ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ильинова Татьяна Николаевна

Кристаллизация, механические и коррозионные свойства аморфных

металлических сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик РАН доктор физико-математических наук профессор Иевлев В.М.

Воронеж 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Структура, кристаллизация, механические и коррозионные свойства	9
аморфных металлических сплавов (обзор литературы)	
1.1 Модели структуры аморфных металлических сплавов (АС)	9
1.2 Принципы, лежащие в основе создания АС и способы их реализации	12
1.3 Процессы, протекающие при отжиге АС	15
1.3.1 Структурная релаксация	16
1.3.2 Кристаллизация АС	17
1.4 Особенности механических свойств АС	18
1.4.1 Механизм деформации АС	19
1.5 Коррозионная стойкость АС	24
1.5.1 Механизм коррозии	24
1.5.2 Зависимость коррозионных характеристик от структуры и элементного	25
состава АС	
1.6 Выводы и постановка задачи	35
Глава 2. Исходные материалы и методы исследования	38
2.1 Исходные образцы	38
2.2 Активация структурных и фазовых превращений	38
2.3 Методы исследования структуры и фазовых превращений	39
2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия	39
2.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия	39
2.3.3 Мессбауэровская спектроскопия	40
2.4 Методы исследования механических свойств	40
2.4.1 Наноиндентирование	40
2.4.2 Одноосное растяжение	41
2.5 Методы исследования коррозионной стойкости	41

2.5.1 Потенциодинамические кривые								
2.5.2 Гравиметрический анализ								
Глава 3. Структурные и фазовые превращения в аморфных сплавах	43							
Fe _{80,2} P _{17,1} Mo _{2,7} и Fe _{76,5} P _{13,6} Si _{4,8} Mn _{2,4} V _{0,2} C _{2,5} при фотонной (ФО) и термической								
обработке (ТО)								
3.1 ТО и ФО сплава Fe _{80,2} P _{17,1} Mo _{2,7}								
3.2 ТО и ФО сплава Fe _{76,5} P _{13,6} Si _{4,8} Mn _{2,4} V _{0,2} C _{2,5}								
Выводы по главе 3								
Глава 4. Эволюция механических свойств аморфных сплавов Fe _{80,2} P _{17,1} Mo _{2,7} и								
Fe _{76,5} P _{13,6} Si _{4,8} Mn _{2,4} V _{0,2} C _{2,5} в результате ТО и ФО								
Выводы по главе 4								
Глава 5. Зависимость коррозионной стойкости от структуры и состава	71							
исследуемых сплавов								
Выводы по главе 5	76							
Заключение	77							
Список литературы	79							

Введение

Актуальность темы диссертации

Вследствие особенностей аморфным (AC) структуры сплавам свойственны высокие прочность, твердость, пластичность, величины которых существенно превышают достигаемые для конструкционных (кристаллических) металлических материалов. АС на основе железа являются магнитомягкими и характеризуются стойкостью к коррозии. Для кристаллических материалов в основе механизма пластической деформации лежат процессы зарождения, движения и взаимодействия дислокаций, с учетом роли точечных дефектов, межзеренных и межфазных границ. Отсутствие трансляционной симметрии и неприменимость представлений о видах дефектов, присущих кристаллическим материалам, ограниченность экспериментальных данных о локальном атомном строении аморфного сплава оставляет не раскрытой природу их пластичности. Частичная кристаллизация АС – метод создания композитов со свойствами, отличными и от аморфных, и от кристаллических составляющих [1]. При сохранении аморфной структуры возможно изменение физических свойств, в частности, увеличение модуля упругости, твердости и коррозионной стойкости термообработке AC [2]. при ниже температуры кристаллизации B подавляющем большинстве исследований для кристаллизации АС используют традиционную термическую обработку (TO). В то же время в ряде работ показана эффективность кратковременной (от долей до единиц секунды) фотонной обработки (ФО) АС широкополосным излучением мощных газоразрядных ламп. Эффект ФО в активации твердофазных процессов проявляется В ускорении синтеза, снижении температурных порогов образования фаз. более высокой дисперсности синтезируемых фаз, обусловленной большей скоростью их зарождения.

Работа выполнена на кафедре материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-97523-р_центр_а, № 17-03-01140-а)

Цель работы – установление структурных превращений в аморфных сплавах Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} и Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} в результате термической или фотонной обработки и их корреляции с механическими и коррозионными свойствами.

Для этого предполагается решение следующих задач:

1. Анализ структурных превращений в аморфных сплавах при термической или фотонной обработке.

2. Исследование механических свойств аморфных сплавов и на последовательных стадиях их кристаллизации.

3. Исследование стойкости к коррозии аморфных и кристаллизованных сплавов.

Объекты и методы исследования. Для исследований выбраны АС состава Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}, Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} и Fe₇₈P₂₀Si₂, полученные быстрым (10⁵-10⁶ К/с) охлаждением расплава на вращающемся медном диске. AC Основание К выбору состава _ возможность использования природнолегированного кремнием, марганцем, ванадием углеродом И феррофосфора после его восстановления до состава, склонного к аморфизации, при сохранении большего количества легирующих элементов. Выбор систем определялся также отсутствием данных об исследовании структуры и свойств данных сплавов, возможным практическим применением В качестве магнитомягких материалов.

Структурные превращения активировали ТО или ФО (излучение 0,2-1,2 спектр мкм). Исследование ксеноновых ламп, структурных превращений проводили методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Механические свойства исследовали методом динамического наноиндентирования, а также методом одноосного растяжения. Стойкость к коррозии оценивали посредством анализа потенциодинамических кривых и гравиметрическим методом.

Научная новизна.

1. Установлены структурные превращения аморфных сплавов $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ и $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ в результате термической или фотонной обработки.

2. Установлена немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования от температуры или энергии поступающего на образец излучения.

3. Установлено восстановление доли пластической деформации в работе индентирования аморфного сплава Fe₇₈P₂₀Si₂ после его кристаллизации, что объяснено исходя из предположения об идентичности основной структурной единицы (Fe₃P) в кристаллизованном и аморфном сплавах.

4. Установлено повышение стойкости к коррозии аморфных сплавов после структурной релаксации в агрессивной среде 0,1М Na₂SO₄ – аналоге промышленной среды, загрязненной SO₂.

Теоретическая и практическая значимость. В фундаментальном научном аспекте - сопоставление механических свойств сплавов (аморфных и кристаллизованных) в предположении одинаковой структурной единицы (Fe₃P) в организации структуры основной кристаллической и аморфной фазы.

сплавов установлены режимы ТО и ΦΟ, Для приводящие К аморфно-кристаллических формированию композитов c оптимальными механическими и коррозионными свойствами. Полученные результаты могут быть рекомендованы для создания сплавов на основе природнолегированного феррофосфора с возможным применением в качестве материалов ДЛЯ изготовления сердечников трансформаторов, магнитных датчиков, звукозаписывающих головок.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. При общей последовательности образования фаз, активируемого термической или фотонной обработкой, одинаковая структура и субструктура достигается во втором варианте обработки за время на два порядка величины меньше.

2. Немонотонное изменение величины твердости и модуля упругости с увеличением температуры отжига или дозы энергии качественно имеет одинаковый характер и отражает последовательность структурных превращений, активируемых термической или фотонной обработкой.

3. Исходя из структурной организации кристаллической фазы Fe₃P (плохо выраженная трансляционная симметрия) и большой доли пластической деформации в работе индентирования аморфного и кристаллизованного сплава, механизм локальной пластической деформации можно объяснить межкластерным проскальзыванием (характерные структурные единицы - тетраэдрические кластеры Fe₃P).

4. Фотонная обработка дозой ниже порога кристаллизации повышает стойкость к коррозии исследованных аморфных сплавов.

Степень достоверности и апробация результатов. Работа выполнена на современном научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования.

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях и семинарах: V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013» (Звенигород, 2013), VI Международная научная конференция «НПМ-2014» (Волгоград, 2014), II Всероссийская молодежная научномеждународным участием техническая конференция С «Инновации В материаловедении» (Москва, 2015), VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016» (Москва, 2016), VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017), VII Всероссийская конференция «Физико-химические с международным участием процессы В конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2018).

Степень разработанности материалов диссертации составляет 100%. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи из перечня журналов ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 91 страницу, содержит 35 рисунков и 4 таблицы. В списке литературы 125 наименований.

Глава 1. Структура, кристаллизация, механические и коррозионные свойства АС (обзор литературы)

В разделе приведен краткий обзор структуры, процессов получения, кристаллизации, механических свойств и коррозионной стойкости АС.

1.1 Модели структуры аморфных металлических сплавов

АС в литературе часто сопоставляют с переохлажденной жидкостью, характеризующейся высоким коэффициентом вязкости, поскольку, как и в жидкостях, в АС сохраняется ближний порядок (в пределах первых трех координационных сфер). В настоящее время нет единой универсальной общепризнанной методики описания структуры аморфных сплавов. Известные модели структур можно разделить на две группы: первая основана на квазижидкостном описании, вторая – квазикристаллическом [5].

Хронологически первой ,была предложена модель, используемая ранее для описания жидкостей – модель случайной плотной упаковки жестких сфер (СПУТС, 1959г) [6]. Суть модели заключается в формировании структурных элементов с максимальной плотностью. Примером таких структур являются Бернала (рис.1). Данная полиэдры модель не всегда отвечает экспериментальным результатам, в частности, плотности соединений. Развитие модели СПУТС с целью повышения степени корреляции теоретических и экспериментальных данных, привело к идее использования мягких сфер, способных деформироваться. Рациональным оказалось введение в описание структур полиэдров Вороного [7]. Однако рассмотрении при двухкомпонентных систем типа металл-металлоид возникли сложности с «размещением» всех атомов структуры. Данную проблему решали путем использования модели расплава бинарной системы, содержащей полиэдры Вороного в виде ассоциатов.



Рис. 1 - Полиэдры Бернала: 1 – тетраэдр, 2 – октаэдр, 3 – тригональная призма, 4 – архимедова антипризма, 5- тетрагональный додекаэдр [6]

Дальнейшее развитие представлений о структуре AC, привело к появлению моделей, относящихся к квазикристаллическому типу. В рамках данного типа структуру AC представляют как структуру микрокристалла, в которой отсутствие дальнего порядка обусловлено высокой плотностью дислокаций - так называемая, дислокационная модель, или в виду специфики взаимной ориентации структурных полиэдров – модель координационных полиэдров Гаскелла [8]. Однако, даже при плотности дислокаций порядка 10¹² см⁻² структура, представленная полиэдрами Гаскелла, не всегда согласуется с экспериментальными результатами.

Фрагментарная модель [9] предполагает, что аморфный сплав представляет собой «мозаику» из фрагментов тех структур, образование которых возможно согласно элементному составу вещества. Модель кристаллааналога вычисляют, используя кристаллоструктурные данные, по формуле:

$$\Phi PPA = \frac{2r}{\pi} \sum_{i} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} K_i K_j \int_{0}^{S_{\text{max}}} \sin(Sr_{ij}) \sin(Sr) dS$$
(1)

ФРРА можно рассчитать для любой модели, если известны все межатомные расстояния \overline{r} . Формулу для расчета экспериментальной (левая часть формулы) и модельной (правая часть формулы) ФРРА имеет вид [10]:

$$4\pi r^{2} \frac{D}{Mm_{H}} \left(\sum_{\phi.eo.} K_{j}\right)^{2} + \frac{2r}{\pi} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} Si(s) \sin(Sr) ds = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l} \frac{2N_{ij}^{l}}{\bar{r}_{ij}^{l}} K_{i} K_{j} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} \sin(S\bar{r}_{ij}^{l}) \sin(Sr) \exp(-\frac{\sigma_{ij}^{l^{2}}S^{2}}{2}) dS$$
(2)

D – плотность исследуемого вещества, г/см³;

м – молярная масса исследуемого вещества;

 m_{H} – коэффициент, равный 1,65;

 K_i – относительная рассеивающая способность атомов i-го сорта; $\exp(-\frac{\sigma_{ij}^{l^2}S^2}{2})$ - член, определяющий дисперсию гауссиана



Рис.2 - Экспериментальные ФРРА Al₈₃Ni₁₀La₇ и Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}[10]

Максимумы экспериментальной ФРРА соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям структурных единиц сплава. Площадь под графиком кривой, ограниченная началом координат и положением максимума кривой, пропорциональна количеству атомов, расположенном на расстоянии r от начала координат. Сравнение экспериментальной и модельной ФРРА позволяет делать выводы о том, что исследуемый АС содержит фрагменты кристаллических фаз модельного кристалла в случае совпадения положений максимумов (рис.2).

Со временем структурные элементы, используемые для интерпретации структуры АС, в литературе были обозначены как кластеры – совокупность 10), атомов (до формирующих координационные сферы. две-три характеризующиеся межатомными связями металлической или ковалентной природы [11]. В случае бинарных систем кластерная модель применяется в рамках описания структуры плотной упаковки на основе базового металла, в сочетании с областью плотной упаковки чистого металла. В случае многокомпонентных систем структуру аморфной матрицы рассматривают как сочетание нанокластеров, отделенных друг от друга межкластерными границами – неупорядоченными монослоями. Кластерная модель структуры AC предполагает качестве основного структурного В фрагмента некристаллографические кластеры, например, тринадцатиатомный икосаэдр и пентагональный додекаэдр. Особенностью такого рода кластеров является наличие оси симметрии пятого порядка.

1.2 Принципы, лежащие в основе создания аморфных сплавов и способы их реализации

В настоящее время известно большое число способов получения аморфных сплавов: конденсацией из газовой фазы, охлаждением жидкой фазы или введением большой плотности дефектов в исходную твердую фазу.

Суть конденсационных методов заключается в осаждении в вакууме 10⁻³-10⁻⁴ Па на охлаждаемую подложку сублимированных атомов или расплавов с образованием беспримесных металлических покрытий. [12]. Сублимация атомов может быть инициирована различными способами, в частности, ионным испарением.

Переход структуры из кристаллического состояния в аморфное возможен в результате внешних воздействий, например, механической обработки или при облучении потоком быстрых нейтронов, электронов, ионов [13]. Использование

вибрационных мельниц для механической обработки приводит к разрыву связей материале, химических В как следствие, повышению разупорядоченности структуры с переходом в аморфное состояние. Высокая нейтронов аморфные энергия потока позволяет создавать участки поверхностных слоев путем нарушения периодичности расположения атомов в узлах кристаллического материала. Кроме того, возможна модификация свойств материала в результате внедрения ионов легирующих элементов в поверхностные слои. Способы характеризуются высокой скоростью создания АС, но при высокой стоимости оборудования [13,14].

Существует большое число способов получения АС из жидкой фазы: метод распыления [15,16], метод экструзии [15], метод молота и наковальни [17], метод закалки в валках [18,19], метод спиннингования [15,16]. Чаще используемым способом создания АС является метод спиннингования.

Спиннингование – способ сверхбыстрого охлаждения жидкого расплава с получением ленточных образцов аморфных сплавов. Жидкий расплав получают плавлением твердой фазы в тигле. Охлаждение сплава осуществляют на поверхности диска в результате пропускания через струю расплава и охлаждающийся электрического Необходимую диск постоянного тока. плотность и полярность тока для реализации охлаждающего эффекта Пельтье вычисляют исходя из величин электросопротивления и термоэлектродвижущей силы между твердой и жидкой фазами по методике [19]. Данный метод обеспечивает критическую скорость охлаждения порядка 10°К/с и позволяет получать сплавы с большой вариативностью составов. Полученные образцы имеют ограничения по толщине, так как максимальной скоростью охлаждения характеризуется лишь сторона сплавной ленты, контактирующая с диском. Использование данного способа для сплава Fe₈₃B₁₇ позволило получить ленточные образы толщиной 60 мкм [20, 21].

Охлаждение жидкой фазы с невысокой скоростью отвода тепла приводит к образованию зародышей кристаллических фаз. Снижение температуры способствует увеличению скорости роста имеющихся зародышей и снижению

скорости образования новых. Кинетика процесса охлаждения жидкости характеризуется С-кривой (рис 3).





Максимум скорости кристаллизации реализуется при переохлаждении ниже температуры плавления (на кривой соответствующая температура обозначена T_n). При скорости охлаждения выше критической, кристаллическая структура не успевает сформироваться, таким образом, расплав затвердевает с образованием аморфной структуры (на кривой данная температура – температура стеклования – обозначена T_x). Нагрев аморфной фазы до температуры T_a приводит к началу процессу кристаллизации. Для разных по составу аморфных систем критическая скорость охлаждения лежит в диапазоне от 10^2 до 10^{10} K/c. Фазовые диаграммы состояния системы Fe-P-Si-Mn-V-C на сегодняшний день неизвестны. Вероятные фазовые превращения можно оценить исходя из фазовых диаграммы тройной системы F-P-Si представлен в работе [22]. На рисунке 7 изображены фазовые диаграммы системы Fe-P-Si с построенными изотермическими разрезами при величинах температур (T), равных 973(а), 773(б) и 573К(в).



Рис. 4 - Результаты оценки характера фазового равновесия в системе Fe-P-Si с использованием программы Thermo-Calc и базы данных TCFE6 на построенных изотермических разрезах [22].

В результате эвтектических процессов возможно образование фаз Fe_2P , Fe_3P , FeP, FeSi, Fe_2Si , Fe_5Si_3 и фазы Fe_5Si_3 в результате перитектической реакции (Fe_5Si_3 отсутствует при T меньше 573К).

Расчет и анализ характера фазового равновесия в системе Fe-P-C с использованием программы Thermo Calc и базы данных TCFe6 показал, что возможно образование следующих фаз: графит, Fe₂Si, FeSi, SiC, твердые растворы на основе α -Fe, Fe₈Si₂C, Fe₅Si₃, Fe₂Si [23].

Исходя из [23] трехкомпонентная система Fe-C-Si характеризуется высокими температурами плавления и для реализации фазовых превращений требуется введение элементов, образующих эвтектику с железом (например, фосфора).

1.3 Процессы, протекающие при отжиге аморфных сплавов

Структура аморфного сплава, полученного быстрым охлаждением из расплава, термодинамически нестабильна. Нагрев при температурах, ниже температур кристаллизации, приводит к переходу структуры в равновесное

состояние – релаксации структуры. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация сплавов.

1.3.1 Структурная релаксация

В литературе выделяют обратимую и необратимую релаксацию [24]. В начальный момент нагрева реализуются обратимые релаксационные процессы, определяемые изменениями локального окружения выбранного за начало координат атома. Необратимая релаксация является лимитирующей стадией и определяет изменения в топологическом ближнем порядке. Каждая из стадий соответствует изменениям свойств АС: вязкость материала, охрупчивание – необратимым, модуль Юнга, точка Кюри, теплоемкость – обратимым. В частности, при нагреве ферромагнитных аморфных сплавов до температур, ниже температуры кристаллизации, происходит рост температуры Кюри. Температура Кюри является функцией времени отжига. В работе [25] высказано предположение о том, что поскольку температура Кюри сплава зависит от его химического состава, то ее изменение является следствием изменений В химическом ближнем порядке, что отражает процессы областей. Увеличение упорядочения пределах локальных атомов В топологической однородности определяется снижением локальных флуктуаций плотности аморфной фазы. Изменения химического порядка отвечает процессу фазового расслоения. Формирование определенным образом структурированного топологического и химического ближнего порядка непосредственно предшествует кристаллизации. Скорость процесса релаксации зависит от ряда параметров, в том числе, от свободного объема в АС: чем больше свободный объем, тем быстрее могут происходить структурные переходы. На основе классификации, предложенной в работе [26], выделяют следующую последовательность протекания структурной релаксации: уменьшение свободного объема, изменение топологического порядка, порядка. Процессы структурной изменение химического релаксации сопровождаются увеличением энтальпии системы, что подтверждено

экспериментально методами дифференциальной сканирующей калориметрии (по изменению теплоемкости) и дилатометрии (по оценке теплового расширения и деформации растяжения)[24]. При охлаждении расплава с высокой скоростью не происходит скачкообразного изменения объема, характерного для процесса образования кристалла.

Скорость перехода системы из метастабильного в термодинамически стабильное состояние зависит от многих параметров, в частности, плотности упаковки, скорости диффузии, вязкости [26]. В зависимости от величины температуры стеклования и температуры нагрева выделяют два типа релаксационных процессов: процессы, протекающие при температурах близких к температурам стеклования – первичная релаксация, и при температурах более низких – вторичная релаксация.

В литературе для описания эволюции физико-химических свойств стекла в интервале стеклования при произвольных режимах изменения внешних параметров часто используют феноменологическую модель стеклования Тула-Нарайанасвами [27].

1.3.2 Кристаллизация АС

Согласно [28] кристаллизация аморфной структуры может происходить по следующим механизмам.

1. Первичная кристаллизация характеризуется образованием центров кристаллизации основного компонента. В результате структура сплава представляет собой композит, состоящий из нанокристаллической фазы, распределенной в аморфной матрице, обогащенной элементами, не вошедшими в состав нанокристаллита. Например, кристаллизация АС системе Fe-B на стадии первичной кристаллизации приводит к образованию зерен фазы α-Fe [29]. Размер зерна кристаллической фазы определяется температурой отжига (преимущественно, повышение температуры определяет увеличение размера)[30], наличием легирующих элементов [31]. Скорость этого механизма

кристаллизации лимитируется скоростью диффузии атомов элементов, входящих в состав сплава.

2. Эвтектическая кристаллизация характеризуется одновременным образованием нескольких кристаллических фаз [32]. Выделяемые фазы стабильны и соответствуют широкому концентрационному интервалу исходной аморфной системы. Эвтектическая кристаллизация АС системы Fe-B приводит к образованию фаз α-Fe и Fe₃B.

3. Полиморфная кристаллизация осуществляется с образованием пересыщенного твердого раствора или возможных согласно диаграмме состояния кристаллических фаз. Пересыщенные кристаллические фазы/твердый раствор с течением времени распадаются, переходя из метастабильного стабильное результате фазовых состояния В В превращений[33].

Формирование зародышей кристаллической фазы может осуществляться по гомогенному или гетерогенному механизму. Реализация первого механизма определяется выигрышем свободной энергии в результате превращения «стекло-кристаллическая фаза». При температурах ниже температуры стеклования преимущественно реализуется гетерогенный механизм, характеризующийся образованием новой фазы на уже имеющихся центрах кристаллизации (в литературе встречается термин «вмороженные» центры кристаллизации)[34].

1.4 Особенности механических свойств АС

АС характеризуются высокой прочностью, твердостью при сохранении пластичности. Отсутствие типичных для кристаллических материалов дефектов приводит к реализации теоретического предела прочности АС [35]. Прочность материала определяется механизмом деформации. Для кристаллов, в основном, характерен дислокационный механизм пластической деформации. При длительном нагружении в определенном интервале температур для АС может проявляться пластичность величиной ДО сотни процентов _ явление

сверхпластичности. [36]. Вследствие того, что связи в аморфных сплавах имеют металлический характер, межатомные связи могут быть разрушены и перестроены на атомарном уровне с образованием кластеров [37]. Для аморфных материалов характерна тенденция к пластическому течению, что определяется ненаправленным характером металлической связи. Это позволяет демонстрировать высокую прочность при напряжениях меньше предела текучести. Природа и механизм пластической деформации АС все еще остается неизвестной и рассматривается в литературе на уровне гипотез.

1.4.2 Механизмы деформации АС

Точная природа локального атомарного движения при деформации аморфных металлических сплавов до сих пор не известна. Существует идея, в соответствии с которой процесс, лежащий в основе деформации, заключается в локальном перестроении атомов, способных принять напряжение сдвига. Пример такого локального перестроения показан на двухмерной атомноаналоговой пузырьковой модели (рис. 5а), впервые предложенной в работе [38]. Процесс, изображенный на рис.5а - «дефект текучести» или «т дефект» [39], в последнее время используется термин «зона сдвиговой трансформации» (3СТ) [40-42-39]. ЗСТ является локальным скоплением атомов, принимающих на себя напряжение сдвига, вследствие чего происходит сдвиговое изменение из одной конфигурации относительно малой энергии во вторую конфигурации, проходя при этом через активированную конфигурацию более высоких энергии и объема. В настоящий момент для изучения деформации аморфных сплавов используются компьютерные модели на основе механизма Аргона, как двух-, так и трехмерные, содержащие от нескольких до сотни атомов [43-48]. Таким образом, охватывается разнообразие моделируемых составов и эмпирических межатомных потенциалов, учитываются особенности конкретной структуры, размеры т.д. 3CT структурных единиц И определяется через свою «переходность»: путем выявления изменений конфигурации в локальном объеме сплава. ЗСТ определяется локальной конфигурацией атомов и влияет на структурную эволюцию деформирующегося сплава. В аморфном материале, подверженном равномерной нагрузке, ЗСТ, активируемая первой, определяется по энергетическим характеристикам, которые отличны для разных локальных скоплениях атомов [49].



Рис. 5 - Двухмерная модель механизмов деформации, предложенная для аморфных металлов, включающая а) зону трансформации сдвига (ЗТС) по Аргону [48], и б) локальный атомарный скачок по Спепену [47].

Альтернативная трактовка механизма AC дается в рамках классической модели «свободного объема» Тёрнбуллом [50] и развита Спепеном [47]. Данная модель рассматривает деформацию как последовательность дискретных атомарных скачков в сплаве (рис. 5б). Эти скачки характерны областям с бо́льшим свободным объемом, которые способны быстрее принять их. Из-за диффузионного характера процесса, характеристическая энергия определяется энергией активации диффузии, равной по порядку величины энергии активации ЗСТ. Активационная энергия ЗСТ соответствует перераспределению большого количества атомов в зоне диффузного объема, активационная энергия в модели свободного объема соответствует более строго локализованному атомарному скачку на «свободное место» в структуре аморфного сплава.

Несмотря на различия в понимании атомарных движениях, лежащих в основе типичной модели ЗСТ и модели типа диффузия-скачок, эти механизмы

атомарного уровня имеют много общих черт, определяющих природу деформации аморфных металлических сплавов:

• оба механизма активируются за счет тепловой энергии и характеризуются сопоставимыми уровнями энергии;

• оба механизма, по сути, сводятся к расширению. Увеличение свободного объема накапливается локально по завершению действия любого из этих механизмов.

В случае аморфных сплавов механизм деформации может действовать гомогенно по всему образцу, либо реализовываться локализовано, как, например, при формировании полосы сдвига. Вследствие сложного характера распределения локальных состояний в АС, отдельные механистические события (действия ЗСТ или атомные скачки) фактически должны проходить в рамках определенного диапазона размеров зон и энергий [51]. Эти величины часто заменяются усреднениями для облегчения вычислений. Более того, было предложено, что один конкретный критический размер ЗСТ может быть универсальным для многих систем [52]. В работе [53] пластичность аморфных металлических сплавов объяснена в рамках дислокационных моделей, определяя дислокацию, как границу между областью материала, в которой произошел сдвиг и областью, в которой сдвига не было. Проведение аналогий с дислокациями в сплавах с кристаллической структурой не совсем корректно. Так, взаимодействия между «дислокациями» и микроструктурой не определяют механические свойства аморфных сплавов, как это свойственно сплавам с кристаллической структурой. В частности, АС не свойственно деформационное упрочнение даже при высокой плотности полос сдвига.

В зависимости от температуры, состояния сплава, ЗСТ и локальные свободного объема скопления могут распределяться гомогенно ИЛИ AC негомогенно. Пространственно гомогенную деформацию часто интерпретируют как вязкую текучесть переохлажденной жидкости [54]. Данный вид деформации реализуется при высоких температурах (близких к

температурам кристаллизации) и низких напряжениях ($\tau < 0,01$ G, G- модуль сдвига) со скоростью, пропорциональной приложенному напряжению: $\gamma = \tau/\eta$ [53]. По мере развития деформации величина вязкости τ непрерывно растет и с повышением температуры рост ускоряется по аррениусовскому закону. Следует вывод, что степень пластической деформации не имеет ограничения и можно говорить о возможности реализации эффекта сверхпластичности, определяющего деформацию в сотни процентов.

При низких температурах (T<0,8T_{кр} $T_{кр}$ – температура кристаллизации AC) и высоких напряжениях ($\tau > 0,02$ G, G - модуль сдвига) реализуется негомогенное пластическое течение, или гетерогенный характер деформации. При растягивающей нагрузке в AC может наблюдаться как образование трещин, так и образование сдвиговых полос [55]. Негомогенное образование сдвиговых полос часто рассматривают как следствие деформационного размягчения. В случае AC выделяют несколько потенциальных причин деформационного размягчения, в том числе локальное образование свободного объема при деформационном расширении, локальная эволюция структурного порядка в результате активности 3CT, перераспределение внутренних напряжений, локальное выделение теплоты.

В [56] процесс деформации AC описан реализации трех последовательных стадий негомогенной деформации: гомогенная деформация, образование и развитие полос сдвига, локализация деформационного напряжения в конкретных полосах сдвига с образованием трещин.

Отжиг АС приводит к снижению различий структуры аморфной матрицы и полос сдвига. В работе [13] высказана идея, в соответствии с которой структурная релаксация приводит к уменьшению свободного объема, что определяет снижение неупругой деформации, но конкретной модели реализации механизма пластической деформации, основанном на изменении структуры АС после структурной релаксации, в литературе нет.

Модель конечного элемента Ананда и др. [57] объясняет поведение АС в условиях многоосного нагружения. При ограниченном нагружении текучесть

аморфных металлических сплавов проявляется посредством образования сдвиговых полос [58]. Эволюция структуры сплава в результате жестких локальных сдвигов внутри полос сдвига, а так же тепловые эффекты, эволюция ближней топологии и химического порядка, приводят к появлению идеи о деформационном размягчении. В определенных условиях нагружения «вторичные» полосы сдвига могут в некоторых случаях действовать напрямую поверх первичных полос [59, 60]; т.е. на одной плоскости может происходить более одного образования полос сдвига. На начальном этапе полоса сдвига формироваться И заполнять плоскость сдвига может посредством пространственного распространения малого вытеснения (т.е. последовательно активируя цепочку большого количества ЗСТ), за которым следует этап непрерывного однородного сдвига в той же плоскости. В соответствии с альтернативным механизмом, деформация может происходить посредством интенсивного сдвига, накапливающегося в малом объеме, и этот сдвиг начинает распространяться как фронт, проходящий через всю плоскость сдвига. [61] определяет пластическое течение, Модель Гилмана как течение квазидислокаций, которые характеризуются тем, что в каждой точке меняют свою величину и направление вектора Бюргерса. В результате их движения формируется большое количество дефектов, разупорядочающих структуру в полосе скольжения. Известно, что полосы сдвига чаще располагаются под углом 45 -55° к оси растяжения или параллельно оси сгиба [62]. В отличие от кристаллических материалов, в аморфных сплавах они легко меняют свое направление. Толщина принимает величины от 10 до 50 нм и уменьшается в случае предварительного низкотемпературного отжига. Высота ступенек, образующихся в процессе формирования полос сдвига, составляет 100 - 200 нм [63].

В работе [64]описана кластерная модель организации структуры, в соответствии с которой процесс деформации реализуется посредством межкластерного проскальзывания. Идея механизма межкластерного проскальзывания при деформации обсуждается в работе [65] применительно к

гидроксиапатиту (ГА) в связи с невозможностью в кристаллическом ГА дислокационного механизма деформации. В [66], опираясь на кластерное строение AC, отмечают, что в виду случайного характера упаковки кластеров, пластическая деформация реализуется путем движения аналога дислокации вдоль границ кластеров, касательная напряжения к которым максимальна. Кластерная организация структуры (ближний порядок) исследуемого AC подтверждается сопоставлением экспериментальной ФРРА и рассчитанных в рамках фрагментарной модели [10]. Модели, основанные на идее свободного объема, не учитывают особенностей реального строения AC и не имеют экспериментальных подтверждений.

1.5 Коррозионная стойкость АС 1.5.1 Механизм коррозии

В соответствии с теорией электрохимической кинетики, анодное растворение железа рассматривается с позиций представлений об адсорбции на электроде анионов раствора и продуктов электрохимической реакции. Анионы, формирующиеся в результате диссоциации электролита, выполняют роль активаторов коррозионных процессов. Например, при погружении сплавов системы железо-медь В раствор соляной кислоты, хлорид-анионы, адсорбируюсь на поверхности железа, повышают его растворимость в виде хлорида железа. Ионы водорода за счет электронов катода переходят в свободный водород:

 $2H^+ + 2e = H_2$, что вызывает дальнейшее разрушение железа.

Переход металлов в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения изобарно-изотермического потенциала реакции (свободной энергии Гиббса). Отрицательная величина энергии Гиббса свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания коррозионных процессов. Коррозионные процессы металлических сплавов на основе железа в атмосфере воздуха, загрязненной SO₂, согласно [67] характеризуются следующими электрохимическими превращениями:

$$Fe + SO_{2} + \frac{1}{2}O_{2} = FeS_{2}O_{3}$$

$$FeS + 2O_{2} = FeSO_{4}$$

$$FeS_{2}O_{3} + \frac{1}{2}O_{2} = FeSO_{4} + S$$

$$Fe_{2}(SO_{4})_{3} + 6H_{2}O = 2Fe(OH)_{3} + 3H_{2}SO_{4}$$

$$Fe(OH)_{3} = \gamma Fe_{2}O_{3} * H_{2}O$$

В работе [68] выделены следующие процессы:

1. Адсорбция сернистого газа на поверхности, в течение этой стадии железо не корродирует.

2. Взаимодействие адсорбированных молекул сернистого газа, кислорода воздуха и железа с образованием сульфата железа (II)

3. Переход сульфата в гидроокись с образованием ржавчины

Существует идея [69], что сернистый газ интенсифицирует анодный процесс. В [70], на основании проведенных электрохимических исследований установлено, что сернистый газ может проявлять себя как катодный деполяризатор. Данные противоречия связаны с недостатком информации о характере адсорбции SO₂ на металлических поверхностях.

1.5.2 Зависимость коррозионных характеристик от структуры и элементного состава АС

АС характеризуются большей коррозионной стойкостью по сравнению с кристаллическими аналогами [71]. Это объясняется следующими причинами. Во-первых, обеднением кристаллической фазы по сравнению с аморфной матрицей пассивирующими элементами, поскольку они входят в состав кристаллических фаз. Кроме того, однородностью пассивирующей пленки, высокой реакционной способностью аморфной структуры, отсутствием дефектов, характерных для кристаллической структуры. Высокая реакционная

способность аморфной структуры приводит к повышению концентрации поверхности, определяет активных катионов на что образование пассивирующей пленки [72]. Например, рассмотрение АС на основе железа с добавками хрома показало, что на поверхности наблюдается избыток Cr³⁺, способствующий формированию гидратированного оксигидроксида хрома [73]. Дефекты, характерные для кристаллических фаз, такие как дислокации и границы зерен, которые могут выступать в качестве гальванических пар и, следовательно, в качестве мест для возникновения коррозии в аморфной структуре отсутствуют [74]. Это определяет меньшую скорость коррозии АС по сравнению с кристаллическими материалами идентичного состава.

Дополнительной сложностью с точки зрения предотвращения коррозионных процессов является возможность самопроизвольного формирования коррозионных пар, в которых в качестве электродов выступают сам металл и дефекты поверхности, такие как поры и микротрещины [75].

Влияние структурной релаксации. Электрохимические свойства, как и другие свойства материалов, чувствительны к изменениям структуры системы. Помимо предельных кристаллического и аморфного состояния особый интерес вызывает стадия релаксации аморфной структуры. Коррозионная стойкость аморфных сплавов может быть изменена путем отжига при температурах, ниже температуры кристаллизации, который приводит к структурной релаксации. Это увеличивает атомное упорядочение на нескольких межатомных расстояниях. Повышение устойчивости к коррозии в результате структурной релаксации связывают со снижением остаточного напряжения, которое предполагает увеличение энергии активации ΔG^* , перераспределение химических элементов на поверхности [76] и, как следствие, уменьшение количества активных областей коррозии [77].

В работе [78] отмечают, что процессы релаксации, протекающие в сплавах в результате их отжига, способствуют последующему уменьшению размера зерен. Это определяет повышение защитных свойств пассивирующего слоя. В работе [79] проанализировано поведение сплавов

Fe_{73.7}Si_{13.6}B_{7.5}Nb_{2.9}Cu_{0.9}Cr_{1.4} и Fe_{75.6}Si_{11.4}B_{5.5}Nb_{2.9}Cu_{0.8}P_{3.4}. Установлено, что процесс отжига существенно влияет на коррозионные свойства АС. Сплав с фосфором проявлял склонность к пассивации, с увеличением времени отжига критической Результаты величина плотности тока уменьшилась. мессбауэровской, оже-спектроскопии и электрохимических исследований указывали на то, что вследствие распада твердых растворов на основе фосфора (528К-558К) и меди (573-603К) в сплаве Fe_{75.6}Si_{11.4}B_{5.5}Nb_{2.9}Cu_{0.8}P_{3.4} и твердого раствора на основе меди (558-598К) в сплаве Fe_{73.7}Si_{13.6}B_{7.5}Nb_{2.9}Cu_{0.9}Cr_{1.4} изменялось состояние поверхности лент: увеличивалась концентрация меди в поверхностных слоях и кластеров типа FeP и/или Fe₂P, что снижало поверхностную энергию, соответственно облегчало процесс пассивации. Формирование кристаллитов типа FeP и/или Fe₂P на поверхности определяется энергией активации диффузии атомов фосфора в зону сегрегации Fe-P. Отжиг при больших температурах приводил к нанокристаллизации сплава и, как следствие, ослаблению эффекта поверхностной модификации медью, а значит повышению величин плотности тока. В работе [80] в результате исследований электрохимического поведения наноструктурируемых сплавов системы Fe-Si-B-Nb-Cu, установлено, что при отжиге в области невысоких температур наблюдается тенденция в изменении эффективных сверхтонких магнитных составляющих, что указывает на увеличение степени порядка, а также на уменьшение содержания меди в ближнем окружении железа в виду низкой растворимости последней. Это приводит к выделению на поверхности кластеров меди. Поскольку медь – поверхностно-активный элемент, увеличение концентрации меди определяет рост адсорбционной способности и, как облегчает взаимодействие кислорода коррозионной среды с следствие, образованием пассивирующих слоев. В соответствии с адсорбционной теорией, объясняют пассивность металла возникновением на его поверхности мономолекулярных слоев кислорода, который насыщает валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов металла, т.е. образуется неактивный поверхностный слой.

Влияние легирующих добавок. Дo сих пор остаются вопросы природы снижения скорости коррозионных процессов относительно В результате введения легирующих добавок. Интерпретация эффекта повышения коррозионной устойчивости предложена в работе [81]. Авторами установлено соответствие между критическим питтинговым потенциалом и энергией связи. Пассивные пленки на основе железа, содержащие ионы ниобия, являются полупроводниками п-типа. В оксидной пленке стехиометрического состава, нелокализованные электронные уровни находятся в запрещенной зоне, уровень Ферми для электронов расположен по центру ширины запрещенной зоны и совпадает с уровнем Ферми металлической подложки. Когда образец помещают в раствор, содержащий хлорид – анионы, адсорбция этих анионов на поверхности оксидной пленки зарождает электронный акцепторный уровень вблизи дна запрещенной зоны (рядом с валентным уровнем). Если приложить анодный потенциал большой величины, возрастет энергия валентного уровня, и ОН сместится. Если это смещение достаточно большое, электронный акцепторный уровень занимает позицию над уровнем Ферми и таким образом, становится возможен эффект электронного туннелирования с последующей стабилизацией питтинговой формации. Ионы ниобия в пассивирующей пленке определяют возрастание энергетического зазора между уровнем Ферми и валентным. Таким образом, увеличивается критический питтинговый потенциал. После проведения коррозионных испытаний авторы полагают, что на поверхности формируется непроводящая пленка оксида железа – Fe₂O₃. Кроме того, введение ниобия способствует уменьшению диаметра зерна. Атомы ниобия, обогащая диффузионные слои, окружают формирующиеся ОЦК-нанокристаллиты, тем самым препятствуя дальнейшему процессу роста. Таким образом, ниобий способствует стабилизации аморфной фазы, что напрямую связано с повышением коррозионной устойчивости системы.

В работе [82] описано аналогичное поведение AC при погружении в морскую воду. Было показано, что после выдержки в 3,4% растворе NaCl формируется защитный слой на поверхности AC системы Cu-Ni, состоящий из

 Cu_2O , хлоридов, а также гидроксихлоридов меди. При погружении в раствор происходит растворение металла в виду образования солей: хлоридов, а также гидроксихлоридов меди. На второй стадии формируется на границе металлгидроксихлорид-хлорид сплошной нанослой Cu_2O , пассивирующий металл. Низкая электронная проводимость оксидного слоя ограничивает скорость катодного восстановления кислорода. При коррозии потенциал металла, покрытого слоем оксида, сдвигается в катодную область, если оксид является полупроводником n-типа, и в анодную, если оксид p-типа.

В соответствии с теорией Вагнера и Хауффе [83], легирующая добавка окисляется и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает число дефектов в кристаллической решетке основного металла. Легирующий элемент должен обладать следующими характеристиками:

1. Оксид легирующего элемента должен удовлетворять условиями сплошности, то есть отношение объемов оксида (V_{ok}) и металла (V_{Me}) должно быть больше единицы.

2. Легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением, что определяет затрудненное движение ионов в оксидном слое.

3. Энергия образования оксида легирующего элемента должна быть больше энергии образования оксида основного металла системы.

4. Размер иона легирующего элемента должен быть меньше размера иона основного металла системы, что способствует облегчению диффузии легирующего элемента к поверхности с последующим формированием защитной пассивирующей пленки.

В таблице 1 приведены основные характеристики оксидных форм хрома, алюминия и кремния, часто используемых в качестве легирующих добавок железа:

Ниобий – металл, который используется в магнитомягких аморфных сплавах на основе железа, таких как NANOPERM и FINEMET. В этих сплавах ниобий препятствует росту зерна. Изучение поведения ленточных образцов AC

Fe₅₅ - _xCr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb_x (х от 0 до 4 %) в растворе Рингера показало, что коррозионная стойкость значительно увеличивается с ростом содержания ниобия [85]. В содержащих молибден сплавах частичная замена его на ниобий повышает коррозионную стойкость. В частности, для сплавов Fe₄₅Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₅ и Fe₄₅Cr₁₆Mo₁₄Nb₂C₁₈B₅ характерна более высокая коррозионная стойкость второго в растворах соляной кислоты [86]. Наличие Nb₂O₅ в пассивирующей пленке было выявлено рентгеновской фотоэмиссионной методом спектроскопии [87]. Исследование объемных AC системы Fe_{50} $xCr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Nbx$ (x = 0, 2, 4 или 6%) показало, что существует оптимальное содержание ниобия (4 %), выше которого стеклообразующая способность сплава снижается, что может быть связано с формированием кристаллической фазы Fe₂Nb [88]. Введение ниобия обеспечивает образование новых атомных пар с высокой отрицательной энтальпией образования, таких как Nb-Fe, Nb-B и Nb-P.

Свойство	Оксид					
	FeO	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	
Отношение V _{ок} /V _{ме}	1.77	2.14	1.28	2.07	1.9	
Электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹ при 1000°С	10 ²	_	10-7	10-1	10 ⁻⁶	
Ионный радиус металла в оксиде, Å	0.75	0.67	0.54	0.65	0.41	
Теплота образования, кДж/моль	269.2	801.8	1674.7	1122	818.2	

Таблица 1. Некоторые свойства оксидов элементов [84]

Аморфные сплавы системы Fe-Cr склонны к пассивации с образованием пленки, содержащей оксидные и гидроксидные формы хрома [89]. Пассивирующая пленка имеет аморфную структуру, что определяет ее большую коррозионную стойкость, и, соответственно, сплава, по сравнению, например, с нержавеющей сталью с той же концентрацией хрома (рис.5) [90].

Аморфный сплав $Fe_{67.6}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{2.3}Mo_{2.5}Al_{2.0}Co_1$, содержащий 2,3% Сг в растворе 1N HCl при 298 К [91] также устойчив к коррозии, как и нержавеющая сталь 304, содержащая 19% Сг и 9% Ni. Это указывает на целесообразность замены нержавеющей стали на AC. Так же ряд экспериментов показал лучшее электрохимическое поведение в коррозионных средах аморфных сплавов системы Fe-Cr по сравнению с коммерческими нержавеющими сталями 316 [92] и Ti-6Al-4V [93].

Аморфные сплавы на основе железа с высокой коррозионной стойкостью, описанные литературе, имеют высокое содержание молибдена В (преимущественно от 6 до 16 %) [94]. Высокая коррозионная стойкость в основном связана с формированием обогащенной хромом метагидроксидной пассивирующей пленки. Анализ методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии выявил наличие катионов молибдена (Mo⁺⁴, Mo⁺⁵ и Mo⁺⁶) в пассивирующих пленках, сформированных на поверхности аморфных сплавов системы FeCr-Mo-C-B, подвергавшихся воздействию воздуха, а также погружению в раствор 1 мольной доли соляной кислоты [95].



Рис.6 – Зависимость потери массы аморфного и кристаллического AC $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.15}Mo_{0.1}$ от времени выдержки в растворе 0.1M $H_2SO_4[90]$

Наличие Cr³⁺ в пассивирующей пленке в большем количестве, чем ионов молибдена, указывает на то, что хром оказывает наиболее значимое

воздействие на защитную способность пассивирующей пленки по сравнению с молибденом.

Взаимное влияние хрома и молибдена зависит от поляризации и состояния раствора [96]. Когда потенциал аморфного сплава системы Fe-Cr-Мо-Р-С находится в пассивной зоне хрома и молибдена, добавление молибдена в сплав способствует обогащению хромом пассивирующей пленки (раствор электролита аэрируем). При несоблюдении условий введения молибден не способствует обогащению хромом пассивирующей пленки сплава. Наличие молибдена катионов В слое продуктов коррозии объемных AC (Fe_{44.3}Cr₅Co₅Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5} после погружения в раствор 0.5M H₂SO₄ и 1М H₂SO₄ было также описано в [97]. По мнению авторов, молибден находится в окисленном состоянии в форме MoO₃ и MoO₂ на поверхности сплава. Формирование обогащенной молибденом пассивирующей пленки является возможным в аморфных сплавах на основе железа, когда обогащение ионов хрома в поверхностной плёнке становится незначительным.

Если хром и молибден в аморфном сплаве поляризованы при потенциале в пассивной зоне молибдена и активной зоне хрома, коррозионная стойкость сплава в аэрируемом растворе соляной кислоты становится зависимой от формирования пассивного четырехатомного метагидроксида молибдена [98]. Ионы молибдена занимают пустоты в уже сформированной пассивирующей пленке, обеспечивая ее большую плотность, следовательно, повышая защитные свойства. Несмотря на это, пассивирующая пленка молибдена показывает более низкую устойчивость по сравнению с пассивным гидратированным хромом или плёнкой метагидроксида железа [99], И, соответственно, совместное присутствие пассивирующих пленок молибдена и хрома невозможно.

Эффект влияния молибдена на коррозионные характеристики аморфных сплавов на основе железа зависит от pH коррозионной среды. В кислом растворе аморфный сплав ($Fe_{44.3}Cr_5Co_5Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9}$)_{98.5}Y_{1.5} показывает большую устойчивость, чем традиционная нержавеющая сталь марки X210Cr12 [100]. Однако, в щелочном растворе 1M NaOH (pH=14), аморфный сплав имеет

меньшую устойчивость, чем традиционную сталь. Такой характер изменений связан с растворением молибдена, кобальта и марганца в сильно щелочных растворах [101].

Введение молибдена приводит к формированию новых атомных пар с высокой отрицательной энтальпией образования, таких как Мо-Fe, Мо-В и Мо-P, которое определяет появление высокостабильной переохлажденной жидкости и, следовательно, к ингибированию кинетики зарождения центров кристаллизации [102]. Молибден имеет наибольший атомный размер в системе ферросплава, что определяет разницу в соотношениях атомных размеров основных структурных компонентов. Разница в соотношениях атомных атомного размера ведёт к уплотнению структуры, таким образом, содействуя поддержанию стабильности аморфной структуры. В содержащие молибден аморфные сплавы на основе железа вводят такие легирующие элементы, как вольфрам, иттрий, марганец, азот [98,99], что приводит к повышению коррозионной стойкости за счет образования дополнительных оксидных, нитридных фаз в пассивирующем слое.

Наличие никеля в аморфных сплавах на основе железа улучшает коррозионную стойкость и стеклообразующую способность. Никель является элементом группы железа с самой высокой коррозионной стойкостью, что пассивирующей обусловлено формированием оксидной пленки NiO_2 . Частичная замена железа на никель повышает коррозионную стойкость объемных AC [(Fe₁ - xNix) $_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ (x = 0, 0.2 или 0.4) в растворах NaCl, NaOH и H₂SO₄ [103]. Исследование лент сплавов Fe₅₆Cr₂₃Ni_{5.7}B₁₆, $Fe_{53}Cr_{22}Ni_{5.4}B_{23}$ И Fe₅₀Cr₂₂Ni_{5.6}B₁₉ подтверждает ИХ более высокую коррозионную стойкость, чем сплава конструкционной стали марки 316 LN [104]. Введение 5 % никеля для замены железа в сплаве Fe₇₀Mo₅P₁₀C₁₀B₅ увеличило область переохлаждённой жидкости ($\Delta Tx = Tx - Tg; Tx$: температура кристаллизации; Тg: температура перехода в стеклообразное стеклообразующей состояние), указывая на улучшение показателей способности. [105].

Влияние концентрации элементов аморфизаторов. В работе [106] vстановлено. что фосфор в качестве аморфизирующей добавки более эффективен для повышения коррозионной стойкости, чем бор. Этот эффект объясняют более высокой реакционной способностью фосфора. Изучение объемных активного растворения металлических сплавов (Fe_{44 3}Cr₅Co₅Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9}) _{98.5}Y_{1.5} выявило, что наличие углерода в составе ускоряет активное растворение сплавов благодаря образованию газообразных продуктов (CO₂ и CH₄) на поверхности сплава [107]. На примере систем (Fe_{49.7}Cr₁₈Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4} [108], Fe₇₀Cr₁₅Mo₄P₅B₄C₁Si₁ [109], $Fe_{47}Co_7Cr_{15}Mo_{4.5}Nb_{4.5}Si_5B_{15}Y_2$ [110], $Fe_{62}Cr_{10}Ni_8Si_{20}$, $Fe_{57.6}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{12.3}Mo_{2.5}Al_2Co_1$ [111], $Fe_{66.7}C_7Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{2.3}Al_2Mo_4$ [112], Fe_{41.5}Co_{27.6}B_{18.4}Si_{5.5}Nb_{3.8}Cr₄ [113] и др.) было показано, что кремний повышает коррозионную стойкость, что связано с образованием пассивирующих пленок, содержащих SiO₂:

$$Si+2H_2O=SiO_2+4H^++4e$$
(3)

Как видно из реакции (3), образование пассивирующей пленки SiO_2 зависит от диффузии кремния к поверхности сплава. Результаты исследований электрохимического поведения лент аморфного сплава $Fe_{62}Cr_{10}Ni_8X_{20}$ (X = P, Si) в 0,01М растворе соляной кислоты подтвердили, что добавление кремния способствует увеличению коррозионной стойкости, по сравнению с добавлением фосфора [114].



Рис. 7 – Зависимость плотности тока коррозии от коррозионного потенциала, полученные в растворе 4M HCl при скорости сканирования потенциала 2мB/c: В (Fe₄₇Co₇Cr₁₅Nb₇Mo₇B₁₅Y₂), С (Fe₄₁Co₇Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂), G

(Fe₄₇Co₇Cr₁₅Nb₄.5Mb_{4.5}Si₅B₁₅Y₂) и Н (нержавеющая сталь марки 316)[114]

На рисунке 7 показаны потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Fe₄₇Co₇Cr₁₅Nb₇Mo₇B₁₅Y₂, Fe₄₁Co₇Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ и аморфных лент сплава Fe₄₇Co₇Cr₁₅Nb_{4.5}Mo_{4.5}Si₅B₁₅Y₂ в сравнении с нержавеющей сталью марки 316. Кривые содержат участки плато, на которых плотность электрического тока имеет минимальное отклонение потенциала, указывая на наличие сформировавшейся пассивирующей пленки. Меньшая плотность пассивной области связана с более электрического тока В высокой коррозионной стойкостью сплава. Результаты свидетельствуют о том, что частичная замена молибдена и ниобия кремнием в аморфных сплавах снижает защитную способность пассивирующей пленки, но несмотря на это, данная коррозионная стойкость выше, чем у нержавеющей стали марки 316.

1.5.5 Выводы и постановка задачи

АС на основе железа характеризует широкий диапазон величин вязкости, низкое механическое демпфирование, высокая магнитная проницаемость в сочетании с низкой коэрцитивной силой, коррозионная стойкость [24]. Один из путей улучшения свойств AC – это их нанокристаллизация, активируемая различными видами обработки и, в частности, ФО [115]. Частично кристаллизованные сплавы (композиты, состоящие из аморфной и кристаллической фаз) представляют собой новый класс материалов, что представляет интерес, как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте [1].

В последние годы для изучения механических свойств АС используется метод наноиндентирования [116]. В процессе наноиндентирования локальная область образца находится В многоосном напряженном состоянии. Наблюдаемое развитие полос сдвига ограничено окружающим упруго деформированным материалом, что снижает вероятность образования трещин. Поэтому при наноиндентировании АС возможно накопление относительно большой пластической деформации в локализованной зоне вокруг отпечатков, что способствует выявлению ее закономерностей в контролируемых условиях. Кроме того, при соответствующих нагрузках возможно сохранение аморфной структуры в процессе наноиндентирования, то есть оценка свойств собственно аморфной структуры.

Поскольку условия эксплуатации сплавов на основе железа предполагают возможность их деформирования, актуальны исследования влияния концентраторов напряжения на их коррозионное поведение, а так же структуры и элементного состава.

Таким образом, цель работы - установление структурных превращений в аморфных сплавах Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} и Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} в результате термической или фотонной обработки и их корреляции с механическими и коррозионными свойствами.

Задачи:

- 1. Анализ структурных превращений в аморфных сплавах при термической или фотонной обработке.
- 2. Исследование механических свойств аморфных сплавов и на последовательных стадиях их кристаллизации.
3. Исследование стойкости к коррозии аморфных и кристаллизованных сплавов.

Глава 2. Основная часть.

Исходные материалы и методы исследования

2.1 Исходные образцы

Ленточные образцы аморфных сплавов, предоставленный лабораторией ИМЕТ РАН, были получены быстрым охлаждением расплава со скоростью 10^{5} - 10^{6} К/с. Основные компоненты исследуемых систем - отходы химического фосфорного и металлургического производств. Эти продукты представляют собой сплавы Fe-P, природнолегированные Mo, Mn, V, Si и C. Было установлено, что при скорости охлаждения 10^{5} - 10^{6} К/с могут быть получены магнитомягкие сплавы в аморфном состоянии по термической стабильности, склонности к охрупчиванию при отжиге, а так же по магнитным свойствам и коррозионной стойкости во влажной атмосфере, загрязненной SO₂ (аналог – раствор 0,1M Na₂SO₄ с pH = 6,25) [109], сопоставимые по свойствам с широко применяемыми коммерческими AC Metglas 2826 (Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆), но с меньшей стоимостью, т.к. при их изготовлении не используются дорогостоящие металлы.

2.2 Термическая и фотонная обработка

Аморфно-кристаллическую и кристаллическую структуру формировали с использованием двух типов обработок. Термическую обработку проводили в вакууме 10^{-3} Па в камере Anton Paar HTK-1200N AC Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} при температуре 523 - 723 K, AC Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} при температуре 520 - 770K, AC Fe₇₈P₂₀Si₂ при температурах 523 – 1023K. Фотонную обработку (ФО) проводили в вакууме 10^{-3} Па излучением импульсных ксеноновых ламп ИНП– 16/250 ($\lambda = 0,2-1,2$ мкм) при дозах энергии поступающего на образец излучения D=5 - 60 Дж/см² на установке УОЛП-1М. Энергия облучения принимает величину в диапазоне 1- 6эВ и определяется энергией внутриатомных переходов.

2.3 Методы исследования структуры и фазовых превращений

2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия

Фазовый состав и структуру исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X`TRA. в геометрии параллельного пучка (оптическая схема: параболическое зеркало – тонкопленочный коллиматор). Образцы помещали на кремниевые подложки с «нулевым фоном». Съемку производили в режиме θ-θ: источник излучения - рентгеновская трубка с медным анодом (CuKα), а дискриминацию неупруго рассеянного излучения осуществляли полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Средний размер областей когерентного рассеяния (OKP) определяли по методу Селякова-Шеррера [117]. Степень кристалличности сплава рассчитывали по методу Хуанга [118], используя соотношение:

$$V_{cr} = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + \alpha I_a} \tag{4}$$

 I_{cr} и I_a – интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы соответственно, α – некая константа (параметр Хуанга), которая для сплавов на основе железа близка к единице [119]. Расчет выполнялся в программе «Crystallinity», входящей в состав программного комплекса WinXRD - 2.05 (Thermo Scientific) [120].

2.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Методом ПЭМ исследовали структурные превращения на приборе Carl Zeiss Libra 120. В рамках ПЭМ были получены светлопольные изображения, темнопольные изображения, картины дифракции быстрых электронов.

Расчет полученных электронограмм проводили по стандартной методике [121], используя международные таблицы [122]. Образцы для ПЭМ предварительно подвергали ионному утонению. Ионное утонение проводили на установке ION TECH серии 700 (ОАО «НИИЭТ» (Воронеж)) в вакууме 10⁵Па. Объектодержатель равномерно вращался относительно ионного пучка,

сформированного ионными пушками со сменными катодами. Образец бомбардировали заряженными ионами, а так же нейтральными атомами. Ионный пучок был наклонен к плоскости образца под углом 34°. Ускоряющее напряжение составляло 6 кВ. Диаметр пятна травления - 3 мм, его размер определялся положением танталовых экранов.

2.3.3 Мессбауровская спектроскопия

Исследование методом мёссбауэровской спектроскопии проводили на спектрометре с постоянным ускорением в режиме «двухсторонней пилы» для исключения фона от геометрии эксперимента при движении источника ⁵⁷Со активностью 15 мКи. Спектры снимали при комнатной температуре, обработка результатов съемки позволило оценить следующие параметры: сверхтонкое магнитное взаимодействие $H_{ab} = (1 \dots 8)(\pm 0.02 - 0.03) \cdot 10^{-7} \text{ А/м}$, площадь отдельных подспектров в процентах от общей площади спектра S (±1-2 об.%), Δ – квадрупольное электрическое взаимодействие (дублет) (±0,01 мм/сек), эффективное магнитное поле, пропорциональное магнитному моменту атома и характеризующее магнитные свойства сплава. Изомерные сдвиги подспектров определяли относительно α-Fe, расчёт спектров проводили по компьютерной программе Normos Dist.

2.4 Методы исследования механических свойств

2.4.1 Наноиндентирование

Исследование свойств механических проводили методом наноиндентирования на приборе NanoHardnessTester фирмы CSM Instruments. При наноиндентировании использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; скорость нагружения составляла 0,015 Н/мин, выдержка 1 0,03 Н/мин. при максимальной нагрузке c. скорость разгрузки Индентирование производили с максимальной нагрузкой на индентор (Р) 15 мН и 30 мН. Согласно международному стандарту ISO 14577-4 для корректного определения твердости минимальная глубина проникновения индентора

Берковича в материал должна быть не менее 5% от величины средней шероховатости поверхности (*S_a*) на площади, близкой к площади отпечатка. Твердость по Мейру и модуль Юнга поверхностного слоя образцов определяли по методу Оливера и Фарра. Для каждой нагрузки средние величины твердости и модуля Юнга определялись по результатам не менее десяти измерений.

2.4.2 Одноосное растяжение

Испытания проводили на механической машине INSTRON 3382. положения, Перемещение траверсы вверх, относительно начального инициировало подачу растягивающей образец нагрузки. Пределы погрешности измерений нагрузки составляли ±0,5% относительной ОТ измеренного 1/100максимального значения И ДО показания динамометрического датчика. Скорость перемещения траверсы - 0,5 мм/мин с точностью ± 0,2% от значения величины установленной скорости. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84. При этом величину максимального напряжения определяли как отношение осевого растягивающего усилия Р к начальной площади поперечного сечения рабочей части образца F_o [ГОСТ1497-84]. Для каждого типа систем испытывали не менее 5 образцов.

2.5 Исследование коррозионной стойкости 2.5.1 Потенциодинамические кривые

Электрохимические испытания проводились стеклянной В трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. Рабочим раствором служил 0,1М раствор Na₂SO₄ при собственном значении pH=6,25. Растворы готовились на дистиллированной воде. Электрод сравнения - насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод - платиновая сетка. Потенциалы в работе приведены относительно хлоридсеребряного стойкости электрода сравнения. Оценку коррозионной исследуемых металлических систем проводили методом потенциодинамических i,Е кривых, полученных с помощью потенциостата IPC-compact при скорости

41

сканирования потенциала 5 мВ/с в условиях свободной аэрации рабочего раствора. Подготовленный рабочий электрод помещали в ячейку с раствором, где выдерживали до установления стационарного значения бестокового потенциала E(0). Затем рабочий электрод подвергали поляризации в анодном направлении до регистрации заметных анодных токов. При этом потенциал рабочего электрода изменялся во времени по линейному закону: E=E_{нач}±vt, где v – скорость развертки потенциала, E_{нач} – начальный потенциал в пределах выбранного диапазона потенциалов.

Величину начального потенциала принимали равной величине стационарного потенциала так, что при данном потенциале компоненты системы не окислялись и не восстанавливались на электроде. Для определения скорости растворения сплава на экстраполированном участке прямой E-lg(i) находили величину плотности тока, отвечающую стационарному потенциалу системы.

2.4.2 Гравиметрический анализ

Метод основан на измерении массы исследуемой системы. Образцы были взвешены и выдержаны в раствор 0,1М Na₂SO₄ в течение трех месяцев. Взвешивание проводили на аналитических весах типа АДВ-200 2 класса точности (до 0,0001г). Во время и по завершению испытания образцы повторно взвешивались. Коррозионную стойкость оценивали по относительной потере массы.

Глава 3. Структурные и фазовые превращения в исходных аморфных сплавах Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} и Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} при фотонной и термической обработке

На рисунках ниже приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие структурные превращения в процессе ТО и ФО. Дифрактограммы исходных образцов в виде гало свидетельствуют об аморфной структуре сплавов.

3.1 Изменение структуры и фазового состава при ТО и ФО АС Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}

На рисунке 8 представлены фрагменты дифрактограмм исходного AC (a) и после отжига при 648 (б), 673 (в) и 723К (г). Как видно из рисунка 8а исходный сплав имеет, в основном, аморфную структуру с небольшим количеством нанозерен кристаллических фаз. В результате TO при 648 К сплав частично кристаллизуется с образованием фаз твердых растворов на основе α -Fe, а также Fe₃P и Fe₂P. В результате TO при 673 К фазовый состав сплава не изменяется, при этом увеличивается степень кристалличности. При T = 723 К наблюдается снижение интенсивности рефлексов соответствующих фазе Fe₂P наряду с увеличением интенсивности рефлексов фазы Fe₃P и твердых растворов. Средний размер ОКР преобладающей фазы Fe₃P, оценённый по методу Селякова-Шеррера при T = 723 К составил 20 нм.

На рис.9 приведены мёссбауэровские спектры сплава в исходном состоянии (а), и после ТО при 523 (б), 573 (в), 623 (г), 648 (д) и 673 К (е); в таблице 2а и на рис.10 приведены результаты их расшифровки. Из них следует, что после ТО при 523, 573 и 623 К сверхтонкая структура спектров практически не отличается от исходного сплава. После ТО при 648 К обнаружен ассиметричный дублет, отвечающий парамагнитным фазам (ПФ) (206.%). С увеличением температуры объемная доля ПФ сначала увеличивается до 4206.%, а затем снижается до 3606.%, что указывает на метастабильность данных фаз, а отсутствие соответствующих рефлексов на дифрактограммах об их рентгенаморфной структуре. В результате ТО при 573 и 623

К Н_{эф} снижается от 1,72·10⁷ А/м для исходного состояния до 1,71·10⁷ А/м и 1,70·10⁷ А/м, соответственно, т.е. ТО в этом интервале температур незначительно изменяет магнитные свойства АС.





Рис.8 - Фрагменты дифрактограмм сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} исходного (а) и после ТО при 648 (б), 673 (в) и 723 К (г) (на вставках показана объемная доля аморфной фазы в процентах)

При ТО 663К начинается кристаллизация AC с образованием 3 об.% α -Fe. ТО при 673К уменьшает долю ПФ до 36 об.% и $H_{3\phi}$ увеличивается до 1,59 10^7 A/м, с выделением 8 об.% фазы α -Fe, т.е. происходит перераспределение элементов,

приводящее к ускорению процесса кристаллизации. Поля с $H_{3\phi}=0,64-0,96\cdot10^7$ А/м при 663К уменьшаются с 11 до 9 об.%, и могут отвечать фазам, обогащённым Мо и Р. ТО при 673К приводит к увеличению доли равновесных фаз: Fe₃P и α -Fe.



Рис.9 - Мёссбауэровские спектры сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} в исходном состоянии (а), после ТО при 523 (б), 573(в), 623(г), 648(д) и 673К (е)



Рис. 10 -Распределение сверхтонких магнитных полей P(H) сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} в исходном состоянии (1), после TO при 523 (2), 573(3), 623(4), 648(5) и 673К (6).

На рис.11 приведены фрагменты дифрактограмм сплава после ΦO с D = 10 Дж/см² (a), D=15 Дж/см² (б) и 20 Дж/см² (в). Из них следует, что при ΦO с D = 10 Дж/см², в основном, сохраняется аморфная структура, при этом появление второго гало в районе 52-57 \degree свидетельствует о начальной стадии кристаллизации сплава. Увеличение D до 15 Дж/см² приводит к появлению рефлексов кристаллических фаз α-Fe, Fe₃P и фазы Fe₂P, а при 20 Дж/см² образуется тот же набор рефлексов кристаллических фаз, что и в результате TO.

Пороговую величину D, с которой начинается процесс кристаллизации, определяли методом ПЭМ исходных образцов и после ФО. На рис. 12а приведены ПЭМ изображение и микроэлектронограмма исходного образца (на вставке показан увеличенный фрагмент микрофотографии): диффузное гало подтверждает вывод из результатов рентгеновской дифрактометрии о его аморфной структуре. ФО с D = 10 Дж/см² инициирует кристаллизацию

аморфного сплава, на микроэлектронограмме наблюдаются кольца, соответствующие ОЦК решетке твердого раствора на основе железа (рис.12б).



б



Рис.11 - Фрагменты дифрактограмм аморфного сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} после ФО с энергией D=10 (а), 15 (б) и 20Дж/см² (в) (на вставке показана объемная доля аморфной фазы в процентах).

Тёмнопольное изображение в совокупности микропучков отражений первого порядка показывает, что в начальной стадии кристаллизации образуются кластерные скопления размером до 10 нм, состоящие из наночастиц размером не более 2 нм. При $D = 20 \text{ Дж/см}^2$ происходит образование нанокристаллической структуры с размером зёрен интерметаллидов до 40 нм (рис.12в).





б



В

Рис.12 - Картины микродифракции и ПЭМ изображения исходного сплава (а) и после ФО: (б) – D=10Дж/см², (в) – D=20Дж/см²

На рис.13 приведены мёссбауэровские спектры сплава в исходном состоянии (а) и после ФО с D=20Дж/см² (б), 30Дж/см² (в) и 40Дж/см² (г), а их расшифровка в табл.26. Анализ данных показал, что при D=20Дж/см² сплав кристаллизуется с образованием 40 об.% твердых растворов на основе α -Fe (H_{эф}=2,55-2,63·10⁷ A/м), 12об.% соответствует фазе Fe₃P (H_{эф}=2,23·10⁷-2,47·10⁷ A/м). При увеличении D до 30Дж/см² доля твёрдых растворов на основе α -Fe уменьшается до 32 об.%, а при D = 40Дж/см² до 30 об.%, что проявляется в парамагнитном дублете. Сравнение рис.9 и 13 показывает, что ПФ, метастабильные для этого состава сплава системы Fe-P-Mo, выделяются в большем количестве при ТО, чем при ФО (36-42 об.%) против (14-18 об.%), соответственно, при сохранении небольшой доли аморфной матрицы. Можно отметить также, что при ФО происходит выделение твёрдых растворов в количестве 40 об.% (при D=20 Дж/см²), которое снижается до 32 и 30 об.%, соответственно при D=30 и 40 Дж/см², что на порядок величины превышает долю твёрдых растворов, образующихся при ТО АС.



Рис. 13 - Мёссбауэровские спектры сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} в исходном состоянии (а), после импульсного фотонного облучения с энергией D=20 (б), 30(в) и 40Дж/см² (г).

Вил обработки		S, oб.%										
Бид обработки					H ₃	_ф , 10 ⁻⁷ А/м					Н _{эф} , 10 ⁻⁷ А/м	Н _м /Н _{ам}
а отжиг	-0,32	0,32-0,64	064-0,96	0,96-1,2	1,2-1,43	1,43-1,75	1,75-2,07	2,07-2,39	2,39-2,55	2,63		
исходное состояние		0	10	8	12	24	27	15	2	2	1,73	1,0
523K		0	12	8	12	24	27	15	2	0	1,74	1,1
573К		0	11	9	13	24	26	14	3	0	1,71	1,5
623K	0	0	12	9	12	24	26	14	3	0	1,70	1,8
648K	2	1	11	8	13	23	26	13	3	0	1,71	1,7
663K	2	0	9	0	4	11	14	14	3	3	0,96	1,6
673К	2	0	0	0	0	10	14	22	0	8	1,59	1,3
			I	I		S, oб.%		1	1			
					H ₃	_ф , 10 ⁻⁷ А/м					•	
б ФО	-0,24	0,32-0,56	0,64-0,88	0,96-1,2	1,28-1,51	1,59-1,83	1,91-2,15	2,23-2,47	2,55-2,63	2,63		
20 Дж/см ²		0	11	7	0	8	16	12	40	0	1,98	2,7
30 Дж/см ²	4	0	7	8	2	9	16	12	32	0	1,79	2,6
40 Дж/см ²	18	0	0	14	2	9	17	10	30	0	1,70	2,0

Таблица 2. Параметры сверхтонких магнитных полей P(H) и содержание фаз S после TO (а) и ФО (б).

3.2 Изменение структуры и фазового состава при ТО и ФО АС Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}

На рис.14 приведена рентгеновская дифрактограмма исходного образца с результатом профильного анализа, из которого следует, что исходный сплав имеет аморфную структуру, при этом дифракционное гало хорошо описывается двумя гауссовскими профилями, что свидетельствует о неоднородной структуре аморфной фазы, полученной при закалке расплава. Начало кристаллизации сплава происходит при T=570 K и D=30 Дж/см² (рис. 15 и рис. 16) с образования нанокристаллических фаз (в порядке убывания объемной доли) Fe₃P, твёрдого раствора на основе α -Fe и фазы Fe₅SiP при ФО и фазы Fe₂P, Fe₃P и α -Fe при TO, при практически одинаковой объемной доле сохранившейся аморфной фазы. Это отражает различие в кинетике процесса кристаллизации при ФО и TO, связанной со скоростью и механизмом ввода энергии для активации процесса.

Увеличение температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения не приводит к образованию новых фаз, а повышает степень кристалличности и средний размер ОКР за счет уменьшения доли аморфной фазы. Кроме того, следует отметить уменьшение объемной доли фазы Fe_2P с увеличением температуры TO, что характеризует ее как метастабильную. Практически полное завершение процесса кристаллизации происходит при T=770 K и D=40 Дж/см² (рис.17, 18). Средний размер ОКР преобладающей в обоих случаях фазы Fe_3P составлял 43 нм при ФО и 45 нм при TO, что свидетельствует об ускорении процесса кристаллизации при ФО, так как в этом случае время обработки меньше на два порядка величины.



Рис. 14 - Фрагмент рентгеновской дифрактограммы исходного сплава (1 – экспериментальные точки, 2 – суммарная кривая, 3 ,4 – модельные гауссовские профили).



Рис.15 -. Рентгеновская дифрактограмма сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после TO (T=570 K).

54



Рис.16 - Рентгеновская дифрактограмма сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после ФО (D=30 Дж/см²)



Рис. 17 - Рентгеновская дифрактограмма сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после ТО (T=770 K).



Рис. 18 - Рентгеновская дифрактограмма сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ после ФО (D=40 Дж/см²)

Выводы по главе 3

1. В процессе кристаллизации аморфных сплавов Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} и Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} практически равная доля кристалличности и одинаковый фазовый состав достигнуты при термической обработке за время на два порядка величины больше, чем при фотонной. Для исследованных сплавов основная кристаллическая фаза - Fe₃P.

2. В процессе кристаллизации аморфного сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} доля метастабильной фазы Fe₂P при термической обработке в 2,5 раза больше, чем при фотонной, что объясняется различием скорости ввода энергии.

Глава 4. Эволюция механических свойств АС Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} и Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} в результате ТО и ФО

Исследование механических свойств в процессе наноиндентирования образцов AC Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}, прошедших TO, позволило выявить упруго-пластический характер деформации (рис.19).



Рис. 19 - Диаграммы зависимости глубины проникновения индентора от величины нагрузки на индентор 15 мН (а) и 30 мН (б) для сплавов Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}, прошедших ТО: 1 – 523, 2 – 573, 3 – 623, 4 – 648, 5 – 673, 6 – 723К

По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение твердости и модуля Юнга. Максимум соответствует температуре T = 723 K, при которой Н принимает значение, равное 14,7 ГПа и E = 209 ГПа (рис. 21).

При исследовании механических свойств в процессе наноиндентирования сплава Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7} после ФО установлено, что деформация образцов также носит упруго - пластический характер (рис. 20), а твердость сплава не зависит от используемых в данной работе величин максимальной нагрузки на индентор. В диапазоне D = 5-15 Дж/см² Φ O не приводила к значительным изменениям механических свойств сплава, твердость, а так же модуль Юнга, принимали существенно отличные ОТ значений Η E величины не И исходного рентгеноаморфного сплава, равные 8,6 ГПа и 150 ГПа, соответственно. При D = 25 Дж/см² твердость и модуль Юнга увеличивались, Н возрастала до 10,5 ГПа, Е до 168 ГПа (рис.21) . Структура образцов, полученных при данной величине D, представляет собой смесь кристаллических фаз Fe₃P, Fe₂P, α-Fe(Mo,P) и ~ 10 % аморфной матрицы. При дальнейшем увеличении D твердость и модуль Юнга принимали первоначальную величину.





Рис. 20 - Диаграммы зависимости глубины проникновения индентора от величины нагрузки на индентор 15 мН (а) и 30 мН (б) для сплавов Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}, прошедших ФО: 1 – исходный образец, 2 – 5 Дж/см², 3 – 10 Дж/см², 4 – 15 Дж/см², 5 – 20 Дж/см², 6 – 25 Дж/см², 7 – 30 Дж/см², 8 – 35 Дж/см², 9 – 40 Дж/см²





Рис. 21 - Диаграммы, характеризующие зависимость твердости (H), модуля упругости (E) и доли пластической деформации в работе индентирования (W_{пл}/W) сплава Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7} от T (a) и D (б)

Полученные результаты свидетельствуют о незначительном различии твердости и упругости образцов, прошедших ТО и ФО.

Деформация образцов имеет квазиупругий характер, диаграмма «растяжениедеформация» имеет следующий вид (рис.22).

На рис. 23, 24 приведены диаграммы нагрузка (P) – глубина проникновения (h) индентора, результаты расчета твердости (H), модуля упругости (E) и доли пластической деформации исходного сплава Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}, а также после ТО и ФО с разной дозой поступающего на образец излучения приведены на рисунке 25. Из них следует, что деформация образцов является упруго-пластической. С увеличением Т и D глубина проникновения и площадь под кривой по отношению к исходному образцу уменьшаются, вследствие релаксации структуры и кристаллизации, приводящих к изменению механической деформации.

61



Рис. 22 - Типичная диаграмма растяжение-деформация сплава Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}

Исходный сплав имел твердость 7,6 ГПа при Е=115 ГПа, и ее зависимость от Т или D носит немонотонный характер. При D = 15 Дж/см² и T = 573 К наблюдаются локальные минимумы твердости, отражающие завершение процесса релаксации аморфной характеризующейся высокой степенью структуры, структурного беспорядка в исходном состоянии сплава. Дальнейшее увеличение температуры и дозы, активизирующее процесс кристаллизации, приводило к повышению твердости и модуля Юнга соответственно до $13,6 \pm 0,5$ ГПа и 203 ± 5 ГПа (ТО Т = 670 К) и 13,2±0,5 ГПа и E=173±5 ГПа ($\Phi O D = 40 \ \text{Дж/см}^2$) вследствие образования нанокристаллического композита с ~10% долей аморфной фазы и охрупчивания сплава из-за образования протяженных областей с кристаллической структурой основной фазы и отторжения на межзеренные границы избыточных атомов.



Рис. 23 - Диаграмма зависимости нагрузка-глубина проникновения индентора для сплава Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5},при ФО: 1- исходный, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 40 Дж/см²



Рис. 24 - Диаграммы зависимости нагрузка-глубина проникновения индентора для сплавов Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5,}, прошедших ТО: исходный образец- (1), 473 – (2), 573 – (3), 623 – (4), 673 – (5), 723 К – (6)



Рис. 25 - Диаграммы, характеризующие зависимость твердости (H), модуля упругости (E) и доли пластической деформации в работе индентирования (W_{пл}/W) сплава Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5} от T(a) и D (б)

При одинаковой немонотонной зависимости характеристик (твердость, модуль Юнга, доля пластичности) от режима обработки AC Fe₇₈P₂₀Si₂, отличительной особенностью является восстановление микропластичности аморфного сплава в полностью кристаллизованном образце. Согласно диаграмме состояния системы Fe-P иметь в результате кристаллизации основной до (80 об.

%) формируется кристаллическая фаза Fe₃P, атомная структура которой представлена на рис. 26 по данным [123]. Столь низкая трансляционная симметрия кристаллической решетки исключает возможность дислокационного механизма пластической деформации кристаллического Fe₃P. Исходя ИЗ особенностей структуры кристаллической фазы Fe₃P можно полагать, что и в AC соответствующего состава основная структурная единица, как энергетически выгодная, такая же. Для нее характерна, соответствующая формуле соединения тетраэдрическая структурная единица. На элементарную ячейку из тридцати двух атомов приходится восемь тетраэдров, и они в ее пределах взаимно обеспечивает разориентированы. Проскальзывание меньшая величина металлической связи (Fe-Fe) относительно ковалентной в тетраэдрическом кластере Fe₃P. В системе Fe-P в результате коллективизации валентных электронов фосфора возбуждается p^6 оболочка, перекрытие их с $3d^6$ оболочкой обеспечивает сильную связь атомов, ЧТО может способствовать железа зарождению структурных тетраэдрических единиц в процессе образования аморфной фазы, когда соответствующая столь большой скорости охлаждения кинетика еще не позволяет образоваться зародышам кристаллической фазы Fe₃P столь сложной структурной организации.



Рис. 26 – Элементарная ячейка Браве кристаллической фазы Fe₃P:

1 - Fe, 2 - P

Особенности деформации АС. На рис. 27 приведены диаграммы *P-h* для разных величин скорости нагружения индентора для исходного аморфного сплава. Соответствующие им величины твердости по Мейру, модуля упругости и доли пластической деформации приведены в таблице 3.



Рис. 27 - Диаграммы *P-h* при скорости нагружения (мН/мин): 0,5 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4)

Как видно на левой вставке при малой скорости нагружения проявляется так называемое «прерывистого течение», природу которого объясняют образованием и развитием полос сдвига в процессе пластической деформации АС [124]. При малой скорости нагружения энергия деформации диссипирует в активацию сдвигов, что проявляется на кривой *P-h* совокупностью «скачков». При большой скорости нагружения деформационные скачки суммируются и не разрешаются на кривой нагружения (правая вставка), что проявляется в увеличении доли пластической деформации (увеличение площади гистерезисных петель), уменьшении твердости и модуля упругости.

Испытании на одноосное растяжение демонстрируют квазиупругий характер деформации (рис. 28).

v, мН/с	Н, ГПа	Е, ГПа	Wпл/W
0,55	13,973	215	0,52
1	13,539	180	0,52
10	9,462	140	0,61
100	8,797	144	0,66

Таблица 3. Твердость, модуль упругости и доля пластической деформации в зависимости от скорости нагружения



Рис. 28 - Типичная диаграмма растяжение-деформация сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$

По данным рентгеновской дифрактометрии в образцах после деформации не происходит кристаллизации, но выявлено небольшое уширение и смещение гало в сторону меньших углов 20 на 0.11⁰ (рис. 29), как результат увеличения радиуса первой координационной сферы.

На рис. 30 показана диаграмма растяжения сплава до 1% деформации с последующим снятием нагрузки. Петля механического гистерезиса свидетельствует об остаточной пластической деформации образца.



Рис.29 - Наложение фрагментов дифрактограмм сплава до (1) и после (2) испытаний на растяжение

Проявление пластичности АС при сохранении аморфной структуры можно объяснить межкластерным проскальзыванием. Возможность такого механизма деформации показана методом молекулярной динамики [125], а также обсуждается в работе [65] применительно к фосфату кальция (ГА) в связи с малым различием величины твердости при относительно большой доле пластичности аморфных, нанокристаллических монокристаллических образцов И И невозможности дислокационного механизма деформации. В АС кластерная структура может быть структурными единицами предшественниками связана co ожидаемых интерметаллидов. Их существование обосновывается в работе [10] на примере сплава системы Al-Ni-Nd на основании сопоставления парной функции радиального экспериментальной распределения атомов: И расчетной для совокупности соответствующих структурных единиц.



Рис. 30 - Диаграмма испытаний образца: 1 – нагружение; 2 –снятие нагрузки

Выводы по главе 4

1. Установлена немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования от структуры сплава.

2. При общности упруго-пластического характера деформации доля деформации работе аморфного пластической В индентирования И кристаллизованного сплавов практически одинакова. Исходя из особенностей кристаллической структуры фазы Fe₃P, соответственно невозможности дислокационного механизма пластической деформации, и в предположении идентичности структурной единицы кристаллической и аморфной фаз, близкая по величине доля пластической деформации объяснена механизмом межкластерного проскальзывания.

3. Показано, что микропластичность AC проявляется как при наноиндентировании, так и при одноосном растяжении.

Глава 5. Зависимость коррозионной стойкости от структуры и состава исследуемых сплавов

Коррозионная стойкость исходного аморфного сплава Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7} оценивалась по величине бестокового потенциала и плотности тока коррозии. Исходные образцы подвергались фотонному отжигу, не приводящему к кристаллизации (D = 10Дж/см^2 , время обработки t = 0.5c). В соответствии с результатами коррозионных испытаний максимальная плотность тока коррозии после ФО при D=10Дж/см² по сравнению с исходным АС уменьшается в 6 раз (i_{кор} исходного AC – 7,6 мкA/см², i_{kop} AC после ΦO – 1,26 мкA/см²). Отжиг ниже порога начала кристаллизации активирует релаксационные процессы, приводящие к перераспределению элементов преимущественно в приповерхностной области образца, а также уменьшению внутренних напряжений [112].

Термообработка методом ΦO исходных сплава аморфных образцов Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} при D=10 Дж/см² соответствует начальной стадии кристаллизации, увеличение D до 30 Дж/см² увеличивает степень кристалличности. Коррозионная стойкость частично образцов кристаллизованных сплава Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} оценивалась в сравнении со стойкостью коммерческого сплава Fe₇₇B_{6.94}Si₁₃Nb_{2.15}Cu_{0.96} (Finemet). На рис. 33 приведены графики бестоковых потенциалов для образца $ACFe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5}$ (1), после фотонного отжига при D=10 (2) и 30 (3) Дж/см² и сплава Fe₇₇B_{6.94}Si₁₃Nb_{2.15}Cu_{0.96} (Finemet) (4). Из них следует, что стационарный потенциал аморфного образца равен -394 мВ, для образцов после ФО с D=10 Дж/см², 30 Дж/см² составляет -435 и -570 мВ, для сплава Finemet -622 мВ (рис.31). На анодном участке вольтамперограммы АС имеется плато (рис.32), где скорость анодного процесса практически не зависит от потенциала, что можно объяснить переходом металлического электрода в относительно устойчивое пассивное состояние минимальной с скоростью скорости растворения металлической системы. Оценка коррозии частично типа Finemet кристаллизованных сплавов сплава ПО анодным участкам вольтамперограмм показала, что скорость растворения сплавов после ФО с D=10 и 30 Дж/см² и сплава типа Finemet равна 1,78, 7,94 и 0,16 мА/см² соответственно.



Рис. 31 – Стационарные величины бестоковых потенциалов аморфного сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ (1), сплава после ФО с D=10 (2), 30 Дж/см² (3) и сплава $Fe_{77}B_{6,94}Si_{13}Nb_{2,15}Cu_{0,96}$ (4)

Таким образом, кристаллизация приводит к снижению коррозионной стойкости.

Для оценки влияния зон локальной деформации на коррозионную стойкость сплавных систем, было проведено предварительное наноиндентирование образцов. По данным рентгеновской дифрактометрии после индентирования сплав $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ сохранил аморфную структуру, при этом бестоковый потенциал образцов по сравнению с исходным образцом уменьшился, а ток коррозии многократно увеличился: -469 мВ и 26,6 мкА/см² соответственно (рис. 33 и 34).


Рис. 32 - Вольтамперограмма аморфного сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$, полученная в растворе 0,1M Na₂SO₄ при скорости сканирования потенциала 10мB/c



Рис. 33 - Изменение во времени бестокового потенциала сплава Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} после формирования зон пластической деформации

На рис. 35 показано изменение морфологии поверхности в зоне индентирования из которого следует, что коррозия происходит в зоне следов

пластической деформации и приводит к образованию микротрещин, что в свою очередь способствует увеличению скорости анодного процесса.



Рис. 34 - Поляризационная кривая сплава Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} после формирования зон пластической деформации

В табл.4 приведены и данные о результатах выдержки AC в электролите в течение 3 месяцев. Сплавы разрушались даже при малой величине максимального тока коррозии и большой величине бестоковых потенциалов. Длительная выдержка образцов в неподвижном растворе приводит к образованию на поверхности металлического электрода относительно плотного слоя продуктов коррозии. Если такой слой прочно связан с поверхностью металла, то его формирование приведет к уменьшению скорости коррозии, в противном случае возникают локальные участки коррозионных поражений. Скорость коррозии в таких очагах многократно возрастает, что может служить причиной разрушений образца в виде тонкой ленты. В ходе продолжительного процесса ионизации одного из компонентов AC, другие могут накапливаться в поверхностном слое. Отсюда следует, что данных о максимальной плотности тока коррозии и бестоковых потенциалах недостаточно, чтобы судить о коррозионной стойкости AC.



Рис. 35 - Морфология поверхности AC Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} со сформированными областями локальной деформации: исходного (а) и после электрохимических испытаний (б)

Таблица 4. Потери масс AC в результате их выдержки в течение трех месяцев в 0,1М растворе Na₂SO₄ и параметры электрохимических испытаний образцов

AC	Масса до	Масса после	Относительная	Е, мВ	і _{кор} ,
	испытания, г	испытания, г	потеря массы, %	(t=300c)	мкА/см ²
Fe _{76.5} P _{13.6} Si _{4.8} Mn _{2.4} V _{0.2} C _{2.5}	0,0859	Образец	-	-394	5,8·10 ⁻²
		разрушился			
$Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}$	0,2465	Образец	-	-420	7,6
		разрушился			

Выводы по главе 5

1. Фотонная обработка исходных образцов АС ниже порога начала кристаллизации (D=10 Дж/см²) повышает стойкость к коррозии вследствие структурной релаксации аморфной фазы.

2. Стойкость к коррозии частично кристаллизованных аморфных сплавов исследованных систем ниже, чем исходных аморфных вследствие образования дефектов кристаллической структуры (межфазных границ и границ зерен), а также снижения содержания пассивирующих компонентов в приповерхностном слое.

3. Формирование участков локальной деформации в приповерхностном слое аморфного сплава Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} приводит к снижению его коррозионной стойкости вследствие увеличения свободной поверхности контактирующей с коррозионной средой и возможного отличия элементного состава вновь образовавшихся участков поверхности.

Основные результаты и выводы

1. В процессе кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ практически равная доля кристалличности и одинаковый фазовый состав достигнуты при термической обработке за время на два порядка величины больше, чем при фотонной. Для исследованных сплавов основная кристаллическая фаза - Fe_3P .

2. В процессе кристаллизации аморфного сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} доля метастабильной фазы Fe₂P при термической обработке в 2,5 раза больше, чем при фотонной, что объясняется различием скорости ввода энергии.

3. Установлена немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации в работе индентирования от структуры сплава.

4. При общности упруго-пластического характера деформации доля пластической деформации В работе индентирования аморфного И кристаллизованного сплавов практически одинакова. Исходя из особенностей Fe₃P. кристаллической структуры фазы соответственно невозможности дислокационного механизма пластической деформации, и в предположении идентичности структурной единицы кристаллической и аморфной фаз, близкая по величине доля пластической деформации объяснена механизмом межкластерного проскальзывания.

5. Фотонная обработка исходных образцов АС ниже порога начала кристаллизации (D=10 Дж/см²) повышает стойкость к коррозии вследствие структурной релаксации аморфной фазы.

6. Стойкость к коррозии частично кристаллизованных аморфных сплавов исследованных систем ниже, чем исходных аморфных вследствие образования дефектов кристаллической структуры (межфазных границ и границ зерен), а также снижения содержания пассивирующих компонентов в приповерхностном слое.

7. Формирование участков локальной деформации в приповерхностном слое аморфного сплава Fe_{76.5}P_{13.6}Si_{4.8}Mn_{2.4}V_{0.2}C_{2.5} приводит к снижению его коррозионной стойкости вследствие увеличения свободной поверхности

контактирующей с коррозионной средой и возможного отличия элементного состава вновь образовавшихся участков поверхности.

Список литературы

Глезер А.М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А.М. Глезер,
 И.Е. Пермякова. – М.: Физматлит, 2012. — 359 с.

 Zumkley Th. Effect of irreversible structural relaxation on diffusion in a Zr-Cu-Ni-Be Bulk Glass / Th. Zumkley, V. Nandorf // Scr. Metall. - 2001. - V45. -P.471-477.

3. Пат. РФ № 2075871 МПК С22С 45/02 20.03.1997. Левинтов Б.Л., Башаева Л.А., Ковнеристый Ю.К., Вавилова В.В. [и др.]. Шихта для получения аморфных магнитомягких сплавов // Патент России №94045564/02. 1994. Бюл. № 8.

4. Вавилова В.В. Влияние нагрева и импульсной фотонной обработки на релаксационные процессы и кристаллизацию аморфных сплавов в системе Fe-P-Si /B.B. Вавилова, В.М. Иевлев, А.П. Исаенко // Неорганические материалы. 2004. - Т. 40. - № 2. - С. 196-204.

5. Ichikawa T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron /T. Ichikawa //Phys. Stat. Solidi. – 1975. – Vol. a29.– P. 293-302

6. Bernal J.D. The Structure of Liquids/ J.D.Bernal // The Bakerian Lecture. London: Proc. Roy. Soc. (London). -1962.-Vol. 280A. - P. 299-322.

7. Polk D.E. Structural model for amorphous metallic alloys / D.E.Polk // Scripta Metall. – 1970. – Vol. 4.– P. 117.

Wang R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys
 / R. Wang // Nature. – 1979. – Vol. 278. – P. 700.

Алейникова К.Б.Анализ структуры металлического стекла состава Al₈₇Ni₁₀Nd₃ с помощью фрагментарной модели / К.Б. Алейникова, А.А. Змейкин, Е.Н. Зинченко, В.М. Иевлев // Физика и химия стекла .— 2012 .— Т. 38. - № 1. - С. 98-106.

 Алейникова К.Б. Применение фрагментарной модели для анализа спектрально-чистого стеклообразного SiO₂ / К.Б. Алейникова, Н.И. Лихач // ФХС. – 2005. – №5. – С. 888-898. 11. Бакай А.С. Фрактальные структуры гетерофазных состояний жидкости /А.С.Бакай // Материаловедение, 2009 – Вып.6. - С.2-7

12. Судзуки К. Аморфные металлы / К.Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Грант У.А. Приготовление аморфных сплавов с помощью ионной имплантации / У.А.Грант, А. Али, Л.Т. Чаддертон, П.Дж. Грунди, Е.Джонсон // Быстрозакаленные металлы: Сб.научн. трудов. Под. ред. Б. Кантора .Пер. с анг. – М.: Металлургия. – 1983. С. – 52-57.

14. Scott M.G. Short-range ordering during structural relaxation of the metallic glass Fe $_{40}Ni_{40}$ B $_{20}$ / A. Kursumovic, M.G. Scott.// Acta Metall. – 1982. – Vol. 30. –P. 853.

Стогней О.В. Резистивные и магниторезистивные свойства
 гранулированных аморфных композитов COFeB-SiO_n /O.B. Стогней, Ю.Е.
 Калинин, А.В.Ситников, И.В.Золотухин, А.В.Слюсарев // ФММ. – 2001. – Т.91.
 – №1. – С.24-31.

16. Джоунс Г. Экспериментальные методы быстрой закалки из расплава/ Г. Джоунс// Сб.трудов. Сверхбыстрая закалка жидких спавов/ Пер. с англ., под ред. Г.Германа. – М.: Металлургия. – 1986. – С.12-67.

17. Дэвис Г.А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов / Г.А.Дэвис // Быстрозакаленные металлы: Сб. научн. трудов. Под ред. Б.Кантора. Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1983. – С.11-30.

18. Шоршоров М.Х., Теория неравновесной кристаллизации плоского слитка /М.Х. Шоршоров, А.И. Манохин – М.: Наука, 1992. - 112с.

19. Пат. РФ 2277995 В22D11/06 20.06.2006. Ковнеристый Ю.К., Шоршоров М.Х., Мальцев Г.Т., Коваленко Л.В. Способ получения аморфной ленты из металлических сплавов методом спиннингования // Патент России №2005105818/02. 2005. Бюл.№17.

Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К.Ковнеристый, Е.А. Осипов, Е.А. Трофимова. - М.: Наука, 1983. – 145с.

 Egami T. Microscopic model of structural relaxation in amorphous alloys / T. Egami, V. Vitek, D. Srolovitz, T. Masumoto, K. Suzuki // Proc.4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals: Sendai: Institute of Metals.- 1982. – P. 2.

22. Вавилова В.В. Анализ характера фазового равновесия системы Fe-P-Si, нанокристаллизация аморфных сплавов и выбор оптимального состава/В.В.Вавилова, В.Т.Заболотный, В.П.Корнеев, М.О.Аносова // – Металлы. - №2. – 2015. С. 68 – 77.

23. Аносова М.О. Исследование наноструктуры, образующейся в магнито-мягких сплавах систем Fe-P-Si-Mn-V и Fe-P-Si-Mn-V-C при отжиге / М.О. Аносова, Ю.В. Балдохин, В.В. Вавилова // Металлы. - 2011. - №2. - С. 83-91.

24. Egami T. Structure of bulk amorphous Pd–Ni–P alloys determined by synchrotron radiation/ T. Egami // Metall. Mater. Trans. A –Phys Metall Mater Sci. – 1998. – Vol. 29(7). - P.1805–1809.

25. Hunger G. Relationship between specific heat and structural relaxation in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ metallic glass / G.Hunger, B. Mordike // Metal. Sci. – 1982. - V. 52. - N_{23} . - P. 1868-1870.

Greer A.L. Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass/ A.L. Greer // Acta
 Metall. – 1982. – Vol. 30. –P. 171.

27. Narayanaswamy O S. A model of structural relaxation in glass/ O S. Narayanaswamy // J. Am. Ceram. Soc. - 1971. - V. 54. – P. – 491 - 498.

28. Herold U., Koster U. in Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched metals // ed. by Cantor B., Brighton, Metals Society. – London, 1978. – Vol. 1. - 281 p.

29. Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties / K. Lu // Mater. Sci. Eng. – 1996. - V. R16. - P. 161 – 221.

30. Koster U. Influence of metalloid atoms on crystallization ofFebasedamorphous alloys/ U. Koster, R. Abel, H. Blanke // Glastech. Ber. - 1983. - Bd. K56. - P. 584–596. 31. Fine M.E. Phase Transformation in Condensed Systems / M.E. Fine // MacMillan New York, 1964. – P.109 – 111.

Кестер У. Металлические стекла / У. Кестер, У. Герольд Под ред.
 Г.- Й. Гюнтеродт, Г.Бек. – М.Мир, 1983. – Т.1. – 376 с.

33. Masumoto T. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals / T. Masumoto, R. Maddin // Mat. Sci. Eng. – 1975 - V.19. – I. 1. - P. 1 - 24.

34. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering / T. Egami // Mater. Res. Bull.– 1978. – Vol. 13.– P. 557.

35. Pampillo C. A. Flow and fracture in amorphous alloys / C. A. Pampillo //J. Mater. Sci. – 1975.– Vol. 10 – P. 1194.

36. Ashby M.F. Metallic glasses as structural materials / M.F. Ashby, A.L.
Greer // Scr. Mater. - 2006. – Vol. 54 – P. 321 - 326.

37. Srolovitz D, Vitek V, Egami T. An atomistic study of deformation of amorphous metals / D. Srolovitz, V. Vitek, T. Egami // Acta Metall. – 1983. – Vol. 31. – I.2 - P. 335 – 352.

38. Ichitsubo T.. Nanoscale elastic inhomogeneity of a Pd-based metallic glass: sound velocity from ultrasonic and inelastic X-ray scattering experiments / T. Ichitsubo // Phys Rev B. – 2007. – Vol. 76 – P. 140201.

39. Argon A. Shear-Band Formation and Thermal Activation in Metallic
Glases / A. Argon, H. Kuo // Materials Science and Engineering Mater. – 1979. –
Vol.39. – P. 101 - 109.

40. Falk M. Molecular-dynamics study of ductile and brittle fracture in model noncrystalline solids / M. Falk, J. Langer // Phys Rev. – 1999. – Vol. 60. – P. 7062 - 7070.

41. Bulatov V. Plastic deformation in glassy polymers by atomistic and mesoscopic simulations / V. Bulatov, A. Argon //. Model Sim Mater Sci Eng. – 1994.
– Vol. 2. –P. 167-184.

42. Lemaitre A. Rearrangements and Dilatancy for Sheared Dense Materials/A. Lemaitre, V. Thierry-Mieg, A. Miard // Phys Rev Lett. – 2002. – P. 89.

43. Langer J. Shear-transformation-zone theory of deformation in metallic glasses./ J. Langer, J Carlson // Scripta Materialia. – 2006. –Vol. 54. – P.375-379.

44. Argon A. Evolution in concepts concerning the mechanism of plasticity in solid polymers /A.Argon, L. Shi// Polymer Science Seria A. – 2007. – Vol. 49. – P. 1302 - 1327.

45. Yamamoto R. A three-dimensional computer simulation for the tensile deformation of amorphous iron/ R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyama// Physica Status Solidi A. – 1979. – Vol. 51. – P. 163-172

46. Kobayashi S. Computer simulation of deformation of amorphous $Cu_{57}Zr_{43}$ / K. Maeda, S. Takeuchi, S. Kobayashi// Acta Metall. - 1980. - Vol.28: - P.1641 - 1652.

47. Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses/ F. A. Spaepen // Acta Metallurgica. – 1977. – Vol. 25. – P.407 - 415.

48. Argon A. Plastic deformation in metallic glasses/ A. Argon // Acta Metallurgica. – 1979. – Vol. 27. – P. 47-58.

49. Zink M. The universal size of shear transformation zones in bulk metallic lasses/ M. Zink, K. Samwer, W. Johnson, S. Mayr // Phys Rev B. - 2006. – Vol.73., 172203. – P. 1-3.

50. Argon A. Inelastic deformation and fracture of glassy solids / A. Argon // Material science and technology. Weinheim: VCH. - 1993. - P. 63.

51. Surikova N.S. Micromechanisms of deformation and fracture a VT6 titanium laminate under impact load / N.S. Surikova, V. E. Panin, L. S. Derevyagina, R. Ya. Lutfullin, E. V. Manzhina, A. A. Kruglov, A. A. Sarkeeva // Physical Mesomechanics. - 1978.- V.18. – P. 250 – 260.

52. Gilman J. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metal / J.Gilman //J Appl Phys.- 1975. – Vol. 46. – 1625-1633.

53. Flores K. Enhanced Toughness Due to Stable Crack Tip Damage Zones in Bulk Metallic Glass / K. Flores, R. Dauskardt // Scripta Mater. – 1999. – Vol. 41. – P.937 - 943.

54. Schuh CA The transition from localized to homogeneous plasticity during nanoindentation of an amorphous metal / CA. Schuh, AS. Argon, T.G. Nieh // J. Philosophical Mag A. – 2003. – V.;83. – P. 2585 - 2597.

55. Moser B. Observation of instabilities during plastic deformation by insitu SEM indentation experiments / B Moser, J. Kuebler, H. Meinhard, W Muster., J. Michler // J. Adv. Eng. Mater. – 2005. – V.7. – P.388 - 392

56. Глезер А.М. Структурные механизмы пластической деформации аморфных сплавов, содержащих наночастицы кристаллической фазы /А.М. Глезер, С.Е. Маненков, И.Е. Пермякова // Известия РАН. Серия физическая, 2007. – Т.71. - №12. – С.1745 - 1750

57. Anand L. A theory for amorphous viscoplastic materials undergoing finite deformations, with application to metallic glasses/ L Anand, C. Su // J Mech Phys Solids. - 2005. - V.53. - P.1362 - 1396.

58. Pampillo C.A. Comprehensive plastic deformation of a bulk metallic glass / C.A. Pampillo, H.S. Chen // J. Materials Science and Engineering. – 1974. – V.13. – P. 181 - 188.

59. Masumoto T. The mechanical properties of palladium 20 a/o sillicon alloy quenched from the liquid state / T.Masumoto, R. Maddin // Acta Metall. 1971. - Vol. 19. - P. 725 – 741

60. D.V Shtansky. Localized deformation of multicomponent thin films / Shtansky D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Kiriuhancev F.V., Moore J.J. //Thin Solid Films. Elsevier Sequoia (Switzerland). – 2002. - V. 420. - P.330-337

61. Gilman J.J. Mechanical behavior of metallic glasses / J.J. Gilman // Journal of applied Physics. – 1975. – V.46. – P.1625-1633.

62. Gagnon G. Energy Landscape View of Fracture and Avalanches in Disordered Materials / G. Gagnon, J. Patton , D. Lacks // Phys Rev E. – 2001. –Vol.
64. – P. 1 - 6.

63. Tomida T. Molecular-dynamics study of structural anisotropy and anelasticity in metallic glasses / T. Tomida, T.Egami // Phys Rev B. – 1993. – Vol. 48. – P. 3048-3057.

64. Дейч Д.Б. Структурные превращения при стекловании сплава
Fe₈₃P₁₇: молекулярно-динамическое моделирование / Д.Б. Дейч, А.Т. Косилов,
A.B. Евтеев, Е.В. // ФХОМ. – 2007. - №4. - С.62 – 67.

65. Иевлев В.М. Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных фосфат-кальциевых покрытий / В.М. Иевлев, А.В. Костюченко, Б.М. Даринский, С.М. Баринов // ФТТ. - 2014. - Т. 56. - Вып. 2. - С. 318–325.

66. Геллер Ю.А. Материаловедение / Ю.А Геллер, А.Г Рахштадт. – М.: Металлургия, 1989. – 396 с.

67. Бартонь К. Связь между свойствами среды и кинематикой атмосферной коррозии стали, цинка, меди и алюминия / К. Бартонь, М. Черны // Защита металлов. - 1980. - Т 16. - № 4. – С. 525 – 534.

68. Михайловский Ю.Н. Защита металлов / Ю.Н. Михайловский, В.В. Агафонов, В.А. Санько. - М.: Металлургия, 1989. – 103с.

69. Колотыркин Я.М. Коррозия и защита от коррозии / Я.М. Колотыркин. – М.: ВИНИТИ, 1974. - Том 2. - 208 с.

70. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии /И.Л. Розенфельд. - М.: Химия, 1977. - 350 с.

71. Souza C. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview / C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminami // J. of Non-Crystalline Solids. – 2016. – V. 442. – P. 56-66.

72. Suryanarayana C. Bulk Metallic Glasses, first ed./ C. Suryanarayana, A.Inoue. - CRC. Press, Boca Ratton FL, 2011. – 523 p.

73. Duarte M.J. Element-resolved corrosion analysis of stainless-type glassforming steels / M.J. Duarte, J. Klemm, S.O. Klemm, K.J.J. Mayrhofer, M. Stratmann, S. Borodin, A.H. Romero, M. Madinehei, D. Crespo, J. Serrano, S.S.A. Gerstl, P.P. Choi, D. Raabe, F.U. Renner // J. Science . – V. 341. – 2013. -P. 372–376

74. Belkhaoudaa M. Effect of the heat treatment on the corrosion behaviour of amorphous Fe–Cr–P– C–Si alloy in 0.5 M H_2SO_4 / M. Belkhaoudaa, L. Bazzia, A. Benlhachemib, R. Salghic, B. Hammoutid, S. Kertite // J. Appl. Surf. Sci. – V. 252. – 2006. - P. 7921–7925.

75. Lopez M.F. The corrosion resistance can be improved by an addition of Si element in the Fe–Cr–Ni alloy / M.F. Lopez, M.L. Escudero, E. Vida // Electroquim. Acta. – 1997. – V. 42. - P. 659–665.

76. Chattoraj I. Electrochemical response of $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$ bulk amorphous alloy in different aqueous media/ I. Chattoraj, S. Baunack, M. Stoica, A. Gebert // Mater. Corros. – 2004. – V. 55. – P. 36–42.

77. Вьюгов П.Н. Металлические стекла / П.Н. Вьюгов, О.Е. Дмитренко // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. - №6. – Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (14). – С.185-191.

78. Marzo F.F. Effect of irreversible structural relaxation on the electrochemical behavior of $Fe_{78} - xSi_{13}B_9Cr$ (x = 3,4,7) amorphous alloys / F.F. Marzo, A.R. Pierna, M.M. Vega // J. NonCryst. Solids. – 2003. - V. 329. – P. 108–114.

79. Маклецов В.Г. Изменение коррозионно-электрохимического поведения файнмета Fe₇₅Si₁₂B₁₀Nb₁Cu₂ в сульфатных средах при нанокристаллизации / В.Г. Маклецов, О.М. Канунникова, Е.Б.Сорокина, О.В. Цыганова // Вестн. Удм. ун-та. Сер. Химия. - 2007. - № 8. - С. 43-50.

80. Kobayashi A. Mechanical property of Fe-base metallic glass coating formed by gas tunnel type plasma spraying / A. Kobayashi, S. Yano, H. Kimura, A. Inoue // Surf. Coat. Tech. – V. 202. – 2008. – P. 2513–2518.

81. Sato N. Anodic Breakdown of passive films on metals / N. Sato // J.
Electro-chem. Soc. – 1982. – V.129. – №2. – P.255-260

82. Петрунин М.А. Направленное формирование и защитное действие самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди / М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Т.А. Юрасова, Е.В. Терехова, В.А. Котенев, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе //Физикохимия поверхности и защита материалов.-2012. - Т.48. - № 36. - С.554-563.

83. Исаев Н. И. Теория коррозионных процессов / Н.И.Исаев - М.: Металлургия, 1997. - 368 с.

84. Бабичев А.П. Физические величины. Справочник. А.П. Бабичев,
Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З.
Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

85. Zohdi H. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications/ H. Zohdi, H.R. Shahverdi, S.M.M. Hadavi // Electrochem. Commun. – 2011. – V. 13. – P.840–843.

86. Pang S.J. New Fe-Cr-Mo-(Nb,Ta)C-B glassy alloys with high glassforming ability and good corrosion resistance / S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue // Mater. Trans. JIM. – 2001. - V. 42. – P. 376–379.

87. Souza C.A.C. Influence of the corrosion on the saturation magnetic density of amorphous and nanocrystalline $Fe_{73}Nb_3Si_{15.5}B_{7.5}Cu_1$ and $Fe_{80}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_{12}Cu_1$ alloys / C.A.C. Souza, J.E. May, M.F. de Oliveira, S.E. Kuri, C.S. Kiminami, I.A. Carlos // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. - V. 304. – P. 210–216.

88. Zhai F. Role of Nb in glass formation of Fe–Cr– Mo–C–B–Nb BMGs /
F. Zhai, E. Pineda, M.J. Duarte, D. Crespo // J. Alloys Compd. – 2014. -V. 604 – P.
157–163

89. Archer M.D., Corke C.C., Harji B.H. The electrochemical properties of metallic glasses / M.D. Archer, C.C. Corke, B.H. Harji // Electrochim. Acta. – 1987.
– V. 32 - P. 13–26.

90. Kiminami C.S. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M = Mo, Nb) alloys/ C.S. Kiminami, C.A.C. Souza, L.F. Bonavina, L.R.P. de Andrade Lima, S. Suriñach, M.D. Baró, C. Bolfarini, W.J. Botta // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. - V. 356 – P. 2651–2657.

91. Wang S.L. Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance/ S.L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 113. – P. 878–883.

92. Zhou Z. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying / Z. Zhou, L. Wang, F.C. Wang, H.F. Zhang, Y.B. Liu, S.H. Xu // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V. 204. - P. 563–570.

93. Zohdi H. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications / H. Zohdi, H.R. Shahverdi, S.M.M. Hadavi // Electrochem. Commun.- 2011. – V. 13. – P. 840–843.

94. Lin J. Microstructure and cavitation erosion behavior of FeNiCrBSiNbW coating prepared by twin wires arc spraying process / J. Lin, Z. Wang, P. Lin, J. Cheng, X. Zhang, S. Hong // Surf. Coat. Technol. – 2014. - V.240. – P. 432–436.

95. Pang S.J. Bulk glassy Fe–Cr–Mo–C–B alloys with high corrosion resistance / S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue // Corros. Sci. – 2002. – V. 44. – P. 1847–1856.

96. Tan M.W. The role of chromium and molybdenum in passivation of amorphous Fe-Cr-Mo-P-C alloys in deaerated 1 M HCl / M.W. Tan, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto // Corros. Sci. – 1996. – V. 38. – P. 2137–2151.

97. Gostin P.F. Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel / P.F. Gostin, A. Gebert, L. Schultz // Corros. Sci. – 2010. – V. 52
- P. 273–281.

98. Kuznetsov V.V. Corrosion resistance of Co-Cr-W coatings obtained by electrodeposition / V.V. Kuznetsov, E.A. Filatova, A.V. TelezhkinaS.S. Kruglikov // J. of Solid State Electrochemistry – 2018. – V. 22. – P. 2267–2276.

99. Liqun M. On glass-forming ability of Fe-based amorphous alloys/ M. Liqun, A. Inoue // Mater. Lett. – 1999. - V. 38. – P. 58–61.

100. Inoue A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming

ability of amorphous and glassy alloys / A. Inoue, A. Takeuchi // Intermetallics. – 2010. – V. 18. - P. 1779–1789.

101. Lu Z.P. Role of yttrium in glass formation of Fe based bulk metallic glasses / Z.P. Lu, C.T. Liu, W.D. Porter // Appl. Phys. Lett. – 2003. –V. 83. – P. 2581–2583.

102. Farmer J.C. Corrosion resistance of amorphous $Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}$ / J.C. Farmer, J.S. Choi, C.K. Saw, R.H. Rebak, S.D. Day, T. Lian, P.D. Hailey, J.H. Payer, D.J. Branagan, L.F. Aprigliano // J. Nucl. Technol. – 2008. – V. 161 - P. 169–189.

103. Chang C.T. Corrosion behavior of Fe-based ferromagnetic (Fe, Ni)–B–
Si–Nb bulk glassy alloys in aqueous electrolytes / C.T. Chang, Y.H. Ding, Y. Shao,
P. Zhang, B.L. Shen, A. Inoue // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – V. 354. – P. 4609–
4613.

104. Botta W.J. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys / W.J.
Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami, V. Roche, R.P. Nogueira, C. Bolfarini // J. Alloys
Compd. – 2014. – V. 586. – P. 105–110.

105. Yanhui L. Effects of alloying elements on the thermal stability and corrosion resistance of an Fe-based metallic glass with low glass transition temperature / L. Yanhui, J. Xingjie, Z. Wei, F. Canfeng, W. Xuewei, Q. Fengxiang, Y. Shinichi, Y. Yoshihiko // Metall. Mater. Trans. – 2014. – V. A 45 – P. 2393–2398.

106. Archer M.D., Corke C.C., Harji B.H. The electrochemical properties of metallic glasses/ M.D. Archer, C.C. Corke, B.H. Harji // Electrochim. Acta. – 1987. – V. 32. - P. 13–26.

107. Gostin P.F. Acid corrosion process of Fe-based bulk metallic glass / P.F.
Gostin, S. Oswald, L. Schultz, A. Geber // Corros. Sci.- 2012. –V. 62. – P. 112–121.

108. Guo R.Q. Corrosion and wear resistance of a Fe based amorphous coating in underground environment/ R.Q. Guo, C. Zhang, Y. Yang, Y. Peng, L. Liu // Intermetallic. – 2012. –V.30. – P. 94–99.

109. Movahedi B. Structural and thermal behavior of Fe-Cr-Mo-PBC-Si amorphous and nanocrystalline HVOF coatings / B. Movahedi, M. Enayati, C. Wong// J. Therm. Spray Technol. – 2010. – V. 19. –P. 1093–1099.

110. Souza C.A.C. Corrosion resistance and glass forming ability of $Fe_{47}Co_7Cr_{15}M_9Si_5B_{15}Y_2$ (M=Mo, Nb) amorphous alloys / C.A.C. Souza, C. Bolfarini, F.W.J. Botta, L.R.P. de Andrade Lma, M.F. de Oliveira, C.S. Kiminami // Mater. Res. – 2013. – V. 16. – P. 1–5.

111. Wang S.L. Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance / S.L. Wang, H.X. Li, X.F. Zhang, S. Yi // Mater. Chem. Phys. – 2009. - V. 113. – P. 878–883.

112. Hongxiang L., Siwei Y. Corrosion behaviors of bulk metallic glasses $Fe_{66.7}C_{7.0}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{2.3}Al_{2.0}Mo_{4.5}$ having different crystal volume fractions / L. Hongxiang, Y.Siwei // Mater. Chem. Phys. – 2008. – V.112. – P. 305–309.

113. Zhang Z.C., Preparation and properties of Fe-Co-B-Si-Nb-Cr softmagnetic bulk amorphous alloys/ Z.C. Zhang, Z.L. CLong, J. Peng, H.Q. Wei, P. Tang, X.G. Li // Rare Metal Mater. Eng. – 2010. – V. 39. – P. 162–168.

114. Гаврилов Д.А. Влияние анодного оксидирования на коррозионноэлектрохимическое поведение наноструктурируемого аморфного сплава FeSiBNbCuP / Д.А. Гаврилов, Ю.А.Пустов, Е.В. Шелехов // Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», Москва, 18–22 октября 2010: Сборник докладов и тезисов, 2010. - Т.1. -С. 315.

115. Пустов Ю.А. Особенности анодного поведения наноструктурированных сплавов Fe-Si-B-Nb-Cu и Fe-Si-B-Nb-Cu-P на ранних стадиях структурной релаксации / Ю.А. Пустов, М.О. Аносова, Ю.В. Балдохин, Д.А. Гаврилов, Е.В. Шелехов // Сборник тезисов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвящена 90-летию Карповского института (10-14 ноября 2008 г), Москва: Оптима-пресс, 2008. - С. 166-167.

116. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research. - 1992. - V. 7. - № 6. - P. 1564-1583.

117. Антонова М.С. Активируемая фотонной обработкой нанокристаллизация и твердость сплава Fe₇₈P₂₀Si₂ / М.С. Антонова, Е.К. Белоногов, А.В. Боряк, В.В.Вавилова // Неорганические материалы. - 2015. - Т.51. - №3. - С.333-337.

118. Huang S. Structure and structure analysis of amorphous materials/ S. Huang // Oxford: Clarendon. - 1984. - P. 48.

119. Абросимова Г.Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстин // ФТТ. - 2010. - Т.52. - Вып.3. - С. 417-422.

120. Wojdir M. Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdir // J. Appl. Cryst.- 2010.- V.43.- P.1126–1128.

121. Иевлев В.М. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: учебное пособие / Под общ. ред. В.М. Иевлева. – Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2003. – 485 с.

122. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. – 1998.

123. Fe₃P Crystal Structure [электронный pecypc]. – URL: <u>https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0452183</u>

124. Schuh C. A. Newregime of homogeneous flowin the deformation map of metallic glasses. / C. A. Schuh, A.C. Lund, T. G. Nieh // ActaMater. – 2004. – V.52. – P. 5879.

125. Takeuchi S. Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses/ S. Takeuchi, K.Edagawa // Progress in Materials Science. – 2011. - V.56. - №6. - P.785-816