

PACS numbers: 46.25.Cc, 61.43.Dq, 62.20.-x, 62.25.+g, 75.50.Kj, 75.50.Tt, 75.60.Ej

## Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах

А. П. Шпак, А. Я. Нечитайло\*, Л. Ю. Куницька\*\*, Д. С. Леонов\*,  
Л. Г. Дзюба\*, М. Ю. Барабаш\*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

*\*\*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Розглянуто дефекти атомового і локального рівнів будови аморфних матеріалів. Відзначено, що неоднорідності атомового рівня — невід’ємна частина аморфної структури. Розглянуто дефекти мікроскопічного і макроскопічного рівнів будови та неоднорідності, які вносяться технологією гартування. Встановлено зв’язок напружень і структурних неоднорідностей. Виконано оцінку напружень першого і другого роду та характеру впливу їх на фізичні властивості матеріалу при тепловій й механічній дії.

Defects of atomic and local levels of amorphous material structure are considered. As noted, the heterogeneities of local level are inalienable part of amorphous structure. Defects of microscopic and macroscopic levels of structure as well as heterogeneities introduced by quenching technology are considered. The relation between stresses and structure heterogeneities is ascertained. Estimations of stresses of the first and second types and their influence on physical properties of material in the case of thermal and mechanical treatment are carried out.

Рассмотрены дефекты атомного и локального уровней строения аморфных материалов. Отмечено, что неоднородности атомного уровня — неотъемлемая часть аморфной структуры. Рассмотрены дефекты микроскопического и макроскопического уровня строения и неоднородности, вносимые технологией закалки. Установлена связь напряжений и структурных неоднородностей. Проведена оценка напряжений первого и второго рода и характера их влияния на физические свойства материала при

тепловом и механическом воздействии.

**Ключові слова:** аморфні й нанокристалічні матеріали, напруження, дефекти структури.

(Отримано 12 січня 2008 р.)

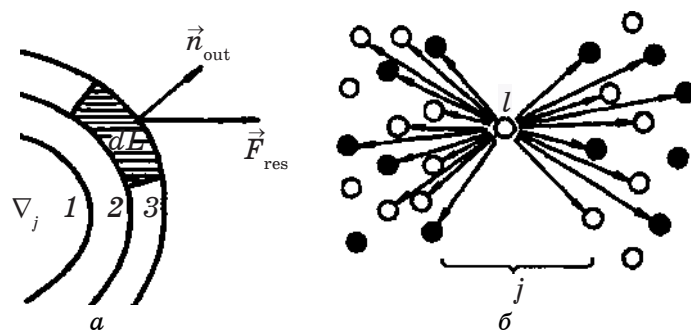
## 1. ВСТУП

При описі властивостей аморфних стопів (АС) необхідно враховувати наявність у них мікрооб'ємів, що істотно відрізняються за густиною, складом, структурними параметрами від середніх значень цих величин по макрооб'єму, визначених різними методами [1–10]. Це обумовлено тим, що формування АС здійснюється за нерівноважних умов значних градієнтів температури  $\nabla T = 10^6\text{--}10^8$  К/м та високих швидкостей охолодження розтопу  $dT/dt = 10^4\text{--}10^8$  К/с [3, 4, 11]. Внаслідок цього розподіл величини та характеру орієнтації сил міжатомової взаємодії не є однорідним, а діючі в деякому об'ємі середні сили залежать від розмірів області усереднення та їх просторового розташування. Ці сили визначають внутрішні напруження в розглянутому об'ємі матеріалу. Електронно-мікроскопічними дослідженнями [3–5], а також експериментами з малокутового рентгенівського розсіяння [12–18] встановлено наявність в АС структурних і концентраційних неоднорідностей та флюктуації густини в межах 2–10%. Розміри, форма та орієнтація просторових неоднорідностей визначаються переважно кінетикою гартування розтопу, релаксаційними процесами та силами міжатомової взаємодії.

Мета даної роботи — встановлення зв'язку між напруженнями та структурними особливостями аморфних стопів, одержаних швидким гартуванням з розтопу та плазмово-дуговим напорошенням.

## 2. ФІЗИЧНИЙ МОДЕЛЬ

Розглянемо структурну неоднорідність, яка знаходиться в аморфній матриці. Нерівномірний розподіл атомів призводить до виникнення в «граничній» області некомпенсованих сил та, відповідно, пружних напружень у середині неоднорідності та у матриці. Для їх оцінки розіб'ємо граничну область ( $L_i$ ) на шари рівної товщини, величина яких визначається середньою міжатомовою відстанню  $\langle r_{at} \rangle$  (рис. 1). При цьому кількість атомів сорту  $\alpha$  ( $\alpha = A, B, \dots$ ) у шарі з номером  $\nu$  дорівнює  $N_\nu^{\alpha_i} = S_\nu \rho_\nu^{\alpha_i}$ , де  $i$  — номер неоднорідності;  $S_\nu$  — площа середньої поверхні шару  $\nu$ ,  $\rho_\nu^{\alpha_i}$  — густина атомів сорту  $\alpha_i$  у шарі  $\nu$ . Припустимо, що атоми першого шару взаємодіють лише з атомами внутрішньої області ( $V_i$ ), що прилягають до межі, і з атомами шару 2, атоми шару 2 — з атомами шарів 1 й 3 і т.д. Таким



**Рис. 1.** Сили, що діють на елемент шару 2 (а) та на атом  $l$  шару  $j$  з боку навколишніх шарів (б).  $\circ$  — атом сорту А;  $\bullet$  — атом сорту В.

чином, взаємодія атомів шару  $v$  з атомами шарів  $v \pm 1$ , опосередковано. Результуючу силу, що діє на елемент  $dL^v$  шару  $v$  можна записати у вигляді

$$\vec{F}_{res}^v = \sum_{l,m}^{(v-1)} \vec{f}_{lm} - \sum_{l,k}^{(v+1)} \vec{f}_{lk}, \quad (1)$$

де  $\vec{f}_{lm}$  — сила, що діє між атомами з номерами  $l$  та  $m$  (рис. 1, б). Сила, що діє на атом  $l$  шару  $v$  з боку шару  $(v-1)$ , дорівнює

$$\vec{F}_{in}^v(l) = \sum_m \vec{f}_{lm}^{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha'} \sum_m \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_l - \vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_m) C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) d\vec{r}, \quad (2)$$

де

$$C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) = \begin{cases} 1, & \text{якщо в околі } \vec{r}_m \text{ знаходиться атом } \alpha; \\ 0, & \text{якщо ні.} \end{cases}$$

Тоді сила, що діє на елемент  $dL^v$  з боку сусідніх шарів, дорівнює

$$\vec{F}(dL^v) = \sum_l \sum_{\alpha} \left[ \sum_m \sum_{\alpha'} \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2m}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2m}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha'} \sum_k \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2k}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2k}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right], \quad (3)$$

де  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  і  $\vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) = \frac{\partial U(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_{12}}$ ;  $U^{\alpha\alpha'}(r)$  — потенціал взаємодії атомів сорту  $\alpha$  і  $\alpha'$ ;  $C_{\alpha}$  — середнє значення концентрації елемента сорту  $\alpha$ .

Після усереднення з урахуванням зміни характеру розташу-

вання атомів, одержимо:

$$\begin{aligned} \bar{F}(dL^v) = & \sum_{\alpha, \alpha'} n_{(v)}^\alpha n_{(v+1)}^{\alpha'} \int_{dL^v} \int_{v(v+1)} \bar{f}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_{12}) f_{2(v+v+1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 - \\ & - \sum_{\alpha, \alpha'} n_{(v)}^\alpha n_{(v-1)}^{\alpha'} \int_{dL^v} \int_{v(v-1)} \bar{f}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_{12}) f_{2(v+v-1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $n_{(v)}^\alpha$  — середня густина частинок сорту  $\alpha$  у шарі  $v$ ;  $f_{2(v+v+1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$  — двочастинкова функція кореляції, введена відповідно до визначення [15, 16]:

$$f_2^{\alpha\alpha'}(r_1, r_2) = \frac{1}{V^2} \int_V \delta(\bar{r}_1 - \bar{R}_1) C_\alpha(\bar{r}_1 - \bar{R}_1) \delta(\bar{r}_2 - \bar{R}_2) C_{\alpha'}(\bar{r}_2 - \bar{R}_2) f_N^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_N) d\bar{R}_3, \quad (4')$$

Функції  $f_{2(v+v+1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$  та  $f_{2(v+v-1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$  відрізняються на величину  $\Delta f_2^{\alpha\alpha'} = 2df_{2(v+v-1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{h}\langle r_{at} \rangle$ , де  $\bar{h}$  — нормаль до межі.

Якщо відомі зміни густини  $n_v$  і концентрації  $(C_\alpha - C_{\alpha'})$  при переході через межу структурна неоднорідність-матриця, зручно використати формулу

$$\bar{F}(dL^v) = \sum_{\alpha, \alpha'} (n_{(v)}^\alpha)^2 C_\alpha C_{\alpha'} \int_{dL^v} \int_{V_v} \bar{f}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_{12}) f_{1v}^\alpha(\bar{r}_1) [f_{1(v+1)}^{\alpha'}(\bar{r}_2) - f_{1(v-1)}^{\alpha'}(\bar{r}_2)] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2. \quad (5)$$

Тут функції

$$f_1^\alpha(\bar{r}) = \frac{1}{V} \int_V \delta(\bar{r} - \bar{R}_1) C_\alpha(\bar{r} - \bar{R}_1) f_N(\bar{R}_N) d\bar{R}_2 \dots d\bar{R}_N \quad (5')$$

нормовані на одиницю об'єму  $V$ ;  $f_{1(v+1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}) - f_{1(v-1)}^{\alpha\alpha'}(\bar{r}) = 2 \frac{df_1^\alpha(\bar{r})}{d\bar{h}} \langle r_{at} \rangle$ .

Об'єми  $V_v$  і  $V_{v+1}$  вважаються рівними, оскільки за достатнього віддалення точки  $r_2$  від  $dL^v$ ,  $f^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_{12})$  стає дорівнюючою нулю. Формула (4) переходить в (5) за умови  $f_1^{\alpha\alpha'}(\bar{r}_1 \bar{r}_2) = f_1^\alpha(\bar{r}_1) f_2^{\alpha'}(\bar{r}_2)$ .

Загальна сила, що діє на елемент поверхні  $dL$ , дорівнює

$$\bar{F}_{dL}^{res} = \sum_v \bar{F}_{dL^v}.$$

Для розрахунку величини енергії натягу  $U_n(\bar{R}_n)$  скористаємося наближенням парної взаємодії [4, 28]. Запишемо:

$$U_n(\bar{R}_n) = U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n) + \Delta H, \quad (6)$$

де  $U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)$  — внутрішня енергія однорідної системи, що залежить

від енергії взаємодії  $n$  частинок;  $\Delta H$  описує зміну цієї енергії при русі уздовж нормалі до межі. Оскільки зміна енергії системи атомів  $\Delta H$ , пов'язаних із межею, невелика (у протилежному випадку система не могла б бути стійкою), то

$$\Delta H = \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial \vec{h}} \Delta \vec{h}. \quad (7)$$

Якщо уздовж  $h$  змінюються значення  $n$  та  $C_\alpha$ , то, обмежуючись членами другого порядку, одержуємо:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \left[ \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \frac{dn}{d\vec{h}} + \sum_\alpha \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha} \frac{dC_\alpha}{d\vec{h}} \right] \Delta \vec{h} + \\ & + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \left( \frac{dn}{d\vec{h}} \right)^2 + 2 \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial n} \frac{dC_\alpha}{d\vec{h}} \frac{dn}{d\vec{h}} + \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial C_{\alpha'}} \frac{dC_\alpha}{d\vec{h}} \frac{dC_{\alpha'}}{d\vec{h}} \right] (\Delta \vec{h})^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Залежність  $U^{\alpha\alpha'}$  від густини  $n$  пов'язана зі зміною середніх міжатомових відстаней. Введемо ступінь хімічного близького порядку (БП)

$$\aleph = \frac{Z_{\alpha\alpha'} - \langle Z \rangle C_\alpha}{\langle Z \rangle C_{\alpha'}},$$

де  $\langle Z \rangle$  — середнє координаційне число;  $Z_{\alpha\alpha'}$  — число атомів сорту  $\alpha$  в оточенні атому сорту  $\alpha'$ . Тоді

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\alpha'} &= (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_{\alpha'}, \quad Z_{\alpha\alpha} = (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_\alpha, \\ Z_{\alpha\alpha} &= \langle Z \rangle - Z_{\alpha\alpha'}, \quad Z_{\alpha'\alpha'} = \langle Z \rangle - Z_{\alpha'\alpha'}. \end{aligned} \quad (9)$$

Оскільки

$$U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n) = \frac{N_L}{2} \left[ \sum_\alpha Z_{\alpha\alpha} U^{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} Z_{\alpha\alpha'} U^{\alpha\alpha'} \right].$$

Вважаючи, що  $\langle Z \rangle$  залежить від густини  $n$  лінійно, з урахуванням (9) одержуємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial n} &= \frac{N_L}{2} \left\{ \sum_\alpha \left[ \xi (1 - (\aleph + 1) C_{\alpha'}) U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1) C_{\alpha'}) \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \left[ \xi (\aleph + 1) C_\alpha U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (\aleph + 1) C_{\alpha'} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] \right\}, \\ \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial n^2} &= \end{aligned}$$

$$= \frac{N_L}{2} \left\{ \sum_{\alpha} \left[ \xi(1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \left[ \xi(\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} + \langle Z \rangle (\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] \right\}, \quad (10)$$

де  $\xi = \frac{\partial \langle Z \rangle}{\partial n}$  і вважається, що  $\aleph$  не залежить від  $n$  та  $C_{\alpha'}$ . Ана-

логічні вирази можуть бути одержані для  $\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha}}$ ,  $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial n}$ ,  $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\bar{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}}$ .

Оскільки похідні  $\frac{\partial U}{\partial n}$  і  $\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}$  пов'язані зі зміною середніх між-атомових відстаней  $\langle r_{at} \rangle$ , запишемо:

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1}{3} \left( \frac{\langle r_{at} \rangle V_{at}}{k} \right) \frac{\partial U}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{1}{9} \left( \frac{\langle r_{at} \rangle^2 V_{at}^2}{k^2} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}, \quad (11)$$

де  $k$  — коефіцієнт пакування.

Похідна  $\left( -\frac{\partial U}{\partial r} \right)$  є силою, спричиненою деформацією потенціяльних функцій оточення кожного атома. Середню величину цих сил, що припадає на атом, можна знайти, розділивши макроскопічну деформацію, обумовлену різницею коефіцієнтів термічного розширення зовнішньої і внутрішньої областей  $\Delta\beta_{12}$  та концентрацій дефектів у них, на кількість атомів, що знаходяться на поверхні  $S_L$

$$\langle \bar{F}_{iat}^L \rangle = \left[ G\Delta\beta_{12}\Delta TV + \sum_j C_{def}(\bar{r}_j) a_{def}(\bar{r} - \bar{r}_j) \right] \frac{V_{at}}{S_L \Delta h}, \quad (12)$$

де  $C_{def}(\bar{r}_j)$  — концентрація дефектів;  $G$  — модуль стиску;  $\Delta T = T_g - T$ ,  $V$  — об'єм неоднорідності;  $a_{def}(\bar{r} - \bar{r}_j)$  — описує силу, що діє в околі точки  $\bar{r}$ , викликану дефектом, розташованим у точці  $\bar{r}_j$ .

Розвиваючи суму по  $j$  в інтеграл Фур'є та з огляду на те, що об'єм  $V$  структурної неоднорідності багато більше об'єму межової області, знайдемо

$$\langle \bar{F}_{iat}^L \rangle = \left[ G\Delta\beta_{12}\Delta TV + V\Delta C_0^{1,2} a_0 \right] \frac{V_{at}}{S_L \Delta h}, \quad (13)$$

де  $\Delta C_0^{1,2} = \langle C \rangle \exp\left(\frac{E_1}{kT_{f_1}} - \frac{E_2}{kT_{f_2}}\right)$ , а  $\langle C \rangle$  — середня концентрація дефектів у матеріалі,  $S_L$  — площа поверхні. Звідси

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1}{3} \frac{\langle r_{at} \rangle V_{at}^2}{k S_L \Delta h} \sum_i \left[ G \Delta \beta_{12} \Delta T V + V \Delta C_0^{1,2} a_0 \right]. \quad (14)$$

У наближенні незмінної площі  $S_L$  та вважаючи, що зміни у межевій області відбуваються уздовж нормалі  $h$ , можна скористатися виразом для модуля пружності [15]

$$Y_0 = \frac{1}{2} \langle Z \rangle U^{11} \langle r_{at} \rangle S_0^{-1}, \quad (15)$$

де  $S_0 = \frac{n}{\langle r_{at} \rangle}$  — площа грані комірки Вігнера–Зайтца;  $n$  — густина частинок. Звідси

$$\frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{2}{9} \frac{V_{at}^2}{\langle Z \rangle k^2} \frac{Y_0}{n} = \frac{2}{9} \frac{V_{at}^3}{k^3} Y_0. \quad (16)$$

Похідні виду  $\frac{\partial U}{\partial C_\alpha}$  пов'язані з різницею розмірів атомів. Якщо  $\Delta r_{\alpha\alpha'} = r_\alpha - r_{\alpha'} \neq 0$ , то заміна атома  $\alpha$  на  $\alpha'$  призводить до локального стиску (розтягу) в області БП, а отже, і до зміни  $U(r)$ . Покладаючи  $r = r_0(1 + mC_\alpha)$ , запишемо  $\frac{\partial U}{\partial C} = \frac{\partial U}{\partial r} m r_0$  ( $m = 1, 2, 3$ ). Оцінка похідної  $\frac{\partial U}{\partial r}$  здійснюється у послідовності аналогічно до тієї, яка призвела до формули (14), лише замість величини  $\Delta \beta_{12} \Delta T V$  використано  $3Vm\Delta C_\alpha$ . Тоді

$$\frac{\partial U}{\partial C_\alpha} = 3Gm^2V \Delta C_\alpha \frac{\langle r_{at} \rangle V_{at}^2}{\Delta S_L \Delta h}, \quad (17)$$

де  $\Delta C_\alpha$  — флюктуація концентрації атомів сорту  $\alpha$  в об'ємі  $V$ .

Для другої похідної  $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial n}$  одержимо:

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial n} = -\frac{2}{3} \frac{m^2 V \Delta C_\alpha}{\langle Z \rangle k} V_{at}^2 Y_0, \quad (18)$$

Скориставшись попередніми оцінками та покладаючи  $r_0 = \langle r_{at} \rangle (1 + mC^2)$ , знайдемо:

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial C_{\alpha'}} = \frac{2m(1 + C_{\alpha'})}{\langle Z \rangle m} Y_0 + 3m^2 \frac{G\Delta C_\alpha V}{S_L \Delta h} \langle r_{at} \rangle V_{at}. \quad (19)$$

З рівняння (19) випливає, що поправка до енергії, що обумовлена межами областей, визначається пружними константами матеріалу, розміром та формою неоднорідностей, характером зміни концентрації та густини частинок  $n$  уздовж нормалі до межі.

Підставляючи вирази (16)–(19) у формулу (12), остаточно одержуємо [4, 17]:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \frac{2}{9} \frac{V_{at}^3 Y_0 \langle \rho^2 \rangle}{k^3} - \frac{4}{3} \sum_{\alpha} \frac{m\Delta C_\alpha V_{at}^3 Y_0 \langle \Delta C_\alpha \Delta \rho \rangle}{\langle Z \rangle k} + \\ & + \sum_{\alpha, \alpha'} \left[ \frac{m(1 + qC_\alpha) Y_0}{\langle Z \rangle k} + \frac{3mG\Delta C_\alpha \langle r_{at} \rangle V_{at}}{S_L h \langle \Delta C_\alpha \Delta C_{\alpha'} \rangle} \right], \quad (20) \end{aligned}$$

де  $Y_0$  — модуль пружності;  $V_{at}$  — об'єм, що припадає на атом;  $k$  — середній коефіцієнт пакування;  $\langle Z \rangle$  — середнє координаційне число;  $G$  — модуль стиску;  $S_L$  — площа поверхні поділу неоднорідність–матриця;  $\langle r_{at} \rangle$  — середня міжатомова відстань;  $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta \rho \Delta C_\alpha \rangle$  — відповідно, середньоквадратичні флюктуації густини, концентрації та кореляційної поправки.

Для типових значень пружних модулів [18, 19],  $r_{at}$ ,  $V_{at}$ ,  $k$  та відносної величини флюктуації у 1% додаток  $\Delta H$  до внутрішньої енергії системи становить 10–20 кДж/моль. Величина  $\Delta H$  залежить від хімічного складу стопів, розміру та форми (структурних або концентраційних) неоднорідностей, характеру зміни концентрації та густини вздовж нормалі до межі поділу неоднорідність–матриця.

Таким чином, флюктуаційне відхилення міжатомових відстаней, густини та концентрації характеризують області матеріалу, що мають підвищену густину внутрішньої енергії. Такі флюктуації є джерелом напружень в АС, а дефекти атомового рівня в них можна характеризувати, аналізуючи поле невідповідностей [20, 21].

Зв'язок між напруженнями та виглядом невідповідностей у близькому оточенні атомів описують [22] льокальним тензором напружень:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2V_i} \sum_{i,j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}}, \quad (21)$$

де  $V_0$  — об'єм розглянутої області навколо атома  $i$ ;  $U(r_{i,j})$  — потенційна енергія взаємодії атомів на відстані  $r_{i,j}$ . У даному підході за-



вдання оцінки напружень зводиться до введення невідповідностей у матеріал і до розрахунку поля тензора деформації  $\varepsilon_{ij}$ , одержаного в результаті релаксації поля невідповідностей [21].

Наявність локальних відмінностей градієнтів температури та зсувних напружень, що виникають у процесі формування аморфних стопів методом швидкого гартування з розтопу, потребує розгляду напружень двох типів.

Напруження  $\bar{\sigma}_1(\vec{r})$  поширюються по всьому об'єму аморфного матеріалу й залежать від технологічних умов його одержання.

Напруження  $\bar{\sigma}_2(\vec{r})$  мають флюктуаційний характер, визначаються відмінностями процесів структуроутворення в різних мікрооб'ємах аморфного матеріалу та залежать від сил міжатомової взаємодії та умов формування.

Поле тензора напружень, що діють у матеріалі, визначаються сумою  $\bar{\sigma}(r) = \bar{\sigma}_1(\vec{r}) + \bar{\sigma}_2(\vec{r})$ .

Якщо в експерименті спостерігається значний об'єм  $V$  матеріалу, то  $\langle \bar{\sigma}_2(\vec{r}) \rangle_V = 0$ . Завдання визначення напружень  $\bar{\sigma}_2(\vec{r})$  може бути зведене до виміру відмінностей деформацій в різних мікрооб'ємах від середніх значень  $\langle \bar{\varepsilon}(r) \rangle_V$ . В разі швидкого гартування розтопу флюктуації тензора  $\bar{\varepsilon}(r)$  виникають внаслідок неоднорідности в'язкої течії, яке майже не залежить від шарової частини тензора напружень. Частину тензора  $\bar{\sigma}_2(\vec{r})$ , зумовлену технологією гартування, внаслідок напрямленого тепловідводу, можна вважати двовимірною. У цьому наближенні вважається, що існує лише локальний чистий плаский зсув, який характеризується еліпсою деформації. Оскільки деформаційне поле є неоднорідним, то слід розглядати певний набір характеристичних еліпс, форма та орієнтація яких залежить від  $R$ .

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для експериментального визначення напружень  $\sigma_{ij}$  в АС виконували електронно-мікроскопічні дослідження стопів різного складу, одержаних за різними технологіями [3, 4] з наступною обробкою зображень методами когерентної Фур'є-аналізи [5, 17, 23–27]. Умови експерименту вибиралися так, щоб забезпечити вивчення особливостей структури стопів у діапазоні  $\lambda_i = 1\text{--}300$  нм, а область усереднення, обумовлена діаметром лазерного жмута Фур'є-спектрометра, варіювалася в межах 1–3 мкм. Одержані при цьому Фрвангоферові дифракційні картини (ФДК) містять інформацію про частотний спектр розподілу структурних неоднорідностей.

Використовуючи методики [4, 5], на підставі поперечних перерізів ФДК  $I(\lambda)$  будували ізочастотні діаграми (ІЧД), що характеризують різні рівні будови матеріалу. Для вибору еліпс, що апроксимують ІЧД, розраховували взаємкореляційну функцію

**ТАБЛИЦЯ 1.** Параметри еліпс, апроксимуючих ІЧД аморфного стопу  $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ .

$\lambda$ , нм	$\varepsilon$	$\varphi$ , град	$e$
25	0,58	-10	0,102
34	0,64	-4	0,131
53	0,60	3	0,111
Середнє	0,60	-3,5	0,1125

*Примітка:* Тут  $\lambda$  — довжина просторової невизначеності;  $\varepsilon$  — ексцентриситет еліпси;  $e$  — величина відмінності головних осей еліпси від одиниці;  $\varphi$  — кут обертання головної вісі еліпси.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Компоненти тензорів напружень, що відповідають вибраним рівням просторових неоднорідностей аморфного стопу  $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ .

$\lambda$ , нм	$\sigma_{11} = \sigma_{22}$	$\sigma_{12} = \sigma_{21}$
25	-0,0157	0,0212
34	0,0173	0,0212
53	-0,0016	-0,0254

*Примітка:* Компоненти тензорів напружень, наведених в одиницях  $\mu = E/2(1 + \nu)$ ,  $\mu$  — модуль зсуву;  $E$  — модуль Юнга;  $\nu$  — Пуассонів коефіцієнт.

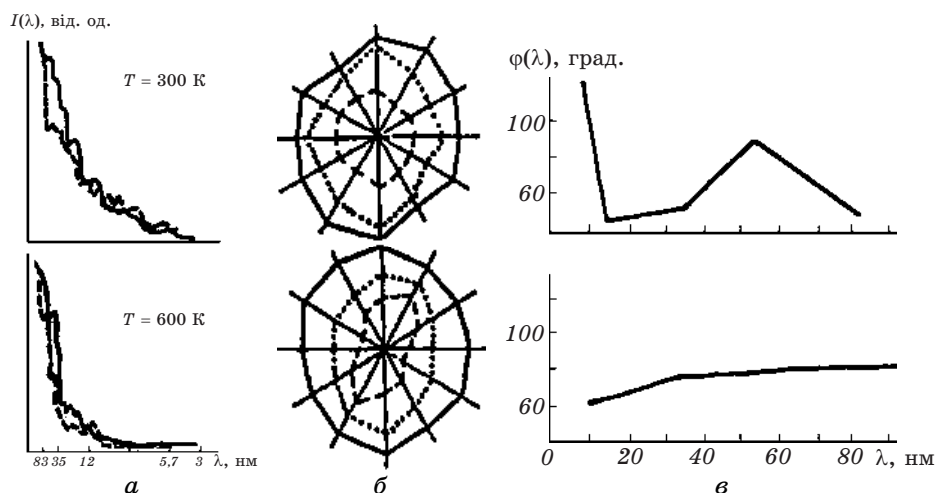
$$\rho(\nu, n\Delta\varphi) = \frac{\sum_{i=1}^m I_{\varepsilon}(\varphi_i \pm n\Delta\varphi) I_{\lambda}(\varphi_i)}{\sum_{i=1}^m I_{\varepsilon}(\varphi_i) I_{\lambda}(\varphi_i)}, \quad (22)$$

де  $I_{\lambda}(\varphi_i)$  і  $I_{\varepsilon}(\varphi_i)$  — індикатриси інтенсивності ІЧД заданого рівня будови й апроксимуючої еліпси з ексцентриситетом  $\varepsilon$ ;  $i$  — поточний індекс, що нумерує радіальні перетини ФДК;  $m$  — загальне число перетинів;  $\Delta\varphi$  — крок кутового квантування ( $\Delta\varphi \leq 30^\circ$ );  $n$  — параметр, що визначає величину кута повороту еліпси відносно ІЧД.

Із всіх еліпс, що відрізняються орієнтацією та ексцентриситетом, вибирали такі, які давали максимальне значення коефіцієнту кореляції із заданою ІЧД. Розраховані по цих еліпсах коефіцієнти стиску  $e$ , що характеризують компоненти тензорів деформації, приводилися до єдиної системи координат шляхом обертання на задані кути  $\psi$ :

$$\varepsilon_{ij}^{\psi} = \alpha_{im} \alpha_{kj} \varepsilon_{mk},$$

де  $\varepsilon_{mk}$  і  $\varepsilon_{ij}^{\psi}$  — компоненти тензорів деформації до й після перетворення;  $\alpha_{im}$  — направляючі косинуси.

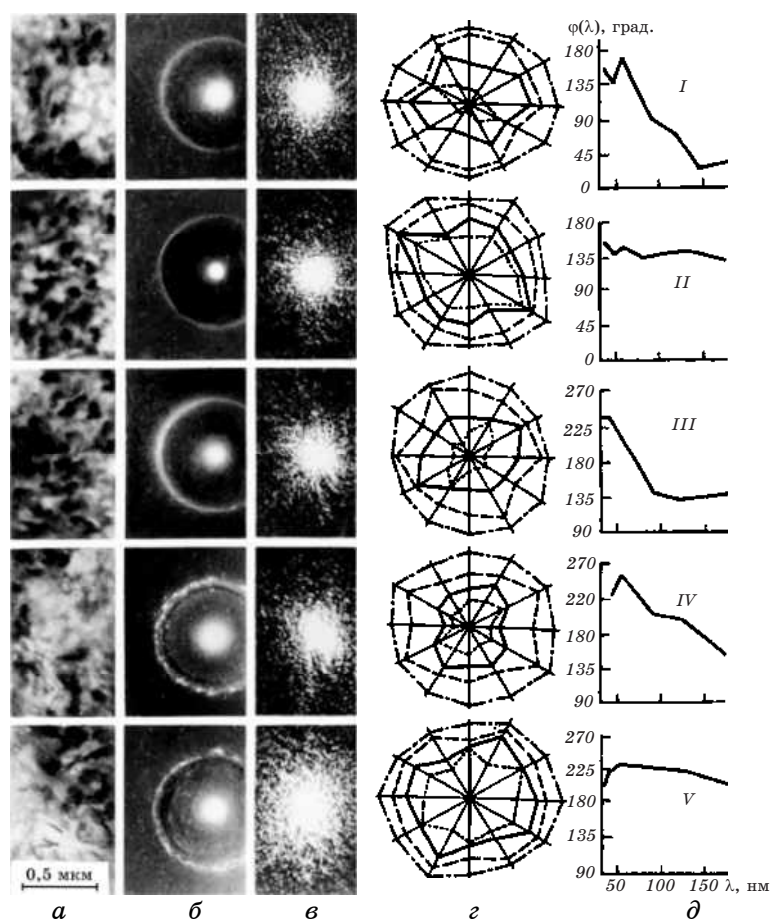


**Рис. 2.** Ортогональні радіальні профілі інтенсивності ФДК (а) в напрямках  $90\text{--}270^\circ$  (—),  $0\text{--}180^\circ$  (...) та ІЧД (б) для стопу  $\text{Ni}_{63,7}\text{Zr}_{36,3}$  за різних температур. На ІЧД (— — —) 12, (.....) 34, (—) 83 нм.

З компонент  $\varepsilon_{ij}^{\psi}$  для фіксованого значення  $\lambda_i$  віднімали значення компонент тензора деформації, розраховані за характеристиками середньої еліпси. Компоненти тензора напружень наводилися в одиницях модуля зсуву  $G = Y_0 / 2(1 + \mu)$ , де  $Y_0$  — модуль пружності;  $\mu$  — Пуассонів коефіцієнт.

Як приклад, на рис. 2 наведено ортогональні радіальні профілі інтенсивності ФДК, ІЧД і залежність кута  $\phi(\lambda)$  орієнтації головних осей анізотропії ІЧД, що відповідають різним модам  $\lambda_i$  структурних неоднорідностей аморфного стопу Ni-Zr. Параметри еліпс, що апроксимують ІЧД вихідного стану стопу, наведено в табл. 1, а значення компонент тензорів напружень при одиницях  $G$  подано в табл. 2. З рисунку 2 видно, що на стадії структурної релаксації відбувається не тільки зміна виду ФДК, розташування форми та числа піків на кривих  $I(\lambda)$ , але й зменшення дисперсії значень кута  $\phi(\lambda)$  анізотропії ІЧД, вирівнювання ексцентриситетів апроксимуючих їх еліпс. Подібний характер зміни ФДК спостерігається [3, 4] і для інших бінарних та багатокомпонентних аморфних стопів.

Дані експериментів [3, 17, 23–28], одержані на широкім колі швидкозагартованих аморфних стопів показують, що стійкість різних частотних складових ФДК неоднакова. Найбільшою стійкістю володіють короткохвильові моди, будова яких визначає спрямованість структурних перебудов, що відбуваються на стадії низькотемпературного релаксаційного відпалу. При цьому впорядкованість структурних складових зростає, а рівень напружень знижу-



**Рис. 3.** Структура (а), електронограми (б), ФДК (в), ізочастотні діаграми (г) та залежність кута орієнтації головних осей анізотропії  $\varphi(\lambda)$  від розмірів структурних неоднорідностей ( $\lambda$ ) плівки, які відповідають різним температурам, К: I — 300; II — 720; III — 755; IV — 755;  $\tau = 7$  хв.; V — 815. На ізочастотних діаграмах (....) 32; (—) 45; (— — —) 112; (—.—.—) 120 нм.

ється. Це ілюструється на рис. 3, де наведено ГЧД і залежності напрямку головних осей  $\varphi(\lambda)$  анізотропії ГЧД від розміру просторових неоднорідностей для стопу  $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ .

Видно, що для вихідного стану стопу кореляція між напрямками головних осей анізотропії різних частин спектра практично відсутня. Кут розорієнтації ГЧД  $\Delta\varphi$  становить приблизно  $150^\circ$ . Після відпалу стопу при  $T < 720$  К стан матеріялу характеризується сильною кореляцією в орієнтації ГЧД ( $\Delta\varphi = 40^\circ$ ). Це вказує на спрямований характер структурної релаксації, що спричинює виникнення де-

**ТАБЛИЦЯ 3.** Параметри еліпса, які апроксимують ІЧД різних рівнів будови аморфного стопу  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ .

$\lambda$ , нм	$\varphi$ , град	$\varepsilon$	$e$
171	10	0,35	0,367
137	35	0,5	0,718
112	75	0,47	0,62
84	110	0,5	0,0718
72	180	0,46	0,059
50	175	0,7	0,167
41	140	0,73	0,188
32	150	0,85	0,309

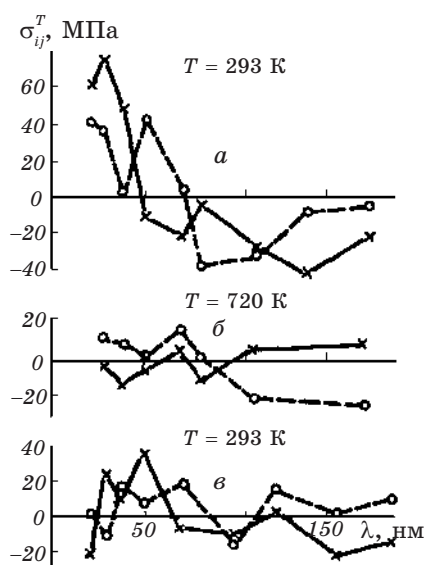
*Примітка:* Тут  $\varepsilon$  — ексцентриситет еліпси;  $e$  — коефіцієнт стиску еліпси.

якої «текстури» у мікрооб'ємах стопу. У процесі структурної релаксації перебудові піддаються переважно довгохвильові моди ( $\lambda > 120$  нм), хоча швидкість та напрямок структурних перетворень визначається будовою та кількістю короткохвильових мод ( $\lambda < 80$  нм). Це вказує на те, що структурна релаксація є кооперативним процесом, за якого внаслідок дифузії та перерозподілу гартівних напружень відбувається перегрупування значних об'ємів аморфного стопу.

Релаксація напружень, що виникають за низькотемпературного відпаду стопів, протікає шляхом пластичної деформації, та внаслідок флюктуацій щільності й складу носить неоднорідний характер. Характеристикою цієї неоднорідності можуть служити відмінності у формі й орієнтації ІЧД (рис. 3), аналіза яких укажує на більш високий рівень напружень у вихідному аморфному стопі (табл. 3) у порівнянні зі станом, одержаним після відпаду при  $T = 720$  К. Структурні зміни, що відбуваються в стопі в процесі релаксаційного відпаду, призводять до зменшення рівня пружної енергії в порівнянні з величиною  $\Delta H$  для аморфного стопу у вихідному свіжозагартованому стані.

Початок кристалізації стопу  $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$  супроводжується збільшенням кута орієнтації головних осей анізотропії  $\varphi(\lambda)$  структурних неоднорідностей для короткохвильових мод ( $\lambda < 80$  нм). Розвиток процесів кристалізації (рис. 3) впливає на перебудову довгохвильових ( $\lambda > 120$  нм) мод. Кут розорієнтації ІЧД  $\Delta\varphi$  стопу після його витримки протягом 7 хв. при 755 К становить приблизно 150°. Наступне нагрівання стопу до 815 К (рис. 3) призводить до ще більшої перебудови довгохвильових мод. Цей стан стопу характеризується наявністю сильної кореляції в орієнтації ІЧД, що описують різні рівні неоднорідностей будови матеріалу [24].

Кристалізацію АС слід розглядати як самостійний процес, пов'язаний з появою нових орієнтації ІЧД, відсутніх у структурі як



**Рис. 4.** Середні значення тензора напружень  $\sigma_{ij}^T$ , що відповідають різним модам структурних неоднорідностей в аморфних плівках  $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ , одержаних методами гартування з рідкого стану (а, б) та газотермічного напорошення (в): (○) —  $\sigma_{11}^T = -\sigma_{22}^T$ ; (×) —  $\sigma_{12}^T = \sigma_{21}^T$ .

свіжозагартованих, так і релаксованих аморфних стопах. Виникаючі при цьому локальні напруження викликані невідповідністю коефіцієнтів пакування та хімічного складу аморфної матриці й зародків кристалічних фаз [4]. Процеси релаксації, що передують кристалізації, здійснюють лише перерозподіл деформаційного поля та знижують рівень гартівних напружень у різних мікрооб'ємах, визначають напрямок росту кристалічних зародків та їх форму.

Ріст кристалів визначається дифузійними процесами та умовами зменшення пружної енергії, в результаті чого задаються нові напрямки деформації в матеріалі, тобто здійснюється перерозподіл полів напружень у локальних мікрооб'ємах матеріалу. Цей ефект підсилюється за рахунок переважного росту кристалічних фаз у певних напрямках в результаті особливостей їх кристалографічної будови. Електронно-мікроскопічними дослідженнями [4, 5] встановлено, що зародження нових кристалів починається не лише в метастабільній матриці, але й по межах мікрообластей різної щільності, або різного складу, поблизу включень та технологічних дефектів. Переважні напрямки росту нових фаз можуть не збігатися з напрямками виділення часток попередніх фаз. Напруження в матриці стопів, що виникають у локальних мікрооб'ємах, при виділенні частинок нової фази, істотно впливають на процеси наступного розпаду аморфного стану та формування проміжних стабільних або метастабільних фаз.

Ріжний ступінь гетерогенности АС залежно від складу та технологічних умов їх формування спричиняє складність та неоднозначність механізмів кінетики структурних перетворень у різних мікрооб'ємах матеріалу, ріжну послідовність та температурно-часові інтервали виділення та розвитку відповідних кристалічних фаз.

Рівень гартівних напружень, характер розподілу деформаційних полів, спрямованість і швидкість процесів релаксації в об'ємі аморфного матеріалу істотно залежать [3, 4, 28] від складу стопів, метод, режимів їх формування та термообробки. Як приклад, на рис. 4 наведені середні значення компонентів тензора напружень  $\sigma_{ij}^T$ , які відповідають ріжним модам структурних неоднорідностей в аморфних стопках Nb<sub>40</sub>Nb<sub>60</sub>, одержаних ріжними методами. Видно, що значення компонентів тензора напружень для ріжних рівнів будови матеріалу відхиляються від середніх більш ніж на 200%, змінюються як по абсолютній величині, так і за знаком. Характерно, що рівень гартівних напружень  $\sigma$  у плазово-напорошенім стопі при  $T = 300$  К більш ніж у два рази нижче в порівнянні зі свіжозагартованим стопом, одержаним швидким гартуванням з розтопу. Це, ймовірно, пов'язане з тим, що в процесі напорошення наступних шарів матеріалу відбувається релаксаційний відпал попередніх шарів. В результаті цього рівень гартівних напружень у напорошенім стопі значно зменшується. В процесі низькотемпературного відпалу спостерігається значне зменшення не тільки рівня гартівних напружень, але й дисперсії значень  $\Delta\sigma_i$  в локальних мікрооб'ємах матеріалу [29]. Спрямованість процесу релаксації свіжозагартованих стопів, дифузійна рухливість атомів, кінетика та механізм кристалізації істотно залежать від складу стопів, режимів їх формування та термообробки, характеру зміни пружної енергії та поля напружень [4, 28]. Зокрема, прикладання шляхом зовнішніх, що розтягують (стискаючих) напружень до аморфної стрічки в процесі її термообробки при оптимальних режимах, характерних для даної системи та умов одержання, можна досягти [29] релаксований стан стопу з рівнем гартівних напружень  $\sigma_i < 5$  МПа та мінімальною дисперсією  $\Delta\sigma_i$  у ріжних мікрооб'ємах матеріалу.

Характерно, що розподіл залишкових напружень  $\sigma_{ij}^{\Pi}$  відповідних ріжним частинам спектру структурних неоднорідностей  $\lambda$ , суттєво залежать від технології одержання та режимів відпалу аморфних матеріалів. Зокрема, встановлено, що максимальні зміни  $\sigma$  спостерігаються (рис. 2) для області структурних неоднорідностей з  $\lambda < 75$  нм та після оптимальних режимів відпалу, характерних для кожного складу стопів та технології його одержання, залишкові напруження зменшується, а структура матеріалу стає більш однорідною [3, 4].

З огляду зміни будови аморфного матеріалу зовнішні навантаження можуть змінити форму та орієнтацію середньої ІЧД, тобто вплинути на середню анізотропію в об'ємі матеріалу, залишаючи

практично незмінними відхилення парціальних ІЧД від середньої. Зовнішня теплова дія спричиняє збільшення дифузійної рухливості атомів, зменшує вільний об'єм, внаслідок чого величина цих відхилень зменшується. Це свідчить про релаксацію структури матеріалу, що призводить до зменшення рівня залишкових напружень.

Нагрів аморфних стрічок в умовах зовнішнього навантаження призводить до зменшення локальних відхилень від середніх  $\langle\sigma_i\rangle$  за областю анізотропії. Тому, задаючи відповідним чином напрям середньої анізотропії в макрооб'ємах матеріалу, можна сприяти формуванню потрібної анізотропії матеріалу в цілому. На цьому засновано, зокрема, методу покращання магнетних параметрів аморфних феромагнетиків шляхом оптимального відпалу стрічки, що знаходиться під дією зовнішніх одновісних напружень [19–21].

Змінюючи зовнішнє навантаження, можна суттєво варіювати напруженнями  $\sigma_{ij}^I$  першого роду, хоча напруження другого роду

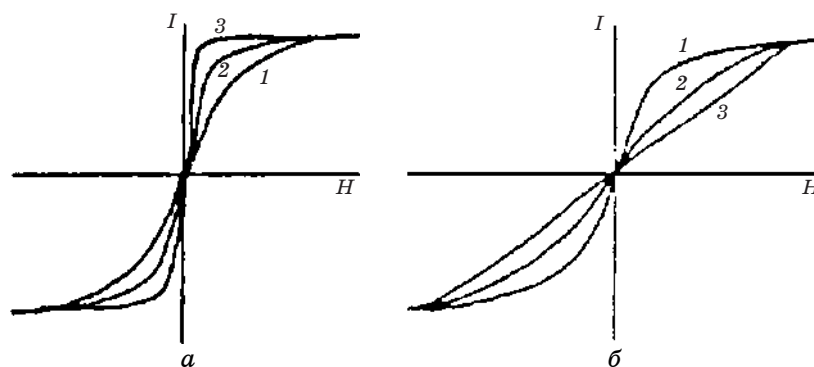
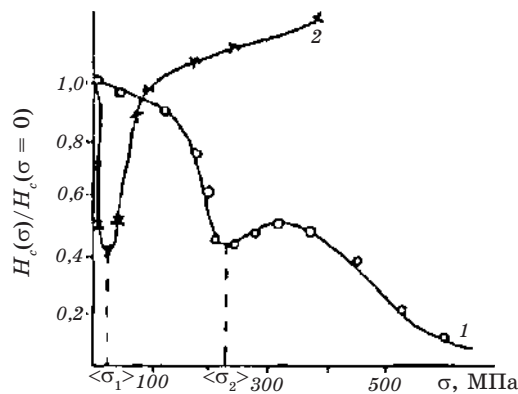


Рис. 5. Низхідні гілки петель гістерези для аморфного стопу  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  при зовнішніх напруженнях  $\sigma$ : а — одновісний пружний розтяг (1 — 20, 2 — 65, 3 — 170 МПа); б — пружний стиск (1 — 20, 2 — 100, 3 — 240 МПа).

ТАБЛИЦЯ 4. Середні значення констант магнетострикції  $\langle\lambda_s\rangle$  і гартівних напружень  $\langle\sigma_i\rangle$  для деяких аморфних стопів, одержаних швидким гартуванням з розтопу.

Склад стопів	$\langle\lambda_s\rangle \cdot 10^6$	$\langle\sigma_i\rangle$ , МПа	$\langle\lambda_s\rangle \langle\sigma_i\rangle$ , Па
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	+13	25	375
$\text{Fe}_{66,9}\text{Ni}_{24,7}\text{Si}_{4,9}\text{B}_{3,5}$	+12,1	50	605
$\text{Fe}_{58}\text{Co}_{20}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$	+6,2	60	372
$\text{Fe}_9\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	+2,7	50	135
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	-0,4	25	-10
$\text{Co}_{71,7}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{11,9}\text{Si}_{8,2}\text{B}_{2,5}$	-0,14	120	-16,8
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{B}_{16}$	-0,13	230	-29,9





**Рис. 6.** Залежність зведеної коерцитивної сили  $H_c(\sigma)/H_c(\sigma = 0)$  від прикладених напружень  $\sigma$  для аморфних стрічок з сплавів  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_6\text{Ni}_{13}\text{Si}_7\text{B}_4$  (1) та  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ .

$\sigma_{ij}^{\text{II}}$  залишається практично незмінною. Проте, якщо напруження  $\sigma_{ij}(r)$  перевищує межу плинності, то зовнішнє навантаження може створити локалізовані області пластичної деформації. Пластична деформація та характер її локалізації визначається поведінкою суми  $\sigma_{ij}^{\text{I}}(r) + \sigma_{ij}^{\text{II}}(r)$  і, таким чином, пов'язана з розподілом структурних неоднорідностей в матеріалі. Якщо прийняти  $\sigma_{ij}^{\text{I}}(r) = \text{const}$ , то визначальну дію будуть чинити напруження другого роду  $\sigma_{ij}^{\text{II}}$ .

Низькотемпературний відпал аморфних стопів в області температур термічної стабільності ( $T < T_{\text{кр}}$ ) збільшує рухливість атомів, зменшує вільний об'єм та сприяє релаксації внутрішніх напружень, головним чином, другого роду. Релаксація напружень  $\sigma_{ij}^{\text{I}}$  першого роду, що вимагає узгодженого переміщення великої кількості атомів, практично не відбувається. Отже, пластична деформація та нагрів аморфних стопів призводять до зменшення напружень другого роду, що повинне позначатися на структурно-чутливих властивостях.

Зокрема, в аморфних магнетом'яких феромагнетиках на основі металів групи заліза при оптимальному відпалі [21] підвищується магнетна проникність, зменшується коерцитивна сила, стабілізуються петлі гістерези. Зовнішні напруження  $\sigma_{\text{зовн}}$  призводить до зміни доменної структури феромагнетика та змінюють динаміку процесів перемагнетування. Це відбивається на петлях гістерези (рис. 5) та добре узгоджується із розглянутим моделью. Тому, нагріваючи аморфні стрічки феромагнетних стопів без навантаження, можна вивчати вплив на властивості напружень другого роду, а змінюючи зовнішнє навантаження при постійній температурі — вплив напружень першого роду.

На рисунку 6 наведено типові залежності  $H_c(\sigma)/H_c(\sigma = 0)$  від зовні-

шніх напружень  $\sigma_{\text{зовн}}$ , на яких чітко виявляється мінімум у області  $\sigma_{\text{вн}} = \langle \sigma_i \rangle$ . Величина  $\langle \sigma_i \rangle$  суттєво залежить від складу стопів (табл. 4), технології їх одержання, режимів та метод їх термо- або термоманетної обробки. Характерно, що розкид в значеннях  $\sigma_i$  в різних мікрооб'ємах свіжозагартованих аморфних стрічок досягає десятків МПа та зменшується після оптимального відпалу.

Для стопів на основі заліза константа магнетострикції  $\langle \lambda_s \rangle$  приймає позитивні значення, а для стопів кобальту — негативні значення [11]. Для стопів, одержаних за оптимальних режимів плазмово-дуговим напорошенням, значення  $\langle \sigma_i \rangle$  та їх дисперсія  $\Delta \sigma_i$ , як правило, завжди на 30–40% нижче, ніж для аморфних феромагнетиків ідентичного складу, одержаних швидким гартуванням з розтопу [4, 9, 15, 22].

Використання уявлень про внутрішні напруження першого та другого роду в аморфних і нанокристалічних стопах дозволяє встановити їх зв'язок із структурними неоднорідностями, та на основі цього провести оцінку розподілу залишкових напружень, виявити її взаємозв'язок з фізичними властивостями при механічній та тепловій діях, а також виробити практичні рекомендації по направленому синтезу нових матеріалів з аморфною або нанокристалічною структурою.

#### 4. ВИСНОВКИ

В аморфних стопах, одержаних швидким гартуванням з розтопу, величини пружної енергії матриці  $U^{\alpha\beta}(R)$  та енергії поверхневого натягу структурної неоднорідності  $\Delta H$  близькі за значеннями та залежно від складу, режимів одержання становлять 5–20 кДж/моль.

Дефекти будови, характер зміни пружної енергії та поля напружень у значній мірі визначають кінетику та механізм структурної релаксації та кристалізації аморфних стопів.

На стадії структурної релаксації значення  $U^{\alpha\beta}(R)$  і  $\Delta H$  зменшуються, причому зменшення  $U^{\alpha\beta}(R)$  проявляється в зниженні кута розкиду  $\Delta\varphi$  орієнтації головних осей анізотропії ГЧД, що відповідають різним модам, та вирівнюванню ексцентриситетів апроксимуючих еліпс, а зменшення  $\Delta H$  — у збільшенні висоти окремих піків  $I(\lambda)$  зменшенні їх ширини та загальної кількості. В процесі структурної релаксації стійкість різних складових ФДК неоднакова; найбільшою стійкістю володіють короткохвильові моди, спектр та будова яких визначають спрямованість структурних перебудов довгохвильових складових. В результаті низькотемпературного відпалу за рахунок дифузійних процесів упорядкованість структурних складових зростає (зменшується кут розкиду  $\Delta\varphi$  у широкому діапазоні  $\lambda$ ), а рівень напружень знижується.

Початкові стадії кристалізації АС пов'язані з появою нових мод у

спектрі ФДК та нових орієнтації ГЧД, відсутніх у спектрах як свіжозагартованого, так і відрелаксованого АС. Форма та напрямок росту кристалічних зародків обумовлені дифузією атомів, рівнем залишкових гартівних напружень, а також характером просторового розподілу деформаційних полів.

Для аморфних стопів, що сформовані за оптимальних режимів плазмово-дугового напорошення, значення  $\langle \sigma_i \rangle$  та дисперсії  $\Delta \sigma_i$  нижчі, ніж для стопів ідентичного хімічного складу, одержаних швидким гартуванням з розтопу. Різний характер просторового розподілу деформаційних полів в значній мірі визначають кінетику процесів структурної релаксації та кристалізації, а також механізми атомових упорядкувань та фазових перетворень.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Металлические стекла* (Ред. Г. Бек, В. Гюнтерод) (Москва: Мир: 1986), вып. 2.
2. *Быстрозакаленные металлические сплавы* (Ред. С. Штиб, Г. Варлимонт) (Москва: Металлургия: 1989).
3. Ю. А. Куницкий, В. Н. Коржик, Ю. С. Борисов, *Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике* (Киев: Техника: 1988).
4. Ю. А. Куницкий, Я. Л. Купина, В. М. Коржик, *Структурні особливості аморфних плівок* (Київ: Либідь: 1998).
5. Ю. А. Куницкий, Я. Л. Купина, *Електронна мікроскопія* (Київ: Либідь: 1998).
6. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела* (Москва: 1987).
7. Э. А. Самойленко, *Кластерообразование в структурах с нарушенным дальним порядком* (Киев: Вища школа: 1997).
8. Ю. Р. Закис, *Дефекты в стеклообразном состоянии вещества* (Рига: Зинатне: 1984).
9. *Физические процессы в тонких пленках* (Владивосток: Изд-во Дальневосточного университета: 1986).
10. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. Ф. Е. Любарский) (Москва: Металлургия: 1987).
11. Е. А. Дорофеева, *ФММ*, **64**, вып. 3: 500 (1987).
12. Н. В. Чириков, Ю. А. Скаков, *Завод. лабор.*, **54**, № 6: 41 (1988).
13. А. С. Палатник, П. Г. Черемской, Л. И. Лукашенко, *ФММ*, **60**, вып. 4: 698 (1985).
14. С. К. Крысова, В. П. Набережных, Э. П. Фельдман, *ФТТ*, **28**, вып. 10: 3180 (1986).
15. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (Москва: Наука: 1983).
16. А. И. Ахиезер, *Металлофизика*, № 5: 3 (1984).
17. Ю. А. Беспалов, Ю. А. Куницкий, Е. Г. Балинский, *Металлофизика*, **14**, № 9: 69 (1992).
18. И. В. Золотухин, *Физические свойства аморфных металлических материалов* (Москва: Металлургия: 1986).
19. В. П. Алехин, В. А. Хоник, *Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов* (Москва: Металлургия: 1992).
20. V. Vitek and T. Egami, *Phys. St. Sol. (b)*, **144**: 142 (1987).

21. R. Pawellek and M. Fahnle, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, No. 40: 7257 (1989).
22. R. C. Handley, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 10: 4980 (1981).
23. Ю. А. Беспалов, Ю. А. Куницкий, *ФММ*, **65**, вып. 3: 616 (1988).
24. М. В. Белоус, Ю. А. Беспалов, Ю. А. Куницкий, *Металлофизика*, **9**, № 6: 89 (1987).
25. Ю. А. Куницкий, Ю. А. Беспалов, В. Н. Коржик, *Порошковая металлургия*, № 10: 6 (1988).
26. Ю. А. Беспалов, Ю. А. Куницкий, Ю. Н. Макогон, *Металлофизика*, **14**, № 6: 74 (1992).
27. М. В. Белоус, Ю. А. Беспалов, Ю. А. Куницкий, *Металлофизика*, **12**, № 2: 30 (1990).
28. Ю. А. Беспалов, *Применение когерентного Фурье-анализа для исследования микроструктуры аморфных и микрокристаллических материалов* (Препринт ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ) (Киев: 1994).
29. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, М. І. Захаренко, А. С. Волощенко, *Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем* (Київ: Академперіодика: 2003).