кобальта 1:3, также дает малую величину  $\sigma_{fp}$ , но невозможно утверждать, что она отвечает минимуму, поскольку при больших концентрациях данные отсутствуют.

На рис. 1 указан разброс  $\delta\sigma_{fp}$  экспериментально измеренных величин  $\sigma_{fp}$  металлических стекол всех изученных концентраций. Оказалось, что для концентраций 21 и 64 ат. % Co, приблизительно отвечающих отношениям 3:1 и 1:3 концентраций железа и кобальта, величины  $\delta\sigma_{fp}$  составляют лишь  $\pm (60-100)$  МПа (приблизительно размеры точек на графике); в то же время для других концентраций кобальта величины  $\delta\sigma_{fp}$  составляют  $\pm (350-400)$  МПа, т.е. в несколько раз больше, чем для упомянутых двух концентраций.

### 3.2. Пластичный (вязкий) характер разрушения металлических стекол всех изученных составов

Металлические стекла всех изученных составов (включая и вышеуказанные, отвечающие 21, 40 и 64 ат. % Co) претерпевали вязкое сдвиговое разрушение, о чем свидетельствуют фрактографические наблюдения: морфология поверхности катастрофического пластического сдвига и разрушения всегда представляла собой так называемый «венный» узор, образующийся вследствие менисковой нестабильности при разрыве «квазижидкого» [12] (сверхпластичного [13]) слоя, возникающего вдоль поверхности катастрофического пластического сдвига вследствие локального адиабатического разогрева [14,15]. Такие наблюдения особенно существенны для составов, отвечающих минимумам  $\sigma_{fp}$  (рис. 1), поскольку свидетельствуют о том, что эти

минимумы не являются следствием хрупкого разрушения, которое, как известно, приводит к малым разрушающим напряжениям [16,17], а обусловлены пониженным сопротивлением пластическому сдвигу и вязкому разрушению.

### 3.3. Изменение критического напряжения катастрофического сдвига при понижении температуры

В табл. 1 представлены величины критического напряжения катастрофического сдвига при 300 и 4,2 К для металлических стекол  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{19}\text{B}_{15}$ . Видно, что при понижении температуры от 300 до 4,2 К для первого состава, отвечающего минимуму  $\sigma_{fp}$ , эта величина возросла незначительно (на 8%), то время как для второго состава, не совпадающего с минимумом,  $\sigma_{fp}$  увеличивается в несколько раз больше (на 32%).

Таблица 1

Критические напряжения катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$  при 300 и 4,2 К для металлических стекол  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{66}\text{Co}_{19}\text{B}_{15}$

T, К	$\sigma_{fp}$ , ГПа	
	$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{66}\text{Co}_{19}\text{B}_{15}$
300	1,2	2,2
4,2	1,3	2,9

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Особенности концентрационных зависимостей механических свойств металлических стекол

Как известно, композиционное упорядочение, образование сверхструктур или интерметаллических соединений определенного стехиометрического состава определяют немонотонные зависимости структуры и свойств кристаллических сплавов от состава [18,19].

Существование особенностей концентрационных зависимостей свойств для металлических стекол, как отмечалось, не является очевидным *a priori*. Это свидетельствует о том, что металлические стекла не являются неупорядоченной однородной атомной смесью компонентов и в их атомной структуре существуют упорядоченные атомные конфигурации, свойства которых зависят от концентрации компонентов. В частности, об этом свидетельствуют особенности концентрационных зависимостей критического напряжения катастрофического пластического сдвига металлических стекол, обнаруженные при изучении систем  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  [9,10] и  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$

, а именно, минимумы  $\sigma_{fp}$  при некоторых специальных концентрациях  $x$ , а также максимумы модуля сдвига в металлических стеклах  $\text{Ni}_{100-x}\text{Zr}_x$  для составов, отвечающих интерметаллидам в кристаллическом состоянии [20]. Это согласуется с упомянутым ранее наличием композиционного и топологического порядков в металлических стеклах и уже установленным [1–7] нанокластерным характером их атомной структуры.

Наличие «сильных» нанокластеров в эвтектическом сплаве (например,  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ ) представляется естественным, так как в эвтектическом расплаве именно некристаллические кластеры с большой средней энергией связи атомов препятствуют кристаллизации до наименьшей возможной температуры (эвтектической температуры). Такое представление находится в согласии с установленными еще Юм-Розери и Андерсоном [21] стехиометриями бинарных эвтектик.

По-видимому, причины образования «сильных» нанокластеров в тройных металлических стеклах  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  при рациональных соотношениях атомных концентраций железа и кобальта те же, что и причины композиционного упорядочения в бинарных кристаллических сплавах Fe–Co при стехиометрических соотношениях 3:1, 1:1 и 1:3 атомных концентраций Fe и Co [22]. Выигрыш в энергии связи при этом перекрывает повышение свободной энергии за счет уменьшения энтропии смешения и конфигурационной энтропии.

Совокупность всех этих результатов показывает, что ближнее композиционное упорядочение происходит при формировании стекол в отсутствие дальнего упорядочения. Композиционное и сопровождающее его топологическое упорядочение понижают конфигурационную энтропию и увеличивают среднюю энергию связи атомов в кластерах. Понижение конфигурационной энтропии уменьшает число возможных атомных конфигураций в межкластерном граничном слое, а увеличение энергии связи атомов в кластерах делает последние более жесткими. Оба эти явления подавляют структурную релаксацию граничных слоев. Кроме того, на межкластерных границах неизбежно нарушается композиционный порядок. Это и приводит к разупрочнению, т. е. к «ослаблению» границ.

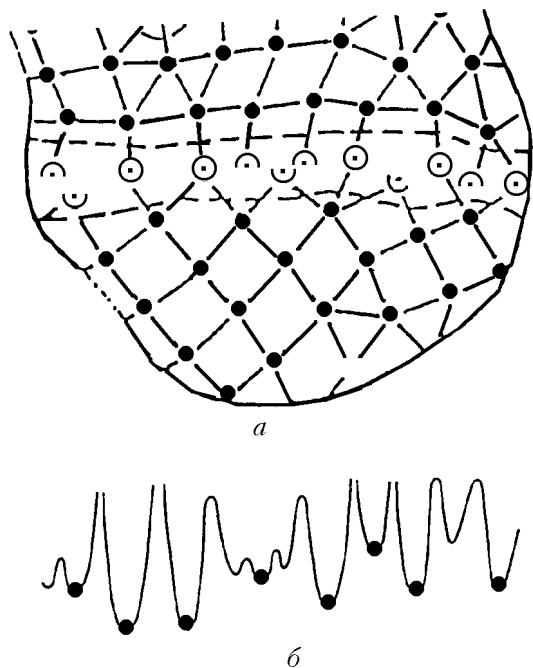


Рис. 3. *a* – Схема двумерного поликластера с межкластерной границей (отмечена штриховыми линиями):  $\odot$  – совпадающие узлы;  $\ominus$  – несовпадающие узлы на межкластерной границе;  $\bullet$  – регулярные узлы граничащих локально регулярных кластеров. *б* – Соответствующий потенциальный рельеф вдоль межкластерной границы [25].

#### 4.2. Микроскопический механизм влияния композиционного и топологического порядков на критическое напряжение пластического сдвига

Границы играют определяющую роль в механических свойствах металлических стекол, обладающих поликластерной структурой. При высоких (близких к температуре стеклования  $T_g$ ) температурах и малых напряжениях происходит диффузионно-вязкое течение поликластеров, подобное течению поликристаллов по механизму Кобле [23]. При этом, как показано Лифшицем [24], важны как граничная диффузия атомов, так и скольжение по границам. При низких же температурах, когда диффузия подавлена, основным механизмом пластической деформации является скольжение.

В металлических стеклах внутренними поверхностями раздела являются границы между кластерами [7], образующими структуру металлического стекла. При низкотемпературной (неоднородной) деформации начинающееся скольжение по межкластерным границам приобретает характер неустойчивого катастрофического процесса вследствие локального термического разупрочнения в полосе адиабатического пластического сдвига [14,15], что

приводит к сдвиговому разрушению металлического стекла.

Согласно поликластерной модели аморфных тел, межкластерные границы оказывают малое сопротивление пластическому сдвигу по сравнению с объемом кластеров [8]. Это сопротивление пластическому сдвигу определяется атомной структурой межкластерных границ, а именно концентрацией  $c_c$  совпадающих узлов на этих границах и распределением локальных критических напряжений сдвига  $\sigma_c$  в этих узлах, обусловленным внутренними напряжениями. Чем меньшее количество совпадающих узлов имеется на границе между кластерами, тем меньшее сопротивление она оказывает пластическому сдвигу вдоль нее. На рис. 3 показана схема двумерного поликластера с межкластерной границей, на которой видны совпадающие и несовпадающие узлы двух граничащих локально регулярных кластеров, а также показан соответствующий потенциальный рельеф вдоль межкластерной границы [25].

Критическое напряжение пластического сдвига  $\sigma_p$  по межкластерной границе в пренебрежении термически активируемыми перестройками определяется следующим выражением [8, см. (14.46)]:

$$\sigma_p = (\langle \sigma_c \rangle - \delta_c/2)c_c \equiv \sigma_{0c}c_c, \quad (1)$$

где  $\langle \sigma_c \rangle$  – среднее локальное критическое напряжение сдвига в совпадающих узлах на межкластерной границе;  $\delta_c/2$  – полуширина распределения величин  $\sigma_c$ ;  $c_c$  – концентрация совпадающих узлов на границе кластера.

Выражение (1) справедливо при  $\delta_c \leq 2 \langle \sigma_c \rangle/3$  и  $c_c = 1 - c_{nc}$ , где  $c_{nc}$  – концентрация несовпадающих узлов на границе кластера. При  $\delta_c > 2 \langle \sigma_c \rangle/3$  для величины  $\sigma_{0c}$  можно пользоваться оценкой [8]:  $\sigma_{0c} \approx \langle \sigma_c \rangle/2$ . Таким образом,

$$\langle \sigma_c \rangle/2 < \sigma_{0c} \leq \langle \sigma_c \rangle. \quad (2)$$

Величина  $\sigma_p$  в общем случае близка к величине критического напряжения катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$ , при котором происходит сдвиговое разрушение поликластера [8]. Поэтому при оценках будем считать, что  $\sigma_p \approx \sigma_{fp}$  и имеет ту же концентрационную зависимость, что и  $\sigma_{fp}$  (см. рис. 1).

Обнаруженная концентрационная зависимость  $\sigma_p$ , как следует из (1), обусловлена зависимостями  $\sigma_{0c}$  и  $c_c$  от состава металлического стекла, а величина  $\langle \sigma_c \rangle$  должна возрастать при

композиционном упорядочении в металлической подсистеме, причем прирост этой величины может быть весьма грубо оценен как

$$\Delta\langle\sigma_c\rangle/\langle\sigma_c\rangle \sim \varepsilon_0/\varepsilon_b, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия упорядочения, а  $\varepsilon_b$  — энергия связи на атом. Обычно  $\varepsilon_b$  для металлов составляет 1,5–2 эВ, а  $\varepsilon_0 \approx k_B T_0$ , где  $T_0$  — температура упорядочения,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Для кристаллического сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$   $T_0 \approx 1000$  К [26] и, следовательно,  $\varepsilon_0 \approx 0,1$  эВ, а для сплава  $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$   $T_0 \approx 840$  К [26] и  $\varepsilon_0 \approx 0,08$  эВ. Следовательно, в результате предполагаемого композиционного упорядочения Fe и Co в  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  прирост  $\Delta\langle\sigma_c\rangle$  не превышает  $0,1 \langle\sigma_c\rangle$ .

Что касается величин  $\delta_c$  и  $c_c$ , то их изменения могут быть обусловлены не столько непосредственно композиционным упорядочением в кластерах, сколько сопровождающим его изменением структуры межкластерных границ. Величины критических напряжений катастрофического сдвига  $\sigma_{fp}$ , как видно из рис. 1, при стехиометрических составах примерно вдвое меньше, чем при близких нестехиометрических составах. Это уменьшение следует целиком отнести за счет изменения величин  $\delta_c$  и  $c_c$  вследствие изменения структуры межкластерных границ при композиционном упорядочении.

Величины  $c_c$  пока не могут быть измерены экспериментально прямыми методами электронной микроскопии высокого разрешения или ионно-полевой микроскопии. Поэтому представляет интерес сопоставление величин  $c_c$  на основе (1) для металлических стекол стехиометрических и нестехиометрических составов.

#### 4.3. Оценка соотношения концентраций совпадающих узлов на межкластерных границах металлических стекол стехиометрических и нестехиометрических составов

Обозначим через  $\sigma_p^{\min}$ ,  $\sigma_{0c}^{\min}$  и  $c_c^{\min}$  входящие в (1) величины при стехиометрическом составе, а через  $\sigma_p^{\max}$ ,  $\sigma_{0c}^{\max}$  и  $c_c^{\max}$  те же величины для ближайшего нестехиометрического состава. Тогда

$$c_c^{\min}/c_c^{\max} = (\sigma_p^{\min}/\sigma_p^{\max}) \times \\ \times ((\sigma_c^{\max}) - \delta_c^{\max}/2) / ((\sigma_c^{\min}) - \delta_c^{\min}/2). \quad (4)$$

При малых ( $\delta_c^{\min, \max} \ll 2 < \sigma_c \rangle$ ) и больших ( $\delta_c^{\min, \max} > 2 < \sigma_c \rangle/3$ ) ширинах разброса

локальных критических напряжений второй сомножитель в правой части (4) близок к единице. В этих случаях для отношения концентраций совпадающих узлов имеем следующую оценку:

$$c_c^{\min}/c_c^{\max} = (\sigma_p^{\min}/\sigma_p^{\max}) \approx 0,5. \quad (5)$$

Это случай разупрочнения межкластерных границ вследствие увеличения концентрации несовпадающих узлов при стехиометрическом составе.

Отношение  $c_c^{\min}/c_c^{\max}$  может оказаться меньшим, если композиционное упорядочение сопровождается ростом средней величины внутренних напряжений в граничном слое и, следовательно, увеличением  $\delta_c$ , если  $\delta_c^{\max} \ll \langle\sigma_c^{\max}\rangle/3$ . В этом случае разупрочнение межкластерных границ обуславливается как увеличением концентрации несовпадающих узлов, так и ростом локальных внутренних напряжений на межкластерных границах.

Очевидно, что соотношение (5) оценивает сверху величину относительного уменьшения доли совпадающих узлов вследствие композиционного упорядочения и образования «сильных» кластеров.

Следует отметить, что величины  $\sigma_p$ , которые входят в (1)–(3), относятся к температуре 0 К, а экспериментальные измерения концентрационных зависимостей  $\sigma_{fp}$  выполнены при ненулевой (300 К) температуре. Температурная зависимость  $\sigma_{fp}$  обусловлена совместным влиянием термоактивации, уменьшающей  $\sigma_{fp}$  при нагреве, и уменьшения при нагреве внутренних напряжений в совпадающих узлах, увеличивающих  $\sigma_{fp}$ . Чтобы учесть различие  $\sigma_{fp}$  при 0 и 300 К, используем данные табл. 1 для 4,2 и 300 К, откуда следует, что

$$\sigma_{fp}^{\min}(4,2\text{K})/\sigma_{fp}^{\max}(4,2\text{K}) < \sigma_{fp}^{\min}(300\text{K})/\sigma_{fp}^{\max}(300\text{K}). \quad (6)$$

Из (3) и (4) легко найти, что

$$c_c^{\min}/c_c^{\max} < (\sigma_p^{\min}/\sigma_p^{\max}) < \sigma_{fp}^{\min}(300\text{K})/\sigma_{fp}^{\max}(300\text{K}). \quad (7)$$

Тогда отношения концентраций совпадающих узлов в металлических стеклах  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  стехиометрических и нестехиометрических составов, по данным рис. 1, равны 0,52 (для  $x = 21$  и 19 ат.%) и 0,53 (для  $x = 40$  и 30 ат.%). Следовательно, межкластерные границы в металлических стеклах указанных

Оценки величин  $c_c^{\min}/c_c^{\max}$  для разных типов стехиометрий в металлических стеклах

Составы металлических стекол	Тип стехиометрии	$c_c^{\min}/c_c^{\max}$
$\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$ : $x^{\min} = 21$ ; $x^{\max} = 19$	Упорядочение в металлической подсистеме нанокластера	0,52
$\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$ : $x^{\min} = 40$ ; $x^{\max} = 30$	То же	0,53
$\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ : $x^{\min} = 17$ ; $x^{\max} = 16$	Бинарная эвтектика	0,90

стехиометрических составов содержат приблизительно вдвое меньше совпадающих узлов, чем границы в металлических стеклах близлежащих нестехиометрических составов. Таким отличием атомной структуры межкластерных границ и определяется микроскопический механизм влияния композиционного и топологического порядков на механические свойства металлических стекол.

Обнаруженные малые величины разброса экспериментально измеренных величин  $\sigma_{fp}$  для составов металлических стекол, отвечающих отношениям 3:1 и 1:3 атомных концентраций железа и кобальта, можно рассматривать как свидетельство более стандартной атомной структуры межкластерных границ в металлических стеклах этих составов.

В системе  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  отличия  $\sigma_{fp}$  для стехиометрического (эвтектического) и нестехиометрических составов не столь велики [9,10]. В рамках предложенного рассмотрения это является следствием того, что  $c_c^{\min}/c_c^{\max} < 0,9$ .

Сопоставление полученных оценок величин  $c_c^{\min}/c_c^{\max}$  для найденных стехиометрических составов разного типа позволяет высказать качественное суждение о различиях средних энергий связи в стехиометрических и нестехиометрических кластерах, обусловленных разными причинами. В табл. 2 сведены все полученные оценки для отношений концентраций совпадающих узлов на межкластерных границах в металлических стеклах стехиометрических и нестехиометрических составов.

Видно, что эти различия существенно больше в случае системы  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$ , чем  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ , что также может быть предметом последующей экспериментальной проверки.

## 5. Выводы

1. Критическое напряжение катастрофического пластического сдвига  $\sigma_{fp}$  при растяжении лент металлических стекол  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  ( $15 < x < 64$ )

измерено экспериментально при 300 К как функция состава при варьировании соотношения атомных концентраций металлических компонентов Fe и Co. Обнаружены *минимумы*  $\sigma_{fp}$  для составов с  $x = 21$  и 40 ат.%, что близко к рациональным соотношениям 3:1 и 1:1 атомных концентраций Fe и Co.

2. Эти составы интерпретируются как *стехиометрические* для формирования композиционного упорядочения в нанокластерах металлических стекол, которым отвечают большая средняя энергия связи атомов в нанокластерах и соответственно межкластерные границы с пониженной концентрацией совпадающих узлов и пониженным критическим напряжением пластического сдвига.

3. *Основной микроскопический механизм влияния* варьирования состава металлических стекол на сопротивление пластическому сдвигу состоит в изменении концентрации совпадающих узлов на межкластерных границах при изменении *композиционного и топологического порядков*.

4. Отношение *концентраций совпадающих узлов* на межкластерных границах в стехиометрических и нестехиометрических металлических стеклах для систем  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$  оценено (с учетом измерений  $\sigma_{fp}$  при 4,2 К) в рамках поликластерной модели строения аморфного твердого тела. Таким образом, представление об определяющей роли внутренних поверхностей раздела в пластичности твердых тел использовано для *предсказания различий атомной структуры межкластерных границ* в металлических стеклах стехиометрических и нестехиометрических составов.

Авторы благодарны докторам К. Чаху, Й. Мишкуфу и В. Оцелику из Института экспериментальной физики Академии наук Словакии (г. Кошице) за помощь в проведении фрактрографических наблюдений поверхностей катастрофического сдвига исследованных металлических стекол, а также признательны профессору

В. Д. Нацiku за полезные критические замечания.

1. Y. Hirotsu and R. Akada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L479 (1984).
2. K. Anazawa, Y. Hirotsu, and Y. Ichinose, *J. Non-Cryst. Solids* **156–158**, 196 (1993).
3. Y. Hirotsu, *Mater. Sci. Eng.* **A179/A180**, 97 (1994).
4. M. Matsushita, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, and T. Oikawa, *J. Electron Microsc.* **45**, 105 (1996).
5. A. S. Bakai, V. B. Kulko, I. M. Mikhailovskij, and O. A. Velikodnaya, *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 315 (1995).
6. Л. И. Федорова, И. М. Михайловский, В. А. Ксенофонтов, П. Я. Полтинин, *ЖТФ* **64**, 177 (1994).
7. A. S. Bakai, *Topics in Applied Physics* **72**, Glassy Metals III, H. Beck and H.-J. Gunterodt (eds.), Springer, Berlin (1994), p. 209.
8. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Госэнергоатомиздат, Москва (1987).
9. V. Z. Bengus, P. Duhaj, E. B. Korolkova, E. D. Tabachnikova, A. V. Golik, and S. I. Tarapov, *Low Temperature Physics* **20**, 853 (1994).
10. V. Z. Bengus, P. Duhaj, E. D. Tabachnikova, V. P. Popov, T. A. Lobkovskaya, A. V. Golik, and S. I. Tarapov, *Materials Science Forum* **225–227**, 21 (1996).
11. W. Weiss and H. Alexander, *J. Phys. F: Metal Phys.* **17**, 1983 (1987).
12. A. S. Argon, in: *Glass Science and Technology* **5**, Academic Press, New York (1980), p. 79.
13. V. Bengus, E. Tabachnikova, K. Csach, J. Miskuf, and V. Ocelik, *Scripta Mater.* **35**, 781 (1996).
14. V. Z. Bengus, E. D. Tabachnikova, S. E. Shumilin, Y. I. Golovin, M. V. Makarov, A. A. Shibkov, J. Miskuf, K. Csach, and V. Ocelik, *Int. J. Rapid Solidification* **8**, 21 (1993).
15. E. D. Tabachnikova, V. Z. Bengus, and V. V. Molokanov, *Materials Science Forum* **225–227**, Part 1, 107 (1996).
16. V. Z. Bengus, E. D. Tabachnikova, and V. I. Startsev, *Phys. Status Solidi* **A81**, K11 (1984).
17. Е. Д. Табачникова, *Физика металлов и металловедение* **64**, 1205 (1987).
18. R. M. White and T. H. Geball, *Long Range Order in Solids*, N. Y., Academic Press Inc. (1979).
19. Н. С. Курнаков, С. Жемчужный, М. Заседателев, *Иzv. Санкт-Петерб. Политехн. Ин-та* **22**, 487 (1914).
20. J. B. Rubin and R. B. Schwarz, *Phys. Rev.* **B50**, 795 (1994).
21. W. Hume-Rothery and E. Anderson, *Philos. Mag.* **5**, 383 (1960).
22. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, Физматгиз, Москва (1958).
23. R. Coble, *J. Appl. Phys.* **34**, 1679 (1963).
24. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **44**, 1349 (1963).
25. A. S. Bakai, *Materials Science Forum* **123–125**, 145 (1993).
26. А. Е. Вол, *Строение и свойства двойных металлических систем*, т. 2, Физматгиз, Москва (1962).

### Microscopic mechanism of influence of composition and topology orders of metal glasses on plastic shear resistance

A. S. Bakai, V. Z. Bengus, P. Duhaj, and E. D. Tabachnikova

When varying the composition and topology orders in the  $\text{Fe}_{85-x}\text{Co}_x\text{B}_{15}$  metal glasses ( $x = 15, 17, 19, 21, 25, 30, 40, 50, 64$  at. %) through changing chemical composition, we observed some singularities (minima) in the critical stress of the catastrophic plastic shear for  $x = 21$  and 40 at. %, which are close to the rational ratio 3:1 and 1:1 of Fe and Co atomic concentrations. These are considered as stoichiometric ones for nanoclusters of the high mean binding energy to be formed. The variation of an atomic structure of intercluster boundaries is thought to be a microscopic mechanism of the effect of composition and topology orders on plastic shear resistance. Differences in the concentration of the coincident nodes in the intercluster boundaries are determined for metal glasses of stoichiometric and nonstoichiometric compositions.